

МАЛЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ЦИКЛЫ *

Е. Фогель

ОГЛАВЛЕНИЕ

А. Введение	92
Б. Способы получения трехчленных углеродных циклов	93
1. Дегалогенирование 1,3-дигалонидных соединений	93
2. Циклизация γ -замещенных кетонов, сложных эфиров, нитрилов	94
3. Присоединение карбенов к олефинам и ароматическим соединениям	95
4. Производные циклопропена и метиленициклопропана	101
В. Методы получения четырехчленных углеродных циклов	103
I. Циклобутаны	103
1. Дегалогенирование 1,4-дигалонидных соединений	103
2. Взаимодействие непредельных соединений с образованием циклов	103
II. Циклобутены	110
1. Циклобутен и бензоциклобутен	110
2. Взаимодействие непредельных соединений с образованием циклов	111
3. Производные циклобутана и циклобутена из циклооктатетраена	116
III. Попытки синтеза циклобутадиена	118
Г. Структурные перегруппировки малых углеродных циклов	125
1. Термические перегруппировки	125
2. Перегруппировки при реакциях иона карбония	128
3. Перегруппировки, катализируемые основаниями	130
4. Сужение циклов	131
Д. Природные вещества с малыми углеродными циклами	132
1. Простейшие производные циклопропана	132
2. Фотоизомеризация природных соединений с образованием производных циклопропана и циклобутана	134

А. ВВЕДЕНИЕ

Среди карбоциклических соединений, соединения с тремя и четырьмя углеродными атомами — циклопропан, циклобутан и их производные занимают особое положение по своим физическим и химическим свойствам. Объяснение различия в стабильности и реакционной способности соединений с различным числом атомов углерода в цикле было дано в 1885 г. А. Байером в теории, названной им теорией напряжения. Это теория, основой которой является постулат о плоском строении циклов, опирается на экспериментальные данные, так как к тому времени из циклопарафинов были известны только гидроароматические соединения, а также циклопропан и некоторые производные циклобутана. Предсказание Байера о существовании отрицательного напряжения в больших циклах позже опровергли Н. Саксе (1890 г.) и Е. Мор (1918 г.); они выдвинули представление о том, что углеродные атомы циклов с шестью и большим числом членов расположены не в одной плоскости. Однако для качественного описания свойств малых циклов теория напряжения достаточно приемлема. Отклонение от угла тетраэдра, вызванное особым поведением связи в малых циклах, влечет за собой то, что многочисленные химические реакции, которые в 5-, 6- и 7-членных циклах протекают нормально, в циклопропановых и циклобутановых системах приводят к изменению структуры. Поэтому многие простейшие производные циклопропана и циклобутана могут быть получены только особым путем.

* Ang. Chemie, 72, 4 (1960), перевод Л. К. Луневой.

Нашим пространным сведениям о малых углеродных циклах мы, прежде всего, обязаны открытию и дальнейшему усовершенствованию очень простых и гибких методов синтеза; особое значение имеет подробно рассмотренное в этой статье взаимодействие непердельных соединений с образованием циклов.

Многочисленность публикаций в этой области, появившихся с момента последнего обзора^{1,2}, лишает возможности дать здесь всестороннее описание химии малых углеродных циклов. Поэтому настоящая статья, в которой использована литература до конца 1958 г., содержит преимущественно обзор исследований, относящихся к препаративным методам.

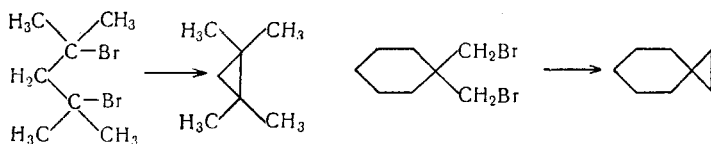
Б. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТРЕХЧЛЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЦИКЛОВ

1. Дегалогенирование 1,3-дигалоидных соединений

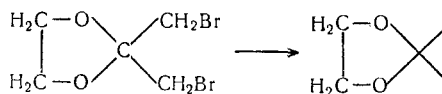
Наиболее известные способы синтеза циклопропана и его алкильных производных основаны на циклизации 1,3-дигалоидных соединений действием цинка по Густавсону³. Недостатком этого метода является то, что при замыкании цикла ожидаемые выходы значительно уменьшаются вследствие конкурирующей реакции образования олефинов при переходе от первичных дибромидов к вторичным. Из третичных дибромидов при обычных условиях реакции до сих пор были получены только олефины.

Бартльсон, Барк и Ленкелма⁴ сумели преодолеть эти осложнения, проводя циклизацию при 0°, вместо принятой ранее температуры кипения спирта.

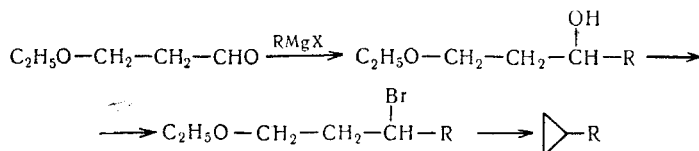
Бурд и другие⁵⁻⁷ синтезировали по измененному Ленкелма методу Густавсона ряд циклопропанов, из которых здесь упомянем только 1,1,2,2-тетраметилциклопропан, а также спиро-2,5-октан



Фогель и Гантнер⁸ установили, что можно осуществить замыкание цикла отщеплением галоида от кеталей симметричных дибром-ацетонов; при этом образуются циклопропанкетали. Средством для отщепления галоида служит в этом случае амальгама лития в эфире:

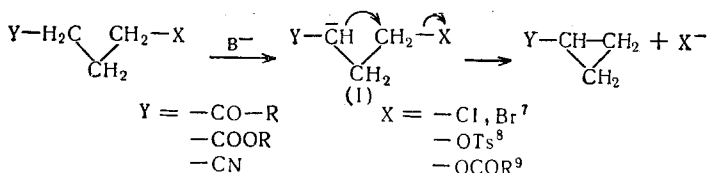


Грексон, Гринли, Дерфер и Бурд⁹ нашли новый простой метод получения углеводородов ряда циклопропана взаимодействием γ-бром-эфиров с магнием. γ-Бромэфиры, получаемые из β-этоксипропионового альдегида, легко доступны; при взаимодействии их с магнием, через промежуточное образование соединения Гриньяра, получают моноалкилциклопропаны в индивидуальном состоянии:



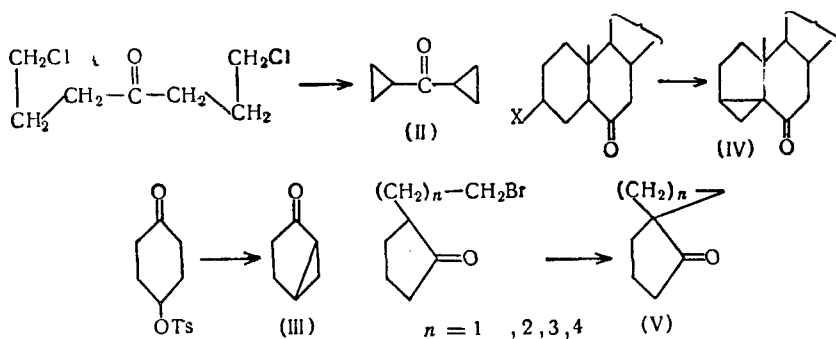
2. Циклизация γ -замещенных кетонов, сложных эфиров и нитрилов

Очень распространенным способом получения производных циклопропана является катализируемая основаниями циклизация соединений, имеющих в β -положении к активной метиленовой или метильной группе такие заместители, как галоид или тозилый остаток, отщепляющиеся в виде аниона:

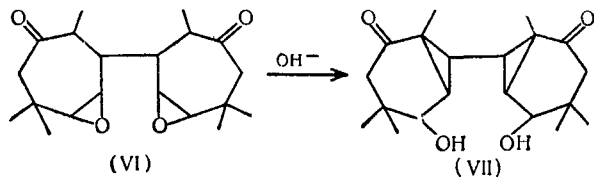


Во всех этих реакциях циклизации имеется в виду интрамолекулярное замещение группы X, происходящее под действием промежуточно образующегося аниона (I).

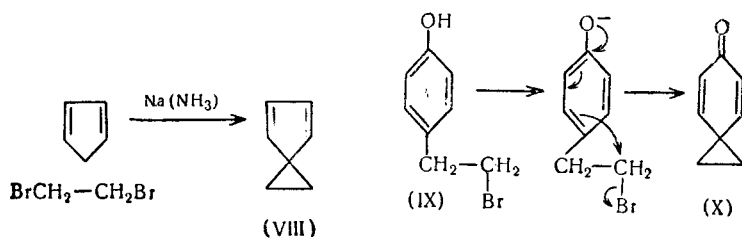
Структурное разнообразие получаемых этим методом производных циклопропана наглядно показано на примерах синтеза, дициклопропилкетона (II)¹⁰, бицикло-[3,1,0]-гексанона-2 (III)¹³, изо-стероидов (IV)¹¹ и спиро-2,4-гептанона-1 (V)¹²:



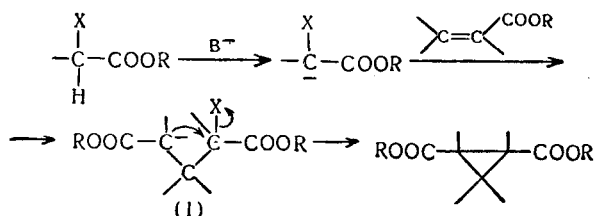
Во всех этих примерах X всегда является атомом галоида или тозилым радикалом. Вместе с тем при обработке водным раствором едкого кали α - и ε -диэпокси-ди-эукарвелоны (VI) происходит трансаннулярное раскрытие обоих эпоксидных колец¹² с образованием VII:



По вышеприведенной схеме также происходит алкилирование циклопентадиена 1,2-дибромэтаном под действием амида натрия с образованием спиро-[2,4]-гептадиена (VIII)^{14,15,16}. Аналогично идет сольволиз 2-(*p*-оксифенил)-1-бромэтана (IX) в щелочной среде, в результате которого образуется 2,5-окта-1,4-диен-3-он (X)¹⁷:



Недавно Мак Кой¹⁸ описал конденсацию эфиров α -галогидных кислот с α,β -ненасыщенными эфирами, происходящую под действием сильных оснований, таких как метилат или гидрид натрия. Это простой новый метод синтеза эфиров циклопропан-1,2-дикарбоновых кислот. Предполагается, что реакция идет через промежуточное образование аниона, имеющего строение (I):



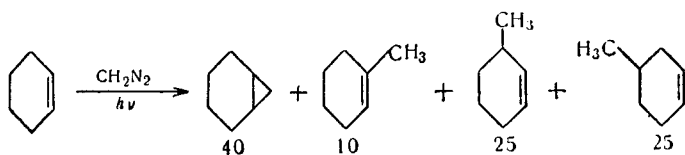
Как и следовало ожидать, при конденсации образуется смесь обеих стереоизмерных форм эфиров циклопропан-1,2-дикарбоновых кислот. Интересно, что во многих случаях при этом получается, в основном, менее стабильный *цис*-изомер.

3. Присоединение карбенов к олефинам и ароматическим соединениям

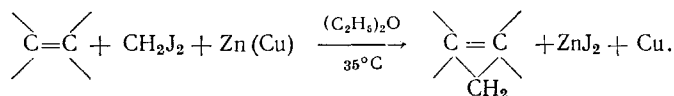
На способности карбенов (соединения двухвалентного углерода с двумя заместителями) присоединяться к олефинам и ароматическим соединениям основан редко применяющийся синтез циклопропанов. Систематическое исследование этой реакции находится в начальной стадии, так как только в последние годы стали известны подходящие методы получения карбенов.

До сих пор еще неясно, является ли основное состояние метилена¹⁹ и его производных^{19, 20} синглетным или триплетным. Стереоспецифичность (*цис*-присоединение) реакций метилена²¹, дихлор- и дибромкарбенов^{21, 22} с олефинами и электрофильный характер^{20, 23} галогидных производных карбенов говорит об одновременном образовании обеих связей циклопропанового кольца, что подтверждает синглетное состояние. Против этого не выдвинуто никаких теоретических возражений, так что эти экспериментальные данные не могут быть также связаны с бирадикальной структурой карбена.

Деринг и Лафламме²¹ нашли, что метилен, образующийся при фотолизе диазометана, присоединяется к двойной связи олефинов стереоспецифично в смысле *цис*-присоединения. Для синтеза циклопропана эта реакция с карбенами все еще не имеет практического значения, так как чрезвычайно активный метилен не только присоединяется по двойной связи, но с подобной же скоростью реагирует с C—H связями²⁴. Например, при взаимодействии метилена с циклогексаном при -75° наряду с норкараном образуется смесь трех изомерных метил-циклогексенов²⁵:

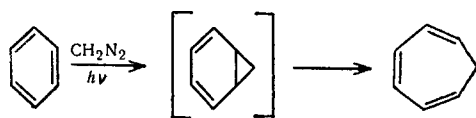


Симонс и Смит²⁶ недавно обнаружили, что присоединение метиленовой группы происходит исключительно по двойной связи олефинов при взаимодействии олефинов с йодистым метиленом в присутствии медно-цинкового сплава в среде кипящего эфира:



В настоящее время по этому оригинальному методу можно превращать олефины в индивидуальные циклопропаны с довольно хорошими выходами (10—70%). Возможно, что образующийся вначале из медно-цинкового сплава и йодистого метилена йодметиленидиодид спонтанно отщепляет йодистый цинк; при этом образуется метилен, дезактивирующийся медно-цинковым сплавом, уже не способный реагировать с С—Н связью, но могущий еще реагировать с двойной связью олефинов, аналогично дигалогидным производным карбенов (см. ниже). Стереоспецифичность, способствующая подобному механизму, может быть показана на примере реакций изомеров *цис*- и *транс*-гексена-3, из которых образуются стерически индивидуальные *цис*-, соответственно, *транс*-1,2-диэтилциклопропаны. Возможность образования циклопропанов по такой же стереоспецифичной реакции электрофильного йодметиленидиодида с олефинами не исключена.

Как впервые установили Меервейн и Ван-де-Флуд²⁷, метилен, полученный фотолизом диазометана, также способен присоединяться к ароматическим соединениям. Если раствор диазометана в бензоле, хлорбензоле или анизоле облучать солнечными или УФ лучами, то продуктом реакции является циклогептатриен, образование которого объясняется изомеризацией промежуточно образующегося норкарадиена (см. ниже)²⁸:



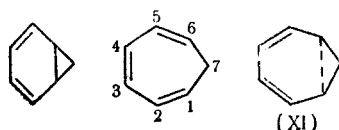
Подобно метилену карбалкоксихарбены, промежуточно образующиеся при термическом или фотолитическом разложении диазоуксусного эфира, также присоединяются к двойным связям олефинов и ароматических соединений. В последние годы особенно обстоятельно изучаются условия образования эфира норкарадиенкарбоновой кислоты из бензола и диазоуксусного эфира. Старые способы Бухнера и Курциуса^{29, 30} не дают возможности получить чистые продукты, так как эфир норкарадиенкарбоновой кислоты при высокой температуре синтеза частично перегруппировывается в изомерные эфиры α -, β - и γ -циклогептатриенкарбоновой кислоты. Фотолиз диазоуксусного эфира в бензоле и других ароматических соединениях, описанный Шенком и Циглером³¹, представляет собой изящный метод получения производных норкарадиена в мягких условиях.

Хотя имеется полная ясность о положении сложноэфирных групп в эфирах норкарадиен- и α -, β - и γ -циклогептатриенкарбоновых кислот (эфиры Бухнера)³², полученных из бензола и диазоуксусного эфира, но нельзя еще сделать окончательного вывода о природе циклической системы³³.

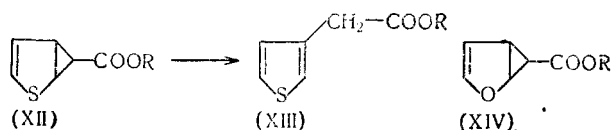
Аналогично диеновым аддуктам циклогептатриена³⁴, продукты, полученные из эфира Бухнера и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты, обладают циклопропановой структурой.



При их термическом разложении по Альдеру — Рикерту образуются продукты реакции, на основании которых ясно, что сложноэфирные группы эфира норкарадиенкарбоновой кислоты и эфиров α -, β - и γ -циклогептатриенкарбоновых кислот находятся в положениях ³³ 7 и соответственно 3, 2 и 1. Из подобия спектров ядерно-магнитного резонанса четырех эфиров и тропилидена ³⁵ следует, что в основе этих соединений лежит общая таутомерная система. Так как спектры ядерно-магнитного резонанса эфиров Бухнера не соответствуют ни норкарадиену, ни структуре циклогептатриена, Деринг с сотрудниками предложил для циклической системы этого эфира, а также тропилидена плоскую квазиароматическую структуру (XI):

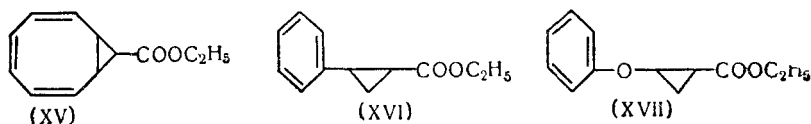


В результате фотохимических исследований Шенку и Штайнметцу ³⁶ удалось также присоединить карбалкоксихарбен к тиофену, фурану и дигидрофурану. Аддукт тиофена (XII) в растворе метилового спирта, подкисленного соляной кислотой, количественно перегруппировывается в β -тиенилуксусный эфир (XIII), в то время как аддукт фурана (XIV) превращается в метоксиметил- α -пирон:



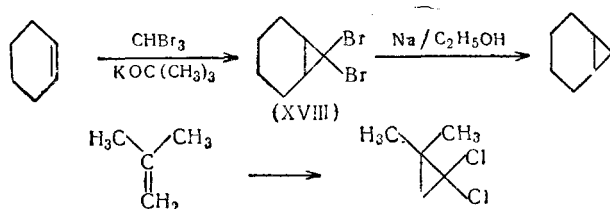
До сих пор казалось, что взаимодействие этилового эфира диазоуксусной кислоты с высшими ароматическими углеводородами — нафталином ³⁷, антраценом ³⁸, 1,2-бензантраценом ³⁸, фенантреном ³⁹ и пиреном ³⁸, приводящее к образованию производных циклопропана, возможно осуществить только термическим путем.

Распад диазоуксусного эфира, катализируемый медью, приводит к образованию карбалкоксихарбенов, которые часто настолько дезактивируются за счет образования комплексов с медью, что уже не присоединяются к ароматическим соединениям ^{40,41}. Все же они достаточно реакционноспособны, чтобы присоединяться к олефиновым двойным связям циклооктатетраена ^{42,43}, стирола ⁴⁴, фенилвинилового эфира ^{45,46} и других ненасыщенных соединений.



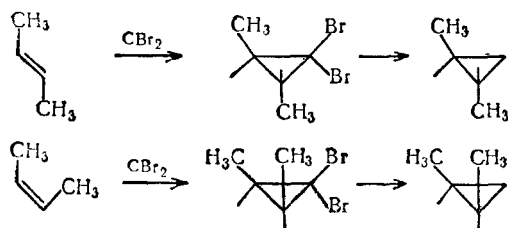
Хайн с сотрудниками ⁴⁷⁻⁴⁹, исследуя кинетику основного гидролиза хлороформа и бромформа, пришел к заключению, что в этих реакциях участвуют промежуточно образующиеся дихлор- и, соответственно, дибромкарбены. Деринг и Гофман ⁵⁰ провели реакцию трет-бутилата калия с хлороформом и бромформом в присутствии циклогексена, чтобы уловить промежуточно образующиеся дигалогидкарбены присоединением их к двойной связи. Действительно, в результа-

те экзотермической реакции были получены с превосходными выходами ожидаемые производные циклопропана — 7,7-дихлор-бицикло-[4,1,0]-гептан и 7,7-дибром-бицикло-[4,1,0]-гептан (XVIII). Новая реакция с успехом была перенесена на изобутилен⁵⁰ и другие олефины²⁰:

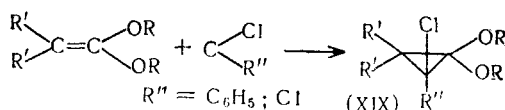


Сопряженные диены также вступают в реакцию с дигалоидкарбенами с образованием производных циклопропана⁵¹ (1,4-присоединение не происходит). Из химических свойств 1,1-дигалоидпропанов особенно замечательна инертность галоида к реакциям замещения. Все же, 1,1-дибромциклопропан можно легко восстановить активным водородом⁵⁰ в циклопропан как натрием в спирте, так и на никеле Ренея.

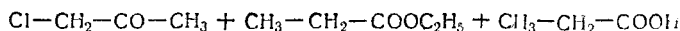
Галоформенная реакция протекает строго стереоспецифично (*цис*-присоединение), аналогично присоединению метилена к двойной связи. Так, Скелл и Гарнер²² показали, что *цис*- и *транс*-бутены-2 дают стерически свойственные им *цис*- и, соответственно, *транс*-1,1-дигалоиды, конфигурации которых можно надежно установить превращением в соответствующие стереоизомеры 1,2-диметилциклопропана.



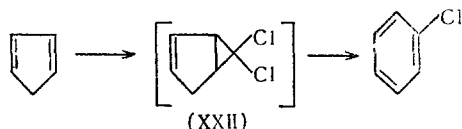
МакЭльвину и Вейна⁵² удалось осуществить присоединение дихлоркарбена и фенилхлоркарбена (полученного из бензальхлорида и трет.-бутилата натрия) к кетенацеталю; были получены хлорзамещенные циклопропанонацетали (XIX):



Дихлорциклопропанонэтилацеталь (XX) при восстановлении натрием в трет.-бутиловом спирте превращается в циклопропанонэтилацеталь (XXI). Этот ацеталь необычно устойчив к гидролизу и может быть выделен в индивидуальном состоянии из раствора в конц. соляной кислоте на холоду. При нагревании в соляной кислоте он расщепляется с образованием хлорацетона, этилпропионата и пропионовой кислоты.

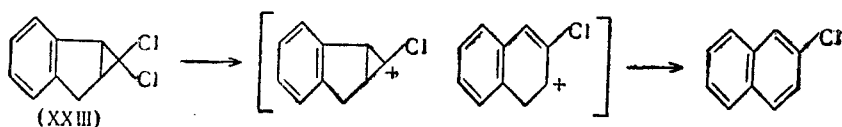


1,1-дигалоидоциклопропаны, легко доступные теперь по галоформенной реакции Деринга и Гоффмана, подвергаются многочисленным структурным превращениям, поэтому химия этих соединений очень разнообразна. Некоторые 1,1-дигалоидоциклопропаны оказались настолько нестабильными, что они часто в условиях образования подвергаются перегруппировке. Так, при взаимодействии циклопентадиенилнатрия с хлороформом, вместо ожидаемого аддукта (XXII) образуется хлорбензол⁵³ в результате реакции расширения цикла:

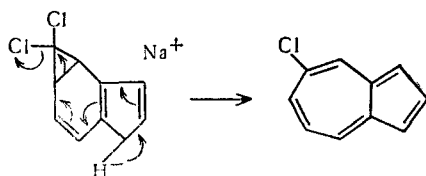


Аналогично протекает реакция пирролена и индолена с хлороформом и щелочью с образованием β -хлорпиридина и β -хлорхинолина⁵⁴. При проведении галоформенной реакции с инденом Пархему с сотрудниками^{55,56} удалось получить производное циклопропана (XXIII); было отмечено, что при обработке продукта реакции нельзя применять полярные растворители. В водном спирте XXIII очень легко и почти количественно отщепляет 1 моль соляной кислоты и при этом переходит в β -хлорнафталин.

Эта перегруппировка протекает также в присутствии одного или двух мольэквивалентов едкого натра в соответствии с уравнением скорости реакции 1-го порядка. При этом стадией, определяющей скорость реакции, является не отщепление протона, а отщепление иона хлора:

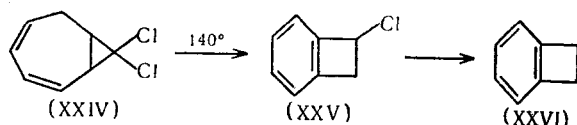


Интересно, что Пархем и Райф⁵⁷ при проведении реакции между инденилнатрием и хлороформом получили, наряду с 2-хлор-нафталином, небольшое количество голубого, содержащего галоид, соединения, свойства которого показывают, что это хлоразулен.

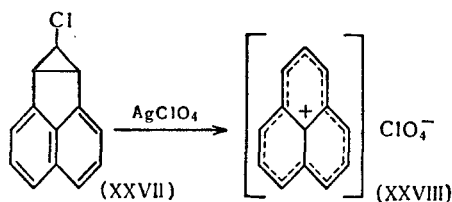


Таким образом, дихлоркарбен часто может атаковать бензольное кольцо индена.

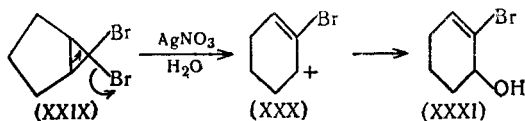
В противоположность аддуктам (XXII) и (XXIII), аддукт (XXIV), полученный Боргом и Бикелем⁵³ при взаимодействии циклогептатриена с хлороформом в присутствии метилата натрия, значительно более стабилен. XXIV отщепляет 1 моль хлористого водорода только при нагревании до 140°. При этом образуется с 50%-ным выходом 3-хлорбензоциклобутен (XXV), а не ожидаемый хлорциклооктатетраен. XXV при каталитическом гидрировании превращается в бензоциклобутен (XXVI) (см. стр. 111).



В связи с этим следует упомянуть о синтезе пернафтилкатиона (XXXVIII) (в виде его перхлоратов). XXVIII получают, по Петиту⁵⁸, обработкой несольобразного 3-хлор-7,8-циклопропанааценафтена (XXVII) перхлоратом серебра в нитрометане. Хлорид (XXVII) был получен из аддукта аценафтилена с карбалкоксикарбеном через промежуточное образование изоцианата и амина.

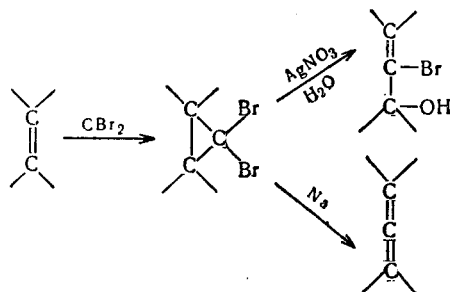


Скелл и Зандлер⁵⁹ нашли, что очень устойчивые к сольволизу насыщенные 1,1-дигалоидоциклопропаны неожиданно легко реагируют с нитратом серебра в водной или щелочной среде; при этом с выделением иона галоида происходит раскрытие цикла. Из 6,6-дихлор- и 6,6-дибромбицикло-[3,1,0]-гексана (XXIX) таким путем можно очень гладко получить 2-бром- или 2-хлорциклогексен-1-ол (XXXI). Кроме того, в присутствии спирта выделяется соответствующий бромэфир.



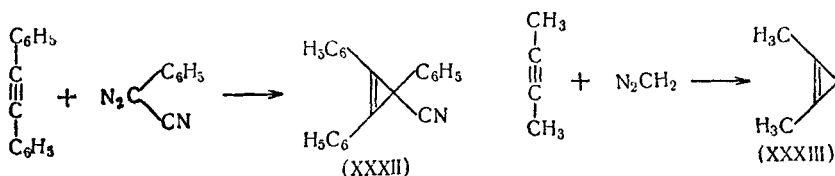
Эта перегруппировка связана с напряжением циклопропанового кольца и идет через образование аллильного катиона (XXX).

Присоединение дигалоидкарбена к олефинам с образованием 1,1-дигалоидоциклопропанов и дальнейшее взаимодействие их с нитратом серебра предоставляет, таким образом, возможность увеличивать углеродную цепь включением новых углеродных атомов между атомами, стоящими у двойной связи. К такому же результату приводит реакция, описанная Дерингом и Лафламме⁶⁰, в результате которой олефины можно превращать в аллены через 1,1-дибромциклопропан. Исследования этих авторов показали, что при действии натрия или магния на 1,1-дибромциклопропан образуются аллены с колеблющимися выходами. Было показано, что весьма инертный 1,1-дихлорциклопропан даже при высокой температуре устойчив к действию натрия.

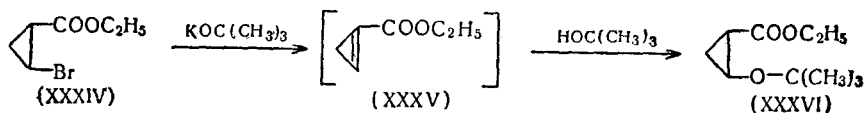


4. Производные циклопропена и метиленикклопропана

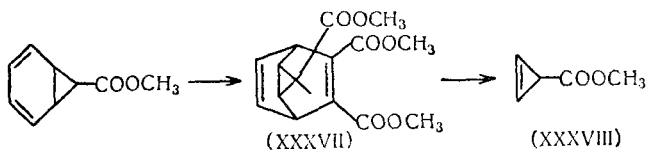
Наши сведения о циклопропене ограничиваются лишь кратким сообщением Демьянова и Дояренко⁶¹ о получении весьма неустойчивого циклопропена, а также некоторых его дифенильных производных⁶² при пиролизе основания циклопропилтриметиламмония. Кажется, теперь найден еще один простой метод для получения, по крайней мере, некоторых циклопропенов — метод взаимодействия диазосоединений с ацетиленами^{63, 64}. Так, Бреслоу^{65, 66} получил из фенилдиазоацетонитрила и дифенилацетилена нитрил 1,2,3-трифенилциклопропенкарбоновой кислоты (XXXII); в то же время Дерингом⁶⁷ при взаимодействии диазометана с диметилацетиленом был получен 1,2-диметилциклопропен (XXXIII):



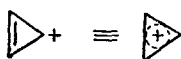
Вибберг, Бернс и Альбин⁶⁸ попытались получить этиловый эфир циклопропен-1-карбоновой кислоты (XXXV) отщеплением бромистого водорода трет.-бутилатом калия от этилового эфира 2-бром-циклопропанкарбоновой кислоты (XXXIV); однако, вместо XXXV в результате реакции был получен этиловый эфир 2-трет.-бутоксикклопропанкарбоновой кислоты (XXXVI). На основании изучения хода реакции в дейтерированном трет.-бутиловом спирте, следует, что XXXVI образуется при присоединении трет.-бутилового спирта к промежуточно, весьма реакционноспособному этиловому эфиру циклопропен-1-карбоновой кислоты по реакции Михаэля.



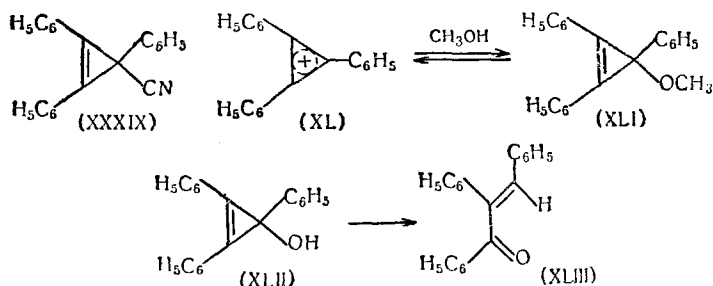
Пиролиз диеновых аддуктов^{34, 69}, полученных из циклогептатриена и эфиров ацетилендикарбоновых кислот, приводит к получению циклопропенов только в отдельных случаях. До сих пор ожидаемые производные циклопропена (XXXVIII)³³ могли быть получены только при разложении аддукта (XXXVII), получаемого из метилового эфира норкарадиенкарбоновой кислоты и, соответственно, из метилового эфира циклогептатриен-7-карбоновой кислоты (см. выше).



Теория молекулярных орбит предсказывает, что циклопропенильный катион, аналогично иону тропилия, имеет ароматический характер⁷⁰, поэтому получение ненасыщенных трехчленных циклов приобретает особую актуальность.

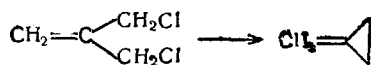


Бреслоу^{65,66} для доказательства правильности теоретических предпосылок привел синтез 1,2,3-трифенилциклопропенилкатиона (XL) (в виде смеси его фторбората и оксифторбората) как стабильного производного простейшего ароматического цикла. XL образуется при обработке нитрила (XXXIX) эфиром трехфтористого бора, содержащего следы воды.

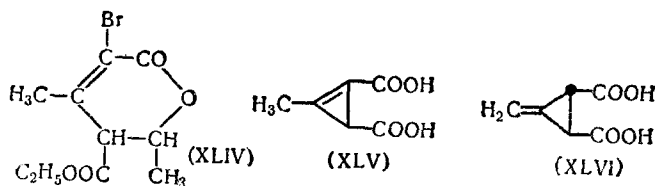


Кроме того, катион был охарактеризован в виде пикрата. Фторборат — оксифторборат (XL) реагирует с метанолом с образованием 1,2,3-трифенилциклопропенилметилового эфира (XLI). При действии водной щелочи на катион (XL) образуется не спирт (XLII), а продукт его изомеризации, *транс*-бензилидендезоксibenзоин (XLIII). Взаимодействием 1,2,3-трифенилциклопропенилметилового эфира с кислотами можно получить соли 1,2,3-трифенилциклопропенилкатиона.

Метиленциклопропан был выделен Бердом с сотрудниками⁷¹ из продуктов реакции дегалонирования 3-хлор-2-(хлорметил)пропена-1 цинком. Доказательство строения продукта было основано главным образом на его ИК-спектре, так как химические методы до сих пор не дали четких результатов.



Кислота, полученная Файстом^{72,73}, при действии щелочи на этиловый эфир 3-бром-4,6-диметил-2-пирон-5-карбоновой кислоты (XLIV), и структура (XLV), которая была ей приписана⁷⁴ первоначально на основании результатов озонирования, в последние годы была предметом подробных исследований.



Новые химические данные, полученные Этлингером⁷⁵ и другими авторами⁷⁶, ясно говорят, что кислота Файста имеет строение не (XLV), а представляет собою продукт, изомерный 3-метиленциклопропан-*транс*-1,2-дикарбоновой кислоте (XLVI). Тем временем эта структура была установлена как рентгеноструктурным анализом^{77,78}, так и на основании спектра ядерного магнитного резонанса^{79,80,81}. После того, как Этлингеру и Кеннеди⁸² недавно удалось превратить кислоту Файста в стереоизомерную *цис*-форму, окончательно была доказана структура XLVI.

В. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЦИКЛОВ

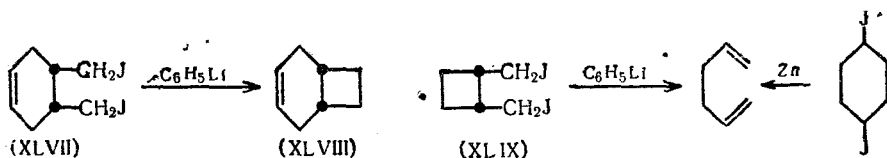
1. ЦИКЛОБУТАНЫ

1. Дегалогенирование 1,4-дигалоидных соединений

Отщепление галоида от 1,4-дигалогенидов только в отдельных случаях приводит к получению углеводородов ряда циклобутана с удовлетворительным выходом, так как обычно преобладает конкурирующая реакция разложения. Из смеси углеводородов, полученной при действии натрия на 1,4-дибромбутан, только 7% составляет циклобутан^{83,84}; в качестве основного продукта получается этилен. Если заменить натрий литием, то, судя по патентным данным Бурге-ра⁸⁵, выход циклобутана можно повысить до 20%.

Влияние строения на ход реакции дегалогенирования видно на примерах взаимодействия 1,4-дйодидов (XLVII)⁸⁶ и (XLIX)⁸⁷ с фениллитием.

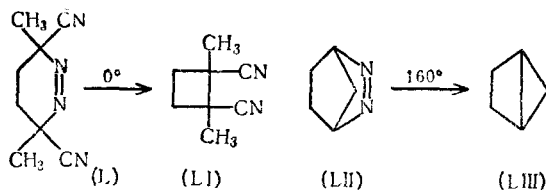
В то время, как из дйодида (XLVII) по этой реакции образуется с преимущественным выходом XLVIII, в случае XLIX наблюдается разложение с образованием диаллила:



При взаимодействии *цис*- и *транс*-1,4-дйодциклогексана с цинком, проведенном Гробом и Бауманом⁸⁸, не происходит замыкания цикла с образованием бицикло-[2,2,0]-гексана; вместо него образуется диаллил.

Следует также упомянуть об образовании циклобутана при термическом разложении циклических азосоединений. Первым примером такой реакции, описанным Овербергером, Бердом и Месробианом⁸⁹, является получение производного циклобутана (LI) при разложении азосоединения (L).

Вопреки всем ожиданиям, при пиролизе азосоединения (LII), исследованном Криги и Римелином⁹⁰, не происходит разложения, а в результате циклизации образуется бицикло-[2,1,0]-пентан (LIII) с выходом 94%. Углеводород (LIII) термически довольно стабилен, однако уже при комнатной температуре он гидрируется в циклопентан.



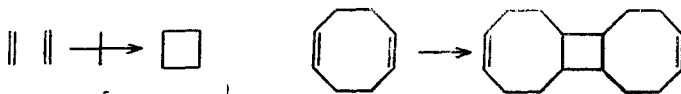
При пиролизе ряда других азосоединений наблюдалась как циклизация, так и расщепление промежуточно образующихся 1,4-бирадикалов⁹¹.

2. Взаимодействие непредельных соединений с образованием циклов

а. Олефины, фторолефины и виниловые соединения. Самый общий принцип построения циклобутанового кольца состоит во взаимодействии олефинов, содержащих активную двойную связь, с образова-

нием цикла. Обычно для протекания подобных реакций требуется облучение или повышенная температура и давление; однако в отдельных случаях они протекают самопроизвольно. Подобно диеновому синтезу соединение олефинов в четырехчленные циклы является обратимой реакцией.

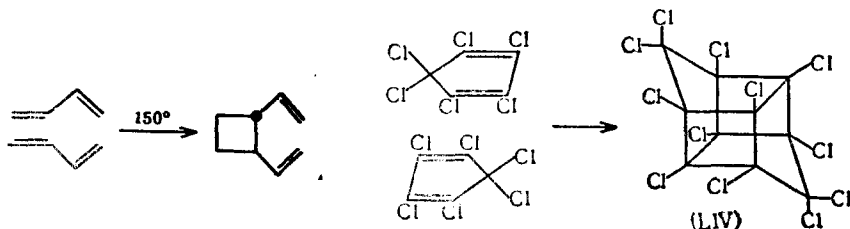
До сих пор не удалось димеризовать этилен и другие простые олефины в циклобутан или его алкильные производные.



Исключение составляет лишь *транс*-(*транс*?)-циклооктадиен-1,5, который при стоянии обычно превращается в кристаллический димер, имеющий циклобутановую структуру⁹².

Конъюгированные диены обычно димеризуются по типу диенового синтеза. Ранее было установлено, что некоторые 1,3-диены при реакции Дильса—Альдера вступают в конкурирующую реакцию с образованием четырехчленных циклов. Так, Рид⁹³ выделил из димера бутадиена, полученного при 150°, небольшое количество (5%) *транс*-1,2-дивинилциклобутана, наряду с основным продуктом 1-винилциклогексен-3.

У некоторых галондозамещенных 1,3-диенов настолько сильно выражена тенденция к образованию четырехчленных циклов, что диеновый синтез не проходит до конца. Интересным примером в этом случае является гексахлорциклопентадиен, который, по МакБи с сотрудниками⁹⁴, при действии хлористого алюминия образует димер, построенный на основании рентгеноструктурного анализа в виде клетки (LIV):



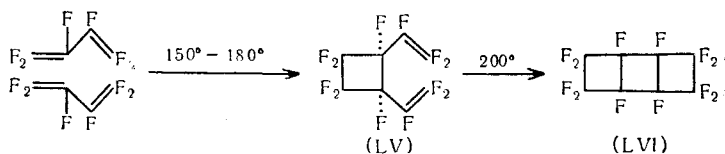
Фогель⁹⁵ предполагает, что и при димеризации бутадиена в восьмичленный цикл первоначально присходит 1,2-1,2-присоединение с образованием промежуточного четырехчленного циклического соединения — *цис*-1,2-дивинилциклобутана:



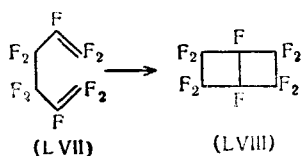
Этот промежуточно образующийся продукт перегруппировывается по реакции Коле уже в момент образования в *цис-цис*-циклооктадиен-1,5.

При димеризации очень активного гексахлорбутадиена Пробер и Миллер⁹⁶ выделили димер, строение которого, вероятно, соответствовало додекафтор-*цис*-1,2-дивинилциклобутану (LV), что соответствует представлению Фогеля о промежуточной стадии при образовании восьмичленного цикла. При нагревании до 200° LV изомеризуется

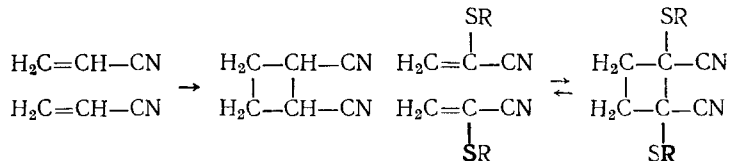
в насыщенное соединение, которому приписывают трициклическую структуру (LVI):



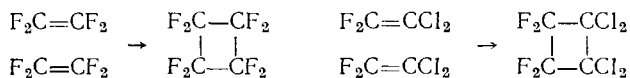
После того, как недавно декафтордиаллил (LVII) был превращен⁹⁷ при нагревании в декафторбицикло-[2,2,0]-гексан (LVIII), правильность структуры (LVI) не вызывает сомнения.



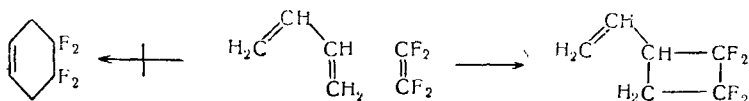
Койнеру и Гильману⁹⁸ удалось димеризовать акрилонитрил при нагревании; с выходом, не превышающим 5%, была получена смесь *цис*- и *транс*-1,2-дицианциклобутанов. По наблюдению Гундермана^{99, 100}, α -алкилмеркаптоакрилонитрилы уже при стоянии превращаются в кристаллические димеры, циклобутановая структура которых доказана получением *цис*-1,2-циклобутандикарбоновой кислоты из димерного α -метилмеркаптоакрилонитрила. Димер α -алкилмеркаптоакрилонитрила в спиртовом растворе находится в равновесии с мономером:



То, что некоторые фторолефины, например, $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$, $\text{F}_2\text{C}=\text{CFCl}$ и $\text{F}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ димеризуются при нагревании или присоединяются к другим ненасыщенным соединениям, причем, образуются с высоким выходом производные циклобутана,—открывает путь к получению разнообразных фторированных циклобутанов и циклобутенов¹.

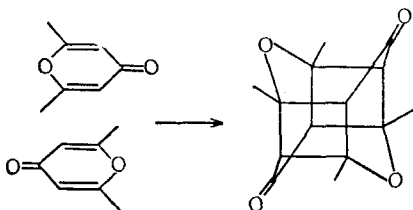


Присоединение тетрафторэтилена к ненасыщенным соединениям во многих случаях протекает легче, чем его димеризация в октафторциклобутан. Благодаря этому стало доступно большое число замещенных тетрафторциклобутанов. Кофманом с сотрудниками¹⁰¹ особенно подробно исследована область применения метода циклоалкилирования. Так, взаимодействием тетрафторэтилена с этиленом можно получить тетрафторциклобутан. Стирол, винилхлорид, акрилонитрил и другие виниловые соединения образуют соответствующие замещенные тетрафторциклобутаны. 1,3-Диены реагируют с тетрафторэтиленом не по типу реакции диенового синтеза, а с образованием четырехчленного цикла во всех случаях:

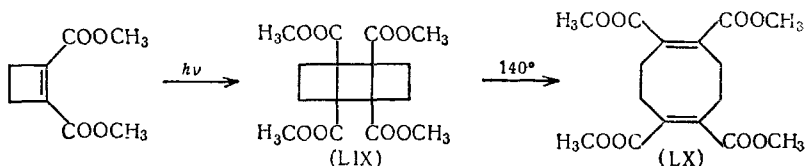


б. α,β -Ненасыщенные карбонильные соединения и сульфоны. К большому числу производных циклобутана разнообразного строения приводит фотохимическая димеризация α,β -ненасыщенных карбонильных соединений (кетонов, кислот, пиранов, кумаринов, *p*-хинонов), сульфонов, а также углеводородов общей формулы $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ar}$ (стильбен, аценафтилен).

Примером димеризации α,β -ненасыщенных карбонильных соединений может служить фотореакция 2,6-диметил-4-пирона¹⁰² или диметилового эфира цикlobутен-1,2-дикарбоновой кислоты¹⁰³:

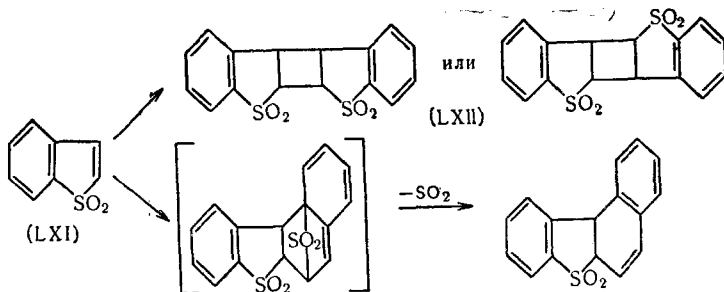


Трициклический продукт (LIX), полученный из диметилового эфира цикlobутен-1,2-дикарбоновой кислоты, при нагревании разлагается, но не с образованием исходных соединений, а количественно перегруппировывается в производное циклооктадиена (LX).



О многочисленных дальнейших реакциях этого типа имеются сообщения в двух подробных обзорах^{104, 105}, появившихся несколько лет тому назад.

Интересно, что тионафтен-1,1-диоксид^{106, 107} (LXI) образует при фотохимической димеризации производное цикlobутана (LXII), в то время как при термической реакции две молекулы LXI соединяются по реакции диенового синтеза.



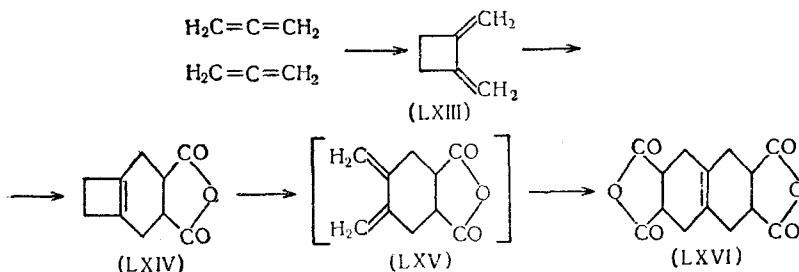
Большинство димеров цикlobутановой структуры, полученных фотохимическим путем, при нагревании распадаются на исходные мономеры. В противоположность этому, нагревание LXII не приведет

к получению мономеров, так как при температуре разложения LXII мономеры вступают в реакцию Дильса — Альдера.

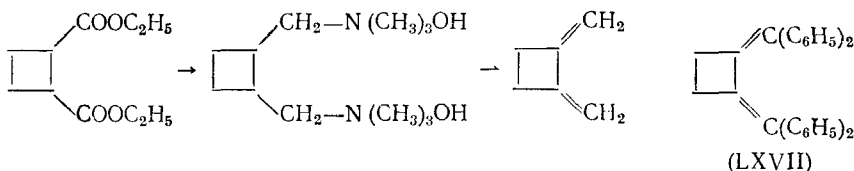
в. Аллены. Термическая димеризация алленов была открыта русским химиком С. В. Лебедевым¹⁰⁸, который приписал полученным димерным углеводородам строение 1,2-диалкилиденциклобутанов на основании исследования их разложения. Эти, долгое время мало известные, исследования только в последние годы опять привлекли внимание; дальнейшие работы подтвердили правильность принятой Лебедевым схемы димеризации алленов.

1,2-Диметиленциклобутан (LXIII), димер аллена, можно теперь получать с выходом 50% (считая на вошедший в реакцию аллен), если пропускать аллен при 500—550° через трубку, заполненную стеклянными шариками¹⁰⁹.

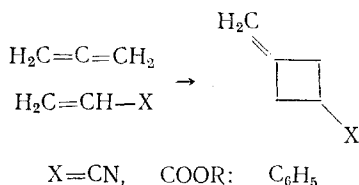
Если димеризация аллена протекает в присутствии малеинового ангидрида при 170°, то единственным продуктом реакции является производное 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидронафталина (LXVI)¹¹⁰. Образование LXVI легко объясняется дальнейшим превращением LXIII в LXIV. Однако при взаимодействии 1,2-диметиленциклобутана с малеиновым ангидридом при температуре ниже 100°, удается выделить 1,1-аддукт (LXIV), являющийся, по-видимому, промежуточным соединением при образовании LXVI в вышеприведенном опыте:



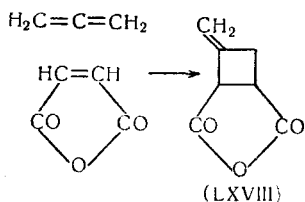
1,2-диметиленциклобутан можно получить также из циклобутан-1,2-дикарбоновой кислоты¹¹¹. Димер 1,1-диарилаллена (LXVII) был получен дегидрированием карбинола¹¹², образующегося из диэтилового эфира циклобутан-1,2-дикарбоновой кислоты и фенилмагниброма.



Открытие способности аллена к реакции присоединения к замещенным олефинам (при этом с хорошим выходом получают 3-алкилиденциклобутаны), открывает обширную область до сих пор недоступных производных циклобутана и циклобутена^{113, 114}. Препаративное значение этой реакции наглядно поясняется тем, что аллен с избытком акрилонитрила образует 3-метиленциклобутилцианид с выходом 60%¹¹⁴. Аналогично реагирует аллен с акриловой кислотой, акролеином и стиролом, как непредельными компонентами.

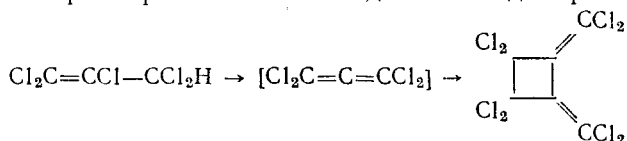


До сих пор при взаимодействии аллена с малеиновым ангидридом могли быть выделены только аддукты димерного аллена (LXIV) и (LXVI); Альдер и Аккерман¹¹³ установили, что при прямом присоединении малеинового ангидрида к аллену также получается производное циклобутана — ангидрид 3-метиленикклобутан-1,2-дикарбоновой кислоты (LXVIII):

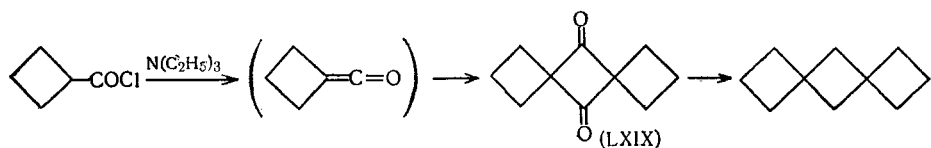


Этот новый тип реакции присоединения малеинового ангидрида изучен подробнее всего на примере его взаимодействия с тремя изомерными алкилзамещенными алленами: этилалленом, 1,1-диметилалленом и 1,3-диметилалленом.

Хлорзамещенные аллены проявляют склонность к димеризации уже в момент своего образования. Поэтому в большинстве случаев их нельзя выделить в мономерной форме. По данным Редига и Ниденбрюка¹¹⁵, при димеризации хлорзамещенных алленов получают 1,2-диалкилиденциклобутаны. Исчерпывающее доказательство образования четырехчленного цикла было приведено на примере получения димерного перхлораллена при дегидрохлорировании пентахлорпропена; вместо неустойчивого тетрахлораллена был выделен его димер:



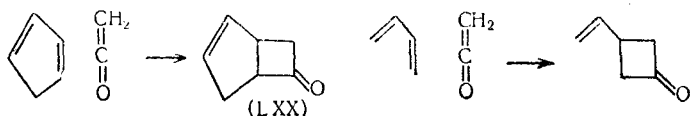
г. *Кетены*. По наблюдениям Штаудингера¹¹⁶, кетокетены, как и многие альдокетены, частично димеризуются уже при стоянии с образованием замещенных 1,3-циклобутандионов. Некоторые димеры кетокетенов спирановой структуры (LXIX) недавно были описаны Бухманом с сотрудниками¹¹⁷. Эти димеры могут быть восстановлены до соответствующих спирановых углеводов как по Вольфу — Кижнеру, так и через производные тиокеталей.



Дикетен и большая часть димерных альдокетенов являются ненасыщенными β-лактонами, а не производными циклобутана. Для метилкетена известно два димера: жидкий димер, физические и химические свойства которого указывают, что строение этого димера аналогично β-лактону, и кристаллический димер, имеющий строение циклобутана¹¹⁸.

Как уже было установлено Штаудингером, кетены могут присоединяться к другим непредельным соединениям с образованием четырехчленных циклов. Замечательным исключением из диенового синтеза является присоединение кетенов к сопряженным диенам, что приводит в этом случае к образованию производных пиклобутана. В то время

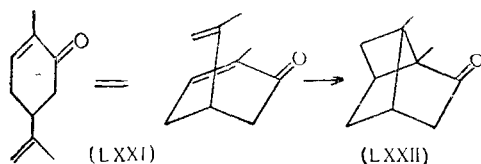
как в прежней литературе упоминается лишь об аддуктах дифенил- и диметилкетена, полученных в результате диенового синтеза, в последнее время Бруксом и Вильбертом¹¹⁹, а также Бломквистом и Квятеком¹²⁰ было найдено, что сам кетен реагирует аналогично дифенилкетену с циклопентадиеном с образованием бицикло-[3,2,0]-гептен-2-она-6 (LXX). Аналогично, из кетена и циклогексадиена-1,3 был получен бицикло-[4,2,0]-октен-2-он-7¹²⁰.



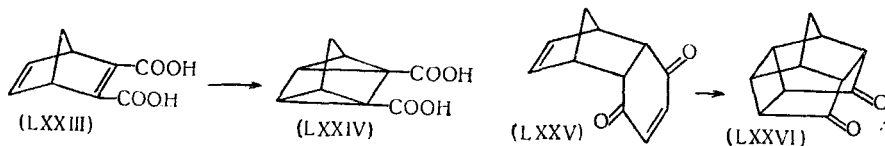
При взаимодействии кетена с бутадиеном также образуется только четырехчленный цикл. Фогель и Мюллер¹²¹ выделили в этом случае винилциклобутанон в качестве единственного продукта реакции, содержащего карбонильную группу.

д. *Внутримолекулярные превращения циклов* с образованием производных циклобутана происходят очень легко, если двойные связи в молекуле, участвующие в реакции, имеют удобное пространственное расположение для замыкания в цикл.

Чамичан и Зильбер¹²² еще давно наблюдали превращение циклов такого типа при фотоизомеризации карвона (LXXI) в карвокамфору. Строение (LXXII) для карвокамфоры, предложенное итальянскими исследователями, только недавно окончательно подтвердилось исследованиями Бюки и Гольдмана¹²³:

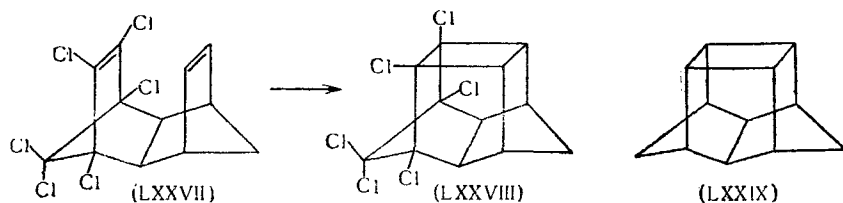


Кристольт и Снелл¹²⁴ показали, что бицикло-(2,2,1)-гептадиен-2,3-дикарбоновая кислота (LXXIII) при облучении ультрафиолетовым светом изомеризуется с хорошим выходом в тетрацикло-[2,2,1,0^{2,6}, 0^{3,5}]-гептан-2,3-дикарбоновую кислоту (LXXIV). Не менее интересно сообщение Куксона, Грандвелла и Ходеса¹²⁵ о фотохимическом превращении эндо-аддукта (LXXV), полученного по реакции Дильса — Альдера из циклопентадиена и *p*-бензохинона, в насыщенный изомер, для которого предложено строение (LXXVI):

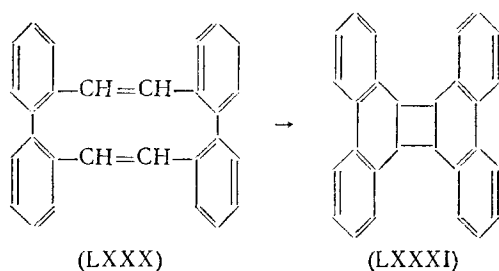


В общем случае, в результате фотореакции возможно получение различных продуктов экзо- и эндо-конфигурации. Инсектицид изодрин (LXXVII) также образует при ультрафиолетовом облучении насыщенный фотонизомер (LXXVIII)¹²⁶. Интересно, что внутримолекулярная циклизация изодрина легко проходит под влиянием электрофильных агентов, особенно брома в четыреххлористом углеороде, а также бромистого водорода в эфире¹²⁷. LXXVIII является гексахлорпроизвод-

ным углеводорода (LXXIX), полученного Уинштейном¹²⁸ другим путем, имеющим строение птичьей клетки (bird-cage):



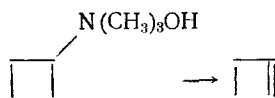
В качестве примера, иллюстрирующего термически возбужденное интрамолекулярное превращение в четырехчленный цикл, можно привести изомеризацию *транс-транс*-1,2,3,4,7,8,9,10-тетрабензоциклододексагексана (LXXX), синтезированного Виттигом, Кенигом и Клаусом¹²⁶ в бис-бифениленциклобутан (LXXXI).



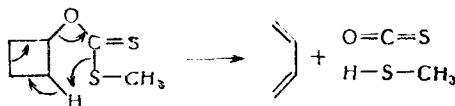
II. ЦИКЛОБУТЕНЫ

1. Циклобутен и бензоциклобутен

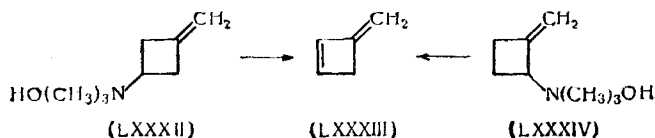
Циклобутен остается до настоящего времени довольно трудно доступным соединением, хотя в последние годы стало известно много новых методов получения этого углеводорода¹³⁰. Для получения большого количества циклобутена наиболее удобен первоначальный метод Вильштеттера и Бруце¹³¹, а именно, пиролиз основания циклобутилтриметиламмония или циклобутилдиметиламинооксида¹³².



Робертс и Зауер¹³² при пиролизе циклобутилксантогената получили исключительно бутадиен. Авторы приписывают расщеплению четырехчленного цикла механизм крекинга, не рассматривая этот процесс как изомеризацию с промежуточным образованием циклобутена.

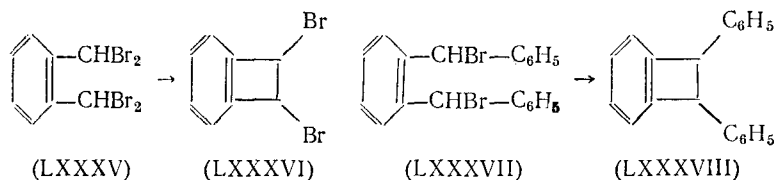


В теоретическом отношении интересно получение метиленикклобутена (LXXXIII) гофмановским расщеплением четвертичных аммониевых оснований (LXXXII)¹³³ и (LXXXIV)¹³⁴:

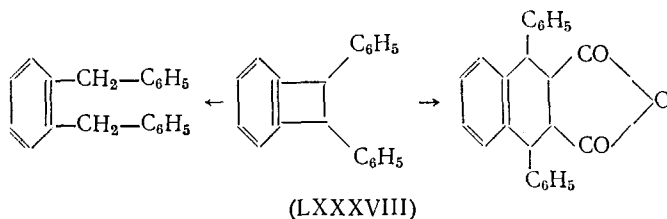


Далее упомянем о синтезе этим методом 1,3-диметиленциклобутана и 3-метиленциклобутанона¹³⁶.

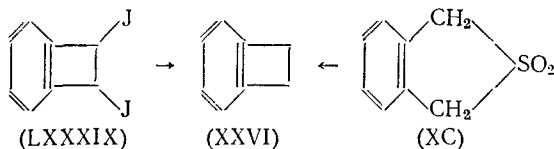
Производное бензоциклобутена (LXXVI) впервые было описано в неопубликованной диссертации Финкельштейна¹³⁷. Автор нашел, что при взаимодействии α, α', α' -тетрабром-*о*-ксилола (LXXXV) с йодистым натрием в кипящем спирте образуется соединение с двумя атомами брома, строение которого соответствовало 3,4-дибромбензоциклобутену (LXXXVI). В отличие от LXXXV, атомы брома в α, α' -дибром-*о*-ксилоле (LXXXVI) чрезвычайно устойчивы к реакциям замещения S_N1 и S_N2 типа; однако LXXXVI вступает в реакции элиминирования:



3,4-Дифенилбензоциклобутен (LXXXVIII) может быть получен по Йенсену и Колеману¹³⁸ при взаимодействии йодистого натрия с α, α' -дибром- α, α' -дифенил-*о*-ксилолом (LXXXVII), а также действием оснований на α -бром-дифенил-*о*-ксилол. Четырехчленный цикл в LXXXVIII гидрируется с расщеплением уже при комнатной температуре; кроме того LXXXVIII, в противоположность LXXVI и LXXXVI, очень легко присоединяет малеиновый ангидрид и SO_2 :



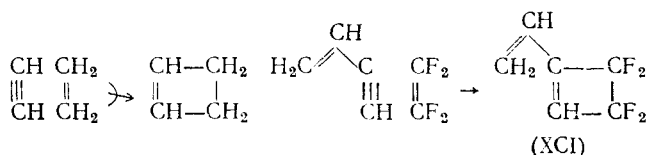
Сам бензоциклобутен впервые был получен Кава и Нейпером¹³⁹ каталитическим гидрированием 3,4-дигидробензоциклобутена (LXXXIX). Новый, очень изящный синтез этого углеводорода основан на пиролизе 1,3-дигидроизотианафтен-2,2-диоксида¹⁴⁰ (XC):



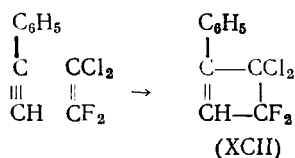
Другие методы синтеза бензоциклобутеновых систем рассматриваются здесь в связи с другими работами (стр. 122 и 123).

2. Взаимодействие непредельных соединений с образованием циклов

Согласно прежним исследованиям, можно предположить, что простейший синтез производных циклобутена взаимодействием олефинов с ацетиленами возможен только для таких систем, в которых как двойная, так и тройная связи активированы определенными заместителями. Кофман с сотрудниками¹⁰⁰ впервые наблюдал образование циклобутенового кольца при взаимодействии тетрафторэтилена с винилацетиленом; при этом наряду с другими продуктами циклизации был получен 3,3,4,4-тетрафтор-1-винилциклобутен (XCI):

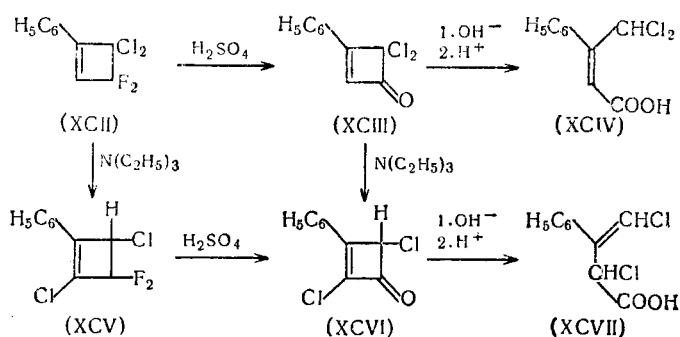


Из исследований Робертса, Клайна и Симонса ¹⁴¹ следует, что присоединение фторолефинов к фенилацетилену идет поразительно легко. Так, исходя из 1,1-дихлор-2,2-дифторэтилена получают XCI с выходом 85%.



В то время как для превращения легко доступных полифторциклобутанов в четырехчленные циклы, не содержащие фтора, не известно подходящего метода, в аддуктах, полученных из фенилацетилена и фторолефинов, атомы фтора очень легко отщепляются при гидролизе концентрированной серной кислотой. Этим методом Робертс с сотрудниками ¹⁴² синтезировали ряд новых интересных производных циклобутена.

Продукт присоединения фенилацетилена к 1,1-дихлор-2,2-дифторэтилену при взаимодействии с конц. серной кислотой превращается в производное циклобутенон (XCIII) ¹⁴¹ с выходом 85%. То, что продукт гидролиза (XCIII) еще содержит циклобутеновое кольцо, доказано превращением его в фенилциклобутанон и фенилциклобутан. Кроме того ИК-спектр (XCIII) имеет полосы поглощения в области 5,6 м, характерные для карбонильной группы в четырехчленном цикле. XCIII растворим при нагревании в разбавленном растворе едкого натра:

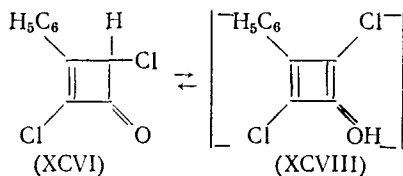


Из этого раствора при подкислении выделяется β-фенил — γ,γ-дихлор-кроновая кислота.

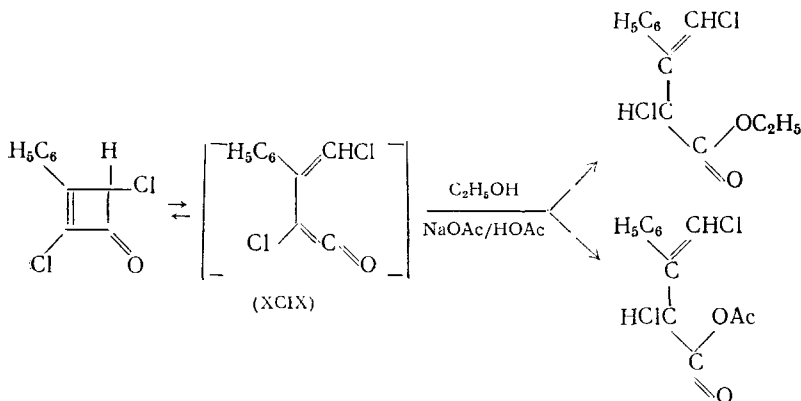
Под действием триэтиламина XCII перегруппировывается анионотропно в изомер (XCV), который в растворе конц. серной кислоты гидролизуется в 2,4-дихлор-3-фенилциклобутенон (XCVI). Под действием щелочи XCVI расщепляется с образованием кислоты (XCVII) ^{141, 143}.

Возможность енолизации 2,4-дихлор-3-фенилциклобутенон (XCVI) в производное циклобутадиена (XCIII) была подробно исследована Дженни и Робертсом ¹⁴⁴. Однако до настоящего времени не удалось осуществить это превращение. То, что оптически активный 2,4-дихлор-3-фенилциклобутенон очень легко рацемизируется в хлороформе, уксусной кислоте или серной кислоте, казалось, свидетельствует о существовании

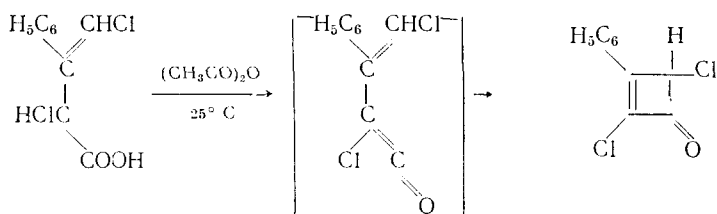
кетенольного равновесия между XCVI и XCVIII.



Робертсу и Дженни удалось прийти, наконец, к любопытному выводу, что причиной рацемизации оптически активного XCVI является обратимое образование винилкетена (XCIX):

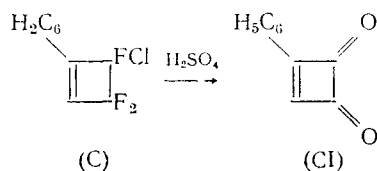


Доказательство существования кетена было получено при обработке его этиловым спиртом или ацетатом натрия. Серьезным подтверждением такого механизма рацемизации является синтез 2,4-дихлор-3-фенилциклобутенона по схеме:

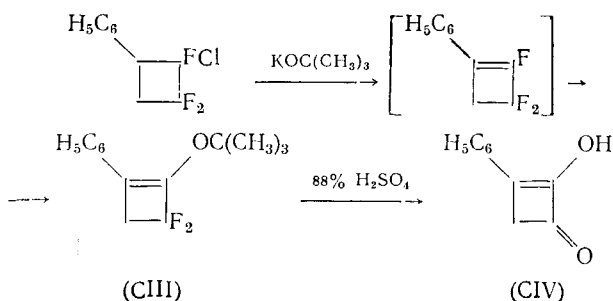


Из исследований Сильверсмита, Китахара и Роберта¹⁴⁵ следует, что образование четырехчленного цикла из винилкетена не является общим методом получения производных циклобутенона.

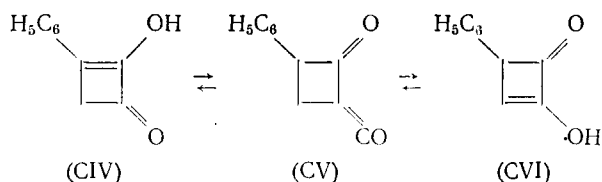
Ряд других необычных производных циклобутена образуется из аддукта фенилацетилена с трифторхлорэтиленом (C). Сманей и Робертс¹⁴⁶ показали, что C гидролизуетс конц. серной кислотой в вещество, не содержащее галоида; продукту гидролиза на основании его химических свойств было приписано строение фенилциклобутендиона (CI) (фенилциклобутадиепхинона). Попытки превратить это чрезвычайно термически устойчивое соединение в производное циклобутадиепа каталитическим гидрированием, либо другими методами, окончились неудачно.



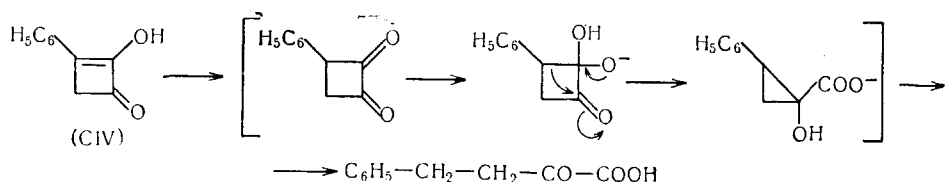
Легко получаемый из стирола и трифторхлорэтилена 1,1,2-трифтор-2-хлор-3-фенилциклобутан (CII), очень просто превращается в производное циклобутена, не содержащее галоида¹⁴⁷. При нагревании CII с трет.-бутилатом калия в трет.-бутиловом спирте образуется трет.-бутиловый эфир (CIII), гидролиз которого серной кислотой приводит к получению 2-окси-3-фенил-2-циклобутенона (CIV).



Для CIV обсуждалась возможность таутомерного равновесия с CV и CVI. Химические свойства, а также ИК-спектр и спектр ядерно-магнитного резонанса все же не дали никаких доказательств существования таутомерных форм.

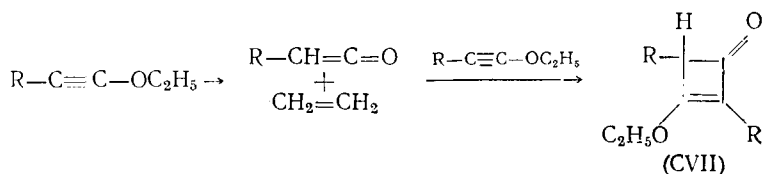


Как установили Скатебол и Робертс¹⁴⁸, 2-окси-3-фенил-2-циклобутенон (CIV) при нагревании в растворе едкого натра в метиловом спирте перегруппировывается в бензилпировиноуксусную кислоту. Авторы пытаются объяснить изменение строения следующей схемой:

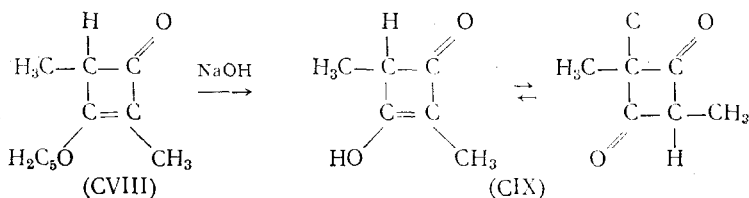


Фенилциклобутандион в щелочной среде также расщепляется; при этом образуются бензидипировиноградная кислота и бензальдегид¹⁴⁸.

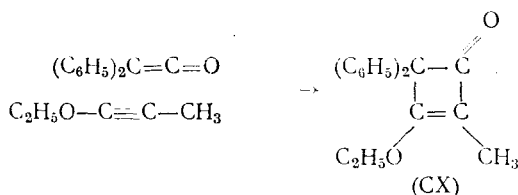
Открытие Ньювенжисом и Аренсом¹⁴⁹ присоединения кетенов к ацетиленовым эфирам обогатило область реакций присоединения с образованием производных циклобутена. Голландские исследователи нашли, что при нагревании этоксиалкинов до 140° отщепляется этилен и образуется циклобутенон с хорошим выходом. Вероятно, этоксиалкин сначала распадается с образованием алкилкетена, который тотчас же присоединяется в условиях реакции к еще неизменившемуся этоксиацетилену.



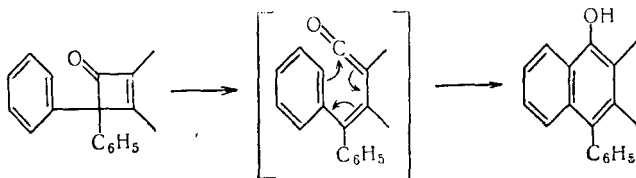
УФ-спектр и химические свойства CVII хорошо согласуются со строением, предложенным Аренсом. Надежным доказательством наличия четырехчленного цикла в аддукте (CVIII), полученном из этоксипропина, является превращение его щелочным гидролизом в известное производное циклобутана, которое является кристаллическим димером метилкетена (CIX) ¹¹⁷:



Легкость взаимодействия кетена с ацетиленовым эфиром с образованием циклобутенона показано на примере реакции дифенилкетена с этоксипропином, в результате которой образуется CX с выходом 80%:

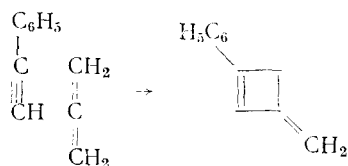


В сообщении Аренса ¹⁵⁰ приведен пример изомеризации в α -нафтолы циклобутенон, полученных из фенилкетена и этоксиалкинов (кроме этоксиацетилена), уже при умеренном нагревании:

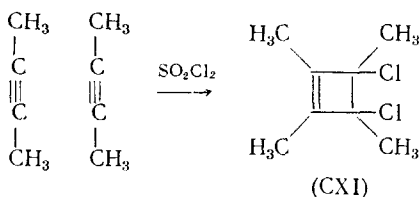


Аналогично протекают также синтезы фенилированных α -нафтолов из толана и его производных; однако в этом случае нельзя утверждать, что промежуточными продуктами являются циклобутеноны ¹⁵¹.

Систематических исследований по присоединению алленов к соединениям ацетилена пока не проводилось. Единственный известный пример такой реакции — это присоединение аллена к фенилацетилену, описанное Эплквистом и Робертсом ¹³³. Авторы выделили с выходом 1%: 1,1-аддукт, который на основании его УФ- и ИК-спектров соответствует 1-фенил-3-метиленциклобутену:

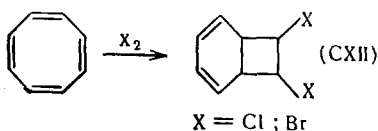


Замечательным примером циклизации является реакция 2-бутина с сульфурилхлоридом, открытая Смирновым-Замковым ¹⁵²; в результате этой реакции образуется тетраметилдихлорциклобутен (CXI) с небольшим выходом. До сих пор не удалось распространить эту реакцию на другие ацетиленовые углеводороды.

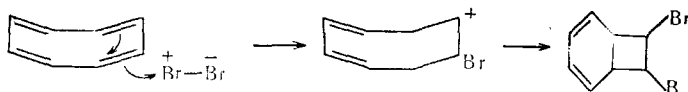


3. Производные циклобутана и циклобутена из циклооктатетраена

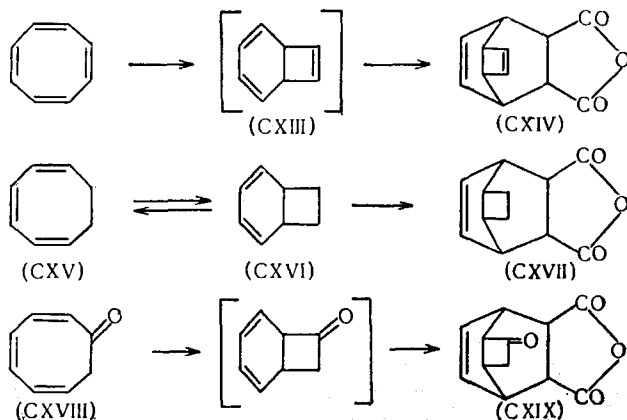
Простой метод получения ранее недоступных производных циклобутана и циклобутена через циклооктатетраен был открыт Реппе, Шлихтенгом, Клагером и Тепелем¹⁵³. Циклооктатетраен легко превращается во многих химических реакциях в бициклические соединения с четырехчленными кольцами — производные бицикло-[4, 2, 0]-октана^{153, 154}. Так, при взаимодействии циклооктатетраена с хлором или бромом получают с превосходным выходом дихлориды или дибромиды строения (CXII).



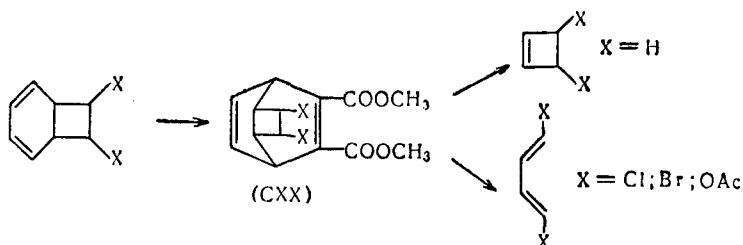
Фрис и Бекельхейде¹⁵⁵ предложили для этой интересной реакции следующий механизм:



Аддукуты циклооктатетраена с малеиновым ангидридом (CXIV) и другими диенофилами образуют не восьмичленные циклы, а только производные бицикло-[4, 2, 0]-октана. Перегруппировка диенофильных компонентов предшествует в этом случае диеновому синтезу. О существовании бициклического изомера циклооктатетраена (CXII) до сих пор нет данных; однако циклооктатриен-1,3,5 (CXV) и бицикло-[4,2,0]-октадиен-2,4 (CXVI) находятся в таутомерном равновесии, которое сдвигается при 100° на 85% в сторону образования восьмичленного цикла¹⁵⁰. CXV и CXVI с малеиновым ангидридом дают тот же аддукт (CXVII). Циклооктатриенон (CXVIII) и его диэтилкеталь образуют подобные трициклические диеновые аддукуты (CXIX)¹⁵⁶:

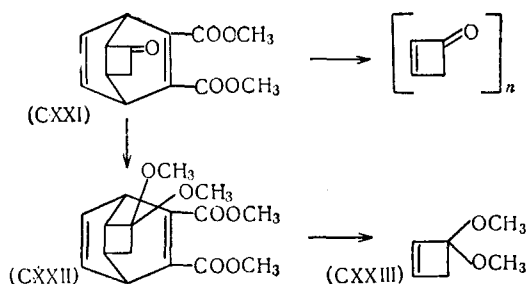


Для получения простейших четырехчленных циклов из вышеупомянутых производных циклооктатетраена имеется две возможности. Первый, уже описанный метод Ренпе, основан на термическом расщеплении диенового аддукта типа (СХV), полученного Альдером и Рикертом. Используя этот метод, Копе с сотрудниками¹³⁰ получил из аддукта циклооктатриена-1,3,5 и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты практически чистый циклобутен с 95% выходом:

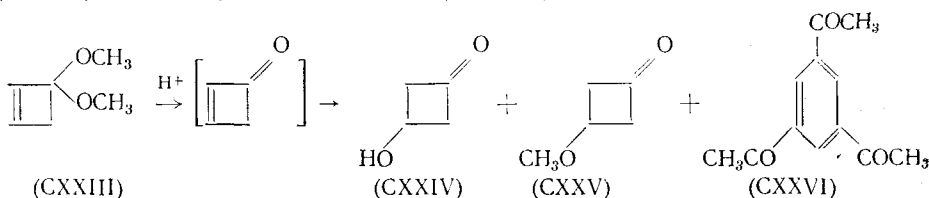


Если в соединении (СХХ), $X = Cl, Br$ или $COCH_3$, то согласно наблюдениям Криги, Хорауфа и Шеленберга¹⁵⁷, образуются не ожидаемые 3,4-дигалогениды или 3,4-диацетилциклобутены, а только продукты их изомеризации — 1,4-замещенные бутадиены.

Пиролиз диенового аддукта (СХХI), полученного из циклооктатриена и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты является изящным методом синтеза еще неизвестных циклобутенонов. При термическом разложении (СХХI) кроме диметилфталата был получен полимер, образование которого доказывает нестабильность этого кетона¹⁵⁶.

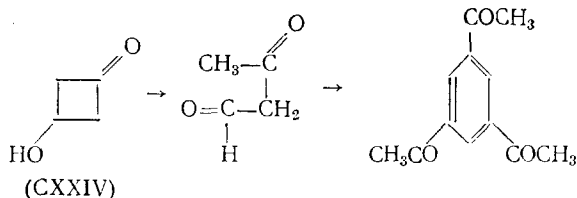


Так как теория напряжения¹⁵⁸ предсказывает для кеталей циклобутенонна большую стабильность, чем для самого кетона, Фогель и Хассе¹⁵⁹ подвергли диметилкеталь (СХХII), полученный из (СХХI), пиролизу; при этом они, действительно, получили с хорошим выходом циклобутенондиметилкеталь (СХХIII). При гидролизе кетала вместо кетона были выделены 3-оксициклобутанон (СХХIV), 3-метоксициклобутанон (СХХV) и 1,3,5-триацетилбензол (СХХVI):

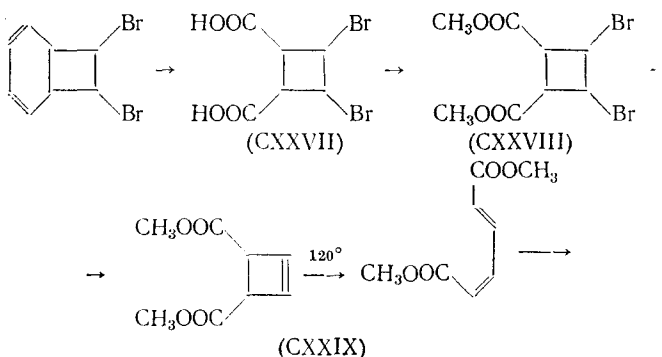


Образование СХХIV и СХХV заставляет предполагать, что углеродная двойная связь циклобутенонна вследствие напряжения в цикле настолько реакционноспособна, что уже на холоду очень быстро может происходить присоединение воды и других нуклеофильных агентов. При гидролизе (СХХIII) кроме 1,3,5-триацетилбензола был получен 3-окси-

циклобутанон, весьма неустойчивый к действию кислот и щелочей. Оксикетон (СХХIV) в присутствии H^+ или OH^- ионов, из-за напряжения в цикле подвергается ретроальдольной конденсации с образованием ацетоуксусного альдегида, который в кислой среде тотчас же превращается в 1,3,5-триацетилбензол.



Второй метод получения простейших производных циклобутена из бициклических производных циклооктатетраена описан Фогелем¹⁶⁰. Циклооктатетраендибромид вначале окисляют перманганатом калия или озоном в 1,2-дибромциклобутан-*цис*-3,4-дикарбоновую кислоту (СХХVII). Диметилловый эфир этой кислоты (СХХIII) дегалогенируют цинком в метаноле. При этом расщепления цикла не происходит. Полученный диметилловый эфир циклобутен-*цис*-3,4-дикарбоновой кислоты (СХХIX), как и можно было предположить, очень неустойчив и изомеризуется почти количественно уже при 120° в диметилловый эфир *цис*-или *транс*-муконовой кислоты.



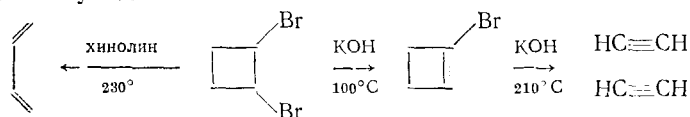
III. ПОПЫТКИ СИНТЕЗА ЦИКЛОБУТАДИЕНА

Неизвестный еще циклобутadiен в последние годы был предметом специальных квантовомеханических исследований⁷⁹. Так как по известному правилу Хюккеля¹⁶¹ ароматический характер циклических полиеновых систем связан с наличием в них $(4n+2)$ π -электронов, циклобутadiен, который имеет только 4 π -электронов, не должен обладать ароматическими свойствами. Расчет методом молекулярных орбит показал¹⁶², что молекула циклобутadiена в основном состоянии триплетна и поэтому проявляет строение бирадикала. Лонге-Хигенс и Оргель¹⁶³ недавно пришли к выводу, что циклобутadiен благодаря электронной конфигурации с двумя свободными π -электронами, должен образовывать стабильные металлческие комплексы типа дициклопентадиенильных соединений. Бирадикальная структура циклобутadiена не соответствует результатам расчетов валентных структур¹⁶⁴, на основании которых циклобутadiен в основном состоянии не содержит неспаренных электронов. Противоречивые выводы обоих приближенных квантовомеханических методов придают экспериментальному разрешению проблемы синтеза циклобутadiена особую актуальность; разрешением этой проблемы занимаются многие исследователи.

Первые опыты по синтезу циклобутadiена, которые окончились неудачно, проводили Вильштеттер и Шмедель¹⁶⁵, которые предполагали

ввести в четырехчленный цикл две двойные связи отщеплением бромистого водорода от 1,2-дибромциклобутана в присутствии оснований. Если 1,2-дибромциклобутан нагреть до 100° в спиртовом растворе едкого кали, то сначала образуется 1-бромциклобутен, но уже при дальнейшем нагревании до 210° образуется ацетилен с 30%-ным выходом.

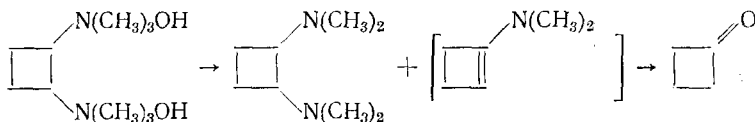
Неницеску с сотрудниками¹⁶⁶ в противоположность высказываниям, имеющимся в ранней литературе, предположил, что образование ацетилена по этой непонятной реакции не идет через промежуточное образование циклобутадиена.



При нагревании 1,2-дибромциклобутана в хинолине при 230° также не образуется циклобутадиен; вместо него в небольшом количестве выделяется бутадиен.

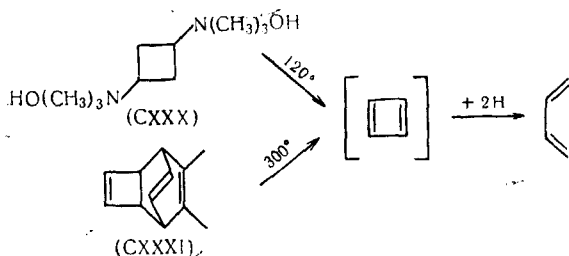
По мнению Вильштеттера, бутадиен должен образоваться в этой реакции при отщеплении двух атомов брома с одновременным раскрытием цикла. В условиях реакции должен отщепляться не бром, а бромистый водород, что не могло бы привести к образованию циклобутадиена. По-видимому, препаративными трудностями можно объяснить, что проблема синтеза циклобутадиена не разрешена экспериментально; ориентировочные опыты Вильштеттера, которые продолжались почти 40 лет, оказались безрезультатными.

В начале 1942 г. Бахман, Шлеттер и Райнес¹⁶⁷ предприняли новые попытки получения циклобутадиена. Они провели гофмановское расщепление *транс*-1,2-бис-диметиламиноциклобутан-бис-оксиметилата; наряду с небольшим количеством 1,2-бис-диметиламиноциклобутана был получен циклобутанон, образовавшийся, по-видимому, при гидролизе 1-диметиламиноциклобутена, который невозможно было выделить.



Так как гофмановское расщепление 1,2-бис-диметиламиноциклобутан-бис-оксиметилата протекает аномально, Аврам, Неницеску и Максим¹⁶⁸ синтезировали соответствующий 1,3-замещенный циклобутан (CXXX). Термическое расщепление этого основания также не привело к получению ожидаемого циклобутадиена; с 20%-ным выходом образовался бутадиен¹⁶⁶. К такому же результату привел пиролиз соединения типа (CXXXI), полученного по Релле из циклооктатетраена и эфиров ацетилендикарбоновых кислот или хинонов; в результате пиролиза (CXXXII) румынские исследователи снова вместо циклобутадиена выделили бутадиен.

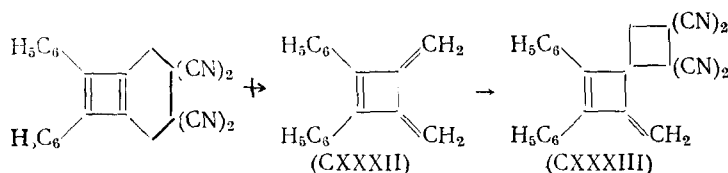
Замечательно, что ни в одной из этих реакций не наблюдалось образования ацетилена как продукта расщепления.



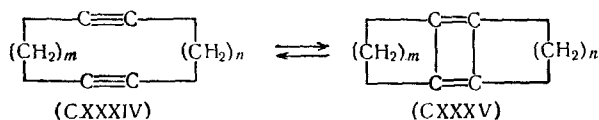
На основании этих данных маловероятно, что ацетилен, полученный Вильштеттером при обработке 1-бромциклобутена едким кали, образовался при разложении циклобутана. Может быть, более правильно допущение Нениеску, на основании которого можно было ожидать выделения ацетилена в обеих реакциях. Образование бутадиена при гофмановском расщеплении четвертичного аммонийного основания (СXXX) или при пиролизе аддукта (СXXXI) едва ли можно объяснить иначе, чем по Нениеску, так как при таком термическом разложении, действительно, вначале образуется циклобутан. При высокой температуре реакции циклобутан тотчас же стабилизируется с поглощением двух атомов водорода из соседней молекулы или из молекулы растворителя. Эта реакция необычна для олефинов, однако типична для короткоживущих свободных радикалов, что совпадает с теоретическими представлениями о бирадикальной структуре циклобутана. Отрыв водородных атомов из реакционной среды, по крайней мере при высокой температуре, по-видимому, является нормальной реакцией стабилизации неустойчивого циклобутана.

В свете своих исследований Нениеску выдвинул основное предположение о том, что бутадиен, полученный Вильштеттером при взаимодействии 1,2-дибромциклобутана с хинолином, образуется через промежуточное образование циклобутана. Если принять во внимание явную нестабильность циклобутана, то не явится неожиданностью, что при существующих до сих пор методах получения, которые всегда требуют высокой температуры, не удается получить этот углеводород.

В последние годы изучаются также реакции, которые дали бы возможность получить циклобутан в мягких условиях. Оригинальный метод предложили Бломквист и Майнвольд¹⁶⁹; они надеялись получить производное циклобутана присоединением диенофилов к 3,4-диметилен-1,2-дифенилциклобутену (СXXXII). Интересно, что СXXXII не реагирует с малеиновым ангидридом.

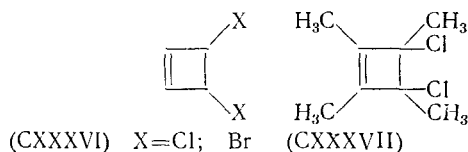


Даже с таким активным диенофилом, как тетрацианэтилен, диеновый синтез также не идет; тетрацианэтилен присоединяется к СXXXII в 1,2-положение, образуя производное спиро-бис-циклобутана. Крам и Аллигер¹⁷⁰ недавно обратили внимание на возможность таутомерной перегруппировки макроциклических соединений диацетилена, имеющих строение (СXXXIV), в соответствующие производные циклобутана (СXXXV). Благоприятные стерические факторы для подобной таутомерии имеются особенно в диацетиленах с $n=m=3$ или 4, так как переход СXXXIV в СXXXV в этом случае влечет за собой небольшое понижение энтропии:

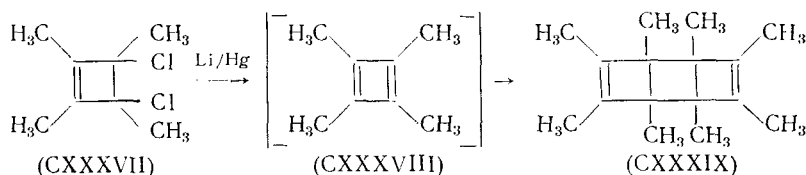


Химические и спектральные свойства синтезированного Крамом и Аллигером 1,7-циклододекадина (СXXXIV), $n=m=4$, не подтверждают наличия такого таутомерного равновесия. Очень подходящими исходными соединениями для исследования синтеза циклобутана были бы 3,4-дигалоидциклобутены. Соединения, имеющие строе-

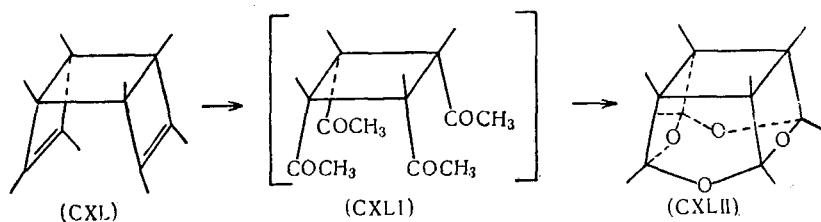
ние (СХХХVI), были описаны Реппе¹⁵³; несколько позже оказалось, что они являются изомерами 1,4-дигалоидбутadiенов¹⁵⁷



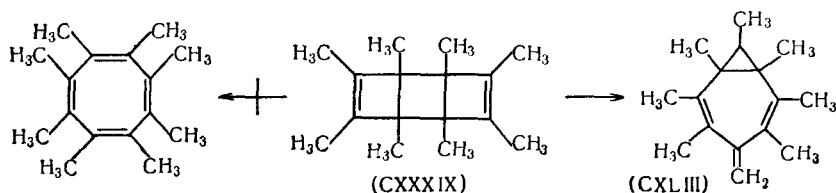
Смирновым-Замковым¹⁵² было получено тетраметильное производное 3,4-дихлорциклобутена (СХХХVII). Дегалогенирование этого дихлорида приводит к получению тетраметилциклобутadiена (СХХХVIII), для которого, по различным соображениям, предполагают большую стабильность, чем для циклобутadiена. Криш и Льюис¹⁷¹ изучали действие различных дегалогенирующих агентов на СХХХVII и нашли, что при его взаимодействии с амальгамой лития в эфире при комнатной температуре образуется кристаллический углеводород с 90% выходом. На основании его молекулярного веса доказано, что это димер исследуемого тетраметилциклобутadiена. На основании всех физических и химических свойств димера выяснено, что это соединение является производным трициклооктадиена (СХХХIX). Таким образом, 1,2—1,2-присоединение, по-видимому, является еще одной возможностью стабилизации системы типа циклобутadiена:



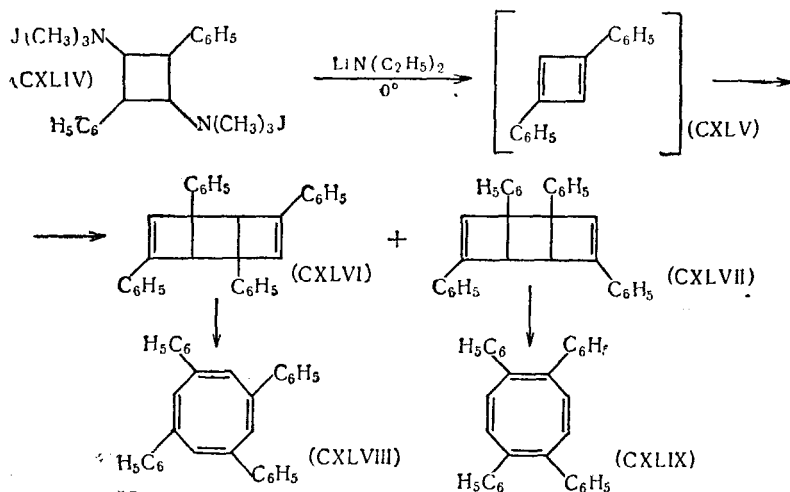
Так как димер (СХХХIX) имеет дипольный момент, равный 1,42D, ему можно приписать *цис*-конфигурацию (CXL)¹⁷². Результаты окислительной деструкции (CXL) привели к получению ожидаемого кетона (CXL1), в виде тетракетала, предположительная формула которого (CXLII) говорит в пользу этой конфигурации:



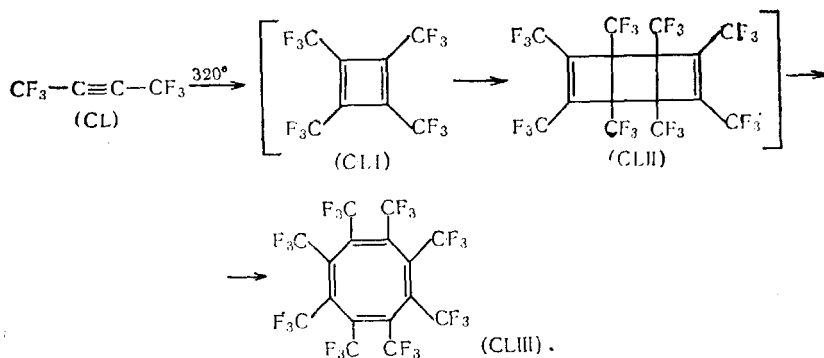
СХХХIV при нагревании до 210° или при стоянии в среде концентрированной серной кислоты при 0°, тотчас же перегруппировывается почти количественно в изомерный углеводород. Наиболее вероятное предположение о том, что при этой изомеризации образуется октаметилциклооктатетраен, не подтвердилось. На основании прежних данных для этого нового углеводорода предложено строение (CXLIII):



Стабилизация подобного рода, которую наблюдали Криш и Льюис на примере тетраметилциклобутана, недавно была отмечена Уайтом и Данатеном¹⁷³ на примере 1,3-дифенилциклобутана (CXLV), полученного взаимодействием 1,3-дифенил-2,4-бис-диметиламиноциклобутан-бис-йодметилата (CXLIV) с диэтиламидом лития при 0°. В результате этой реакции вышеуказанными авторами было выделено два изомерных углеводорода удвоенного молекулярного веса, которым по аналогии с CXXXIV приписано трициклическое строение (CXLVI) и (CXLVII). В противоположность CXXXIV, оба эти углеводорода, как можно было ожидать, могут изомеризоваться при нагревании в производные циклооктатетраена (CXLVIII) и (CXLIX). Если проводить расщепление бис-йодметилата (CXLIV) на холоду трет.-бутилатом калия в кипящем трет.-бутиловом спирте, то удастся получить сразу смесь CXLVIII и CXLIX.



Термической полимеризацией перфторбутина-2 (CL) при 320° Браун¹⁷⁴ выделил кристаллический тетрамер (CL), которому на основании его ИК-спектра приписано строение производного трициклооктадиена (CLII). Как недавно показал Экштрот¹⁷⁵, УФ-спектр и спектр ядерно-магнитного резонанса тетрамера не характерны для CLII и связаны с таутомерным превращением CLIII. Весьма вероятно, что эта реакция протекает через стадию образования CLI.

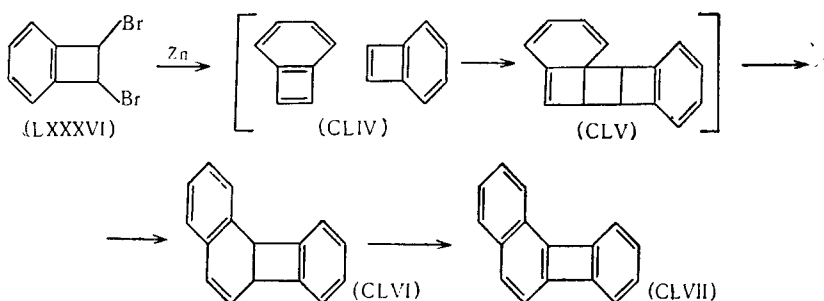


Бензоциклобутadiен (LXXXVI), также как и циклобутadiены, известны до сих пор только как неустойчивые промежуточные соединения.

Пригодным исходным соединением для получения CLIV, по-видимому, является уже упомянутый 3,4-дибромбензоциклобутен (LXXXVI).

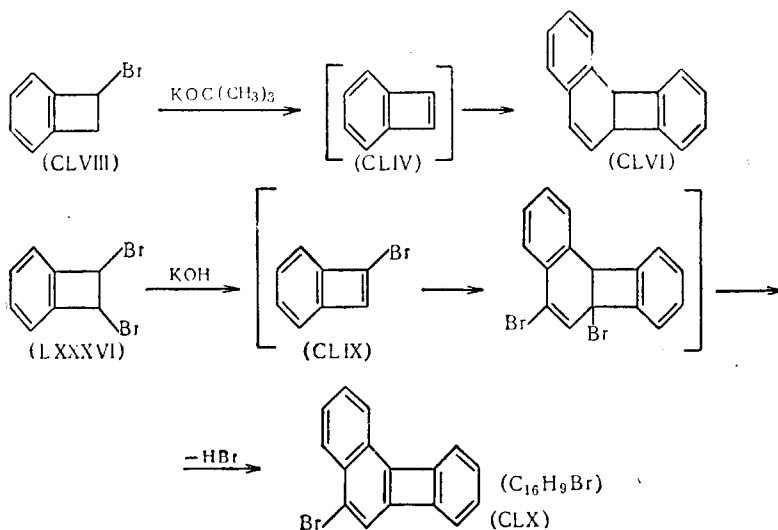
Уже 50 лет назад Финкельштейн¹³⁷ изучал реакцию элиминирования брома от этого соединения, однако до сих пор ни бензоциклобутадиена, ни его производные выделить не удалось. При дегалогенировании дибромидом цинком был получен только полимер; при проведении реакции в спиртовом растворе едкого кали образовался монобромид общей формулы $C_{26}H_9Br$, невыясненного строения.

Продолжая работы Финкельштейна в этом направлении, Кава и Нейперу¹⁷⁶ удалось получить димер бензоциклобутадиена (CLVI) с 80%-ным выходом при дегалогенировании 3,4-дибромбензоциклобутена цинком в инертной атмосфере. Димер (CLVI) дегидрируется бромсукцинимидом в известный банзодифенилен (CLVII). Из дальнейших химических превращений димера следует, что он имеет строение (CLVI):

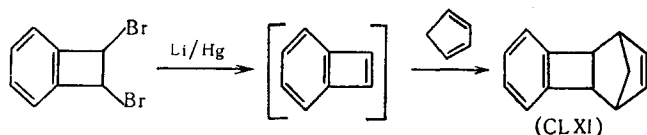


Кава и Нейпер объяснили образование CLVI димеризацией промежуточно получающегося бензоциклобутадиена по схеме (CLIV) — (CLVI). Спонтанную перегруппировку первичного аддукта (CLV) в (CLVI) легко представить, так как в этом случае вновь устанавливается ароматическое состояние в небензоеидном шестичленном цикле (CLV), для чего требуется лишь первоначальный сдвиг электронов. В соответствии с этим представлением, удалось получить димер (CLVI) при отщеплении бромистого водорода от 3-бромбензоциклобутена (CLVIII) трет.-бутилатом калия¹³⁹.

После того как Кава и Штукеру¹⁷⁷ удалось выделить полученный ранее Финкельштейном 5-бромбензодифенилен (CLX) при взаимодействии LXXXVI со спиртовым раствором едкого кали, стало вероятным, что в процессе реакции промежуточно образуется бензоциклобутадиен (CLIX):

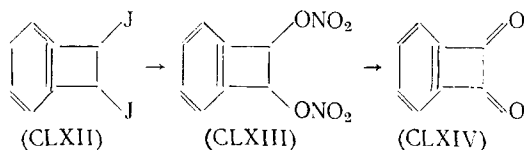


Чтобы уловить предполагаемый в качестве промежуточного продукта бензоциклобутadiен, Нениеску, Аврам и Дину¹⁷⁸ провели реакцию элиминирования брома от 3,4-дибромбензоциклобутена амальгамой лития в присутствии циклопентадиена. Они, действительно, получили ожидаемый аддукт (CLXI) и привели при этом убедительное доказательство существования бензоциклобутadiена как определенного, хотя неустойчивого промежуточного продукта:

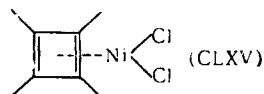


Попытки получения бензоциклобутadiена из бутadiена или фурана до сих пор не дали положительных результатов.

Производное бензоциклобутadiена — бензоциклобутadiенхинон (CLXIV), — термически значительно стабильнее. CLXIV был получен Кава и Нейпером¹⁷⁹ взаимодействием динитрила (CLXIII), полученного из 3,4-диiodбензоциклобутена (CLXII) с триэтиламином:

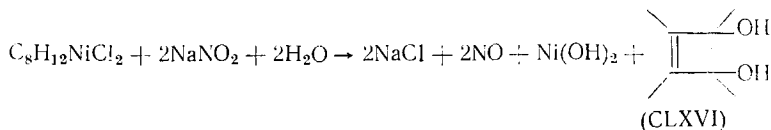


Существенный вклад в циклобутadiеновую проблему внесли недавно Криш и Шредер¹⁸⁰, которым экспериментально удалось подтвердить образование комплекса тетраметилциклобутadiена с никелем (CLXV) состава $C_8H_{16}Cl_2Ni$; возможность существования подобного комплекса предсказывали Лонге-Хиггинс и Оргель¹⁶³. Стабильный красно-фиолетовый комплекс (CLXV) был получен с хорошим выходом при взаимодействии тетраметилдихлорциклобутена (CXXXVI) с тетракарбонил никеля.



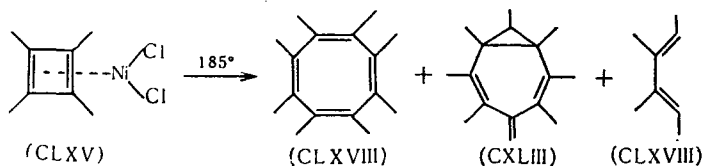
Этот комплекс растворим в воде, в органических растворителях, особенно в хлористом метиле и хлороформе. Его солеобразный характер доказывают наличие иона хлора и высокая электропроводность в водном растворе.

То, что группа C_8H_{12} в комплексе (CLXV) является тетраметилциклобутadiеном, вытекает из его поведения в холодном водном растворе нитрита натрия. При этом образуется уже известное соединение *цис*-дигидрокситетраметилциклобутен (CLXVI)¹⁷¹ по уравнению:

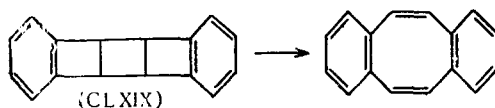


Это подтверждается также тем, что спектр ядерно-магнитного резонанса показывает эквивалентность всех 12 H-атомов. Выше 210° наступает термическое разложение никелевого комплекса с образованием жидкого углеводорода $C_{16}H_{24}$; при этом образуется трициклический углеводород (CXLIH), который является изомером ранее описанного CXXIX. При 185° (0,001 мм рт. ст.) наступает разложение и, наряду

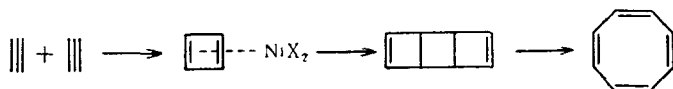
с CXLIII, образуется еще два углеводорода — 1,2,3,4-тетраметилбутадиен-1,3 (CLXVIII) и октаметилциклооктатетраен (CLXVII). CLXVII при 200° перегруппировывается в изомер (CXLIII).



Аврам, Дину и Нениеску¹⁸¹, исследуя реакцию получения никелевого комплекса бензоциклобутадиена, получили димер бензоциклобутадиена (CLXIX), который отличался от (CLVI) и при нагревании изомеризовался в 1,2,5,6-дibenзоциклооктатетраен.



Легкость перегруппировки трициклооктадиенов (CXLVI), (CXLVII) и (CLXIX) в соответствующие циклооктатетраены, а также образование октаметилциклооктатетраена или продуктов его изомеризации при термическом разложении никелевого комплекса тетраметилциклобутадиена, подтверждают гипотезу Лонге-Хиггинса и Оргеля¹⁶³, согласно которой синтез циклооктатетраена по Релле протекает следующим образом:



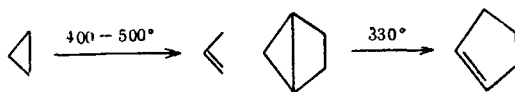
Между прочим, Аврам, Марица и Нениеску¹⁸² сообщили о синтезе устойчивого комплекса с нитратом серебра состава $\text{C}_4\text{H}_4 \cdot \text{AgNO}_3$, который, вероятно, является производным незамещенного циклобутадиена. Румынские исследователи получили этот комплекс при обработке нитратом серебра неустойчивого ртутного соединения, которое образовалось при отщеплении брома от 1,2,3,4-тетрабромциклобутана амальгамой лития.

О синтезах и свойствах дифенилена и его производных уже имеется новый обзор¹⁸³, так что здесь можно об этом не упоминать.

Г. СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ МАЛЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЦИКЛОВ

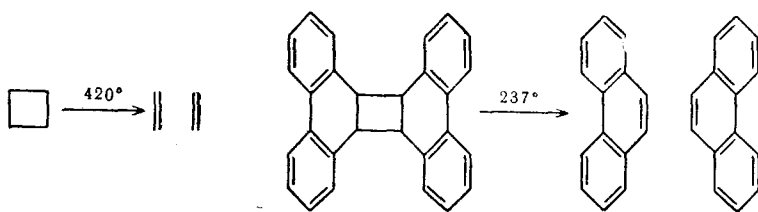
1. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

При пиролизе углеводородов ряда циклопропана обычно образуются производные этилена. В то время как циклопропан изомеризуется¹⁸⁴ в пропилен только при 400—500°, перегруппировка особенно напряженного бицикло-[2,1,0]-пентана, в циклопентен происходит уже при 330°⁹⁰.

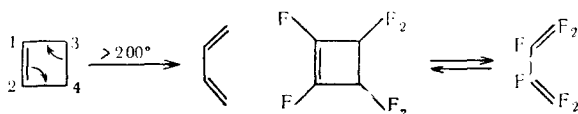


Кроме термического превращения циклопропанов в олефины, известно также каталитическое превращение под действием минеральных кислот^{185, 186}.

Производные циклобутана часто распадаются уже при сравнительно низкой температуре на две молекулы олефина. Жено, Керн и Уотерс¹⁸⁷ исследовали распад циклобутана на две молекулы этилена в температурном интервале от 420 до 480°. Если С—С связи 4-членных циклов дополнительно активированы двойными связями, находящимися в аллильном положении, согласно Штаудингеру — Шмидту, это циклобутановое производное особенно неустойчиво. Примером такого соединения является описанный Виттигом с сотрудниками¹²⁹ бис-дифенилен-циклобутан, который уже при температуре плавления (237°) распадается на две молекулы фенантрена:

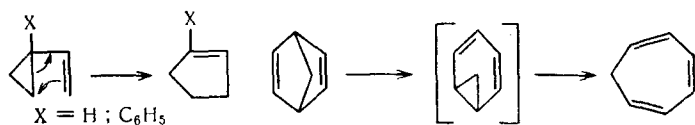


В циклобутене стабильность четырехчленного цикла уменьшена из-за напряжения, а также благодаря активированию 3,4-связи двойной связью. Действительно, циклобутен изомеризуется в бутадиен уже около 200°. Введением некоторых заместителей в положения 3 и 4 можно повысить стабильность циклобутенового кольца до границы существования циклобутеновых производных¹⁶⁰. В последние годы уже используют термическое расщепление циклобутенов для препаративного получения производных бутадиена¹⁸⁸:

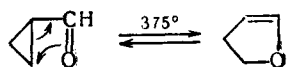


Из последних исследований следует, что расщепление цикла в некоторых условиях является обратной реакцией¹⁴⁴. Иногда таутомерное равновесие возникает даже между циклобутеновой и бутадиеновой системами. Так, Хазельдин и Осборн¹⁸⁹ доказали, что при высокой температуре существует равновесие между гексафторциклобутеном и гексафторбутадиеном, которое даже при 500° сдвинуто в сторону образования 4-членного цикла.

Ввиду большого сходства олефинов и циклопропановых соединений в химическом и физическом отношении¹ не является неожиданностью, что винилциклопропан, аналогично прежде упомянутому превращению некоторых бутадиенов в циклобутен, термически может изомеризоваться в циклопентен¹⁹⁰. При термической перегруппировке бицикло-[2,2,1]-гептадиена в циклогептатриен, весьма вероятно, что реакция может идти и в обратном направлении¹⁹¹:

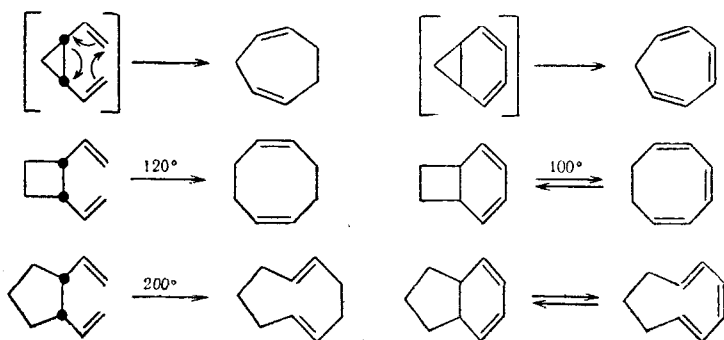


По механизму, аналогичному перегруппировке винилциклопропана, при температуре выше 375° может протекать обратимая изомеризация циклопропилформальдегида в 2,3-дигидрофуран¹⁹²:

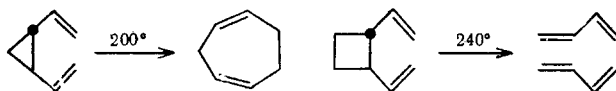


Фогель и Отт¹⁹³, исследовавшие отношение *цис*-1,2-дивинилциклоалканов к нагреванию, показали, что имеется качественная зависимость между напряжением в цикле (напряжение Байера) и тенденцией к перегруппировке (перегруппировка Копе) в соответствующие олефины.

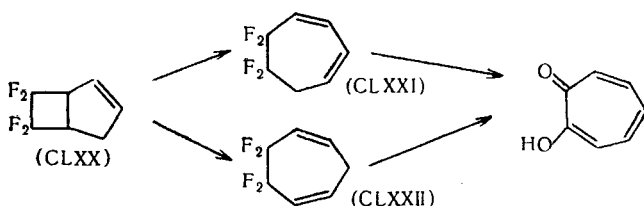
Состояние таутомерного равновесия в системах: норкарадиен — циклогептатриен^{27, 194}, бицикло-[4,2,0]-октадиен-2,4 — циклооктатриен-1,3,5^{86, 130} и бицикло-[4,3,0]-нонадиен-2,4 — циклононатриен-1,3,5¹⁹⁵ объясняется байеровским напряжением в бициклических системах:



Цис-1,2-дивинилциклопропан изомеризуется в циклогептадиен-1,4, также как норкарадиен, уже при условиях образования. Вследствие этого, *цис*-1,2-дивинилциклобутан и бицикло-[4,2,0]-октадиен-1,4 близки по стабильности. *Цис*-1,2-дивинилциклопентан и бицикло-[4,3,0]-нонадиен-2,4 не склонны превращаться в напряженный девятичленный цикл, что противоречит классическим представлениям. В *транс*-1,2-дивинилциклоалканах с малыми циклами не имеется стерических препятствий для образования циклического переходного состояния при перегруппировке Копе. Поэтому, *транс*-1,2-дивинилциклопропан в противоположность *цис*-изомеру является довольно стабильным соединением, которое только при 200° может изомеризоваться в циклогептадиен-1,4¹⁹³.

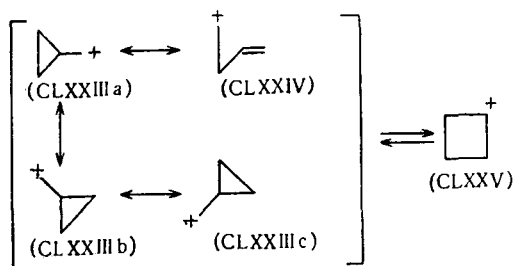


Как можно было ожидать, *транс*-1,2-дивинилциклобутан уже при очень высокой температуре не превращается в восьмичленный цикл, а распадается на две молекулы бутадиена¹⁹⁶. Пиролиз циклопентадиен-тетрафторэтиленового аддукта (CLXX), описанный группой исследователей заводов Дюпона, послужил основой для нового простого синтеза трополона¹⁹⁷, в результате которого образуется смесь двух изомерных тетрафторциклогептадиенов (CLXXI) и (CLXXII). При гидролизе последних образуется смесь диенов. Общий выход трополона в результате этого трехстадийного синтеза составляет 20%.



2. Перегруппировки при реакциях иона карбония

В работе ¹⁹⁸ сообщается, что при реакциях ионов карбония, образующихся из производных циклопропилметила и циклобутила, очень часто происходит перегруппировка. Ее можно объяснить, если предположить взаимное превращение ионов карбония (CLXXIIIa) и (CLXXV) при одновременно медленно идущей необратимой реакции образования катиона аллилкарбония.



Стабильность катиона циклопропилметила, которая вытекает из легкости сольволиза циклопропилметилгалогенида и сульфата, объясняется резонансом как между структурами (CLXXIIIa) и (CLXXIV) (гало-аллильный резонанс) ¹⁹⁹, так и между структурами (CLXXIIIa, b, c) ²⁰⁰.

Резонанс между структурами (CLXXIIIa) и (CLXXIV) равнозначен взаимодействию орбит, представленному на рис. 1, а резонанс между (CLXXIIIa) и (CLXXIIIc) соответствует орбитальному взаимодействию согласно рис. 2.

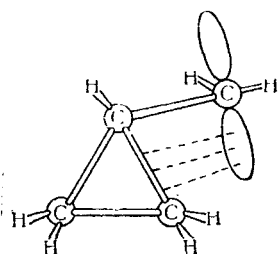


Рис. 1.

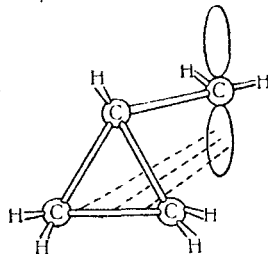
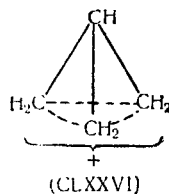
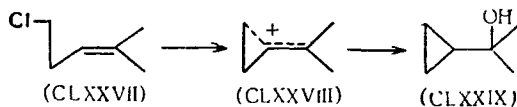


Рис. 2.

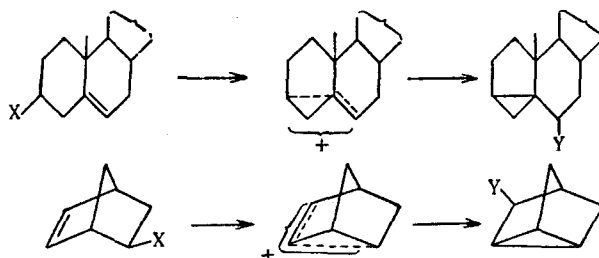


Структура, представленная на рис. 2, эквивалентная неклассическому катиону (CLXXVI) трехмерной симметрии, была предложена Робертсом и Мазуром ²⁰¹ как промежуточное соединение на основании распределения S^{14} при взаимодействии циклопропилкарбенламина-1, меченого S^{14} с азотистой кислотой.

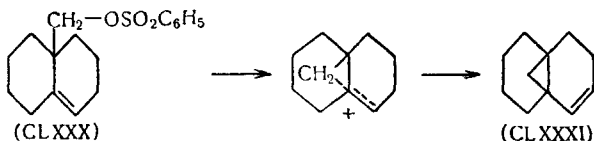
Образование диметилциклопропилкарбинола (CLXXIX) при гидролизе 5-хлор-2-метилпентен-2 (CLXXVII) ^{202, 203} объясняют перегруппировкой соседних групп ²⁰⁴, находящихся в β, γ -положении к двойной связи (гомоаллильный резонанс, соответствующий переходу от (CLXXIIIa) к (CLXXIV)). Весьма вероятно, что в этом случае катион (CLXXVIII) является промежуточной структурой. При взаимодействии диметилциклопропилкарбинола с хлористым водородом вновь получается 5-хлор-2-метилпентен-2.



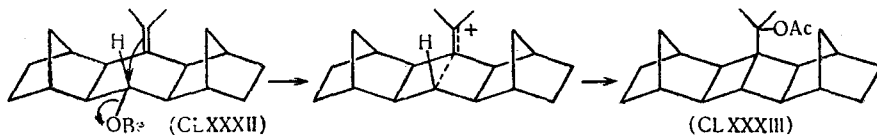
Обратимые перегруппировки подобного рода встречаются часто в реакциях сольволиза производных холестерина и дегидронорборнила:



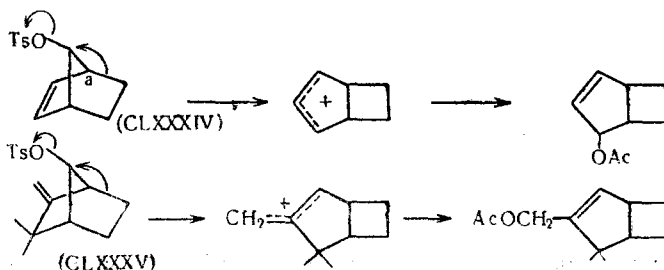
Подобным образом протекает исследованный Ружичкой с сотрудниками²⁰⁵ сольволиз бензолсульфоната 10-гидрооксиметил- Δ -окталина (CLXXX), в результате которого в качестве основного продукта получен трициклоундецен (CLXXXI):



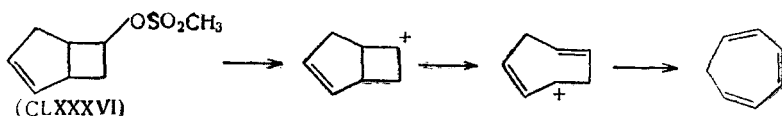
При ацетоллизе γ,δ -ненасыщенного *p*-бромбензолсульфоната (CLXXXII) Уинштейн¹²⁸ наблюдал влияние соседних групп, находящихся у двойной связи в γ, δ -положении:



При этом был выделен ненасыщенный ацетат, которому приписана структура бицикло-[2,2,0]-гексана (CLXXXIII). При ацетоллизе син-7-дегидронорборнилтозилата (CLXXXIV) происходит довольно редкий случай сужения пятичленного цикла в четырехчленный²⁰⁶. Так как CLXXXIV сольватируется в 10^4 раз быстрее, чем соответствующий тозилат, то в этом случае не может осуществляться перегруппировка соседних групп, связанных σ -связью. Подобная перегруппировка была показана Ван Тамеленом и Джудом²⁰⁷ на примере сольволиза тозилата син-7-камфенола (CLXXXV):

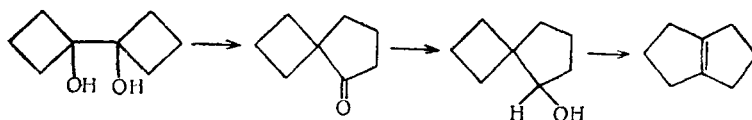


При ацетоллизе метилсульфоната (CLXXXVI), описанного Драйде-ном мл. и Баргертом²⁰⁸, стремление иона циклобутилкарбония к перегруппировке можно использовать для препаративного получения цикло-гептатриена:



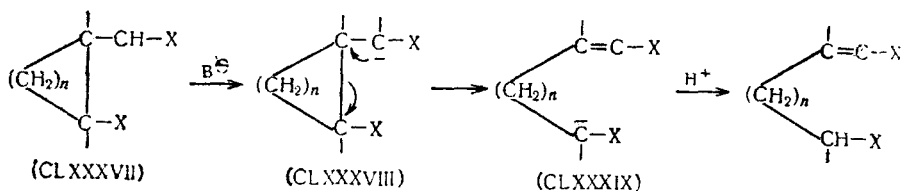
В результате перегруппировки четырехчленного цикла в пятичленный обычно образуется ион циклобутилметилкарбония. Имеется большое число примеров разнообразного расширения циклов подобного рода²⁰⁹⁻²¹².

Из последних примеров следует упомянуть синтез 7,8-дегидропенталана из циклобутанонпинакона, при котором в результате ретропина-колиновой перегруппировки оба циклобутановых кольца пинакона пре-вращались в цикlopентановые кольца²¹³.



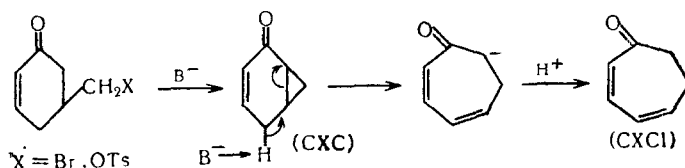
3. Перегруппировки, катализируемые основаниями

При действии оснований на производные циклопропана и циклобу-тана, имеющих в α -положении к углеродному атому цикла активный водородный атом, циклы расщепляются по общей схеме (CLXXXVIII) — (CLXXXIX). Всегда надо считаться с возможностью подобной изоме-ризации, так как при раскрытии цикла получающийся анион стабили-зируется за счет образования резонансной структуры.



(X — активирующая группа, например — CO—R).

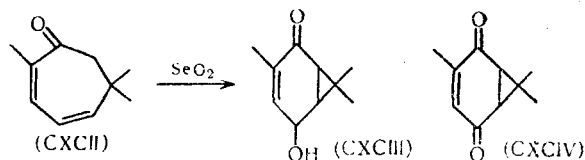
Раскрытие циклопропанового кольца, катализируемое основаниями, нашло препаративное применение для синтеза циклогептадиенонов (CXCI) (циклогептадиен-2,4-она²¹⁴, бензо- и нафтоциклогептадиено-нов^{215, 216}), а также эукарвона^{217, 218} из бицикло-[4,1,0]-гептенонов (CXC):



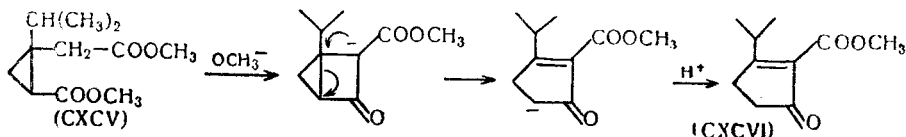
Преобразование недавно выделенных Ван-Томеленом с сотрудниками²¹⁹ бициклических кетонов норкарена (CXC) и карена в цикло-

гептадиен-2,4,1-он или в эукарвон, происходит уже при растворении в разбавленной щелочи, в то время как бензо- и нафтобицикло-[4,1,0]-гептенон^{215, 216} изомеризуются только при обработке трет.-бутилатом калия. Если эукарвон подвергнуть превращениям, которые свойственны реакциям замещения водородного атома метиленовой группы, стоящей в α -положении, то часто идет обратная реакция образования системы карена. Так, при окислении эукарвона двуокисью селена в этиловом спирте получают не ожидаемый 1,2-дикетон, а оксикетон (СХСIII) и 1,4-дикетон (СХСIV)²²⁰⁻²²³.

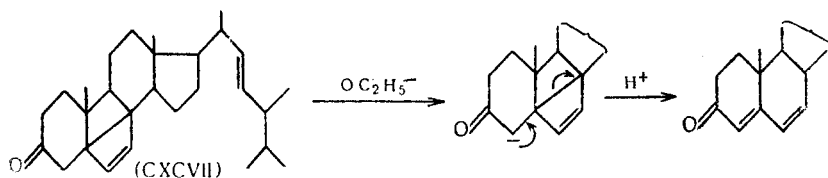
Выяснению механизма такой перегруппировки мы обязаны исследованиям Корн с сотрудниками²²⁰:



В прежней литературе описаны многочисленные другие перегруппировки, механизм которых соответствует механизму изомеризации норкаренона в циклогептадиенон²²⁴. Из них приведем здесь лишь пример замыкания цикла по Дикману диметилового эфира α -танацетондикарбоновой кислоты (СХСV) в метиловый эфир изопропилциклопентенонкарбоновой кислоты (СХСVI)²²⁴:



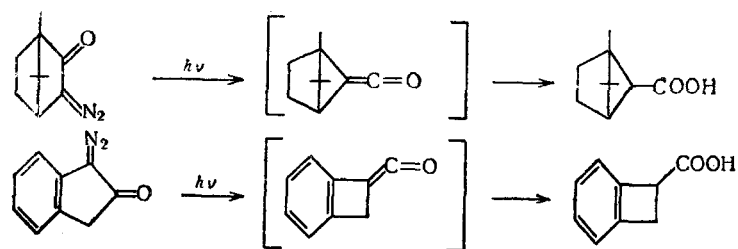
Даубен и Фонкен²²⁵ наблюдали аналогичное расщепление циклобутанового кольца при действии спиртовой щелочи на кетон (СХСVII), производный фотонизопиракальциферола:



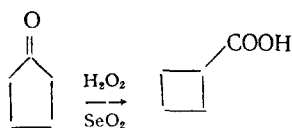
4. Сужение циклов

В противоположность расширению циклов, связанному с уменьшением напряжения в системах, перегруппировка ненапряженных циклических систем в 3- и 4-членные циклы встречается гораздо реже, так как химические реакции, которые могут приводить к такому сокращению циклов, часто препятствуют сужению циклов и реакция идет по другому направлению.

Хорнер и другие нашли²²⁶⁻²²⁸, что при облучении α -дизоинданона и диазокамфоры УФ-светом происходит ожидаемая перегруппировка Вольфа с образованием четырехчленного цикла. Этим путем впервые было получено производное бицикло-[2,1,1]-гексана. Однако в случае диазоаценафтенона не происходит образование пятичленного цикла.



Пайн и Смит²²⁹ установили, что при взаимодействии алициклических кетонов с перекисью водорода в присутствии каталитических количеств двуокиси селена происходит сужение цикла с образованием циклоалкил-карбоновой кислоты. Циклобутанкарбоную кислоту можно получить этим методом с выходом 23% из циклопентанона.



Подробности механизма этой интересной реакции до сих пор еще неизвестны.

Д. ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА С МАЛЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ЦИКЛАМИ

1. Простейшие производные циклопропана

Существование природных соединений, производных циклопропана, казалось долгое время ограниченным известными пиретринами²³⁰, обладающими высоким инсектицидным действием. Однако эти соединения перестали занимать особое положение после открытия циклопропан-карбоновых кислот и аминокислоты, содержащей циклопропановое кольцо.

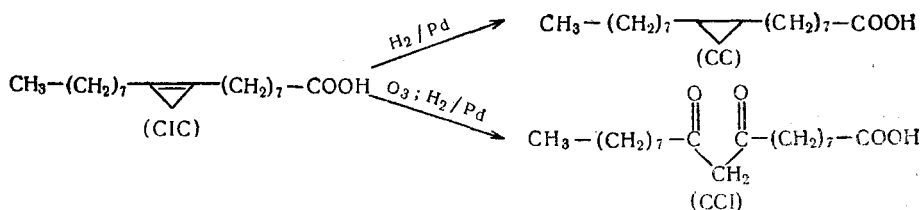
Гофман с сотрудниками²³¹⁻²³³ выделил из *Lactobacillus arabinosus* новую насыщенную кислоту C₁₉, лактобацилиновую кислоту, химические свойства которой и ИК-спектр с максимумом в области 9,8 м показывают наличие циклопропанового кольца в молекуле. Из исследований по деградации лактобацилиновой кислоты вытекает, что она является одной из стереоизомерных форм 11,12-метиленоктадекановой кислоты (CXCVIII):



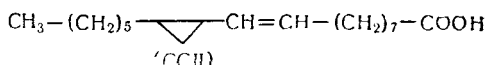
Это недавно было подтверждено рентгеноструктурным анализом²³⁶. Так как доказано, что лактобацилиновая кислота не идентична ни с синтетической *dl*-цис-²³⁷, ни с *dl*-транс-11,12-метиленоктадекановой кислотой, она, по-видимому, представляет собою особый оптический изомер²³³.

Нанном²³⁸ было установлено, что очень неустойчивая стеркулиновая кислота (CIC), выделенная из семян *Strecula foetida* является производным циклопропена. При ступенчатом каталитическом гидрировании CIC получается дигидростеркулиновая кислота, для которой встречаемым синтезом²³⁷ можно было доказать строение (CC). Важнейшим химическим доводом того, что CIC содержит циклопропановое кольцо, является образование CCI²³⁸ при озонлизе 1,3-дикетокислоты. В связи с тем, что индийскими исследователями²³⁹⁻²⁴² недавно предложена

для стеркулиновой кислоты формула (ССII), было бы желательно выяснить строение продукта озонирования (CCI) встречным синтезом, что послужило бы безупречным доказательством.

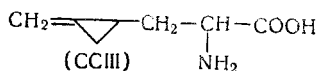


Было показано, что 1,3-дикетокислота, полученная Нанном при озонировании CIC, действительно идентична 3,11-диоксинадекановой кислоте, полученной другими методами²⁴³⁻²⁴⁵. Таким образом, результат озонлиза стеркулиновой кислоты подтверждает наличие структуры CIC и опровергает структуру (ССII). ИК-спектральные исследования также подтвердили структуру^{246, 247}, предложенную Нанном:

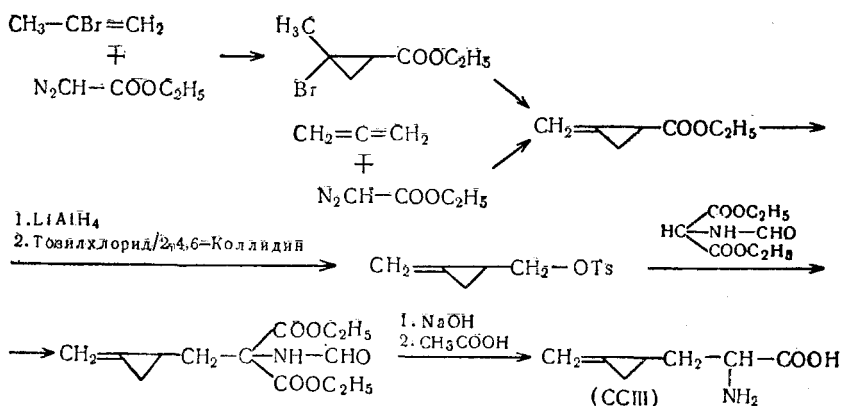


Кроме того, данные спектра ядерно-магнитного резонанса стеркулиновой кислоты не подтвердили наличия водородных атомов при двойной связи, поэтому ее циклопропановая структура может считаться доказанной²⁴⁸.

Другим очень важным производным циклопропана, встречающимся в природе, является аминокислота — гипоглицин А, выделенная из мякоти плодов и косточек *Blighia Sapida*²⁴⁹⁻²⁵¹. Строение (ССIII) было определено для этого соединения одновременно различными путями. Метод определения, до тех пор не обнаруженного в природных веществах циклопропанового кольца с экзоциклической двойной связью (ССIV), основан главным образом на данных по окислительной деструкции и каталитическому гидрированию.



Карбон, Мартин и Сьют²⁵² изящным синтезом смогли, наконец, подтвердить строение гипоглицина А.

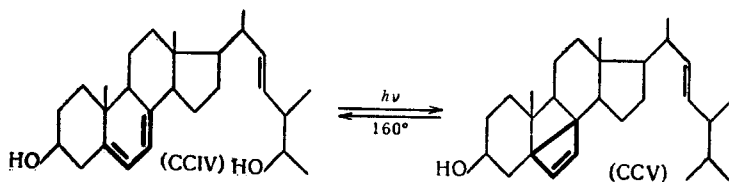


Хотя в результате этого синтеза можно было ожидать образования двух рацематов строения (ССIII), был выделен только рацемат, идентичный с природным типоглицином А.

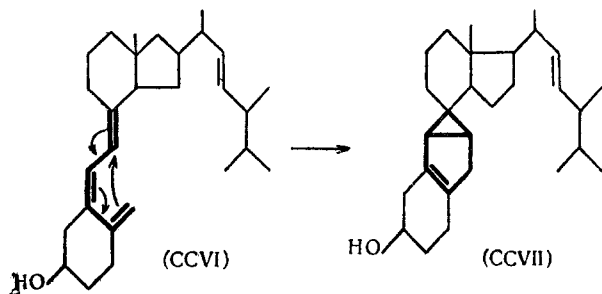
2. Фотоизомеризация природных соединений с образованием производных циклопропана и циклобутана

При облучении изопирокальциферола (ССIV) Диморт и Виндаус²⁵³⁻²⁵⁴ обнаружили образование новой С—С связи, в то время как в продукте изомеризации, фотоизопирокальцифероле, было обнаружено еще только две несопряженные двойные связи. Так как фотоизопирокальциферол при нагревании вновь превращается в исходное соединение, авторы обсуждали возможность образования изомера циклобутановой структуры (ССV), наряду со структурами, содержащими циклопропановое кольцо.

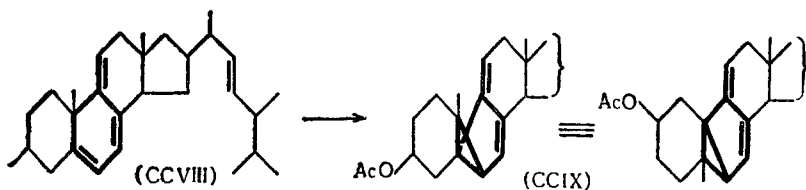
Новые экспериментальные данные Даубена и Фонкена²²⁵ (см. стр. 131), особенно наблюдение, что фотоизопирокальциферол при нагревании до 160° в растворе дейтерированного этилового спирта образует недейтерированный (ССIV), указывают ясно на то, что соединение ССV имеет циклобутановую структуру:



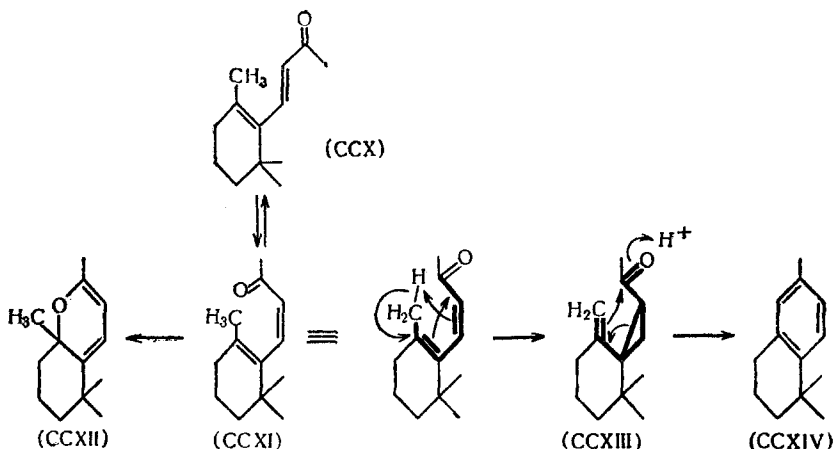
Даубен с сотрудниками²⁵⁵ недавно показал, что супрастерин [продукт облучения витамина D₂ (ССVI)] имеет строение (ССVII), соответствующее формуле с циклопропановым кольцом:



В то время как фотохимические превращения эргостерина, в результате которых образуется витамин D, были очень подробно исследованы, до сих пор имеются только ориентировочные данные по действию ультрафиолетового света на триендегидроэргостерин. Бартон и Кенде²⁵⁶ подтвердили ранние наблюдения учеников Виндауса²⁵⁷, согласно которым ацетат дегидроэргостерина (ССVIII) при облучении превращается в изомер — ацетат фотодегидроэргостерина. Бартон в своих ранних исследованиях привел убедительные химические и спектроскопические доказательства строения изомеров (ССIX):



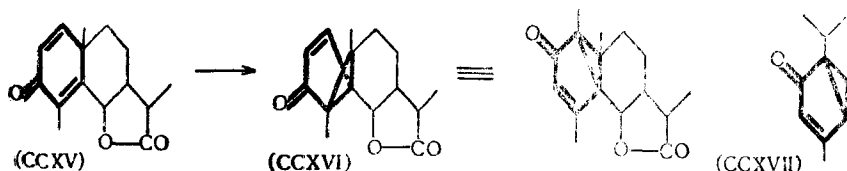
Подобие пространственного расположения и электронных структур гахистерина и *транс*- β -иона (CCX) побудило Бюки и Янга²⁵⁸ исследовать отношение *транс*- β -иона к облучению. CCX образует при облучении УФ-светом в спирте два изомера, которым приписываются структуры (CCXII) и (CCXIII). Первой стадией фотоизомеризации *транс*- β -иона является обратное превращение *транс*- β -иона в *цис*-изомер (CCXI):



Это неустойчивое промежуточное соединение может стабилизироваться как за счет циклического электронного переноса, причем образуется CCXII, так и при образовании спирокетона (CCXII). Строение кетона подтверждается, с одной стороны, данными УФ-спектра, с другой — его каталитическим гидрированием, а также превращением его в ионен (CCXIV), катализируемом кислотами.

Для объяснения давно известных, но малоизученных фотохимических превращений сантонины (CCXV) в последние годы были проведены многочисленные исследования^{259–261}.

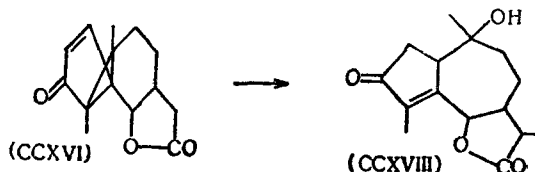
Среди описанных в литературе продуктов²⁶², полученных в результате облучения сантонины, особое положение занимает лишь недавно полученный лумисантонин (CCXVI), так как это соединение, по-видимому, является первичным продуктом фотохимической реакции. Лумисантонин, который образуется при действии УФ-света на CCXV (в диоксане или спирте), имеет строение (CCXVI), согласно независимо полученным результатам исследований Егера²⁵⁹ и Бартона²⁶⁰. Кокер²⁶¹ одновременно предложил структурную формулу для лумисантонины, не согласующуюся с данными вышеупомянутых исследователей.



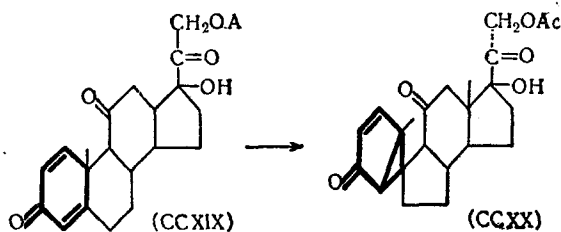
Первой предпосылкой наличия циклопропанового кольца в лумисантонине является подобие абсорбционных кривых в области УФ-спектра для лумисантонины и дигидролумисантонины с этими кривыми для умбеллона (CCXVII)²⁶³ и его дигидропроизводного. На аналогичное расположение кетогруппы в дигидролумисантонине и дигидроумбеллоне указывают также ИК-спектры этих соединений. Сведения об отношении

циклопропанового кольца лумисантонина к реакциям замещения могут быть получены из анализа его ИК-спектра, полученного с применением призмы из фтористого лития. Выводы относительно строения лумисантонина, сделанные на основании его ИК-спектра, могут быть подтверждены многочисленными химическими данными.

Лумисантонин образует в результате темновой реакции при нагревании в водной уксусной кислоте давно известный изофотосантолактон (ССХVIII). Строение этого соединения только недавно было доказано Бартоном, де Майо и Шафигом²⁶⁴:



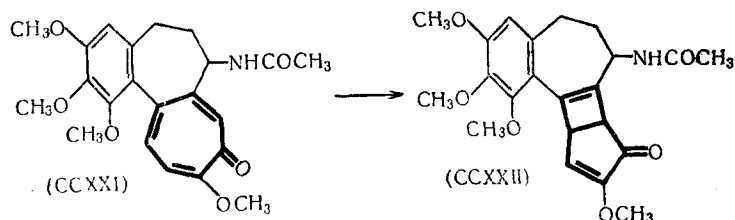
Фотохимическое превращение, подобное превращению сантонина, недавно наблюдалось у ацетата прегнизона (ССХIX). Бартон и Тейлор²⁶⁵ показали, что ССХIX в спирте при действии УФ-света превращается в изомер (ССХХ), который, как и лумисантонин, содержит систему умбеллона и поэтому был назван авторами ацетатом лумипрегнизона:



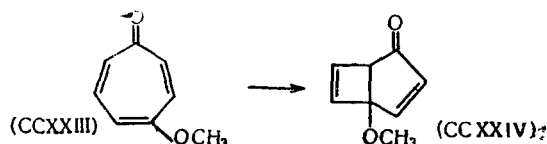
Несмотря на то, что алкалоид колхицин (ССХХI) давно был известен как соединение, способное к фотохимическим превращениям, его поведение в этих реакциях подробно было исследовано только в последние годы. При облучении солнечным светом водного раствора колхицина Гриве с сотрудниками^{266, 267} получил три изомера, которые он назвал α -, β - и γ -колхицином.

Между тем, Шантавы²⁶⁸ нашел, что β - и γ -изомеры встречаются наряду с колхицином в безвременнике.

Форбес²⁶⁹, на основании подобия УФ- и ИК-спектров β - и γ -лумисантонинов, являющихся стереоизомерами колхицина, предложил для них изомерную тетрациклическую структуру (ССХХII). Такое строение подтверждается результатами деструкции и каталитического гидрирования. Кроме того, Гарднер, Брандон и Найнес²⁷⁰ привели спектроскопические доводы в пользу структуры (ССХХII):



Фотоизомеризацию, которую наблюдал Форбес у колхицина, Чапман и Пасто²⁷¹ недавно также установили у γ -метокситрополонна (ССХХIII). При облучении водного раствора (ССХХIII) с высоким выходом образуется его изомер (ССХХIV), в основе структуры которого лежит бицикло-[3,2,0]-гептан.



Таким образом, структура (ССХХII) для β - и γ -колхицина уже не вызывает никаких сомнений.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Vogel, Fortschr. Chem. Forsch., **3**, 430 (1955).
2. R. A. Raphael, цит. по книге E. H. Rodd, Chemistry of Carbon Compounds, Elsevier Publishing Co, 1953, II A, 23.
3. G. Gustavson, J. prakt. Chem., **36**, 300 (1887).
4. J. D. Bartleson, R. E. Burk, H. P. Lankelma, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2513 (1946).
5. R. W. Shortridge, R. A. Craig, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, там же, **70**, 946 (1948).
6. R. G. Kelso, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. T. Boord, там же, **74**, 287 (1952).
7. R. G. Kelso, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, там же, **77**, 1751 (1955).
8. E. Vogel, E. Gantner, неопубл.
9. J. T. Gragson, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Org. Chem., **20**, 275 (1955).
10. H. Hart, O. E. Curtis, M. L., J. Am. chem. Soc., **78**, 112 (1956).
11. H. Q. Smith, E. S. Wallis, J. Org. Chem. **19**, 1628 (1954).
12. K. Mayer, H. J. Schubert, Ber., **91**, 768 (1958).
13. G. Büchi, W. S. Saari, J. Am. chem. Soc., **79**, 3519 (1957).
14. Р. Я. Левина, Н. Н. Мезенцева, О. Ф. Лебедев, ЖОХ, **25**, 1097 (1955).
15. G. Chiurdoglu, B. Tursch, Bull. Soc. Chim. Belges, **66**, 600 (1957).
16. B. F. Hallam, P. L. Pauson, J. Chem. Soc., **1958**, 646.
17. S. Winstein, R. Baird, J. Am. chem. Soc., **79**, 756 (1957); **79**, 4238 (1957).
18. L. L. McCoy, там же, **80**, 6568 (1958).
19. P. S. Skell, R. C. Woodworth, там же, **78**, 4496 (1956).
20. P. S. Skell, A. J. Garner, там же, **78**, 5430 (1956).
21. W. von E. Doering, P. LaFlamme там же, **78**, 5447, (1956).
22. P. S. Skell, A. Y. Garner, там же, **78**, 3409 (1956).
23. W. von E. Doering, W. A. Henderson мл., там же, **80**, 5274 (1958).
24. H. Meerwein, H. Rathjen, H. Werner, Ber., **75**, 1610 (1942).
25. W. von E. Doering, R. G. Buttery, R. G. Laughlin, N. Chaudhuri, J. Am. chem. Soc., **78**, 3224 (1956).
26. H. E. Simmons, R. D. Smith, там же, **80**, 5323 (1958).
27. H. Meerwein H. van de Vloed, Dissertation H. van de Vloed, Marburg, 1946.
28. W. von E. Doering, L. H. Knox, J. Am. chem. Soc., **72**, 2305 (1950); **75**, 297 (1953).
29. E. Buchner, Th. Curtius, Ber., **18**, 2377 (1885).
30. C. Grundmann, G. Ottmann, Lieb. Ann., **582**, 163 (1953).
31. G. O. Schenck, H. Ziegler, там же, **584**, 221 (1953).
32. E. Buchner, Ber., **31**, 2241 (1898).
33. W. von E. Doering, G. Laber, R. Vonderwahl, N. F. Chamberlain, R. B. Williams, J. Am. chem. Soc., **78**, 5448 (1956).
34. K. Alder, G. Jacobs, Ber., **86**, 1528 (1953).
35. E. J. Corey, H. J. Burke, W. A. Remers, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4941 (1955).
36. G. O. Schenck, R. Steinmetz, Ang. Chem., **70**, 504 (1958).
37. E. Buchner, S. Hediger, Ber., **36**, 3502 (1903).
38. G. M. Badger, J. W. Cook, A. R. M. Gibb, J. Chem. Soc., **1951**, 3456.
39. N. L. Drake, T. R. Sweeney, J. Org. Chem., **11**, 67 (1946).
40. P. Jates, J. Am. chem. Soc., **74**, 5376 (1952).
41. W. von E. Doering, L. H. Knox, там же, **78**, 4947 (1956).
42. S. Skiyoski, T. Matsuda, там же, **77**, 2476 (1955).
43. D. D. Phillips, там же, **77**, 5179 (1955).

44. A. Burger, W. L. Jost, там же, 70, 2198 (1948).
45. L. Canonica, A. Fieocchi, Gazz. chim. Ital., 86, 710 (1956).
46. M. Julia, G. Tchernoff, Bull. Soc. chim. France, 1956, 181.
47. J. Hine, J. Am. chem. Soc., 72, 2438 (1950).
48. J. Hine, E. L. Pollitzer, H. Wagner, там же, 75, 5607 (1953).
49. J. Hine, R. C. Peck, МЛ. B. D. Dakes, там же, 76, 827 (1954).
50. W. von E. D. Doering, A. K. Hoffmann, там же, 76, 6162 (1954).
51. R. C. Woodworth, P. S. Skell, там же, 79, 2542 (1957).
52. S. M. McElvain, P. L. Weyna, Amer. chem. Soc. Meeting, Chicago, September, 1958, Abstracts S.I.P.
53. A. P. ter Borg, A. F. Bickel, Proc. chem. Soc. (London), 1958, 283.
54. Цит. по P. S. Skell, S. R. Sandler, J. Am. Chem. Soc., 80, 2024 (1958).
55. W. E. Porham, H. E. Reiff, P. Swarzentruher, там же, 78, 1437 (1956).
56. W. E. Porham, R. R. Twelves, J. Org. Chem., 22, 730 (1957).
57. W. E. Porham, H. E. Reiff, J. Am. Chem. Soc., 77, 1177 (1955).
58. R. Pettit, Chem. a. Ind., 1956, 1306.
59. P. S. Skell, S. R. Sandler, J. Am. chem. Soc., 80, 2024 (1958).
60. W. von E. Doering, P. M. LaFlamme, Tetrahedron, 2, 75 (1958).
61. N. J. Demyanow, M. Doyarenko, Ber., 56, 2200 (1923).
62. S. F. Darling, E. W. Spanagel, J. Am. Chem. Soc., 53, 1117 (1931).
63. J. A. Djakovov, M. J. Komendantov, C. A., 52, 2762 (1958).
64. D. G. Brooke, J. C. Smith, Chem. a. Ind., 1957, 1508.
65. R. Breslow, J. Am. chem. Soc., 79, 5318 (1957).
66. R. Breslow, C. Juan, там же, 80, 5991 (1958).
67. W. von Doering, частное сообщение.
68. K. B. Wiberg, R. K. Barnes, J. Albin, J. Am. Chem. Soc., 79, 4994 (1957).
69. K. Alder, K. Kaiser, M. Schumacher, Lieb. Ann., 602, 80 (1957).
70. J. D. Roberts, A. Streitwieser, МЛ. C. M. Regan, J. Am. Chem. Soc., 74, 4579 (1952).
71. J. T. Gragson, K. W. Greelee, J. M. Derfer, C. E. Boord, там же, 75, 3344 (1953).
72. F. Feist, Ber., 26, 747 (1893).
73. F. Feist, Lieb. Ann., 436, 125 (1924).
74. F. R. Goss, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, J. Chem. Soc., 123, 327 (1923).
75. M. G. Ettlinger, J. Am. chem. Soc., 74, 5805 (1952).
76. D. Lloyd, J. F. W. McOmie, Chem. a. Ind., 1956, 874.
77. D. Lloyd, T. C. Downie, J. C. Speakman, там же, 1954, 222, 492.
78. D. R. Petersen, там же, 1956, 904.
79. M. G. Ettlinger, F. Kennedy, там же, 1956, 166.
80. A. S. Kende, там же, 1956, 544.
81. A. T. Bottini, J. D. Roberts, J. org. Chem., 21, 1169 (1956).
82. M. G. Ettlinger, F. Kennedy, Chem. a. Ind., 1957, 891.
83. H. Pajenkamp, Ztschr. Elektrochem. angew. physik. Chem., 52, 104, (1948).
84. J. Cason, R. L. Way, J. Org. Chem., 14, 31 (1949).
85. B. Burger, пат. ФРГ 832750 (1952); C., 1952, 7094.
86. K. Alder, H. A. Dortmann, Ber., 87, 1942 (1954).
87. R. Griegee, K. Matterstock, неопубл.
88. C. A. Grob, W. Baumann, Helv. chim. Acta, 38, 594 (1955).
89. C. G. Overberger, N. R. Byrd, R. B. Mesrobian, J. Am. Chem. Soc., 78, 1961 (1956).
90. R. Criegee, A. Rimmelin, Ber., 90, 414 (1957).
91. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, М. Г. Кузьмин, Н. Ю. Васильев, Е. Г. Трескова, ДАН, 121, 303 (1948).
92. K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn, J. Schneider, Lieb. Ann., 589, 122 (1954).
93. H. W. B. Reed, J. Chem. Soc., 1951, 685.
94. E. T. McBee, C. W. Roberts, J. D. Jdol МЛ., R. H. Earle МЛ., J. Am. chem. Soc., 78, 1511 (1956).
95. E. Vogel, Lieb. Ann., 615, 1 (1958).
96. M. Prober, W. T. Miller МЛ., J. Am. chem. Soc., 71, 598 (1949).
97. A. H. Fainberg, W. T. Miller, там же, 79, 4170 (1957).
98. E. C. Coyner, W. S. Hillman, там же, 71, 324 (1949).
99. K. D. Gundermann, R. Thomas, Ber., 89, 1263 (1956).
100. K. D. Gundermann, R. Huchting, Ber., 92, 415 (1959).
101. D. D. Coffman, P. L. Barrick, K. D. Kramer, M. S. Raasch, J. Am. chem. Soc., 71, 490 (1949).
102. P. Yates, M. J. Jorgenson, там же, 80, 6150 (1958).
103. E. Vogel, O. Roos, неопубл.
104. A. Mustafa, Chem. Rev., 51, 1 (1952).
105. A. Schönberg, Präparative organische Photochemie, Springer — Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1958, стр. 22.

106. W. Davies, F. C. James, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 314.
107. A. Mustafa, *Nature*, **175**, 992 (1955).
108. S. Lebedew, C., **1914**, I, 1402; **1911**, II, 1915; **1912**, I, 169.
109. A. T. Blomquist, J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 109 (1956).
110. K. Adler, O. Ackermann, *Ber.*, **87**, 1567 (1954).
111. A. T. Blomquist, J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1806 (1955).
112. K. B. Alberman, F. B. Kipping, *J. chem. Soc.*, **1951**, 779.
113. K. Alder, O. Ackermann, *Ber.*, **90**, 1697 (1957).
114. H. N. Cripps, J. K. Williams, W. H. Sharkey, *J. Am. chem. Soc.*, **80**, 751 (1958).
115. A. Roedig, H. Niedenbrück, *Ber.*, **90**, 673 (1957).
116. H. Staudinger, *Die Ketene*, Verlag Enke, Stuttgart, 1912.
117. E. R. Buchman, J. C. Conly, D. H. Deutsch, W. G. Finnegan, G. J. Fujimoto, H. L. Herzog, D. R. Howton, M. Madoff, H. M. Walborsky, *Techn. Rep. Calif. Inst. of Technol.*, 1951.
118. R. B. Woodward, G. Small мл., *J. Am. chem. Soc.*, **72**, 1297 (1956).
119. B. T. Brocks, G. Wilbert, там же, **63**, 870 (1941).
120. A. T. Blomquist, J. Kwiatek, там же, **73**, 2098 (1951).
121. E. Vogel, K. Müller, *Lieb. Ann.*, **615**, 29 (1958).
122. G. Ciamician, P. Silber, *Ber.*, **41**, 1928 (1908).
123. G. Büchi, J. M. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4741 (1957).
124. S. J. Cristol, R. L. Snell, там же, **76**, 5000 (1954).
125. R. C. Cookson, E. Grundwell, J. Hudac, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1003.
126. R. C. Cookson, E. Grundwell, там же, **1958**, 1004.
127. R. E. Lidov, H. Bluestone, *Am. пат.*, 2714617; *C. A.*, **50**, 5756 (1956).
128. S. Winstein, *Experientia, Supplementum II*, Birkhäuser Verlag, Basel, 1955, стр. 147.
129. G. Wittig, G. Koenig, K. Clauss, *Lieb. Ann.*, **593**, 127 (1955).
130. A. C. Cope, A. C. Haven M.L., F. L. Ramp, E. K. Trumbull, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4867 (1952).
131. R. Willstätter, J. Bruce, *Ber.*, **40**, 3979 (1907).
132. J. D. Roberts, C. W. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3925 (1949).
133. D. E. Applequist, J. D. Roberts, там же, **78**, 4012 (1956).
134. D. R. Howton, E. R. Buchman, там же, **78**, 4011 (1956).
135. F. F. Caserio мл., S. H. Parker, R. Piccolini, J. D. Roberts, **80**, там же, 5507 (1958).
136. F. F. Caserio, мл., J. D. Roberts, там же, **80**, 5837 (1958).
137. H. Finkelstein, Dissertation, Strassburg, 1910; *Ber.*, **43**, 1528 (1910).
138. F. R. Jensen, W. E. Coleman, *J. Am. chem. Soc.*, **80**, 6149 (1958).
139. M. P. Cava, D. R. Napier, там же, **80**, 2255 (1958).
140. M. P. Cava, A. Deana, *Amer. chem. Soc. Meeting, Chicago, September, 1958, Abstracts S.I.P.*
141. J. D. Roberts, G. B. Kline, H. E. Simmons мл., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4765 (1953).
142. J. D. Roberts, *Record of Chem. Progr.*, **17**, 95 (1956).
143. E. F. Silversmith, J. D. Roberts, *J. Am. chem. Soc.*, **78**, 4023 (1956).
144. E. F. Jenny, J. D. Roberts, там же, **78**, 2005 (1956).
145. E. F. Silversmith, Y. Kitahara, J. D. Roberts, там же, **80**, 4088 (1958).
146. H. J. Smutny, J. D. Roberts, там же, **77**, 3420 (1955).
147. E. F. Silversmith, J. D. Roberts, там же, **80**, 4083 (1958).
148. L. Skattebol, J. D. Roberts, там же, **80**, 4085 (1958).
149. J. Nieuwenhuis, J. E. Arens, *Rec. trav. Chim., Pays-Bas*, **77**, 761 (1958).
150. J. F. Arens, *Angew. chem.*, **70**, 631 (1958).
151. L. I. Smith, H. H. Hoehn, *J. Am. chem. Soc.*, **61**, 2619 (1939).
152. W. Repe, C. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Lieb. Ann.*, **560**, 1 (1948).
153. W. Repe, C. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Lieb. Ann.*, **560**, 1 (1948).
154. A. C. Cope, N. A. Nelson, D. S. Smith, *J. Am. chem. Soc.*, **76**, 1100 (1954).
155. S. L. Friess, V. Bockelheide, там же, **71**, 4145 (1949).
156. A. C. Cope, S. F. Schaefer, E. R. Trumbull, там же, **76**, 1096 (1954).
157. R. Criegee, W. Hörauf, W. D. Schellenberg, *Ber.*, **86**, 126 (1953).
158. H. C. Brown, R. S. Fletscher, R. B. Johannessen, *J. Am. chem. Soc.*, **73**, 212 (1951).
159. E. Vogel, K. Hasse, *Lieb. Ann.*, **615**, 22 (1958).
160. E. Vogel, *Lieb. Ann.*, **615**, 14 (1958).
161. E. Hückel, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Berlin, 1940, стр. 70.
162. D. P. Craig, *J. chem. Soc.*, **1951**, 3175.
163. H. C. Longuet-Higgins, L. E. Orgel, там же, **1956**, 1969.
164. G. W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry*, John Wiley, New York, 1955, стр. 147.
165. R. Willstätter, W. von Schmaedel, *Ber.*, **38**, 1992 (1905).

166. M. Avram, C. D. Nenitzescu, E. Marica, Ber., **90**, 1857 (1957).
167. E. R. Buchman, M. J. Schlatter, A. O. Reims, J. Am. chem. Soc., **64**, 2701 (1942).
168. M. Avram, C. D. Nenitzescu, M. Maxim, Ber., **90**, 1424 (1957).
169. A. T. Blomquist, Y. C. Meinwald, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5316 (1957).
170. D. J. Cram, N. L. Allinger, там же, **78**, 2518 (1956).
171. R. Criegee, Y. Louis, Ber., **90**, 417 (1957).
172. R. Criegee, Angew. Chem., **70**, 607 (1958).
173. E. H. White, H. C. Dunathan, Amer. chem. Soc. Meeting, Chicago, Sept. 1958. Abstracts, стр. 41 P.
174. H. C. Brown, J. Org. Chem., **22**, 1256 (1957).
175. B. Ekström, Ber., **92**, 749 (1959).
176. M. P. Cava, D. R. Napier, J. Am. chem. Soc., **78**, 500 (1956).
177. M. P. Cava, J. F. Stucker, там же, **79**, 1706 (1957).
178. C. D. Nenitzescu, M. Avram, D. Dinu, Ber., **90**, 2541 (1957).
179. M. P. Cava, D. R. Napier, J. Am. chem. Soc., **79**, 3606 (1957).
180. R. Criegee, G. Schröder, Angew. Chem., **71**, 70 (1959).
181. M. Avram, D. Dinu, C. D. Nenitzescu, Chem. a. Ind., **1959**, 257.
182. M. Avram, E. Marica, C. D. Nenitzescu, Ber., **92**, 1088 (1959).
183. W. Baker, J. F. W. McOmie, The Chemical Society (London) Special Publication, 1958, No 12, 49.
184. E. S. Corner, R. N. Pease, J. Am. chem. Soc., **67**, 2067 (1945).
185. H. Schmid, K. Kägi, Helv. chim. Acta, **33**, 1582 (1950).
186. G. Laber, Lieb. Ann. Chem., **588**, 79 (1954).
187. C. T. Genaux, F. Kern, W. D. Walters, J. Am. chem. Soc., **75**, 6196 (1953).
188. J. L. Anderson, Am. nat. 2754323 (1956); C. A., **51**, 2020 (1957).
189. R. N. Haszeldine, J. E. Osborne, J. chem. Soc., **1955**, 3880.
190. E. Vogel, R. Palm, K. H. Ott, неопубл.
191. Shell Chem. Co. Firmenschrift, 1957.
192. C. L. Wilson, J. Am. chem. Soc., **69**, 3002 (1947).
193. E. Vogel, K. H. Ott, неопубл.
194. H. Meerwein, H. Disselinkötter, F. Rappen, H. von Rintelen, H. van de Vloed, Lieb. Ann., **604**, 151 (1957).
195. K. Alder, H. A. Dortmann, Ber., **87**, 1905 (1954).
196. E. Vogel, K. Gajek, неопубл.
197. J. J. Drysdale, W. W. Gilbert, H. K. Sinclair, W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc., **80**, 245 (1958).
198. A. Streitwieser, Chem. Rev., **56**, 710 (1956).
199. J. D. Roberts, R. H. Mazur, J. Am. chem. Soc., **73**, 2509 (1951).
200. C. G. Bergstrom, S. Sigel, там же, **74**, 145 (1952).
201. J. D. Roberts, R. H. Mazur, там же, **73**, 3542 (1951).
202. P. Bruylants, A. Dewael, Bull. Sci. Acad. Roy. Belges, **14**, 140 (1928).
203. Т. А. Фаворская, С. А. Фридман, ЖОХ, **15**, 421 (1945).
204. W. Lwowski, Angew. Chem., **70**, 483 (1958).
205. J. W. Rowe, A. Melera, D. Arigoni, O. Jeger, L. Ružicka, Helv. chim. Acta, **40**, 1 (1957).
206. S. Winstein, E. T. Stafford, J. Am. chem. Soc., **79**, 505 (1957).
207. E. E. van Tamelen, C. Y. Judd, там же, **80**, 6305 (1958).
208. H. L. Dryden, B. E. Burgert, там же, **77**, 5633 (1955).
209. H. C. Kuivila, W. L. Masterton, там же, **74**, 4953 (1952).
210. Т. Н. Фаворская, Ж. Р. Яковлев, ЖОХ, **22**, 1816 (1952).
211. J. D. Roberts, W. T. Gorham, J. Am. chem. Soc., **74**, 2278 (1952).
212. A. Aebi, D. H. R. Barton, A. S. Lindsey, J. Chem. Soc., **1953**, 3124.
213. E. Fogel, Ber., **85**, 25 (1952).
214. E. E. van Tamelen, G. T. Hildahl, J. Am. chem. Soc., **78**, 4405 (1950); **75**, 5451 (1953).
215. S. Julia, Y. Bonnet, W. Schaeppi, C. R., **243**, 1121 (1956).
216. S. Julia, Y. Bonnet, Bull. Soc. chim. France, **1957**, 1340, 1347, 1354.
217. A. Baeyer, Ber., **27**, 810 (1894).
218. O. Wallach, Lieb. Ann., **339**, 94 (1905).
219. E. E. van Tamelen, J. McNary, F. A. Lornitzo, J. Am. chem. Soc., **79**, 1231 (1957).
220. E. J. Corey, H. J. Burke, там же, **76**, 5257 (1954).
221. J. R. Campbell, A. M. Islam, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., **1956**, 4096.
222. E. J. Corey, H. J. Burke, J. Am. chem. Soc., **78**, 174 (1956).
223. E. J. Corey, H. J. Burke, W. A. Remers, там же, **78**, 180 (1956).
224. O. Wallach, Lieb. Ann., **388**, 49 (1912).
225. W. G. Dauben, G. J. Fonken, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2971 (1957).
226. L. Horner, E. Spietschka, Ber., **88**, 934 (1955).
227. L. Horner, W. Kirmse, K. Muth, Ber., **91**, 430 (1958).
228. M. P. Cava, R. L. Little, D. R. Napier, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2257 (1958).
229. G. B. Payne, C. W. Smith, J. Org. Chem. **22**, 1680 (1957).

230. L. Crombie, в книге E. H. Rodd, *Chemistry of Carbon Compounds*, Elsevier Publishing Company, 1953, II A, 98.
231. K. Hofmann, R. A. Lucas, *J. Am. chem. Soc.*, **72**, 4328 (1950).
232. K. Hofmann, R. A. Lucas, S. M. Sax, *J. biol. Chemie*, **195**, 473 (1952).
233. K. Hofmann, O. Jucker, W. R. Miller, A. C. Joung F. Tausig, *J. Am. chem. Soc.*, **76**, 1799 (1954).
234. G. J. Marco, K. Hofmann, *Federation Proc.*, **15**, 308 (1956).
235. K. Hofmann, G. J. Marco, G. A. Jeffrey, *J. Am. chem. Soc.*, **80**, 5717 (1958).
236. T. Brotherton, G. A. Jeffrey, там же **79**, 5132 (1957).
237. K. Hofmann, S. F. Orochena, C. W. Yoho, там же, **79**, 3608 (1957).
238. J. R. Nunn, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 313.
239. J. P. Varma, B. Nath, J. S. Aggarwal, *Nature*, **175**, 84 (1955).
240. J. P. Varma, B. Nath, J. S. Aggarwal, *Nature*, **176**, 1082 (1955).
241. J. P. Varma, B. Nath, J. S. Aggarwal, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2550.
242. J. P. Varma, S. Das Gupta, B. Nath, J. S. Aggarwal, *J. Indian Chem. Soc.*, **33**, III (1956).
243. D. C. Brooke, J. C. Smith, *Chem. a. Ind.*, **1957**, 49.
244. D. G. Brooke, J. C. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2732.
245. V. V. Narayanan, B. C. L. Weedon, *Chem. a. Ind.*, **1957**, 349.
246. G. Dijkstra, H. J. Duin, *Nature*, **176**, 71 (1955).
247. P. K. Faure, J. C. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1818.
248. K. L. Rinerhart, мл., W. A. Nilsson, H. A. Whaley, *J. Am. chem. Soc.*, **80**, 503 (1958).
249. C. van Holt, W. Leppla, *Angew. Chem.*, **70**, 25 (1958).
250. S. Wilkinson, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 17.
251. R. S. de Ropp, J. C. Van Meter, E. C. de Renzo, K. W. McKerns, C. P. Idacks, P. H. Bell, E. F. Ullman, S. R. Safir, W. J. Fanshawe, S. B. Davis, *J. Am. chem. Soc.*, **80**, 1004 (1958).
252. J. A. Carbon, W. B. Martin, L. R. Swett, там же, **80**, 1002 (1958).
253. K. Dimroth, *Ber.*, **70**, 1631 (1937).
254. A. Windaus, K. Dimroth, W. Breywisch, *Lieb. Ann.*, **543**, 240, (1940).
255. W. G. Dauben, J. Bell, T. W. Hutton, G. F. Laws, A. Rheinel мл., H. Urscheler, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4116 (1958).
256. D. H. R. Barton, A. S. Kende, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 688.
257. A. Windaus, J. Gaede, J. Köser, G. Stein, *Lieb. Ann.*, **483**, 17 (1930).
258. G. Büchi, N. C. Jang, *J. Am. chem. Soc.*, **79**, 2318 (1957).
259. R. Arigoni, H. Bosshard, H. Bruderer, G. Büchi, O. Jeger, J. Krebaum, *Helv. chim. Acta*, **40**, 1732 (1957).
260. D. H. R. Barton, P. de Mayo, M. Shafiq, *J. chem. Soc.*, **1958**, 140.
261. W. Cocker, K. Crowley, J. T. Edward, T. B. H. McMurry, E. R. Stuart, там же, **1957**, 3416.
262. J. L. Simonsen, D. H. R. Barton, *The Terpenes*, Cambridge Univ. Press., **1952**, Bd. 3, 292.
263. R. H. Eastman, S. K. Freeman, *J. Am. chem. Soc.*, **77**, 6642 (1955).
264. D. H. Barton, P. de Mayo, M. Shafiq, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 929.
265. D. H. R. Barton, W. C. Taylor, *J. Am. chem. Soc.*, **80**, 244 (1958).
266. R. Grewe, *Naturwiss.*, **33**, 187 (1946).
267. R. Grewe, W. Wulf, *Ber.*, **84**, 621 (1951).
268. Santavy, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **16**, 665 (1951).
269. E. J. Forbes, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3864.
270. P. D. Gardner, R. L. Brandon, G. R. Haynes, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6443 (1957).
271. O. L. Chapman, D. J. Pasto, там же, **80**, 6685 (1958).

r-4272