

ТРАНСАННУЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПАРАЦИКЛОФАНАХ
И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

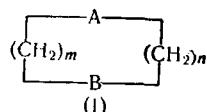
Д. Дж. Крам (Лос-Анжелос) *

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1029
Синтез паракиклофановых систем	1030
Ультрафиолетовые и инфракрасные спектры	1033
Трансаннулярные эффекты при электрофильном замещении и других реакциях	1038
Сопряженные паракиклофаны	1042
Симметрические свойства производных паракиклофанов	1045

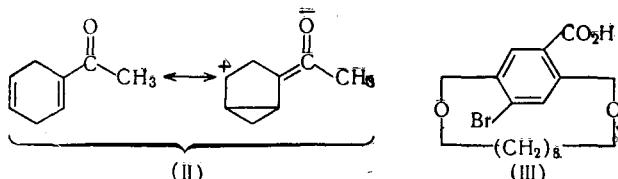
ВВЕДЕНИЕ

Трансаннулярные эффекты в органических соединениях ** могут быть рассмотрены на примере соединений общей формулы (I), в которой А и В представляют собой группы, способные вступать в пространственное или электронное взаимодействие друг с другом. Примеры таких эффектов были обнаружены в основном среди циклических соединений со средними размерами цикла.



Леонард¹ исследовал амино-кетонные комплексы в системах, где $\text{A} = -\text{N}-$ и $\text{B} = -\text{CO}-$. Коуп² и Прелог³ наблюдали перегруппировки Вагнера—Меервейна с участием водорода в системах с $\text{A} = \text{CH}_2-$ и $\text{B} = -\text{CH}-\text{CH}-$. Коуп⁴ и Геринг⁵ встретились с реакциями трансаннулярного элиминирования ($\text{A} = -\text{CH}_2\text{CO}-$ и $\text{B} = \text{OTs}$) как сольволитического типа, так и катализируемыми основаниями.

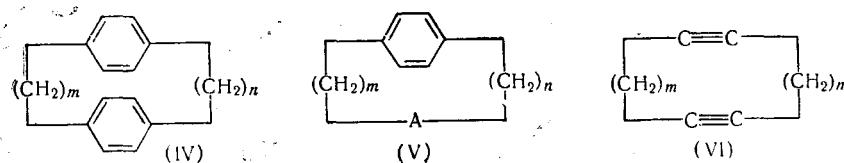
Примеры трансаннулярных эффектов обнаруживаются в ультрафиолетовых спектрах⁶ соединений типа (II), в которых две поглощающие системы не являются спектрально аддитивными. Примером трансаннулярных стерических эффектов может служить разделение на антиподы соединения (III), осуществленное Люттингхаузом⁷.



*Перевод Ю. Т. Стручкова из Record of Chemical Progress, 20, № 2, 71—93 (1959).

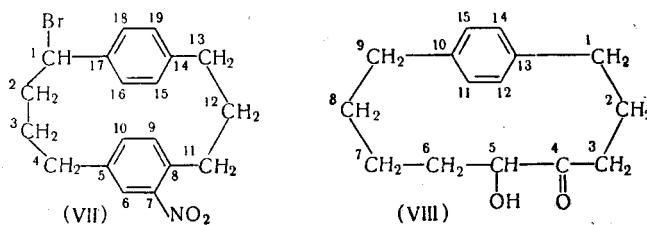
** Рассматриваемому вопросу посвящен обзор Я. Л. Гольдфарба и Л. И. Беленьского, Усп. химии, 26, 362 (1957), охватывающий работы, опубликованные до 1956 г.

Системы, выбранные нами для рассмотрения трансаннулярных эффектов, охватываются формулами (IV), (V) и (VI):



По отношению к этим типам молекул возникают следующие вопросы. 1. Какое влияние на спектральные свойства окажет вынужденное сближение двух ненасыщенных функциональных группировок, вызванное уменьшением значений m и n ? 2. Осуществляется ли в какой-то степени передача электронов от одной ненасыщенной группировки к другой в покоящейся молекуле, в переходных состояниях при химических реакциях или в неустойчивых промежуточных соединениях, участвующих в реакциях? 3. При каких значениях m и n ароматические системы молекул (IV) и (V) не могут поворачиваться по отношению друг к другу? 4. Проявляется ли в какой-то степени циклобутадиеновый характер у молекул с общей структурой (VI)? 5. В каком отношении изменяется поведение при реакциях мостиков в структурах (IV) и (V) по сравнению с реакциями модельных соединений с открытой цепью?

Номенклатура, предложенная⁸ для соединений, в которых мостик соединяет пара-положения бензольных ядер, иллюстрируется названиями структур.



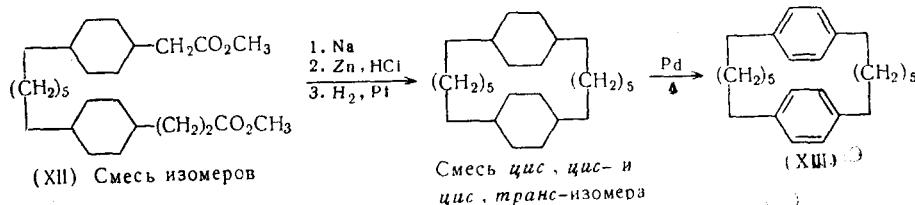
(VII) 1-бром-7-нитро-[3, 4]-парациклофан и
(VIII) 5-окси-4-кето-[9]-парациклофан

СИНТЕЗ ПАРАЦИКЛОФАНОВЫХ СИСТЕМ

Заключительные стадии замыкания цикла при получении рассматриваемых циклических систем указаны в табл. I; здесь же даны значения t , n , x и y для наименьшего по размерам кольца, которое удалось получить.

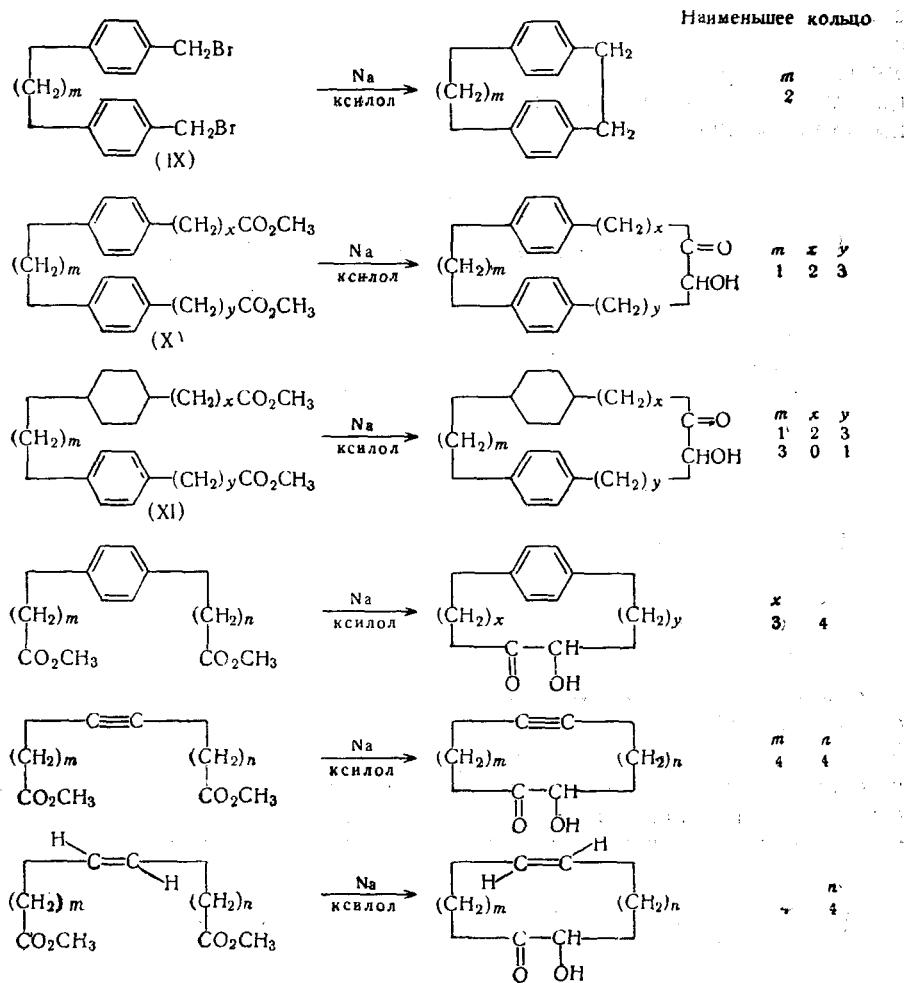
Реакция Вюрца в применении к (IX) с $m=2$ дала [2,2]-парациклофан с выходом около 3%⁹. Реакцию удалось осуществить только с бис-бензилбромидом. Циклизация соединений, подобных (X), посредством ацилоиновой конденсации не удалась при значениях x и y , меньших, чем 2; вероятно при $x=1$ или $y=1$ атомы водорода этой метиленовой группы были достаточно кислыми, чтобы заместиться на металл в условиях реакции⁹. Ацилоиновая конденсация в применении к соединениям типа (XI) удавалась только в том случае, если исходные соединения имели *цис,цис*-конфигурацию (за исключением тех случаев, когда получаемая циклическая система содержала пять или более атомов углерода в каждом мостике)¹⁰. Однако у соединения (XII) циклизуются два изомера — *цис,цис*-изомер и вещество, вероятно, представляющее *цис,транс*-изомер^{10a}:

Как и следовало ожидать, выходы продуктов циклизации монотонно падали с уменьшением размера цикла. Реакции, примененные для превращения ацилолиновой группы в метиленовые, иллюстрируются схемой получения (XIII).



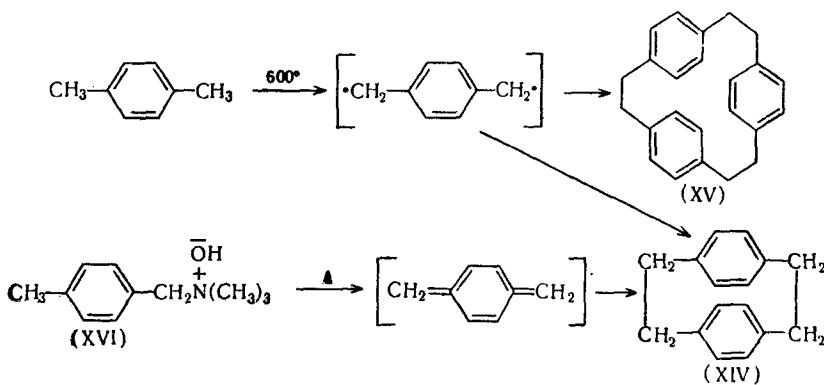
Заключительные стадии синтеза парациклофанов

ТАБЛИЦА I

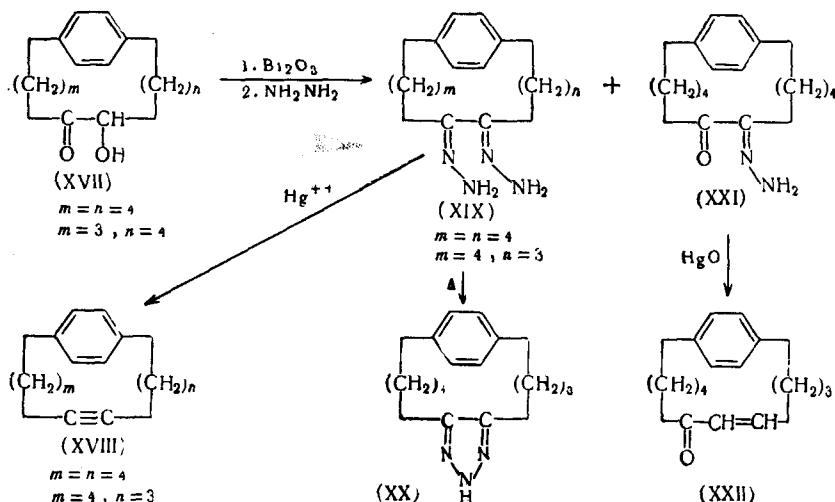


Два другие метода были использованы для получения (XIV). Браун и Фарзинг¹¹ получили следы (XIV) при пиролизе *p*-ксилола, а Эрреде¹² тем же способом получил как (XIV), так и (XV). С выходом 20% соединение (XIV) было получено другими авторами¹³ из гидроокиси *p*-метилбензилтриметиламмония (XVI) (см. стр. 1032).

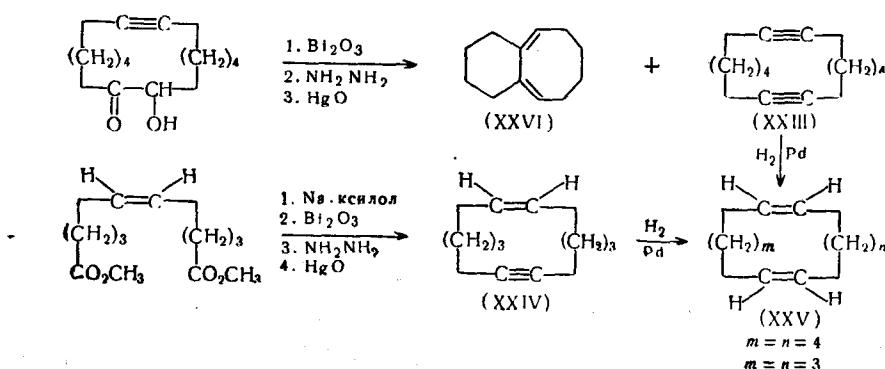
Ациллоины строения (XVII) были превращены в ацетиленовые производные (XVIII) по методу, иллюстрируемому схемой¹⁴. При нагрева-



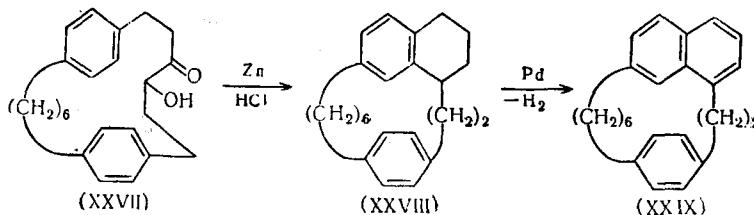
НИИ оазон (XIX) ($m=4$ и $n=3$) дал приазол (XX), это, вероятно, связано с тем, что в (XIX) гидразонные группы находятся в пространственной близости друг к другу^{14c}. При окислении моногидразона (XXI) образуется α,β -ненасыщенный кетон (XXII)^{14b}. Возможно, что эта реакция, также как и превращение (XIX) в (XVIII), включает промежуточное образование карбенов.



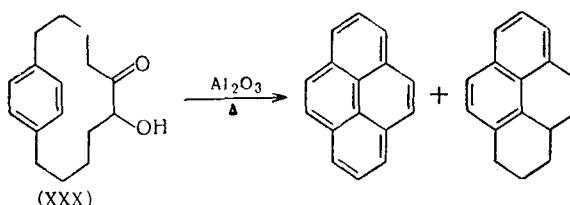
Сходные реакции использованы для получения бис-ацетилена (XXIII), олефин-ацетилена (XXIV) и бис-олефина (XXV)¹⁵. При превращении ацилоина в соединение (XXIII) была отмечена интересная трансаннулярная реакция, давшая продукт с конденсированными циклами (XXVI). Наблюдались и другие трансаннулярные реакции, приводившие к конденсированным циклическим системам.



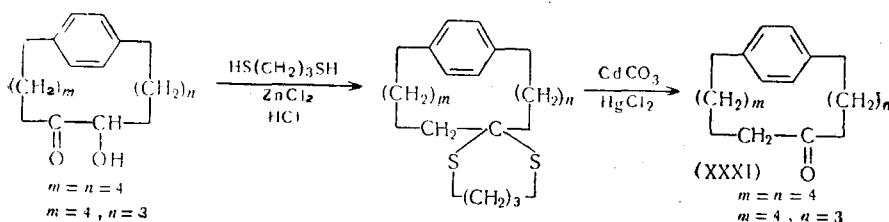
Ацилоин (XXVII) при восстановлении цинком и кислотой образует ион карбония, который атакует одно из бензольных ядер, давая (XXVIII); это соединение было дегидрировано в (XXIX)¹⁶.



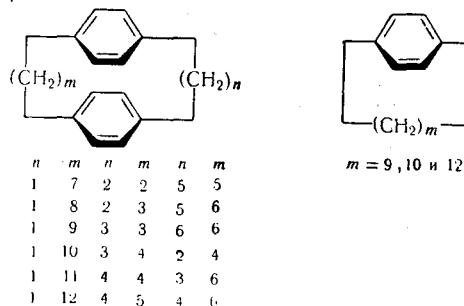
При нагревании ацилоина (XXX) с окисью алюминия протекает реакция замещения в ароматическом ядре^{14a}.



Был открыт новый общий способ превращения ацилоинов в кетоны, иллюстрируемый схемой получения кетона (XXXI).



По методам, кратко охарактеризованным выше, были синтезированы следующие углеводородные системы:



УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ И ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ

Ультрафиолетовые спектры поглощения сэндвичеобразных $[m,n]$ -парациклофанов приведены на рис. 1¹⁷, а спектры клинообразных циклов на рис. 2¹⁸. Рис. 3 содержит спектры трех $[m]$ -парациклофанов¹⁷. С целью

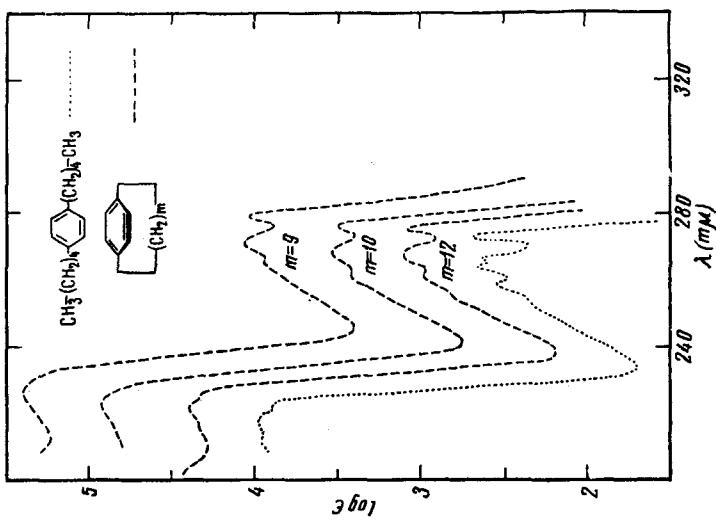


Рис. 3

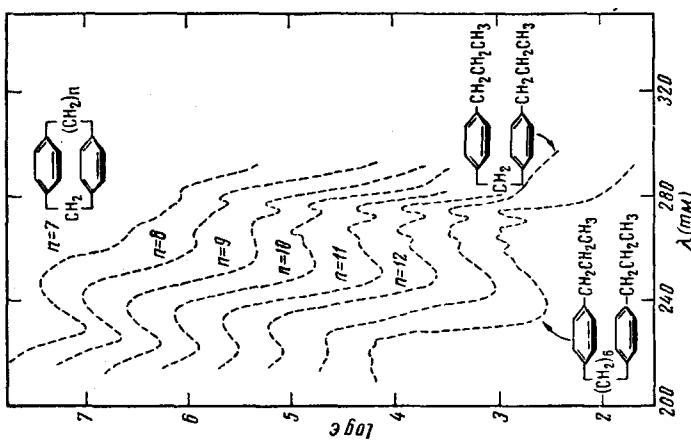
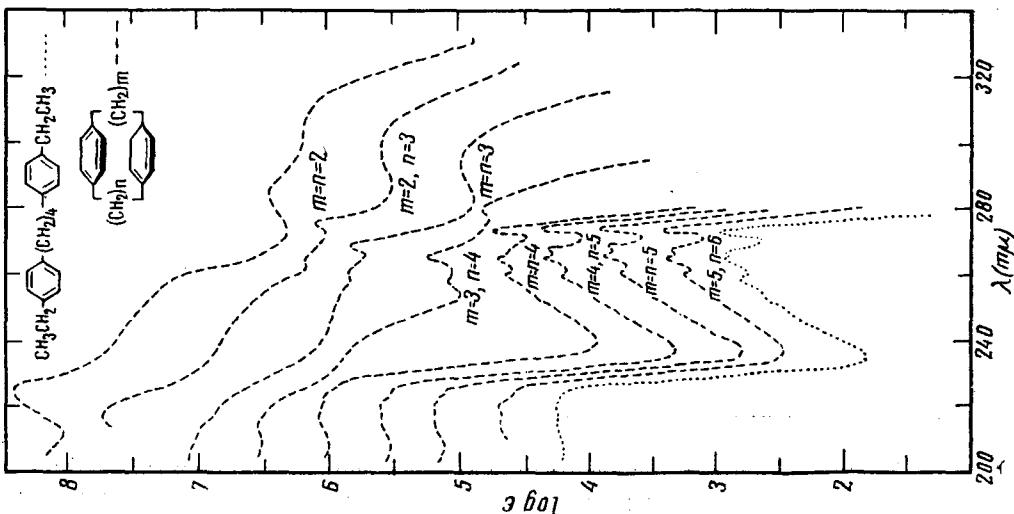


Рис. 2



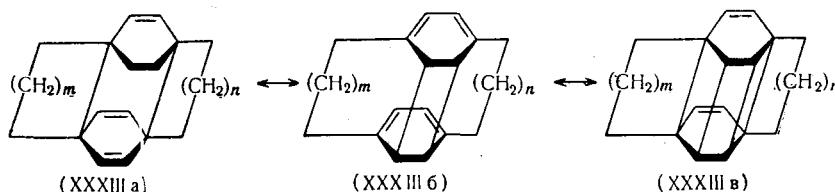
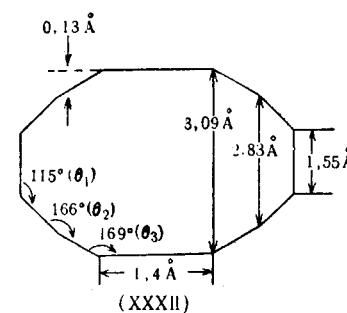
сравнения на всех трех рисунках даны также спектры модельных соединений с открытой цепью.

В табл. 2 (стр. 1036) приведены результаты расчетов (или измерений на молекулярных моделях, выполненных в правильном масштабе) идеализированных расстояний между двумя бензольными ядрами в $[m, n]$ -парациклофанах^{17, 18}. Эти расстояния относятся к молекулам с нормальными валентными углами и длинами связей. Экспериментально была определена кристаллическая структура $[2,2]$ -парациклофана¹⁹; найденные валентные углы и расстояния указаны на профиле молекулы, приведенном на схеме (XXXII).

Эта структура устанавливает существование значительных сил отталкивания между двумя кольцами в молекуле $[2,2]$ -парациклофана, которые отводят бензольные ядра друг от друга и, деформируя их, лишают нормальной плоской конфигурации.

По аналогичным причинам наименьшие из других $[m, n]$ -парациклофанов также, вероятно, содержат неплоские бензольные кольца, хотя экспериментальные данные по этому вопросу пока отсутствуют. Нормальное расстояние между кольцами в кристаллах, где ароматические ядра накладываются друг на друга, составляет 3,40 Å²⁰. Данные рис. 1 и 2, а также табл. 2 показывают, что те $[m, n]$ -парациклофаны, у которых бензольные ядра (в идеализированной структуре) сближены на расстояние менее 3,40 Å в любой точке, обладают аномальными спектрами поглощения в ультрафиолетовой области. Если же это расстояние превосходит 3,40 Å, спектры оказываются нормальными и приближаются к спектрам модельных соединений с открытой цепью.

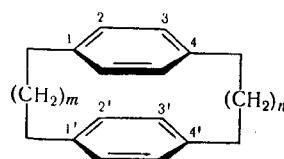
Истолкование аномалий в спектрах связано с двумя эффектами: потерей бензольными кольцами их нормальной плоской конфигурации за счет изгиба и трансаннулярными взаимодействиями между π-электронами обоих бензольных колец в возбужденных состояниях молекул^{17, 18}. Сдвиг максимумов поглощения у $[10]$ - и $[9]$ -парациклофанов в длинноволновую сторону по сравнению с $\lambda = 265$ $m\mu$ и $\lambda = 273$ $m\mu$ у модельного соединения (рис. 3) можно приписать только нарушению плоскости бензольных колец. Сдвиг полосы 223 $m\mu$ в длинноволновую сторону по мере уменьшения расстояния между двумя бензольными кольцами в $[m, n]$ -парациклофанах приписывают главным образом трансаннулярным эффектам электронного взаимодействия, тогда как аналогичная тенденция сдвига полос 265 и 273 $m\mu$, вероятно, связана как с пространственным взаимодействием, так и с трансаннулярными эффектами²¹. Эти выводы согласуются с теоретическими заключениями Инграхэма²². Таким образом, структуры типа (XXXIIIa), (XXXIIIb) и т. д. отражают некоторые спектральные свойства $[m, n]$ -парациклофанов.



Дополнительные свидетельства в пользу существования трансаннулярных эффектов электронного взаимодействия в парациклофанах

найдены в видимых спектрах (и цветности) комплексов тетрацианоэтиленпарациклофан с отношением компонентов 1 : 1²³. Установлена взаимосвязь между положением длинноволновой полосы поглощения π -комплексов тетрацианоэтилена с алкилбензолом и электронодонорной способностью π -основания комплекса²⁴; в этих комплексах $\lambda_{\text{макс}}$ тем больше, чем сильнее основание.

ТАБЛИЦА 2
Рассчитанные (идеализированные) расстояния между
бензольными кольцами $[m,n]$ -парациклофанов*

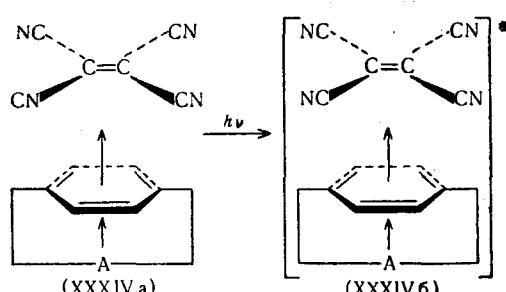


Соединение			Расстояние Å		Соединение			Расстояние Å	
<i>m</i>	<i>n</i>	C_1 до C_1'	C_4 до C_4'	<i>m</i>	<i>n</i>	C_1 до C_1'	C_4 до C_4'		
2	2	1,54	1,54	1	7	1,78	5,04		
2	3	1,80	2,26	1	8	2,06	5,79		
2	4	2,12	3,16	1	9	2,32	6,52		
3	3	2,52	2,52	1	10	2,57	7,21		
3	4	2,84	3,41	1	11	2,81	7,89		
1	4	3,73	3,73	1	12	2,92	8,25		

* Расстояния измерены на моделях, в которых бензольные кольца плоские, а все напряжения сосредоточены в валентном угле.



В табл. 3 (стр. 1037) приведены положения крайних длинноволновых полос поглощения комплексов тетрацианоэтилен — парациклофан (растворитель — дихлорметан)²³. Все эти комплексы поглощают при больших длинах волн, чем комплексы модельных соединений с открытой цепью, например 1,3-бис-(4-этилфенил)-пропана. π -Основания перечислены в табл. 3 в порядке уменьшения величины $\lambda_{\text{макс}}$ комплекса; предполагается, что этот порядок соответствует порядку уменьшения способности π -основания в целом подавать электроны π -кислоте как в основном (XXXIVa), так и в возбужденном состоянии (XXXIVb).



Этот порядок характеризует компромисс между двумя противоположными эффектами. Вероятно, деформация входящего в комплекс бен-

вольного кольца вместе с его бензильными группами, нарушает их нормальное копланарное расположение, и препятствует передаче электронов π -основанием π -кислоте. Трансаннулярная передача электронов от группы А входящему в комплекс бензольному кольцу должна способствовать передаче электронов от π -основания π -кислоте. Этими двумя эффектами объясняется максимальная подвижность π -электронов у [3,3]-парациклофана. Это соединение обнаруживает также наибольший сдвиг в длинноволновую сторону полосы, которая в ультрафиолетовом спектре модельного соединения находится при 223 $\text{m}\mu$. Поглощение комплексом [6,6]-парациклофана при больших длинах волн, чем у комплекса [4,4]-парациклофана, заставляет предположить, что в первом соединении мостики из метиленовых групп достаточно длинны, чтобы позволить обоим бензольным ядрам сблизиться теснее, чем в [4,4]-соединении, в котором относительно жесткие метиленовые мостики удерживают бензольные ядра вдали друг от друга²³.

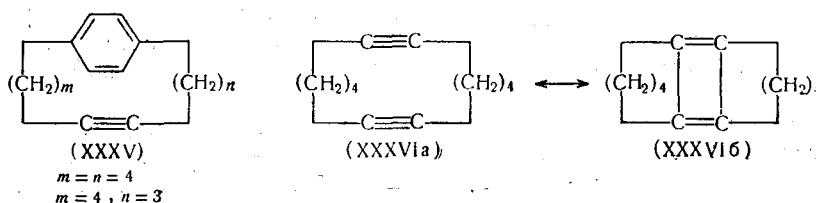
ТАБЛИЦА 3

Положение наиболее длинноволновой полосы
в ультрафиолетовых спектрах поглощения рас-
творов комплексов тетрацианоэтилен—параци-
лофан в дихлорметане

Парациклофан	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{м}\mu$	Парациклофан	$\lambda_{\text{макс.}}, \text{м}\mu$
[3,3]	599	[9]	492
[3,4]	538	[12]	491
[1,7]	527	[6,6]	490
[2,2]	521	[1,12]	490
[3,6]	520	[10]	486
[1,8]	515	[5,6]	485
[2,3]	511	[5,5]	485
[1,9]	509	[4,5]	485
[1,10]	506	[2,4]	483
[1,11]	501	[4,4]	476
[4,6]	492	Модель*	466

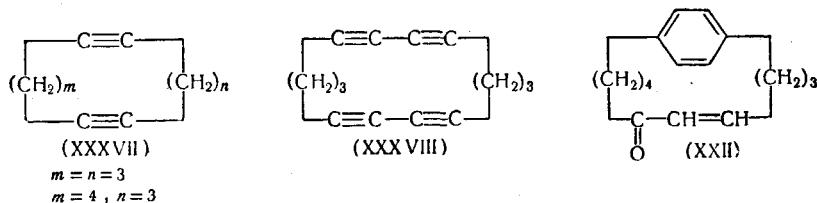
* 1,3-бис-(4-этилфенил)-пропан.

Ультрафиолетовые спектры поглощения соединений (XXXV)^{14c} и (XXXVIa)¹⁵ при сравнении со спектрами соответствующих модельных соединений являются нормальными. Это указывает на отсутствие трансаннулярных взаимодействий между двумя ненасыщенными связями в этих молекулах, и что структуры, подобные (XXXVIb), не отражают свойств бис-ацетиленов.



Отсутствие электронных взаимодействий в этих соединениях не удивительно, поскольку минимальное расстояние между ненасыщенными связями во всех трех случаях превосходит 3,4 Å (рассчитано). Согласно предсказаниям, соединения (XXXVII) должны были бы обладать аномальными спектральными свойствами¹⁵, но, к сожалению попытки получения этих соединений не увенчались успехом²⁵. Однако Зондхаймером было получено соединение (XXXVIII), которое действительно обладает аномальным спектром²⁶. Его гомолог с четырьмя метиленовыми

группами в каждом мостике имеет, как и ожидалось, нормальный спектр. Соединение с тремя метиленовыми группами в одном мостике и четырьмя в другом должно было бы проявлять аномальные свойства, поскольку расстояние между ненасыщенными связями на одном конце было бы меньше 3,4 Å. Действительно, соединение (XXII) имеет аномальный ультрафиолетовый спектр ¹⁴⁶ и может рассматриваться, как внутримолекулярный π-комплекс, аналогичный постулированному в качестве промежуточного продукта в реакции Дильса — Альдера.

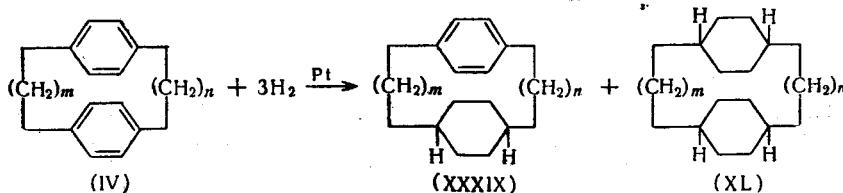


Инфракрасные спектры парациклофанов с меньшими метиленовыми мостиками также являются аномальными в сравнении со спектрами больших циклов или модельных соединений с открытой цепью¹⁷. Так, в спектре [2,2]-парациклофана проявляются полосы 6,30; 10,75 и 11,20 μ , отсутствующие у модельного соединения. Интенсивности этих полос уменьшаются по мере увеличения числа метиленовых групп в мостиках. [m, n]-Парациклофаны с m и n > 3 не обнаруживают необычных особенностей ниже 9,0 μ , тогда как спектры [1, n]-парациклофанов все более приближаются к спектрам соответствующих модельных соединений с открытой цепью по мере роста величины n¹⁸.

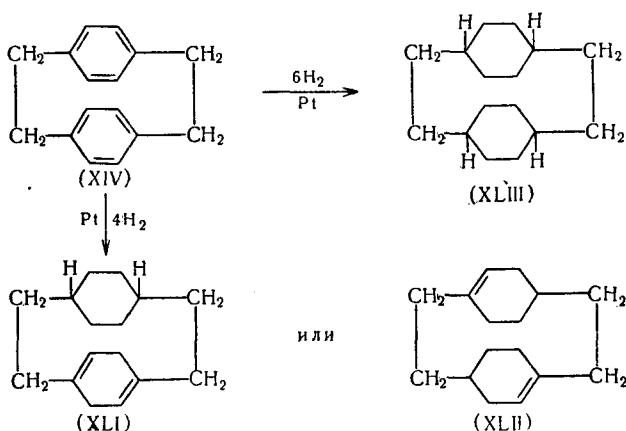
Бог²⁷ установил, что атомы водорода метиленовых групп, расположенных непосредственно над бензольным кольцом в [10]- и [12]-парациклофане, имеют в спектре ядерного магнитного резонанса значительно большие отрицательные химические сдвиги, чем обнаруженные для метиленовых групп обычных соединений. По спектрам электронного магнитного резонанса Вейссман²⁸ обнаружил, что в радикальных анионах [*m*, *n*]-парациклофанов с малыми *m* и *n* происходит электронный обмен между обоими ароматическими кольцами. Для самых малых циклов наблюдается наиболее быстрый обмен.

ТРАНСАННУЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОМ ЗАМЕЩЕНИИ В ДРУГИХ РЕАКЦИЯХ

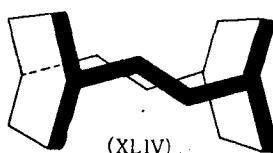
Катализитическое гидрирование $[m,n]$ -парациклофанов с малыми циклами протекает несколько иначе, чем в случае больших циклов. При $m=n=6$ оба бензольных кольца восстанавливаются с одинаковой скоростью, давая смесь (XXXIX), (XL) и исходного вещества²⁹. Однако при $m=n=4$ первое кольцо восстанавливается значительно быстрее, чем второе, ибо главным продуктом оказывается (XXXIX) ($m=n=4$)³⁰. Поскольку при этой и аналогичных реакциях восстановления был получен только один изомер, весьма вероятно, что (XXXIX) и (XL) имеют *цикло*-конфигурации.



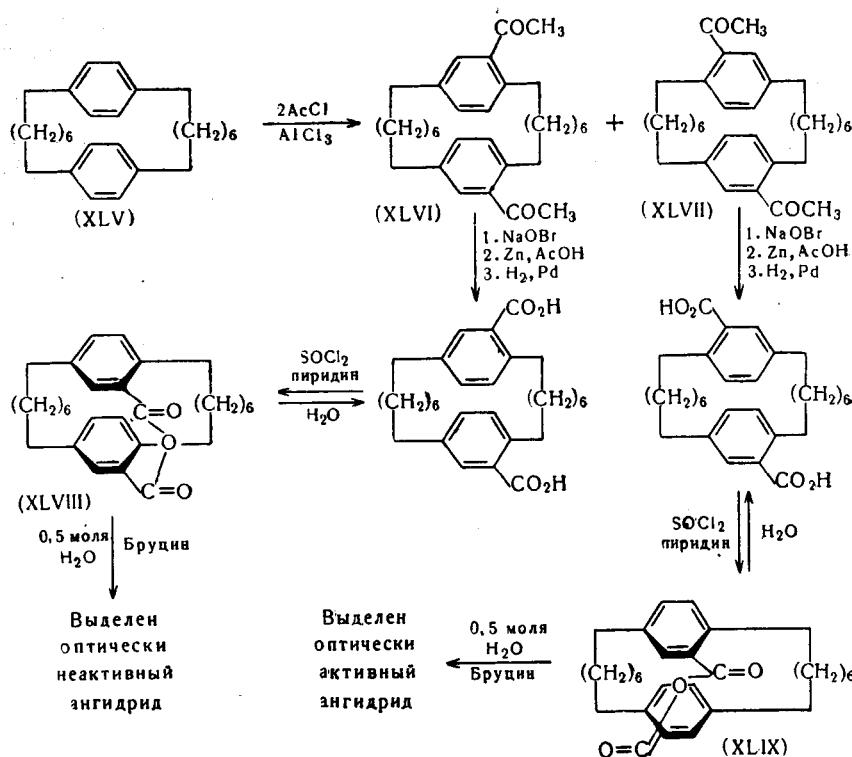
Каталитическое восстановление [2,2]-парациклофана (XIV) протекает по иному пути. Первые четыре моля водорода поглощаются быстро, тогда как два последних моля могут быть введены в молекулу лишь с трудом³¹. Если прервать реакцию после поглощения четырех молей водорода, получается диен, спектральные свойства которого согласуются со структурой (XLII) или (XLII). Это единственные изомерные структуры, которые могут быть построены при помощи масштабных молекулярных моделей. Тот же самый диен был получен при восстановлении (XIV) литием и этиламином³². Трудность введения двух последних молей водорода в молекулу диена несомненно отражает крайне сильную внутреннюю напряженность структуры (XLIII).



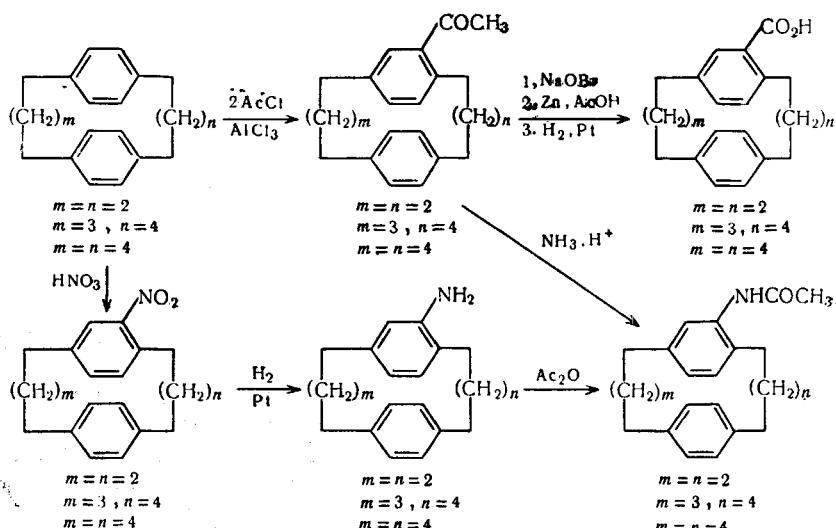
Молекула этого вещества не может быть построена при помощи масштабных моделей и должна рассматриваться как двенадцатичленный углеродный цикл с двумя мостиками из двух метиленовых групп каждый. Поскольку даже сам циклододекан несколько напряжен из-за сжатия, введение двух дополнительных колец и четырех метиленовых групп должно сделать (XLIII) одной из наиболее напряженных («внутренне перегруженных») из известных молекул. Оба шестичленных кольца должны иметь форму ванны, как показано на схеме (XLIV).



Ход ацилирования $[m, n]$ -парациклофанов двумя молями хлористого ацетила различен при разных величинах m и n . Соединение (XLV) дает диацилированный продукт с приблизительно одинаковым содержанием изомеров (XLVI) и (XLVII). Структуры этих соединений были выявлены на основании того факта, что получаемые из них ангидриды (XLVIII) и (XLIX) различаются по своей симметрии. Первый из них имеет плоскость симметрии, а второй (XLIX) является рацематом, что было обнаружено частичным асимметрическим расщеплением вещества. Остаток был оптически активным²⁹.



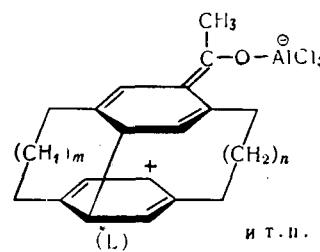
Ацетилирование [4,4]-, [3,4]- и [2,2]-парациклофанов в аналогичных условиях дало только монопроизводные^{30,31,33}. Эти результаты показывают, что оттягивающий электронами заместитель, находящийся в одном из колец, оттягивает электроны из незамещенного кольца, делая его менее поддающимся электрофильной атаке. Аналогичные результаты были получены и при нитровании этих парациклофанов^{31,33,34}. При этом выходы были ниже из-за присутствия продуктов окисления. Была установлена взаимосвязь междуmonoацетил- и mono-нитропроизводными путем превращения их в ацетамидные производные, как показано на схеме.



Эти взаимные превращения показывают, что циклическая система сохраняет свою целостность при реакциях. Монаацетильные производные были окислены до соответствующих кислот, которые использовались в опытах по расщеплению на антиподы (см. последний раздел). Отсутствие существенного трансаннулярного влияния на молекулярное поле у амино- и карбоксилатов $[m,n]$ -парациклофанов иллюстрируется близостью значений pK_a соответствующих карбоновых кислот и сопряженных кислот, отвечающих аминам, при изменении значений m и n ²¹.

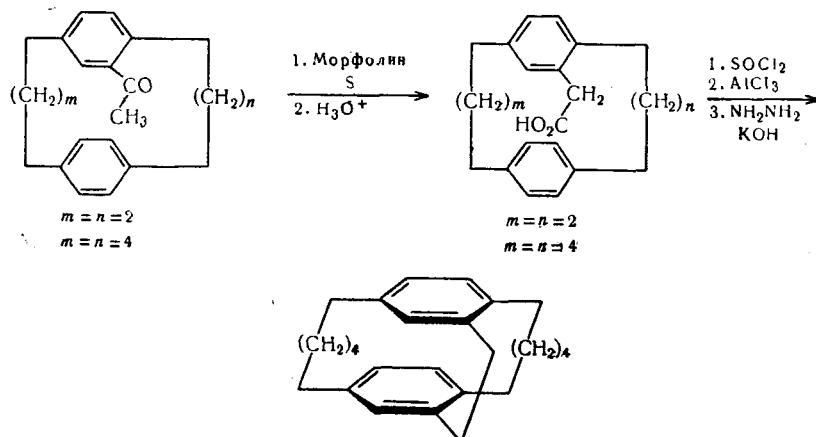
Были измерены относительные скорости ацетилирования этих $[m,n]$ -парациклофанов³³. Если принять скорость реакции $[6,6]$ -гомолога за единицу, то скорости ацетилирования других соединений будут следующими: $[4,4]$ -соединение 1,6; $[3,4]$ -соединение 11; $[2,2]$ -соединение >48 .

Эти опыты показывают, что по мере сближения бензольных колец $[m,n]$ -парациклофанов скорость введения первой ацетильной группы увеличивается, а скорость введения второй ацетильной группы падает. Оба эти эффекта были истолкованы³³ как результат возрастаания эффективного распределения положительного заряда в обоих кольцах как в переходных состояниях, отвечающих моноацетилированию, так и в продукте моноацетилирования. Этот эффект иллюстрируется схемой (L).



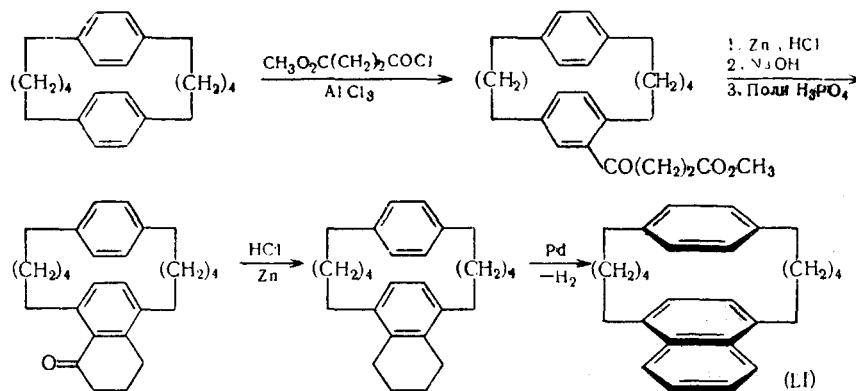
При ацетилировании ацетил-[4,4]-парациклофана трансаннулярное ориентационное влияние отсутствует³⁴, тогда как при нитровании нитро-[4,4]-парациклофана и ацетамидо-[2,2]-парациклофана такой эффект был обнаружен²¹.

Дополнительный мостик из двух метиленовых групп³⁴ был введен в молекулу $[4,4]$ -парациклофана посредством реакций, приведенных на схеме:



Аналогичные попытки в отношении $[2,2]$ -парациклофана оказались неудачными, вероятно из-за менее подходящей для реакции геометрии молекулы²¹. Попытка введения более длинного дополнительного мостика в молекулу $[4,4]$ -парациклофана посредством аналогичной трансаннулярной реакции ацилирования привела к гомоаннулярному ацетили-

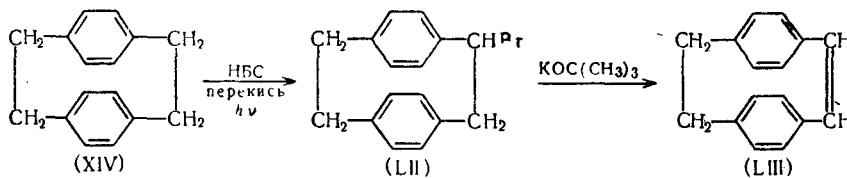
рованию, так что в результате было получено производное нафталина (LI).



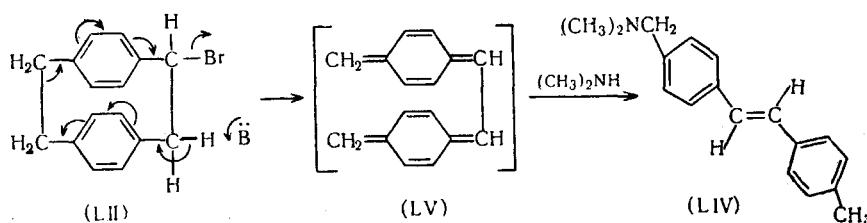
СОПРЯЖЕННЫЕ ПАРАЦИКЛОФАНЫ

Введение двойных связей в мостики $[m,n]$ -парациклофанов приводит к циклам, которые с классической точки зрения обладают сопряженной системой. Однако ненасыщенные функции в этих циклах могут оказаться изолированными в отношении обмена электронами из-за пространственных затруднений сопряжению вызванных взаимонеблагоприятным расположением двойных связей и бензольных колец.

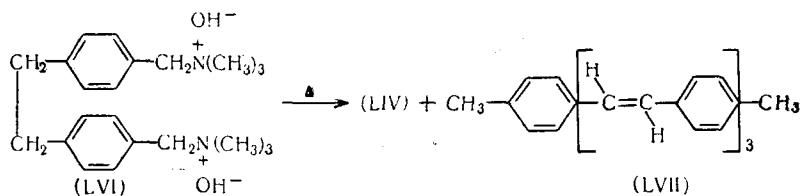
Одна двойная связь была введена в $[2,2]$ -парациклофан посредством рассматриваемых ниже реакций. Бромирование (XIV) N-бромусукцинимидом (НБС) происходит, и причем с трудом, только в присутствии перекисей или при облучении ультрафиолетом. Радикал, возникающий при отрыве атома водорода из положения 1 соединения (XIV), несомненно менее устойчив, чем обычный бензильный радикал (пространственные препятствия сопряжению), и поэтому образуется с трудом. По тем же причинам монобромид (LI) не подвергается сольволизу в условиях, которые обычно приводят к омылению бензилбромидов. Олефин (LII) был получен отрывом бромистого водорода от (LI) в присутствии оснований³⁵.



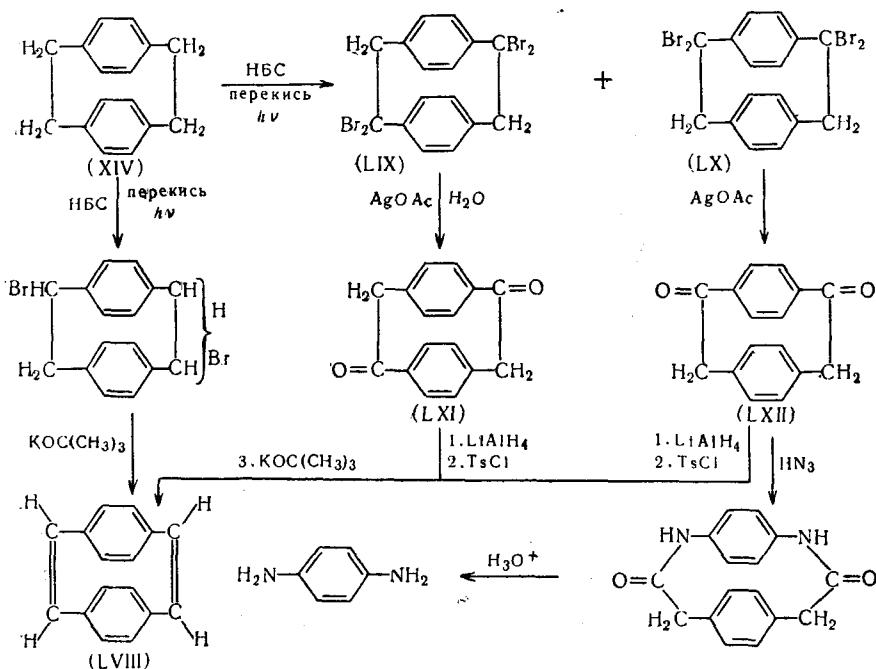
При обработке диметиламином при 160° монобромид (LI) претерпевает интересное 1,12-элиминирование, которое сопровождается реакцией присоединения, причем образуется (LIV). [(LV), вероятно, является промежуточным продуктом]³⁵.



Тот же амин (LIV) образуется при попытке получения (LIII) нагреванием (LVI). При этой реакции получается также интересный триолефин (LVII), вероятно, благодаря образованию, димеризации и перегруппировке (LV)³⁶.



Полностью сопряженный диолефин (LVIII) был получен согласно приводимой ниже схеме³⁵. Обработка (XIV) избытком N-бромускцинимида дает смесь бромидов, из которой были выделены дибромид неизвестной структуры и два изомерных тетрабромидов (LIX) и (LX). Действие основания на дибромид дало диолефин (LVIII), тогда как оба тетрабромида гидролизовались до соответствующих кетонов (LXI) и (LXII); оба они, в свою очередь, были превращены в (LVIII). Структуры двух тетрабромидов и обоих кетонов были установлены превращением кетона (LXII) в *p*-фенилендиамин³⁵. Водородом над платиной олефины (LIII) и (LVIII) легко восстанавливаются в (XIV).

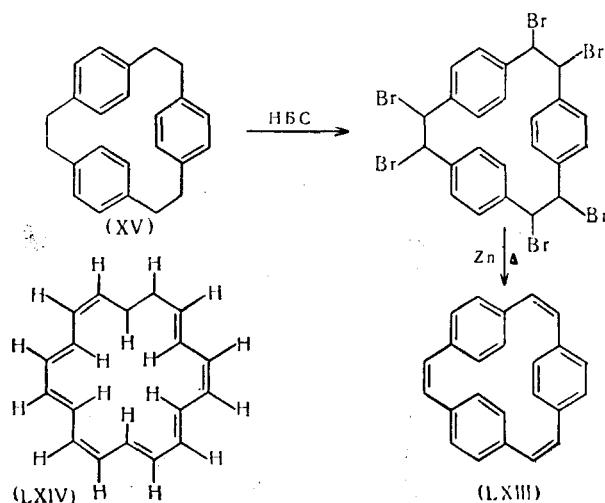


Ультрафиолетовые спектры олефинов (LIII) и (LVIII) оказались сходными со спектром [2,2]-парациклофана³⁵, с тем исключением, что спектры олефинов менее отчетливы из-за большего перекрывания полос. Олефины не проявляют никаких особенностей *цис*-стильбена, поскольку взаимная ориентация π-электронных орбит бензольных ядер и углерод-углеродных связей такова, что они неспособны к перекрыванию друг с другом.

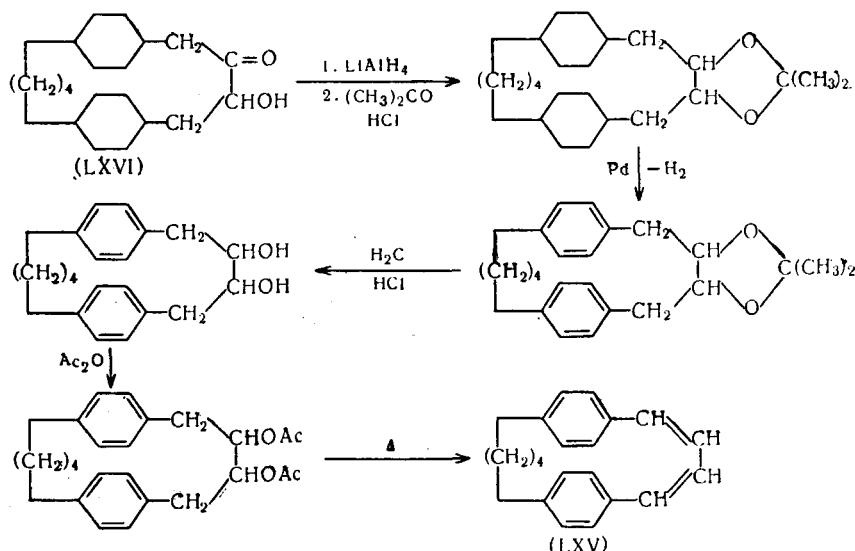
Образование *гем*-дибромидов вместо обычных вицинальных дибромидов является, вероятно, следствием большего уменьшения напряжен-

ности при отщеплении атома водорода от атома углерода, уже несущего атом брома, чем от метиленовой группы этой системы.

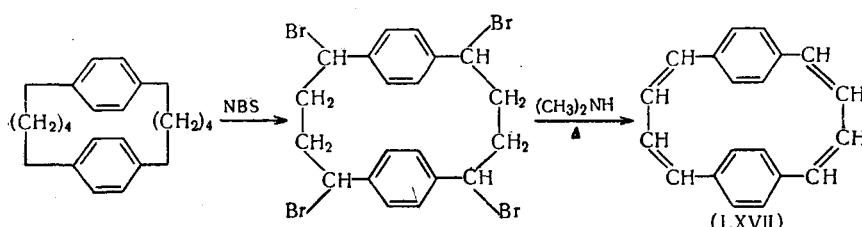
Аналогичными реакциями [2,2,2]-парациклофан (XV) был превращен в триолефин (LXIII)³⁷, который интересен своей близостью к системе (LXIV). Эта система имеет 18 π-электронов и должна бы являться плоской небензойной ароматической системой. Ультрафиолетовый спектр триена (LXIII) показывает, что его молекула отнюдь не является плоской, вероятно, из-за недостатка пространства для размещения шести атомов водорода в центре молекулы³⁷.



Двойные связи были также введены в метиленовые мостики [4,4]-парациклофана³⁷: посредством указанных реакций ацилоин (LXVI) был превращен в диолефин (LXV).



Тетраолефин (LXVII) был получен из [4,4]-парациклофана более простым способом.

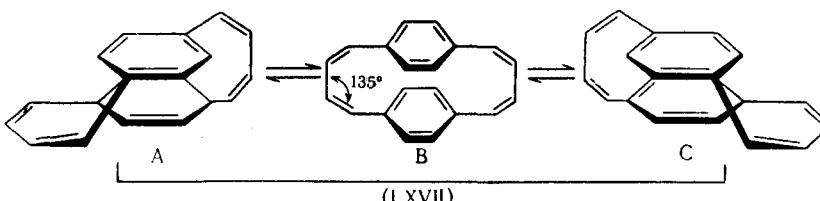


Оба олефина легко восстанавливаются в [4,4]-парациклофан водородом над платиной.

В противоположность системе [2,2]-парациклофана, введение двойных связей в систему [4,4]-парациклофана приводит к большим возмущениям в ультрафиолетовом спектре. Тем не менее эта система накладывает достаточные ограничения на конфигурацию разных поглощающих энсньев, чтобы вызвать заметные спектральные сдвиги в сравнении с модельными соединениями с открытой цепью. Так, длинноволновая полоса в спектре диолефина (LXV) сдвинута в сторону меньших длин волн и имеет меньшую интенсивность по сравнению с соответствующей полосой в спектре его структурного аналога *цис, цис*-1,4-дифенилбутадиена³⁵. Аналогичный сдвиг в коротковолновую сторону обнаруживается и для длинноволновой полосы тетраолефина (LXVII)³⁷. Оба эффекта несомненно обусловлены неспособностью этих систем принимать плоские конфигурации.

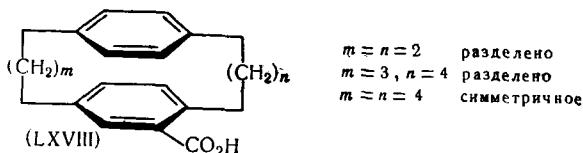
СИММЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ПАРАЦИКЛОФАНОВ

В структуре В олефина (LXVII) восемь мостиковых атомов углерода помещены в плоскости, которая перпендикулярна плоскости, занятой обоими бензольными кольцами. Хотя эта структура аналогична структуре диолефина (LXVIII), восемь валентных углов С—С—С в обоих мостиках (LXVII) составляют по 135° вместо нормального для таких связей значения 120°. Это напряжение устраняется путем поворота верхнего бензольного кольца на 60° вокруг оси, проходящей через центры обоих бензольных колец. Вращение против часовой стрелки приводит к конформации А, вращение по часовой стрелке дает конформацию С. Таким образом В имеет конфигурацию с более высокой энергией, чем А и С и представляет собой модель переходного состояния, разделяющего конформации А и С, которые имеют одинаковую энергию. Конформации А и С не имеют ни плоскости, ни центра симметрии, являются зеркальными отражениями одна другой и не могут быть наложены. Таким образом соединение (LXVII) должно быть рацематом, хотя оно не было разделено на антиподы.



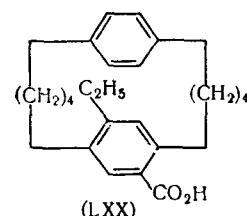
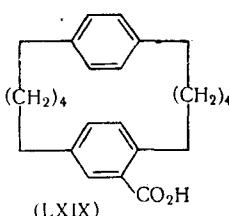
Относительно [m,n]-парациклофанов возникает интересный вопрос о возможности свободного вращения бензольных колец. Этот вопрос был решен следующим образом. Монозамещенные [m,n]-парациклофаны асимметричны и поэтому представляют собой рацематы, если замещенное кольцо не может вращаться относительно другого кольца. Однако они симметричны, если замещенное кольцо может поворачиваться при

обычных температурах. Соединения с $m=n=2$ и $m=3, n=4$ были разделены на антиподы^{31, 33}, оказавшиеся оптически устойчивыми при обычных температурах.

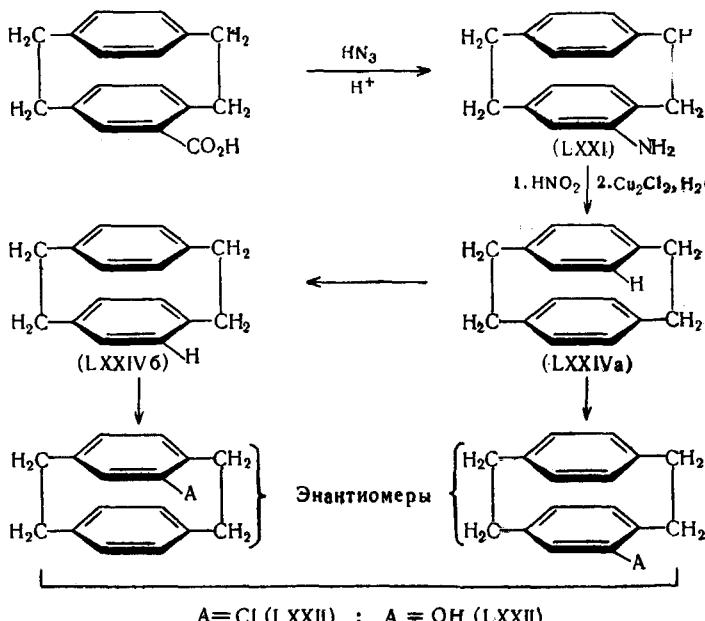


Скорость рацемизации при 160° натриевой соли (LXVIII) с $m=3, n=4$ составляла 10^{-4} сек $^{-1}$, что соответствует энергии активации рацемизации

$\Delta F \approx -50$ ккал/моль. С другой стороны, было показано, что кислота (LXIX) с $m=n=4$ при обычных температурах является симметричной. Это соединение с высокими выходами образует индивидуальные соли с такими алкалоидами, как стрихнин, цинхонин и цинхонидин. При превращении в соответствующий ангидрид с последующей обработкой в двух отдельных опытах двумя оптически чистыми энантиомерами α -фенилэтиламина кислота (LXIX) дала с высокими выходами два амида. Эти два амида являются энантиомерами, а не диастереомерами, что доказано резкостью и равенством их точек плавления, а также равной величиной, но противоположным знаком их вращения. При смешении в равных количествах два амида образуют рацемическое соединение с резкой точкой плавления, которая испытывает депрессию при смешении с любым из энантиомеров³³. Соединение (LXX) также не удалось расщепить в условиях, при которых, будь оно рацематом, можно было бы фракционировать его на энантиомеры³⁴.



Оптически чистый амин (LXXI) был получен из соответствующей кислоты и подвергнут diazotированию. Разложение diazonиевой соли в присутствии однохлористой меди привело к смеси частично рацемизированного хлорида (LXXII) и фенола (LXXIII)³². Этот результат легко объясним, если предположить, что в реакции участвует радикал (LXXIVa),



который отрывает атом водорода от незамещенного бензольного кольца, образуя радикал (LXXIVб), и если каждый из этих радикалов превращается в хлорид и фенол. Основанием для предположения о внутримолекулярном переносе водорода от фенила к разлагающейся фенилдиазониевой группе служат результаты, полученные Де Таром³⁸.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. J. Leonard, Record. Chem. Progr., **17**, 243 (1956).
2. A. C. Cope, S. W. Fenton, C. F. Spenger, J. Am. Chem. Soc., **94**, 5884 (1952).
3. V. Prelog, K. Schenker, Helv. chim. acta, **35**, 2044 (1952).
4. A. C. Cope, G. Holzman, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3062 (1950).
5. H. L. Goering, A. C. Olson, H. H. Espy, там же, **78**, 5371 (1956).
6. E. H. Braude, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, J. B. Toogood, J. Chem. Soc., **1949**, 607.
7. A. Lüttringhaus, H. Gralheer, Ann., **557**, 112 (1917).
8. a) W. M. Schubert, W. A. Sweeney, H. K. Latourette, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5462 (1954); b) D. J. Cram, J. Abell, там же, **77**, 179 (1955).
9. D. J. Cram, H. Steinberg, там же, **73**, 5691 (1951).
10. a) D. J. Cram, N. L. Allinger, там же, **76**, 726 (1954); b) N. I. Allinger, D. J. Cram, там же, **76**, 2362 (1954).
11. C. J. Brown, H. C. Farthing, Nature, **164**, 915 (1949).
12. L. A. Errede, частное сообщение.
13. F. D. Marsh, Am. pat. 2757146, Июль, 31. 1956.
14. a) D. J. Cram, H. U. Daeniker, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2743 (1954); b) D. J. Cram, M. Cordon, там же, **77**, 4090 (1955); c) D. J. Cram, M. F. Antar, там же, **80**, 3109 (1958).
15. D. J. Cram, N. L. Allinger, там же, **78**, 2518 (1956).
16. J. Abell, D. J. Cram, там же, **76**, 4406 (1954).
17. D. J. Cram, N. L. Allinger, H. Steinberg, там же, **76**, 6132 (1954).
18. D. J. Cram, M. F. Antar, там же, **80**, 3103 (1958).
19. C. J. Brown, J. Chem. Soc., **1953**, 3265, 3279.
20. J. M. Robertson, Organic Crystals and Molecules, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953, pp. 157, 206, 207, 270, 274.
21. D. J. Cram, R. H. Bauer, N. L. Allinger, R. A. Reeves, W. J. Wechter, E. Heilbronner, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5977 (1959).
22. L. L. Ingraham, J. Chem. Phys., **27**, 1228 (1957).
23. D. J. Cram, R. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5971 (1959).
24. R. E. Merrifield, W. D. Phillips, там же, **80**, 2778 (1958).
25. D. J. Cram, L. Gaston, неопубликованные результаты.
26. Y. Amiel, F. Sondheimer, R. Wołowsky, Proc. Roy. Soc. (London), **1957**, 22.
27. J. S. Waugh, R. W. Fessenden, J. Am. Chem. Soc., **79**, 847 (1957).
28. D. J. Cram, J. Abell, там же, **77**, 1179 (1955).
29. D. J. Cram, J. Abell, там же, **77**, 1179 (1955).
30. D. J. Cram, R. W. Kierstead, там же, **77**, 1186 (1955).
31. D. J. Cram, N. L. Allinger, там же, **77**, 6289 (1955).
32. D. J. Cram, R. H. Bauer, неопубликованные результаты.
33. D. J. Cram, R. J. Wechter, R. W. Kierstead, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3126 (1958).
34. D. J. Cram, R. A. Reeves, там же, **80**, 3094 (1958).
35. K. C. Dewhurst, D. J. Cram, там же, **80**, 3115 (1958).
36. D. J. Cram, R. H. Bauer, там же, **81**, 5983 (1959).
37. D. J. Cram, K. C. Dewhurst, там же, **81**, 5963 (1959).
38. a) D. De Tar, D. Relyea, там же, **78**, 4302 (1956); b) D. De Tar, J. C. Howard, там же, **77**, 4393 (1955).