

ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЦЕТИЛЕНЫ И ИХ РЕАКЦИИ

Р. Колинский

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Полиметиленовые циклы с ацетиленовой связью	701
2. Ароматические соединения с ацетиленовой связью	707
3. Циклические ацетилены с несколькими кратными связями	728
4. Гетероциклические соединения с ацетиленовой связью	731
5. Стереохимия циклических ацетиленов	733

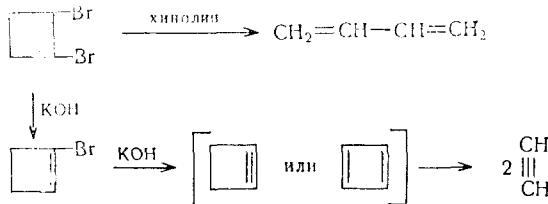
Стереохимия циклических соединений развивается в последнее время особенно бурно. Она насчитывает такие важные достижения и открытия, как конформационный анализ, неклассическое напряжение, трансаннулярные реакции, «эффект сближения» и другие. Большое внимание посвящено также исследованию циклических соединений с напряжением в кольце. Особый интерес представляют системы с большим напряжением, где резко выражено его влияние на свойства молекул.

Одним из классов такого рода соединений являются циклические углеводороды с тройной связью в кольце. Настоящий обзор посвящен рассмотрению способов синтеза, свойств и пространственного строения циклических ацетиленов; он охватывает литературу, посвященную этому вопросу, по 1959 г. включительно.

1. ПОЛИМЕТИЛЕНОВЫЕ ЦИКЛЫ С АЦЕТИЛЕНОВОЙ СВЯЗЬЮ

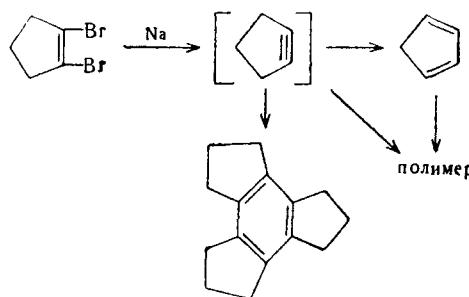
Работы по получению и определению строения циклических ацетиленов были начаты Марковниковым¹ свыше шестидесяти лет тому назад. В 1895 г. им был получен углеводород с элементарным составом C_7H_{10} , которому он приписал строение циклогептина. Так как в это время стереохимические представления только начинали развиваться, это открытие вызвало большой интерес и скоро появились следующие работы, посвященные синтезу циклических ацетиленов. Рассмотрим этот вопрос в порядке возрастания числа углеродных атомов в цикле.

Циклобутин. Вильштеттер² попытался получить циклобутин из 1,2-дигромциклобутана:



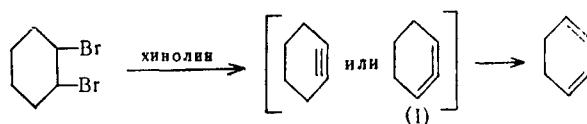
При действии хинолина образовался бутадиен, а при действии твердого едкого кали — ацетилен. Полученные результаты наводят на мысль о том, что образуется неустойчивое промежуточное соединение, которое стабилизируется с раскрытием кольца. Является ли это промежуточное соединение циклобутином, циклобутадиеном, или имеет еще какое-нибудь другое строение пока определенно сказать нельзя.

Циклопентин. Фаворский и Шостаковский³ исследовали действие металлического натрия на 1,2-дигромцикlopентен-1.

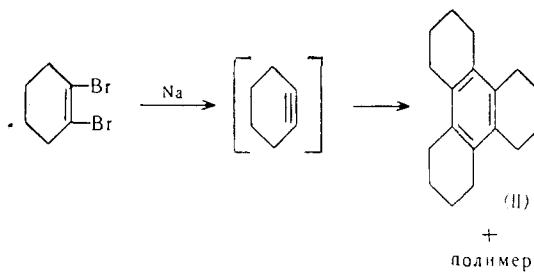


Были выделены два продукта: тритриметиленбензол и циклопентадиен, который не удалось выделить в свободном состоянии, а только в виде аддукта с малеиновым ангидридом. Эти результаты свидетельствуют об образовании неустойчивого циклопентина, который тримеризуется в производное бензола или изомеризуется в циклопентадиен.

Циклогексин. На возможность образования циклогексина или циклогексадиена-1,2 (I), как промежуточных продуктов в реакциях, указывал впервые Кроссли⁴:

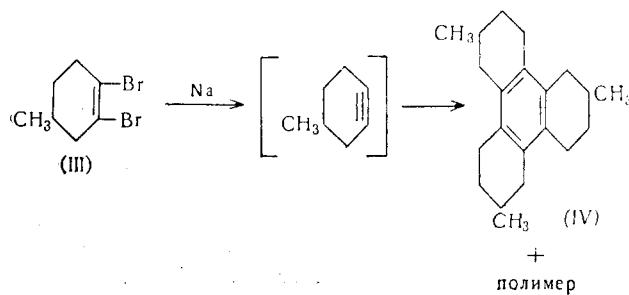


Фаворский и Божовский⁵ подействовали металлическим натрием на 1,2-дигромциклогексен-1:

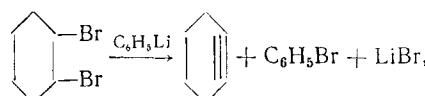


Был выделен тритетраметиленбензол (II). Он оказался идентичным по своим свойствам тритетраметиленбензолу, полученному ранее Маннихом⁶.

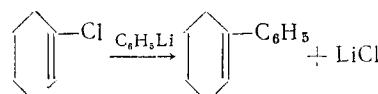
Домний⁷ в своей работе с 1-метил-3,4-дигромциклогексеном-3 (III) выделил производное тритетраметиленбензола (IV), строение которого было доказано окислением в меллитовую кислоту:



В работах Виттига⁸, посвященных реакции фениллития с галоидо-замещенными углеводородами были исследованы производные циклогексана. Оказалось, что с фторциклогексаном фениллитий не реагирует, от 1,2-дигалогенциклогексана он отщепляет галоген:

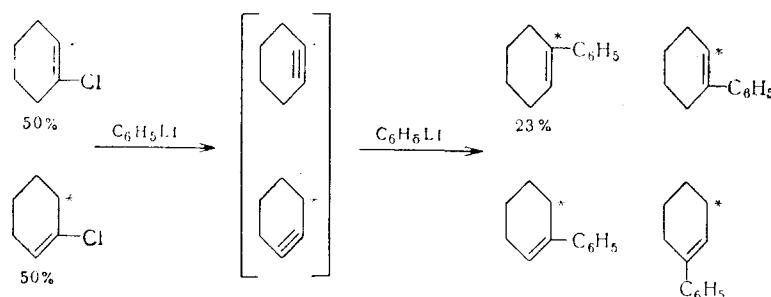


а в 1-хлорциклогексене-1 замещает хлор на фенол:



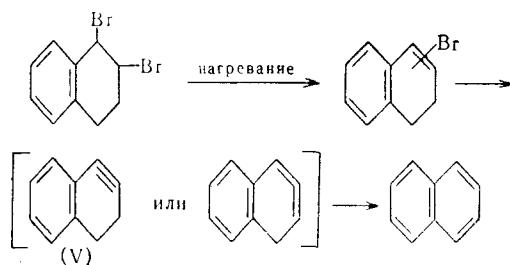
Автору не удалось выделить литийорганических соединений, а образование циклогексина он считал невозможным из-за слишком большого напряжения.

Недавно Скардилья и Робертс⁹ повторно исследовали действие фениллития на 1-хлорциклогексен-1, меченный изотопом углерода C^{14} (в формулах отмеченный звездочкой).



Если принять содержание C^{14} в исходном хлориде за 100%, то каждый из возможных продуктов реакции должен содержать 25% C^{14} , так как образование каждого из них равновероятно. Был исследован 1-фенил- Δ^1 -циклогексен-1- C^{14} , который показал 23% общего содержания C^{14} . Полученный результат однозначно подтверждает механизм реакции с промежуточным образованием циклогексина.

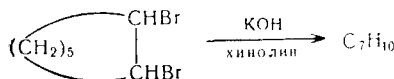
Штраусс и Рорбахер¹⁰ объясняют образованием циклического ацетилена (V) механизм реакции отщепления бромистого водорода от 1,2-дигромтетралина с образованием нафтилина:



Таким же образом они объясняют результат опытов Бамбергера¹¹, который при перегонке в-тетралона получил нафтилии:

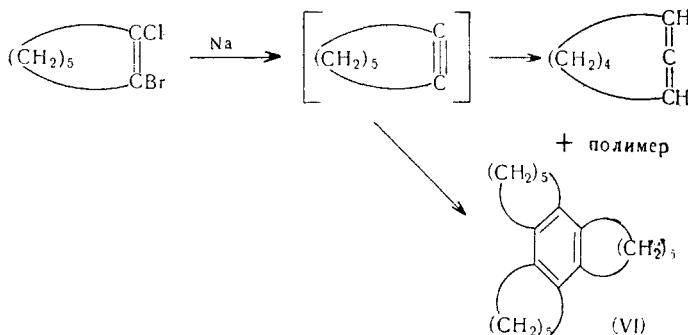


Циклогептин. Отщепление брома от 1,2-дигромциклогептана при действии едкого кали и хинолина было исследовано Марковниковым¹:



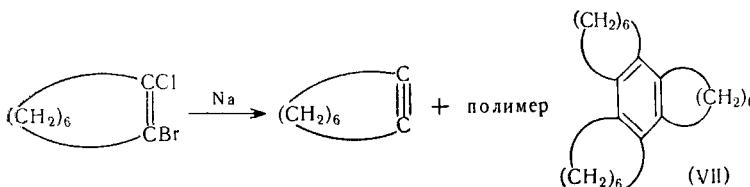
Полученный углеводород имел состав C_7H_{10} и реагировал с натрием, бромом и HJ . Автор приписал ему строение циклогептина. Работу Марковникова повторил Вильштеттер¹², который выделил только следы углеводорода и не смог определить его строения.

Домнин³ действовал на 1-хлор-2-бромциклогептен металлическим натрием:



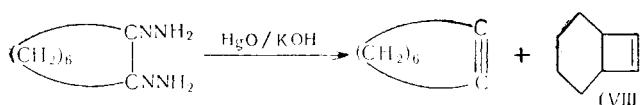
Были получены циклогептадиен-1,2 и трипентаметиленбензол (VI). Эта работа указывает на образование циклогептина только как промежуточного продукта.

Циклооктин. Первая попытка получения циклооктина была сделана Ружичкой¹³, который действовал едким кали на 1,2-дигромциклооктан, но не достиг успеха. Циклооктан был впервые получен Домниным^{14,15} в реакции 1-хлор-2-бромциклооктена-1 с металлическим натрием:



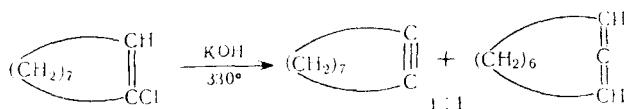
Кроме циклооктина был выделен полимер, который содержит трипексаметиленбензол (VII).

В 1953 г. циклооктин был получен также Блюмквистом^{16, 17}. Он применил к получению циклических ацетиленов способ Курциуса, т. е. окисление α -дигидразонов окисью ртути в присутствии щелочи:



Циклооктин представляет собой бесцветную жидкость, окисляющуюся на воздухе и реагирующую со взрывом с фенилазидом. Был выделен также изомерный углеводород (VII), для которого предложено строение бицикло (4, 2, 0) октена-2.

Циклононин был впервые получен Блюмквистом¹⁷. При действии едкого кали на 1-хлорциклононен-1 была получена смесь углеводородов:



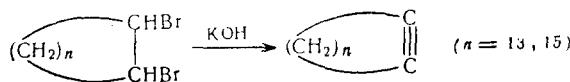
которую не удалось разделить на компоненты.

Разложение дигидразона циклононандиона-1,2 дало чистый циклононин с выходом 39%. Синтез циклононина из дигидразона был проведен также Прелогом¹⁸ с идентичным результатом.

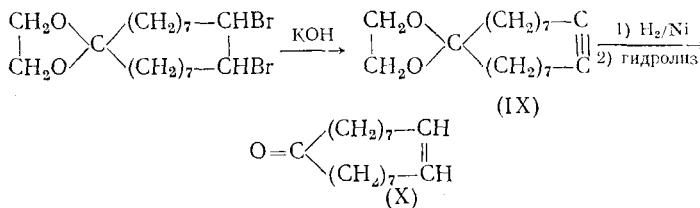
Синтез циклодецина осуществил Блюмквист¹⁹. По способу Фаворского (реакция непредельного хлорбромида с металлическим натрием) он получил смесь ацетиlena и аллена (1:3), а разложением дигидразона был получен циклодецин с 67% выходом. Циклодецин был также независимо получен Прелогом²⁰.

Циклондодекин и циклододекин были получены Прелогом²¹ разложением соответствующих дигидразонов.

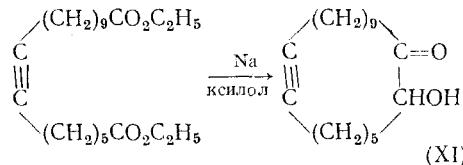
Циклопентадецин и циклогептадецин были получены Ружичкой¹³ действием щелочи на 1,2-дигалогенициклоалканы:



Производное циклогептадецина (IX) было применено Штоллом²² для синтеза пахучего вещества мускуса — цибетона (X):

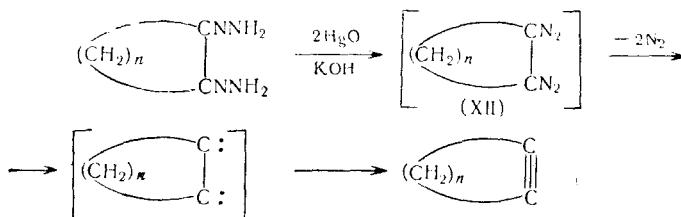


Производные циклооктадецина (XI) были получены Эпштейном²³, путем циклизации диэфира в ацилоин:



Как явствует из вышеприведенного обзора, в настоящее время в нашем распоряжении есть три метода синтеза циклических ацетиленов: 1) классический метод исходит из 1,2-дигромалканов, от которых отщепляют бромистый водород действием щелочи^{13, 22}; 2) метод Фавор-

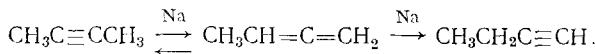
ского^{5, 14} исходит из 1,2-дигалогеналкенов-1, от которых отщепляют галоген действием металлического натрия (механизм реакции, вероятно, идентичен с механизмом реакции Вюрца-Фиттига); 3) окисление дигидразонов α -дикетонов¹⁷ является очень хорошим методом получения чистых циклических ацетиленов, хотя с уменьшением количества атомов в кольце выход постепенно понижается. Возможно, что при этом промежуточно образуются диазосоединения (XII):



которые затем превращаются в ацетиленовый углеводород с выделением двух молекул азота.

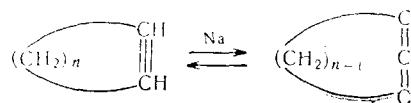
Очень интересно сравнение продуктов реакции, полученных по методу Фаворского и по методу окисления дигидразонов. В первом случае всегда наблюдается образование ацетиlena и изомерного аллена, во втором — только ацетиlena.

Фаворский³ считал, что аллен образуется в результате перегруппировки ацетиlena, которая вызвана напряжением, существующим в молекуле ацетиlena. Но опыты Блюмквиста¹⁹ показали, что для десятичленного кольца по методу Фаворского также получается смесь ацетиlena и аллена, хотя в циклодекине нет напряжения. Отсюда следует, что либо аллен образуется во время реакции параллельно с образованием ацетиlena (побочная реакция), либо образовавшийся ацетилен изомеризуется под действием натрия. Такую изомеризацию наблюдал Фаворский^{24, 25} в случае бутина-2:



При действии натрия устанавливается равновесие, которое смещается полностью в сторону бутина-1, так как он выводится из реакционной среды в виде натриевой соли.

В случае циклических ацетиленов осуществляется, по-видимому, только первая часть схемы Фаворского:



Напряжение, существующее в ацетиленах с небольшими циклами, способствует такой изомеризации, но, как видно, не является решающим фактором.

Физические свойства циклических ацетиленов собраны в табл. 1.

Циклогептин Марковникова¹ не был достаточно охарактеризован. Судя по температуре кипения (120—121°), это мог быть также циклогептадиен-1,2³, у которого т. кип. 118—119° или циклогептадиен-1,3 (т. кип. 120—121°).

Результаты работ в области циклических ацетиленов были подведены Фаворским³, который пришел к следующему выводу: циклические ацетилены способны к существованию в виде мономеров, начиная толь-

ТАБЛИЦА 1
Физические свойства циклических ацетиленов

Название	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	$\lambda_{\text{C}\equiv\text{C}}$ нм	Ссылки на литературу
Циклогептиин	120—4				1
Циклооктиин	72—6/100	$n_a^{15} 1,4627$	0,8407	4,73*	14,15
	157,5—8/740	1,4850	0,868	4,53	16
Циклононин	177—8/740	1,4890	0,8972	4,54	17
	61—2/13	$n_D^{23} 1,4880$			18
Циклодецин	203—4/740	1,4903	0,8975	4,53	19
	78,5/12	1,4950	0,8973	4,44	20
				4,58	21
Циклоундекин		1,4875			21
Циклододекин	106—9/11			~4,5	13
Циклопентадецин	158—9/14	1,4910	0,8843		13
Циклогептадецин	127—8/0,25	1,4869	0,8840		

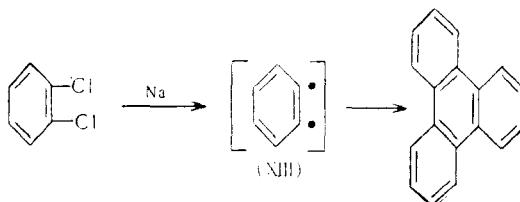
* Спектр комбинационного рассеяния света $\nu = 2112 \text{ см}^{-1}$.

ко с восьмичленного. В кольцах с меньшим количеством членов тройная связь существовать не может, и эти молекулы изомеризуются в более устойчивые системы. Как видно из обзора, эти выводы Фаворского полностью остаются в силе.

2. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С АЦЕТИЛЕНОВОЙ СВЯЗЬЮ

Открытие тройной связи в ароматическом ядре связано с исследованием реакции Вюрца — Фиттига.

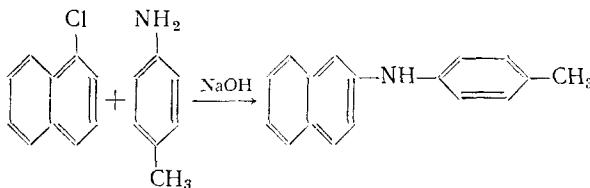
Бахман²⁶, исследуя действие натрия на *o*-дихлорбензол, выделил среди продуктов реакции трифенилен. Он объяснил образование этого соединения возникновением во время реакции бирадикала фенилена (XIII) и его последующей полимеризацией:



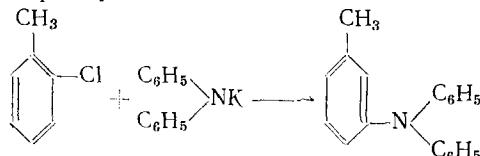
Результаты Бахмана были подтверждены в работе Блюм-Бергмана²⁷.

Позднее существование бензола с двумя свободными связями было принято Виттигом²⁸ на основе его работ по металлоорганическим соединениям. Виттиг предложил для этого вещества название дегидробензол, которым и мы будем пользоваться. В настоящее время существование дегидробензола как промежуточного продукта в реакциях принято многими учеными.

Концепция временного возникновения дегидробензола позволила объяснить механизм некоторых реакций нуклеофильного замещения в ароматических соединениях. Уже давно было сделано наблюдение, что в некоторых случаях замещение в бензольном ядре сопровождается перегруппировкой. Новый заместитель вступает в орто-положение к месту, где находилась вытесняемая группа. Например Кым²⁹ наблюдал, что при действии *p*-толуидина и щелочи на 1-галогеннафталин образуется 2-замещенное производное нафталина:

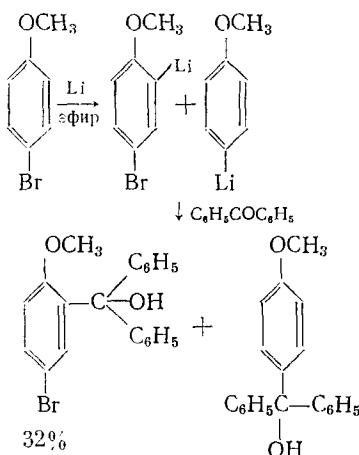


Гаусерманн³⁰ наблюдал перегруппировку при действии дифениламинкалия на *o*-хлортолуол:

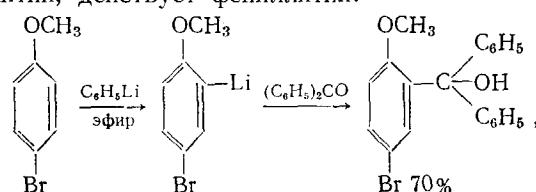


В обзоре Баннета и Зайлера³¹ приведены многие примеры таких перегруппировок. Они очень долгое время не находили объяснения в рамках существующих химических теорий. В настоящее время течение многих из этих реакций удалось объяснить свойствами дегидробензола.

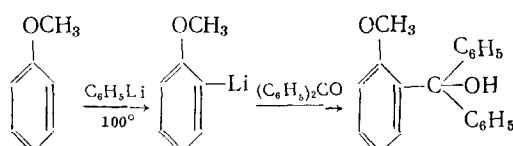
а. Отправной точкой к открытию дегидробензола было наблюдение Виттига³², что в ароматических соединениях щелочной металл способен замещать не только галоген, а также, если в молекуле присутствуют электроноакцепторные заместители, водород в орто-положении к этим заместителям:



Строение металлоорганических соединений доказывалось конденсацией с бензофеноном. В этой же работе было показано, что энергичнее, чем металлический литий, действует фениллитий:

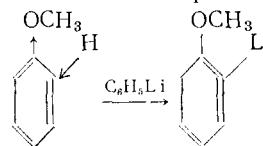


а также, что возможно замещение водорода в соединениях, не содержащих галогена:

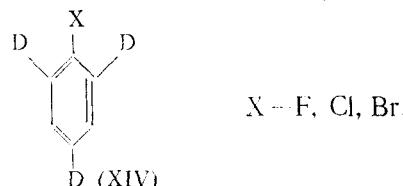


Последняя реакция наблюдалась при нагревании до 100°.

Виттиг объясняет подвижность водорода в орто-положении анизола поляризацией C—H связи под влиянием электроноакцепторного заместителя:

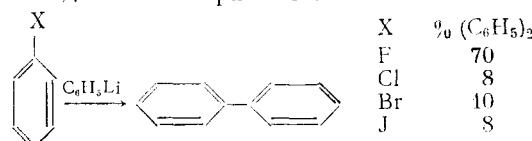


Подвижность *o*-водорода была доказана Робертсоном³³ на примере обмена дейтерия на водород в дейтерированных галогенбензолах (XIV).

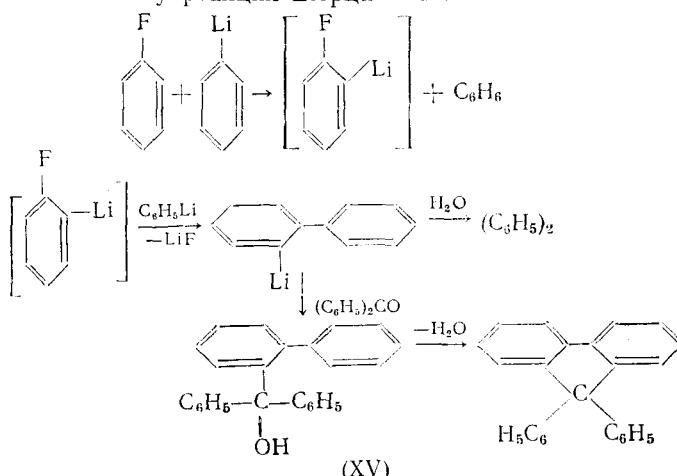


Он наблюдал, что фторбензол обменивается 100% дейтерия на водород, а хлор- и бромбензол в идентичных условиях обменивают только 50—70% дейтерия. Для фторбензола было показано³⁴, что дейтерий в орто-положении обменивается на водород в 1000 раз скорее, чем в мета- и пара-положениях.

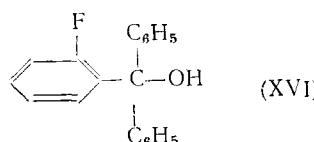
Эта гипотеза была проверена в следующей работе Виттига³⁵, где в качестве объектов исследования выбраны были галогенбензолы:



В результате реакции с фениллитием был получен дифенил, как будто реакция шла по механизму реакции Вюрца — Фиттига:

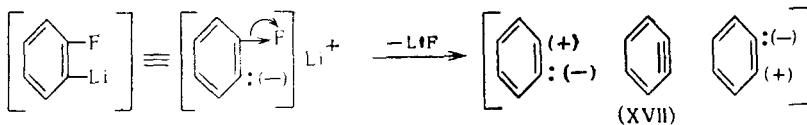


В реакции конденсации с бензофеноном был выделен только *o*-фенилтрифенилкарбинол (XV), но не наблюдалось образования *o*-фтортрифенилкарбинола (XVI), который должен образоваться из *o*-литий-фторбензола.

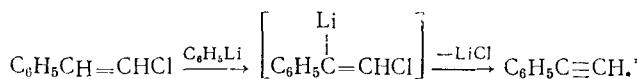


Неожиданным является высокий выход реакции в случае фторбензола, который может свидетельствовать о том, что реакция идет по другому механизму.

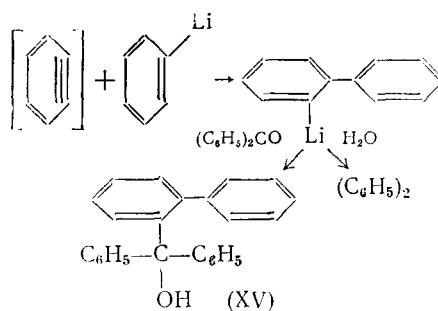
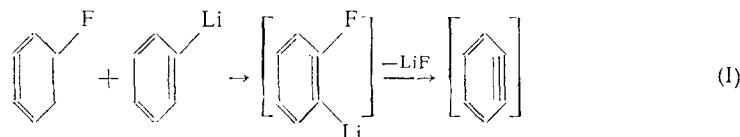
На основании этих фактов, Виттиг²⁸ предложил гипотезу об образовании детидробензола как промежуточного продукта в реакции. Виттиг считает, что *o*-литийфторбензол не способен к существованию, отщепляет литийфторид и образует дегидробензол (XVII).



Такое отщепление литийфторида было принято на основании ранних работ Виттига^{8,36}, в которых было показано, что из β -хлорстирола под действием фениллития образуется фенилацетилен:

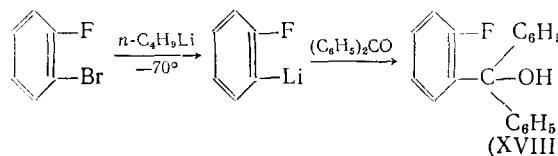


Реакция фторбензола с фениллитием сейчас истолкована как двухстадийный процесс отщепления-присоединения:

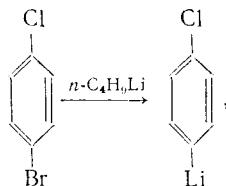


В первой стадии образуется *o*-литийфторбензол, который отщепляет LiF и дает дегидробензол. Во второй стадии к дегидробензолу присоединяется молекула фениллития и получается *o*-литийдифенил, который с бензофеноном дает *o*-фенил-трифенилкарбинол (XV), а водой разлагается в дифенил.

Проблема существования *o*-литийфторбензола была решена Джильманом³⁷, который показал, что *o*-литийфторбензол способен к существованию только при очень низких температурах. При -70° был выделен продукт конденсации (XVIII) *o*-литийфторбензола с бензофеноном с выходом 84 %.

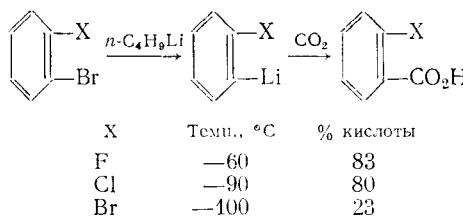


При -15° уже не удавалось обнаружить присутствия *o*-литийфторбензола. Интересно отметить, что *p*-литийхлорбензол, полученный раньше Джильманом³⁸:

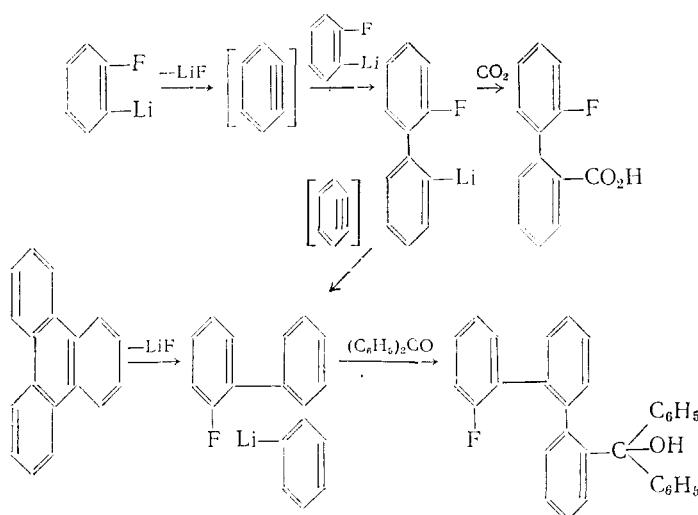


вполне устойчив при комнатной температуре.

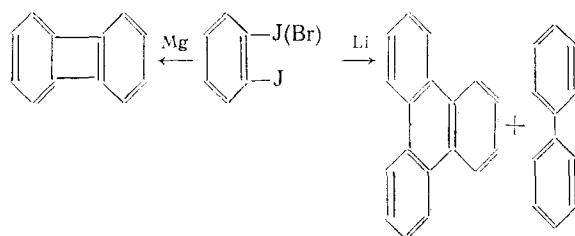
При систематическом исследовании этой реакции³⁹ были исследованы *o*-дигалогенбензолы, которые подвергались действию бутиллития. Продукт реакции обрабатывался твердой углекислотой:



Были выделены с хорошим выходом соответствующие кислоты. *o*-Литийбромбензол оказался очень неустойчивым даже при -100° . Если реакционную смесь подогреть до комнатной температуры, то образуется *o*-фтордифенил и трифенилен. Для этой реакции Джильман предлагает следующую схему:

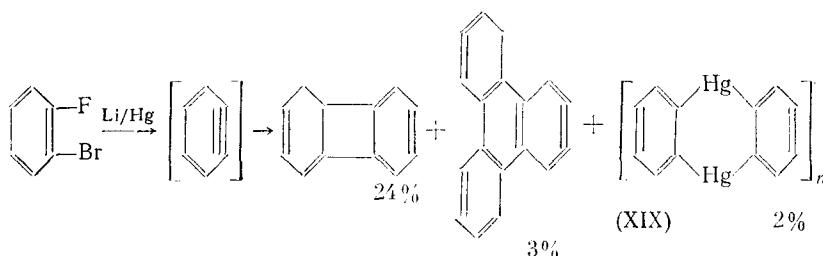


С кинетической точки зрения Джильман считает более вероятным образование трифенилена в ступенчатом процессе, чем механизм Бахмана, который требовал одновременного столкновения трех радикалов — фениленов. В пользу своей гипотезы Джильман приводит факты выделения продуктов конденсации промежуточных металлоорганических соединений с CO_2 и бензофеноном, а также факт, что в случае реакции с бензофеноном не наблюдалось образования трифенилена. Одновременно проведенные работы Манна и Виттига привели к аналогичным результатам. Манн⁴⁰ действовал на *o*-дийодбензол или *o*-йодбромбензол литием:



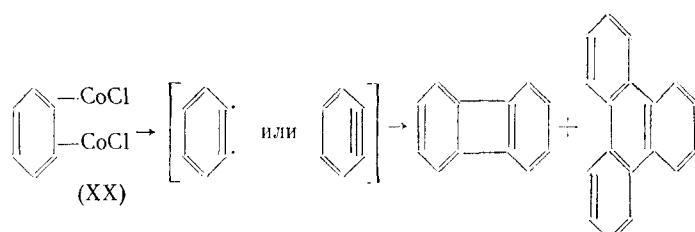
и получил дифенил и трифенилен, а при действии магнием получил дифенилен. Реакция с 3-бром-4-йодтолуолом дала соответствующие метилпроизводные дифенилена⁴¹.

В реакции *o*-фторбромбензола Виттигом⁴² были получены циклические соединения:



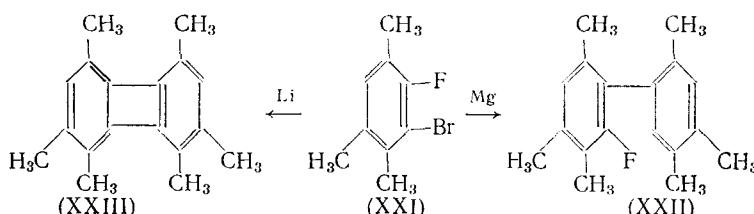
дифенилен, трифенилен и соединение (XIX).

Как показали последние работы Виттига⁴³, механизм Бахмана пока отбросить нельзя. Виттиг исследовал разложение *o*-дихлоркобальтбензола (XX):



и выделил дифенилен и трифенилен. Как известно, кобальторганические соединения являются типичными реактивами, при термическом разложении которых образуются свободные радикалы. Следовательно, в этом случае реакция образования трифенилена может идти по механизму Бахмана.

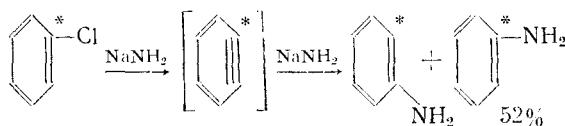
Виттиг⁴⁴ исследовал также реакцию с 5-фтор-6-бром-1,2,4- trimетиленбензолом (XXI):



и выделил производное дифенила (XXII) и дифенилена (XXIII), но не выделил трифенилена. Отсутствие этого последнего Виттиг объясняет пространственными затруднениями при тримеризации — метильные группы в соответствующем трифенилена будут слишком сближены друг с другом.

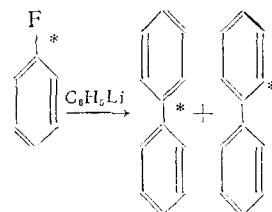
Все эти исследования не позволили решить, действительно ли образуется во время реакции дегидробензол. Однозначный ответ на этот вопрос дали работы Робертса с сотрудниками, с применением меченого углерода C^{14} в качестве индикатора.

Была исследована реакция хлорбензола-1- C^{14} с амидом натрия или калия в жидким аммиаке³³.



Полученный анилин был проанализирован на содержание углерода C^{14} . Оказалось, что образовались два продукта: анилин-1- C^{14} и анилин-2- C^{14} в почти равных количествах. Этот результат можно объяснить только существованием дегидробензола и равной вероятностью присоединения амида натрия в оба положения.

Такой же результат был получен при исследовании реакции фторбензола-1- C^{14} с фениллигиям⁴⁵.

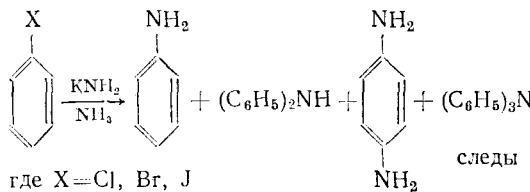


Были получены дифенил-1- C^{14} и дифенил-2- C^{14} . И этот результат можно объяснить только как присоединение фениллития к дегидробензолу.

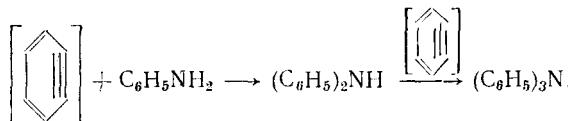
Дальнейшим доказательством существования дегидробензола, было открытие Виттигом⁴² реакции диеновых производных дегидробензола. Диеновые реакции дегидробензола будут рассмотрены в одном из следующих разделов (стр. 720).

6. *Реакции присоединения к незамещенному дегидробензолу.* Некоторые реакции этого типа были уже рассмотрены выше. В этом разделе мы рассмотрим дальнейшие реакции присоединения к дигидробензолу.

Бергстром и сотрудники⁴⁶ исследовали действие амида калия на галогенбензолы в жидким аммиаке:

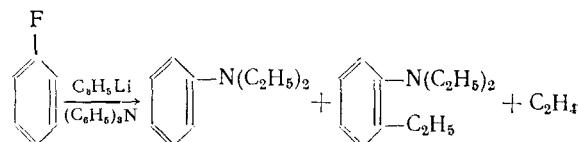


Образование анилина Робертс³³ объяснил присоединением амида металла к дегидробензолу. Образование ди- и трифениламинов можно объяснить присоединением соответствующих аминов к дегидробензолу:

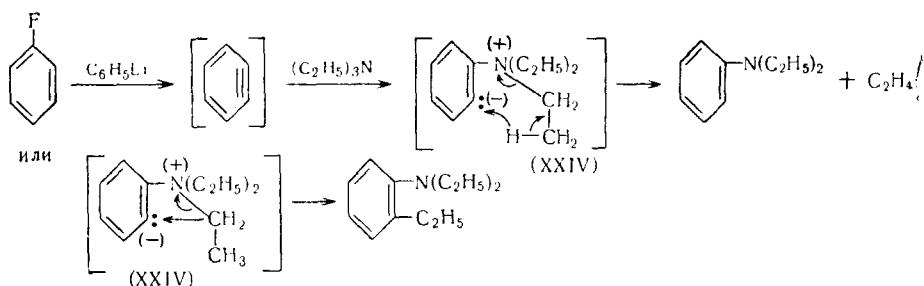


Аналогичным образом можно толковать реакцию анилида калия с хлорбензолом⁴⁷.

Более сложную реакцию наблюдал Виттиг⁴⁸ при действии фениллития и триэтиламина на фторбензол:

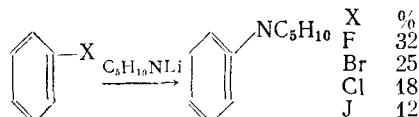


Были выделены диэтиланилин, *o*-этилдиэтиланилин и этилен. Реакция идет по схеме:

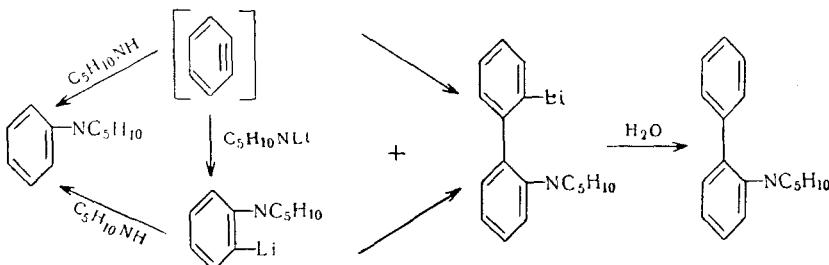


В первой стадии реакции образуется продукт присоединения (XXIV), который перегруппировывается дальше с образованием конечных продуктов.

Виттиг⁴² исследовал далее реакцию талогенбензолов с N-литийпиперидином и заметил, что выход N-фенилпиперидина сильно зависит от природы галогена:



Гуйсген⁴⁹ изучал реакцию аминирования галогенбензолов при действии N-литийпиперидина в присутствии пиперидина:



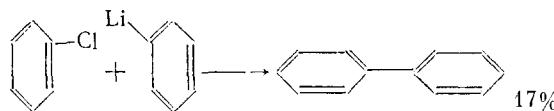
и показал, что выход продуктов не зависит от природы галогена в молекуле галогенбензола, что свидетельствует о течении реакции с образованием дегидробензола.

Получение почти одинаковых выходов, несмотря на разные соотношения пиперидина и N-литийпиперидина, свидетельствует о возможности присоединения пиперидина к дегидробензолу.

Сходные результаты были получены в реакции с N-литийдиэтиламином.

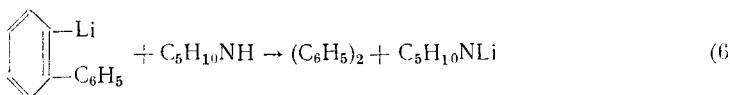
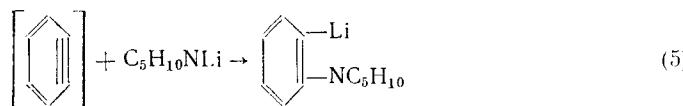
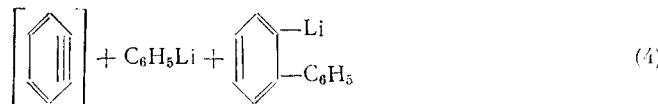
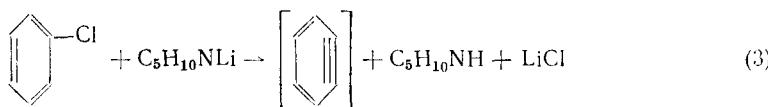
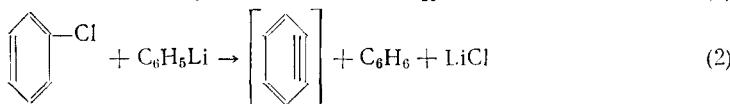
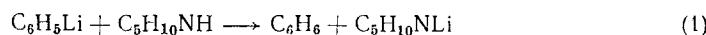
Гуйсген⁵⁰ наблюдал, что скорость реакции фениллития с хлорбензолом меньше, чем литийпиперидина с хлорбензолом. Добавка пипериди-

на ускоряет реакцию и повышает выход дифенила за то же время протекания реакции:



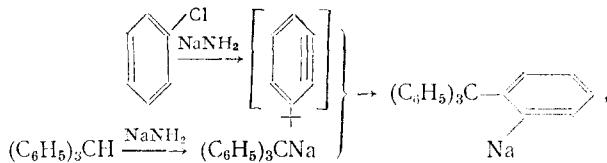
В присутствии пиперидина выход дифенила составляет 61%.

Гайсген пришел к выводу, что пиперидин оказывает катализитическое влияние на реакцию.

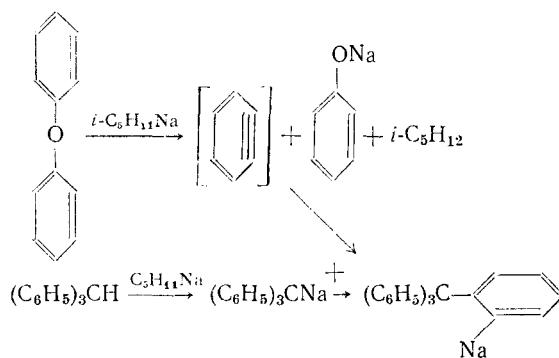


Несмотря на то, что фениллитий находится в реакционной смеси в большей концентрации, чем N-литийпиперидин, реакция (3) имеет решающее значение, так как она течет со значительно большей скоростью. В реакциях (4) и (5), фениллитий реагирует в 3 раза скорее, чем N-литийпиперидин, что при большей концентрации фениллития приводит почти полностью к образованию дифенила. Фениллитий быстрее вступает в реакцию присоединения, так как он является более сильным основанием, чем N-литийпиперидин.

Проведенное в последнее время Гайсгеном⁵¹ исследование кинетики реакции фениллития или пиперидиллития с галогенбензолами вполне подтвердило двухступенчатый механизм реакции. Образованием дегидробензола можно объяснить также реакцию трифенилметана с хлорбензолом в присутствии амидов⁵²,

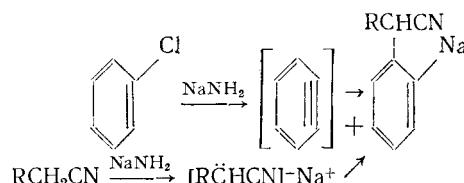


а также трифенилметана с дифениловым эфиром в присутствии изоамилнатрия⁵³:



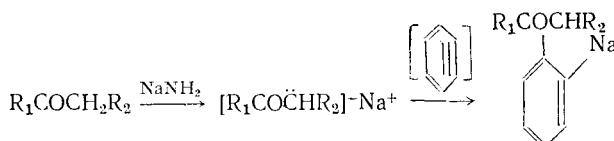
В обеих реакциях образуется тетрафенилметан.

Было проведено еще несколько реакций арилирования различных соединений галогенбензолами в присутствии амидов щелочных металлов. Бергстром⁵⁴ провел такую реакцию с нитрилами:



где R=H, CH₃.

Были выделены фенилацетонитрил и дифенилацетонитрил с выходом соответственно 31 и 28 %. Такая же реакция с кетонами была проведена Ликом⁵⁵:

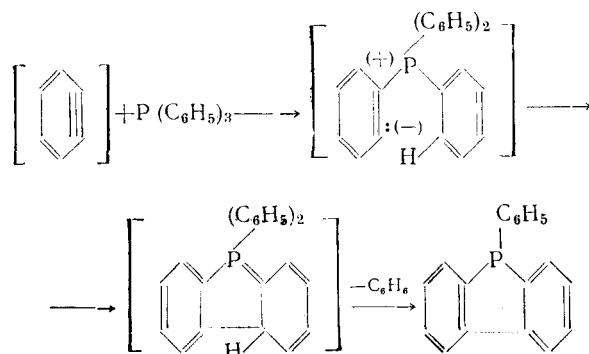


где R₁=H, Alk; R₂=H, Alk, Ar.

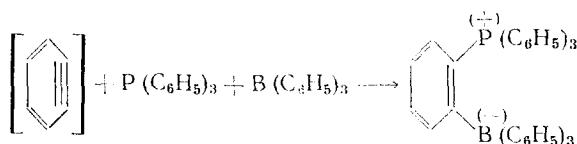
Этот автор провел также фенилирование сложных эфиров малоновой и фенилуксусной кислот⁵⁶.

Баннет⁵⁷ показал, что при реакции галогенбензола в присутствии NaNH₂ с тиофенолом, пиперидином и изобутиронитрилом образуются, кроме анилина, дифениламина и трифениламина, дифенилсульфид, N-фенилпиперидин и α -фенилизобутиронитрил с выходами 52, 29 и 23 %, соответственно.

Виттиг⁵⁸ исследовал присоединение к дегидробензолу трифенилфосфина:



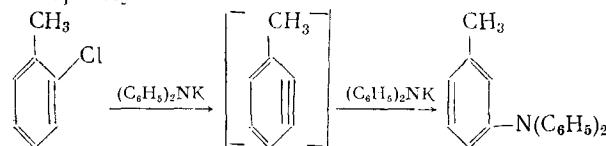
и одновременно присоединение трифенилфосфина и трифенилбора:



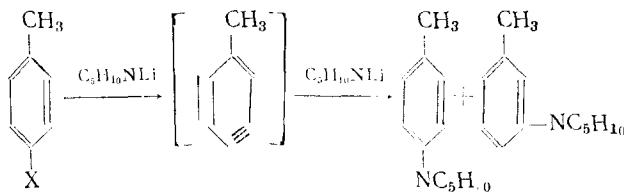
Наконец, Робертс⁵⁹ сравнил скорость присоединения различных анионов к дегидробензолу. Им был установлен следующий ряд анионов: флуоренил \approx анилид $>$ тиофенолят \approx трифенилметил $>$ енол ацетофенона \approx фенилацтилид $>$ фенолят $>$ пирролат $>$ алкооксил $>$ йодид $>$ цианид.

в. *Реакции присоединения к замещенным дегидробензолам.* Такие реакции замещения в бензольном кольце известны под названием реакций нуклеофильного замещения с перегруппировкой (кине-замещение). Перегруппировку такого рода можно легко обнаружить в случае замещенных бензолов, где образуется изомер, отличный от исходного вещества. Многие перегруппировки были замечены в ряду производных толуола.

Гауссерман⁶⁰ заметил перегруппировку при действии дифениламино-калия на *o*-хлортолуол:



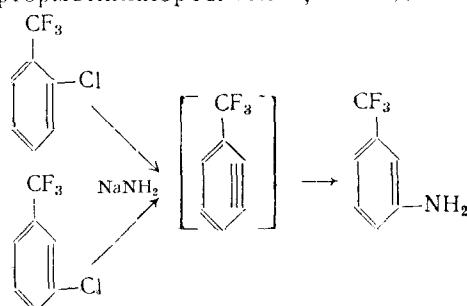
Гайсген⁴⁹ исследовал реакцию *p*-галогентолуолов с *N*-литийлипидином и нашел, что соотношение изомеров не зависит от атома галогена:



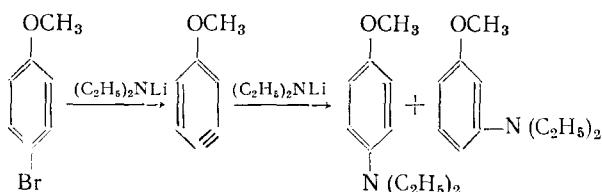
X	% мета-	% пара-
F	53	47
Cl	55	45
Br	56	44

Такое постоянство соотношения изомеров свидетельствует о том, что реакция протекает через дегидробензол.

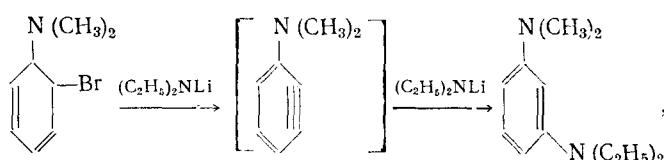
Реакцию трифторметилхлорбензолов, исследовал Бенкесер⁶⁰



и заметил, что перегруппировка идет только в случае орто-производного. Дальнейшие исследования были посвящены изучению эфиров фенолов. Так, Джильман⁶¹ исследовал *p*-броманизол.

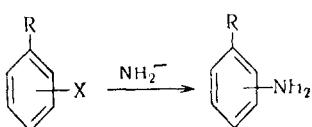


и *o*-бромдиметиланилин⁶²:

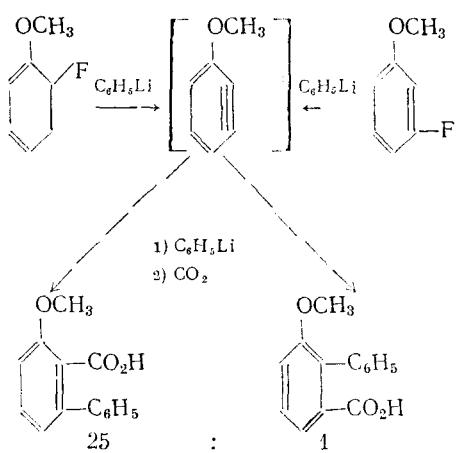


Гуйсен⁶³ фторанизолы:

ТАБЛИЦА 2
Ориентация в замещенных
галогенбензолах



R	X	Изомерный состав продукта, %		
		o	m	p
<i>o</i> -OCH ₃	Br	—	100	—
<i>m</i> -OCH ₃	Br	—	100	—
<i>p</i> -OCH ₃	Br	—	49±1	51±1
<i>o</i> -CF ₃	Cl	—	100	—
<i>m</i> -CF ₃	Cl	—	100	—
<i>p</i> -CF ₃	Cl	—	50±5	50±5
<i>p</i> -F	Br	—	20±1	80±1
<i>o</i> -CH ₃	Cl	45±4	55±4	—
<i>o</i> -CH ₃	Br	48,5±2	51,5±2	—
<i>m</i> -CH ₃	Br	22±4	56±4	22±4
<i>m</i> -CH ₃	Cl	40±4	52±4	8±4
<i>p</i> -CH ₃	Cl	—	62±4	38±4



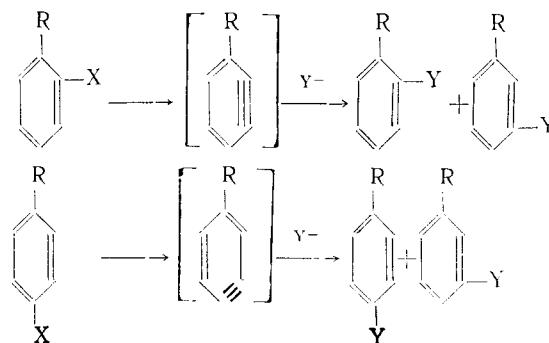
В реакции были получены различные количества изомеров, вероятно в результате действия стерических факторов — громоздкая фенильная группа не вступает в

положение 2, где с обеих сторон находятся заместители.

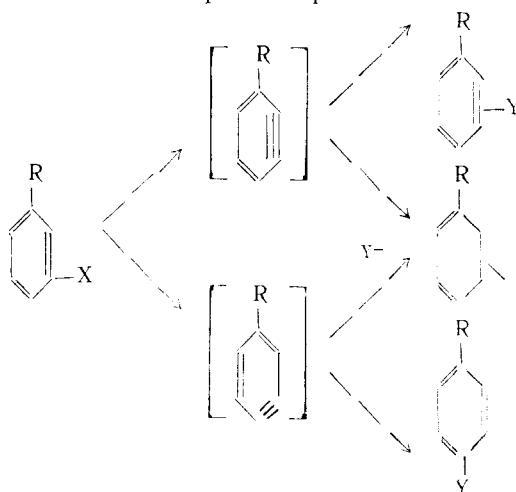
Реакции дифенилового эфира будут рассмотрены в разделе, посвященном синтезу фенола гидролизом хлорбензола.

Приведенные выше реакции были исследованы Робертсом⁶⁴ с целью определения количества образующихся изомеров и влияния положения заместителей на выход изомеров. Результаты работы приведены в табл. 2.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, из орто-изомеров никогда не образуется пара-изомер и наоборот. Этот факт можно предсказать на основе механизма реакции с образованием дегидробензола.

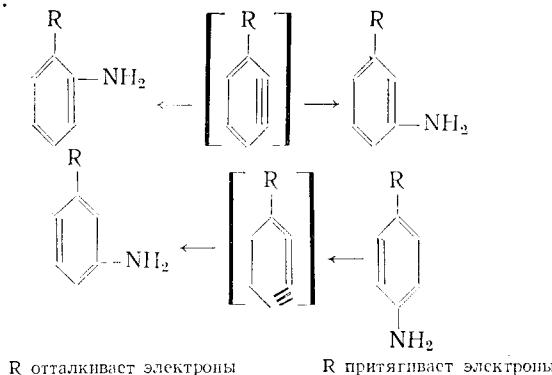


Мета-изомер может давать все три изомера:



Полученные результаты вполне подтверждают теорию. Тот факт, что из пара-производных, где на образующемся дегидробензоле не сказываются пространственные влияния, получаются равные количества обоих изомеров, подтверждает гипотезу, что вторая стадия реакции является реакцией присоединения.

Робертс приводит следующую схему влияния заместителей на образование изомеров:

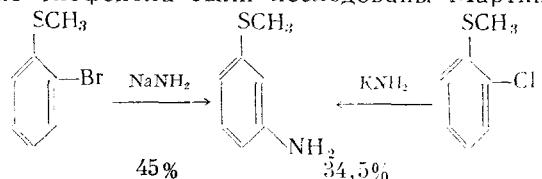


R отталкивает электроны

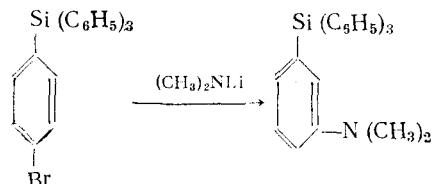
R притягивает электроны

Решающим фактором является индуктивное влияние заместителя. Если заместитель притягивает электроны, то положительный центр находится дальше от заместителя: для 2,3-дегидробензола в мета-, для 3,4-дегидробензола в пара-положении и в это положение вступает анион NH_2^- . Обратная картина наблюдается для заместителей, отталкивающих электроны.

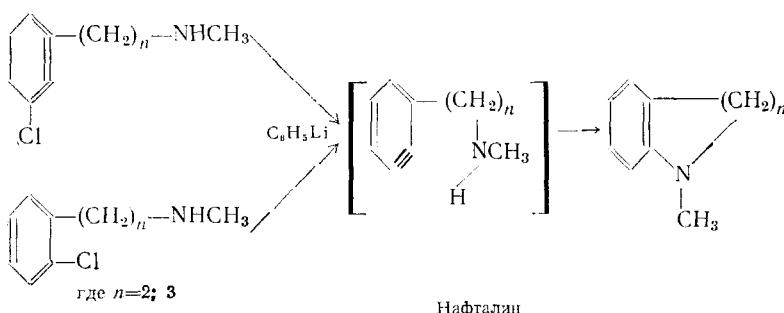
Производные тиофенола были исследованы Мартином⁶⁵,



а кремнийорганические соединения Джильманом⁶⁶.



Реакцию присоединения к дегидробензолу можно также провести внутри молекулярно, что использовал Гусген⁶⁷ для синтеза циклических соединений

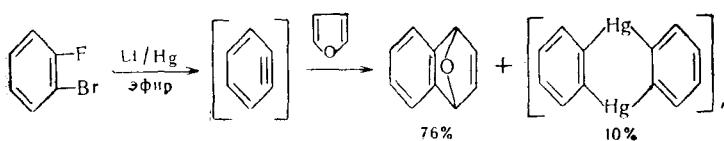


В последнее время по этому способу был осуществлен синтез производных 2,3-бензоморфолина, тетрагидрохиноксалина и индазолина, а также восьми- и пятнадцатичленных циклических аминов⁶⁸.

е. Применение дегидробензола как диенофила в синтезе Дильса — Альдера, является не только доказательством строения и существования дегидробензола, но также крайне интересным открытием.

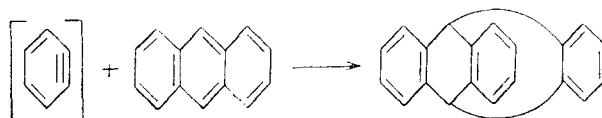
Как известно, ацетиленовая связь вступает в диеновый синтез только тогда, когда она активирована соседними группами. Молекула дегидробензола очень реакционноспособна и легко вступает в диеновый синтез. Реакцию ведут следующим образом⁴²: о-фторбромбензол, амальгаму лития или металлический магний и подходящий диен встряхивают в эфирном растворе в атмосфере азота в течение нескольких дней при комнатной температуре. Продукт конденсации растворяется в эфире, его выделяют обычными методами и подвергают хроматографической очистке.

В первой реакции, исследованной Виттигом, применен в качестве диена фуран.



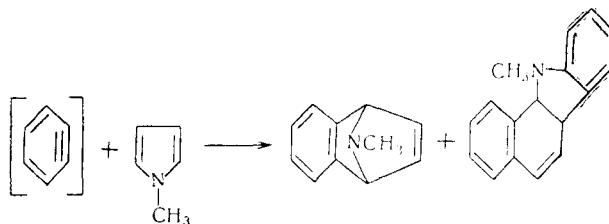
Работа Виттига была повторена Джильманом⁶⁹, который провел реакцию в условиях существования *o*-литийфторбензола (-70°) и после нагревания реакционной смеси до комнатной температуры получил эндо-окись, а также Мюллером⁷⁰.

Виттиг исследовал диеновый синтез со многими диенами. Например, в реакции с антраценом им был получен триптицен^{71, 72}



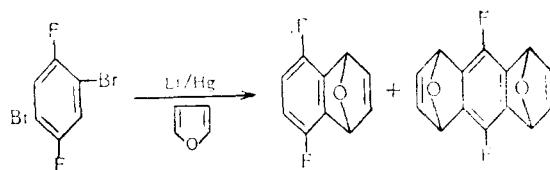
Были изучены также реакции с циклопентадиеном, тетрафенилцикlopентадиеноном и тетрафенилфураном⁷³, которые протекают аналогичным образом.

В реакции с N-метилпирролом были выделены два продукта⁷⁴.

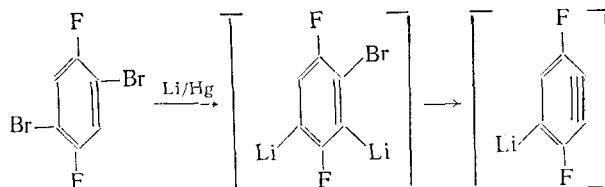


В реакцию диенового синтеза с дегидробензолом были введены также N-метилизоиндол и 1,4-дифенилизобензофуран⁷⁵. С другой стороны, были исследованы реакции некоторых замещенных галоидбензолов с фениллитием в присутствии фурана⁴⁴.

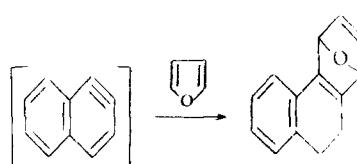
Неожиданный на первый взгляд результат дала реакция с 1,4-дифтор-2,5-дигромбензолом,



так как атомы фтора остались в молекуле. В этом случае отщеплению подвергался бромистый литий, а второй атом брома замещался литием, или в параллельной реакции отщеплялись две молекулы бромистого лития.

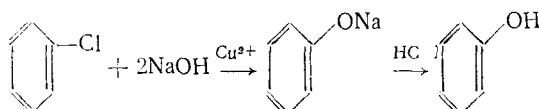


Виттигом был также исследован диеновый синтез дегидронатфалина с фураном⁵⁸.



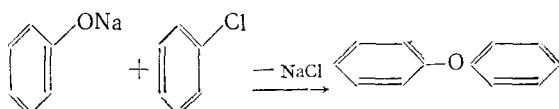
д. *Синтез фенола из хлорбензола.* Гидролиз хлорбензола в фенол действием водных растворов едкого натрия является в настоящее время одним из важнейших технических способов получения фенола. Выделение этих реакций в отдельный раздел обосновано тем, что они текут в водном растворе, в то время как все раньше рассмотренные реакции проводились в безводной среде.

Синтез фенола из хлорбензола был открыт Мейером и Бергиусом⁷⁶.

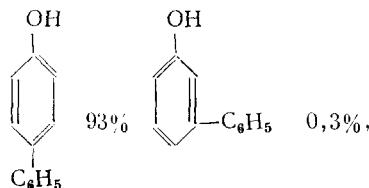


Реакцию ведут в автоклавах при 300° и давлении 100 атм. Применяют 10—20% раствор NaOH в присутствии солей меди, как катализатора. Выход фенола превышает 90%.

Первые соображения о механизме реакции собраны в обзорной статье Хейла⁷⁷. Механизм реакции очень сложен, на что указывают выделенные Лютtringаусом⁷⁸ побочные продукты. Главный из них дифениловый эфир, который, как думали раньше, образуется в реакции:

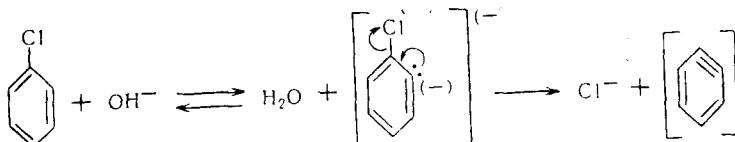


Из остатков после отгонки фенола были выделены *p*-фенилфенол и *m*-фенилфенол:



а из остатков после отгонки дифенилового эфира: *o*-фенилфенол (30%), *o*,*o*-дифенилфенол (3%), *o*-фенилдифениловый эфир, и *p*-фенилдифениловый эфир.

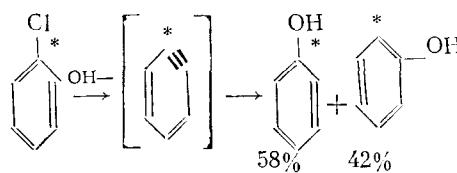
Лютtringаус приводит следующий механизм реакции с образованием дегидробензола в качестве промежуточного продукта:



Анион гидроксила атакует водород в орто-положении к атому хлора и отрывает его, образуя воду. Устанавливается равновесие, которое сдвигается вправо, так как анион хлорбензола распадается с отщеплением аниона хлора и образованием дегидробензола. Присоединение воды к дегидробензолу дает фенол, а присоединение аниона фенолята — дифениловый эфир и *o*-фенилфенол.

Аналогичным образом можно объяснить образование и других побочных продуктов реакции.

Схема Люттингауса была частично доказана Робертсом⁷⁹, который провел гидролиз хлорбензола меченого углеродом C¹⁴:

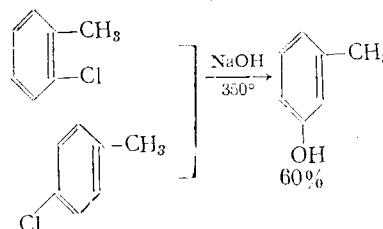


и получил изомерные фенолы с соотношением изомеров, близким к 1 : 1.

Люттингаус⁸⁰ исследовал также реакцию дифенилового эфира с фенилнатрием. Он выделил такие же продукты реакции, как и при гидролизе хлорбензола, что указывает на течение реакции по сходному механизму, т. е. с образованием дегидробензола. Такую же схему реакции приводит Виттиг⁴². Дальнейшим подтверждением течения реакции с образованием дегидробензола было выделение продуктов его полимеризации: трифенилена и 4,5,9,10-дibenзопирана⁸¹ при действии сплава калий — натрий на дифениловый эфир.

Сходные результаты получил Люттингаус⁸² при исследовании фенилзамещенных дифениловых эфиров. Им исследованы также фениловые эфиры α - и β -нафтолов⁸².

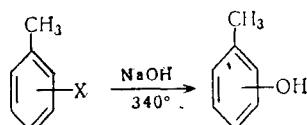
При гидролизе хлортолуолов наблюдалась перегруппировка^{83, 84, 85}:



Выход продукта в зависимости от положения галогена и изомерный состав были исследованы Робертсом⁷⁹:

ТАБЛИЦА 3

Гидролиз изомерных галогентолуолов

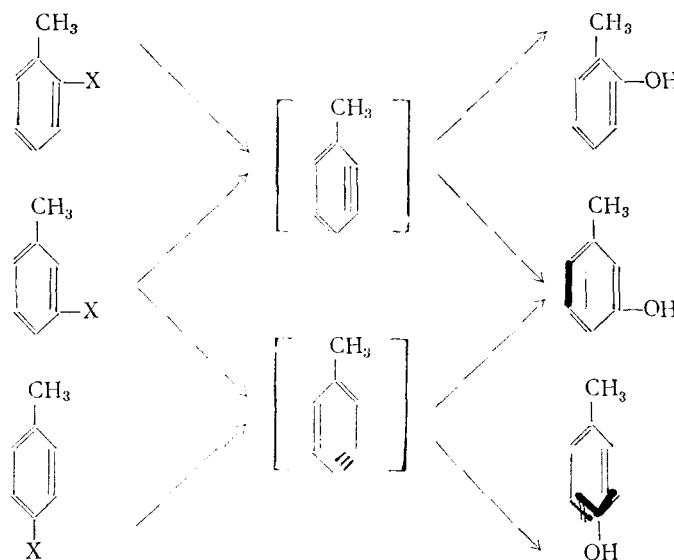


X	Конверсия, %	Состав продукта, %		
		<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
<i>o</i> -Cl	68	48,2	51,8	—
<i>m</i> -Cl	56	21,4	63,6	15,0
<i>p</i> -Cl	50	—	50	50
<i>o</i> -Br	63	45,4	54,6	—
<i>m</i> -Br	60	23,9	60,2	15,9
<i>p</i> -Br	55	—	54,6	45,4
<i>o</i> -J	50	41,7	58,3	—
<i>m</i> -J	47	19,8	66,1	14,7
<i>p</i> -J	43	—	48,7	51,3

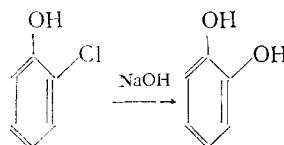
Результаты работы приведены в табл. 3.

Робертс считает возможным конкурирующее течение реакции либо по механизму S_N2 , либо с образованием дегидробензола. В пользу последнего механизма говорит факт наличия перегруппировки и отсутствие *p*-крезола в реакции с *o*-хлортолуолом, и наоборот, *o*-крезола в реакции с *p*-хлортолуолом.

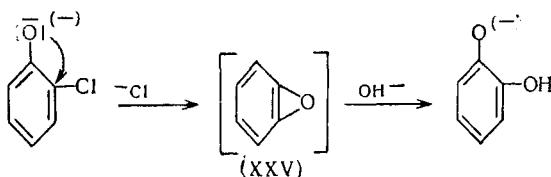
Робертс приводит следующую схему реакции:



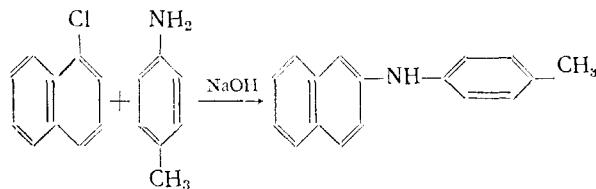
Интересный факт заметил Киприянов⁸⁶, что при гидролизе *o*-хлорфенола не осуществляется перегруппировка, которой следовало бы ожидать:



Образуется только пирокатехин. Робертс⁷⁹ объясняет механизм этой реакции внутримолекулярным замещением с образованием «окиси де-гидробензола» (XXV), как промежуточного продукта.



Перегруппировку 2- и 4-хлордифенила наблюдали Бриттон⁸⁵ и Мус⁸⁷, е. *Дегидронафталин*. Еще в 1894 г. при действии *p*-толуидина на 1-хлорнафталин Кым²⁹ заметил перегруппировку:



Аналогичная перегруппировка была обнаружена и в ряде других работ^{46, 62, 88–90}, что свидетельствует о возможности существования дегидронафталина.

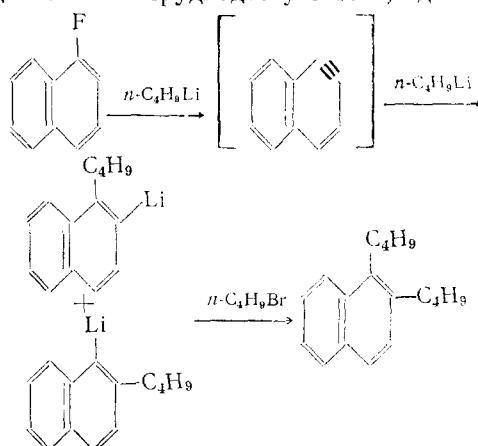
Гуйген⁹¹ показал, что независимо от положения галогена в галогеннафталине получаются постоянные соотношения изомеров в продукте реакции.

В реакции фторпроизводных с фениллитием были получены следующие результаты.

Нафталин		
	α -фенил	β -фенил
α -C ₁₀ H ₇ F	36,8	63,2
β -C ₁₀ H ₇ F	37,6	62,4

Эти результаты сходны с результатами Баннета⁹⁰.

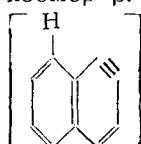
Так как в реакции присоединения металлоорганических соединений к деидронанафталину образуются металлированные нафталины, Гайсген предложил использовать их для синтеза труднодоступных 1,2-диалкинафталинов:



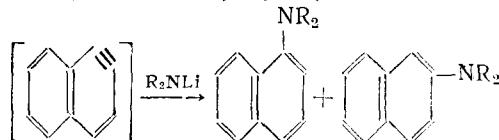
Действительно, реакция с бутилбромидом дала с хорошим выходом ожидаемый 1,2-дибутилнафталин. Были получены также трет.-бутилнафталины.

Интересно отметить, что независимо от вступающего заместителя: *n*- или трет.-бутила были получены идентичные соотношения изомеров.

Было исследовано⁹² также влияние заместителей на соотношение изомеров. В молекуле деидронанафталина водород вperi-положении должен влиять на количество образующихся изомеров. Для небольших по размеру заместителей это влияние не должно сказываться и должно образоваться постоянное соотношение изомеров. Для громоздких заместителей должен преобладать изомер β .



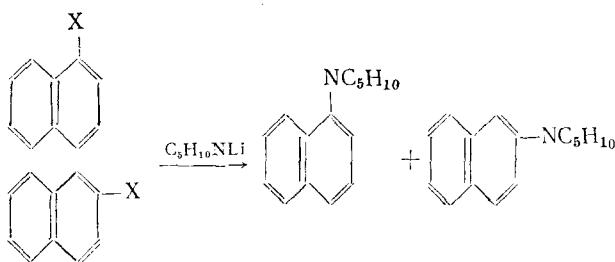
Была исследована реакция α -фторнафталина с литийамиами:



где R = *i*-C₃H₇; C₆H₁₁.

Теоретические предвидения вполне оправдались, хотя влияние на соотношение изомеров проявилось только при очень объемистых заместителях.

Тщательно исследована зависимость соотношения изомеров от положения и рода галогена⁹³. Была изучена реакция 1-, и 2-галогеннафталинов с N-литийпиперидином и получено хорошее постоянство соотношения изомеров для всех галогенов за исключением фтора, что объясняется частичным протеканием реакции по механизму S_N2



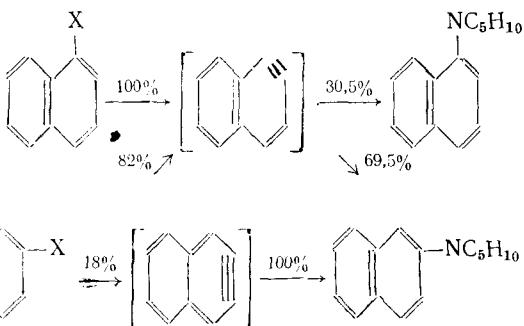
где $X = F, Cl, Br, J$.

Нормальное соотношение для всех галогенов наблюдалось при проведении реакции в кипящем пиперидине (см. табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Галогеннафталин	Пиперидиннафталин, %	
	1	2
1-F	32	68
1-Cl	30	70
1-Br	27	73
2-F	25,5	74,5
2-Cl	26,5	73,5
2-Br	23,5	76,5
В среднем: 1-Галогеннафталин	30,5	69,5
2-Галогеннафталин	25	75

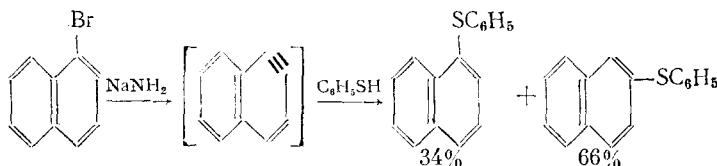
Установление соотношения образующихся изомеров позволило определить направление отщепления литийгалогенидов от 1-литий-2-галоген и 3-литий-2-галогеннафталинов, а также направление присоединения литийпиперидина к 1- и 2-дегидронапталином.



Были получены следующие результаты: 1) 1-галогеннафталины превращаются на 100% в 1-дегидронапталин; 2) 2-галогеннафталины дают смесь 82% 1-дегидронапталина и 18% 2-дегидронапталина; 3) 1-дегидронапталин присоединяет 30,5% аниона пиперидина в положении 1 и 69,5% в положение 2; 4) наконец, 2-дегидронапталин присоединяет анион пиперидина полностью в положение 2 (100%). Вероятно, замещение идет поровну в положения 2 и 3, но выделенные продукты неразличимы друг от друга, так как эти положения равнозначны.

Полученные результаты были подтверждены Гуйстеном в работе⁹⁴. Была исследована также реакция с N-литийдиэтиламином, и были получены сходные результаты.

Баннет⁵⁷ исследовал реакцию присоединения тиофенола к дегидронапталину:



Были получены два изомерных фенилтиофенола с соотношением изомеров, близким к тому, какое было установлено Гуйстеном⁹³.

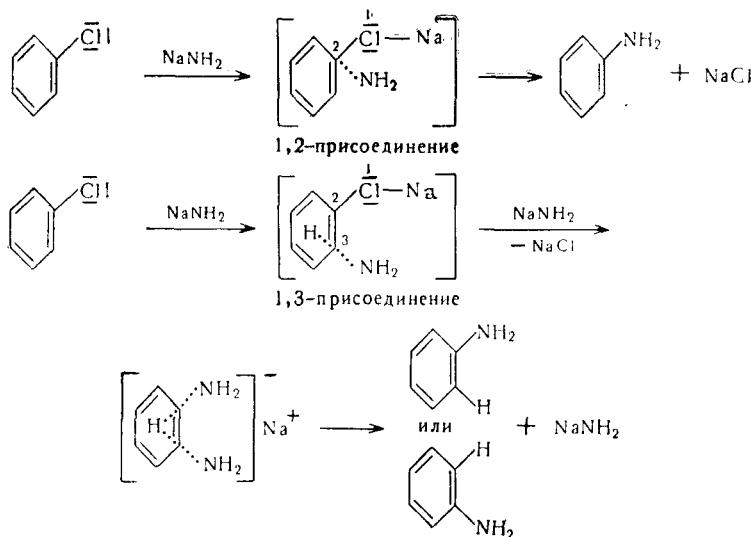
ж. Другие дегидросистемы. Для систем антрацена⁹⁵ и фенантрена⁵⁰ убедительных доказательств образования дегидросоединений пока нет. Для систем дифенила^{46, 50}, дibenзофурана и дibenзотиофена показано^{96, 97}; что замещение галоида протекает с перегруппировкой. Это указывает на промежуточное образование дегидросоединений.

На основании приведенного выше материала существование дегидросоединений можно считать доказанным. В настоящее время известны три типа реакции дегидросоединений: 1) полимеризация, приводящая к получению дифенилена и трифенилена; 2) присоединение (особенно ярким примером которого являются реакции замещения ароматических соединений с перегруппировкой) и 3) диеновый синтез.

Реакция полимеризации не имеет большого значения как доказательство существования дегидросоединений, так как ее течение можно объяснить механизмом, аналогичным реакции Вюрца — Фиттига.

Реакции нуклеофильного замещения в бензольном ядре могут идти по механизму S_N2 — без перегруппировки. Если осуществляется перегруппировка, реакция идет по механизму отщепления-присоединения с образованием дегидросоединения. Механизм реакции и существование дегидробензола было доказано Робертсом при помощи метода меченых атомов. Присоединение к дегидросоединению должно давать изомеры в постоянном соотношении, не зависящем от концентрации реагентов. Наблюдаемые отклонения являются результатом течения реакции по обоим возможным механизмам: замещение S_N2 и через дегидросоединение.

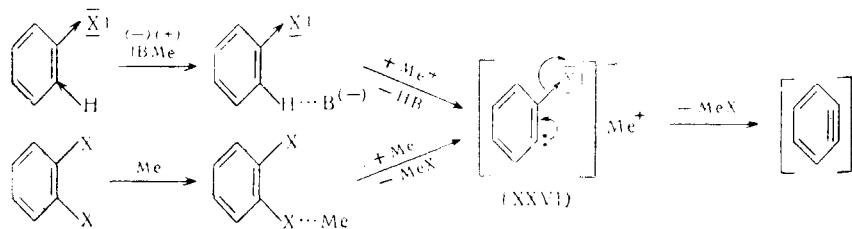
Другой механизм реакции замещения с перегруппировкой предложил Мортон⁹⁸. Реакция рассматривается им как 1,2- или 1,3-присоединение:



При 1,3-присоединении после отщепления NaCl образуется циклический комплекс, который может разлагаться с образованием нормального или перегруппированного продукта. Вопрос, по которому из этих механизмов течет реакция, пока не решен.

Диеновый синтез является вторым веским доказательством существования дегидробензола. Что касается способов получения дегидросоединений, то они образуются при действии анионов на галогенсодержащие соединения, металлов на дигалогенсоединения, или при термическом разложении металлоорганических соединений. Из первых двух типов

соединений получается одинаковое промежуточное *o*-галоген-металло-соединение (XXVI).



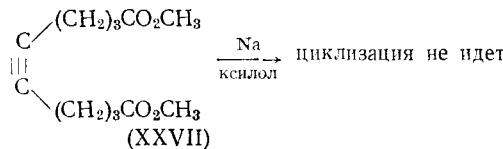
Замещение протона металлом возможно благодаря электроноакцепторным свойствам галогена; чем они сильнее, тем замещение становится легче. Образующееся *o*-галогенметалло-соединение (XXVI) тем легче может отщепить соль металла, чем более электроположителен атом металла. Виттиг считает, что «движущей силой» этого отщепления является большая стабильность дегидросоединения в результате частичного перекрывания орбит электронов, хотя третья связь, вероятно, не образуется.

Термический распад металлоорганических соединений может дать бирадикал фенилен, который, вероятно, перегруппировывается в дегидробензол.

Строение дегидросоединений будет рассмотрено в разделе, посвященном стереохимии циклических ацетиленов.

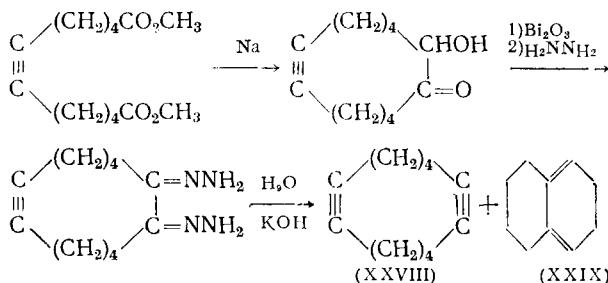
3. ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЦЕТИЛЕНЫ С НЕСКОЛЬКИМИ КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

Первые сообщения о получении циклических соединений с несколькими кратными связями появились в 1956 г. Крэм⁹⁹ попытался синтезировать циклодекадиин-1,5, но синтеза провести не удалось, так как соответствующий сложный эфир (XXVII) не дает ацилоина.

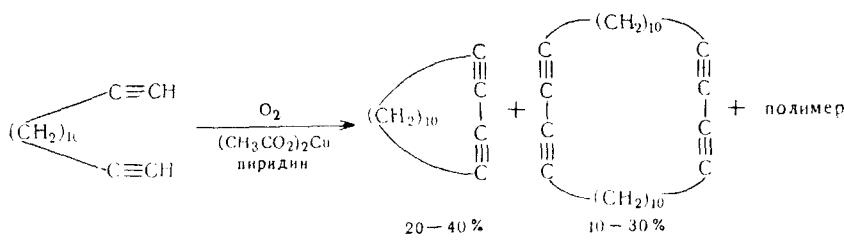


Циклизацию удалось осуществить только после восстановления тройной связи в *cis*-двойную связь.

При синтезе циклододекадиина-1,7 (XXVIII) были получены два циклических продукта (XXVIII) и (XXIX):

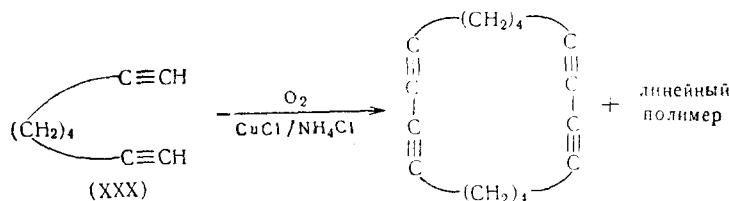


1,3-Диацетилены были получены Эглингтоном¹⁰⁰. Исходным веществом для синтеза служил α , ω -диацетилен, который был окислен воздухом в присутствии солей меди.

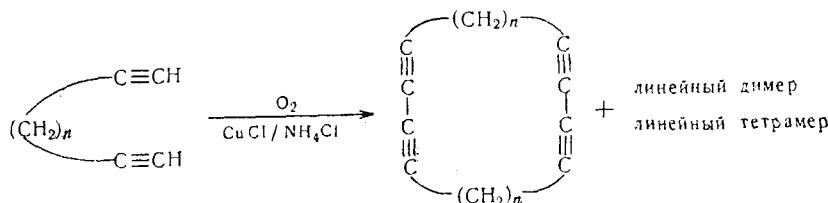


Была получена смесь циклических и линейных продуктов. Выход циклического мономера зависит от концентрации исходного диацетиленов. Циклотетрадекадиин-1,3 поглощает кислород из воздуха с образованием $\text{C}=\text{O}$ группы.

Реакция циклизации α,ω -диацетиленов была широко исследована Сондгеймером и сотрудниками. В первой работе этих авторов¹⁰¹ была исследована циклизация 1,7-октадиена (XXX).



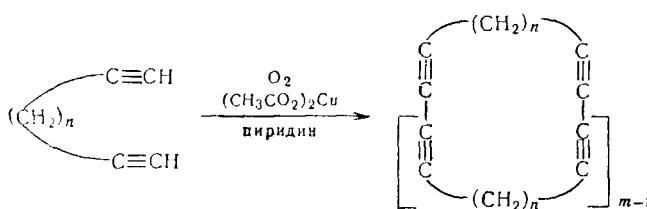
Тем же способом был получен ряд циклических ацетиленов¹⁰².



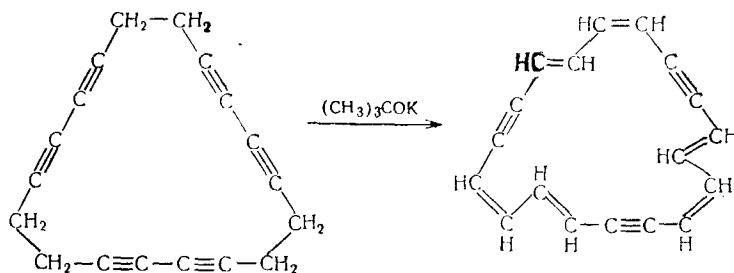
где $n=3,4,5$

В случае 1,5-гексадиена ($n=2$) и 1,9-декадиена ($n=6$) не удалось получить циклических продуктов. У циклотетрадекатетраина-1,3—8,10 ($n=3$) было обнаружено смещение полосы поглощения в ультрафиолетовой области в сторону длинных волн. Авторы объясняют это явление «эффектом сближения» («proximity effect»), сущность которого будет рассмотрена в главе, посвященной стереохимии циклических ацетиленов.

Когда Сондгеймер и сотрудники применили в своих работах способ окисления, разработанный Эглингтоном¹⁰⁰, т. е. окисление в присутствии уксуснокислой меди как катализатора в пиридине при большом разведении, им удалось выделить циклические полимеры, состоящие из нескольких единиц мономера¹⁰³.



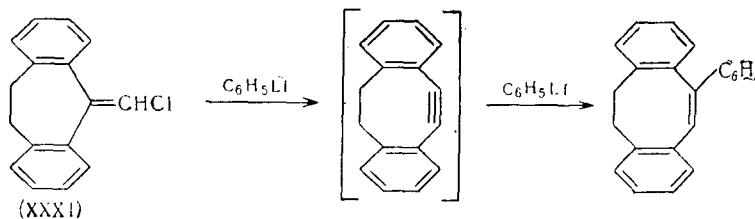
Реакция циклизации была проведена также на гекса-1,5-дииин-3-оле¹⁰⁴ и уксусном эфире циклогепта-1,6-дииин-4-ола¹⁰⁵. Макроциклические продукты [циклооктадекагексаин-1,3,7,9,13,15 (триметр гексадиина-1,5)¹⁰⁶ и циклотетраоксаоктаин-1,3,7,9,13,15,19,21 (тетраметр гексаина-1,5)^{107,108}, циклодиактотадекаин-1,3,7,9,13,15,19,21,27 (пентаметр гексаина-1,5)¹⁰⁹] под действием третичного бутилата калия вступили в реакцию изомеризации по Фаворскому:



в результате которой были получены соответствующие сопряженные полиинены. Авторы считают, что эти соединения могут иметь ароматические свойства.

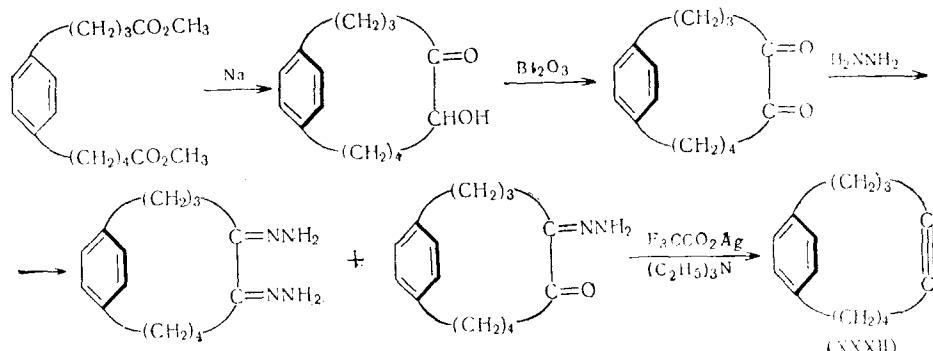
Несколько работ было посвящено введению тройной связи в циклы, соединение с бензольным ядром.

Картин¹⁰⁹ действовал фениллитием на хлорметилен-дibenзоциклогептадиен (XXXI). При этом произошла перегруппировка в дibenзоциклооктин:

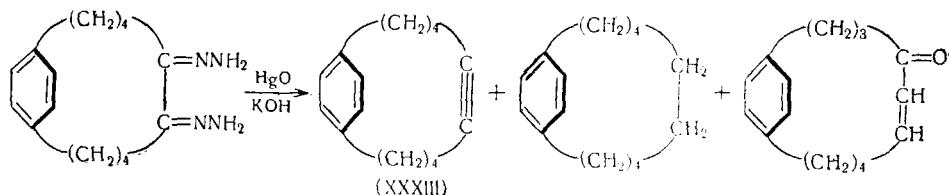


который присоединял молекулу фениллития. Свободного ацетиlena выделить не удалось.

Крэм и сотрудники^{110,111} исследовали свойства парациклофанов с тройной связью; 4(9) парациклофин (XXXII) был получен из соответствующего дигидразона:

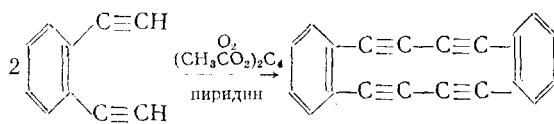


При действии гидразина на дикетон была получена смесь моно- и дигидразонов, которую не удалось разделить на компоненты. Смесь гидразонов была разложена действием трифторуксусного серебра и триэтиламина, так как реакция с окисью ртути не прошла. Этот новый способ проведения реакции окисления дигидразонов был разработан Ньюменом. 5(10)-парациклофен (XXXIII) был получен разложением дигидразона действием окиси ртути и едкого кали:



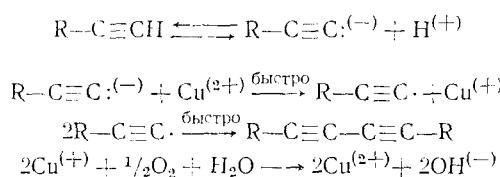
Образование побочных продуктов авторы объясняют, в случае предельного углеводорода, восстановлением дигидразона по Вольфу — Кижнеру, а образование ненасыщенного кетона — разложением моно- гидразона.

Очень интересное соединение получил Эглингтон¹¹² при окислительной полимеризации — *o*-диэтинилбензола:



Было выделено циклическое соединение, строение которого принято на основании гидрирования и изучения инфракрасных спектров, и рентгеноструктурного анализа¹¹³.

В области синтеза полиацетиленовых циклических соединений, основное значение имеет метод окислительного уплотнения α, ω -диацетиленов. Механизм этой реакции, вероятно, идентичен с механизмом полимеризации линейных ацетиленов, который был установлен Клебанским¹¹⁴.

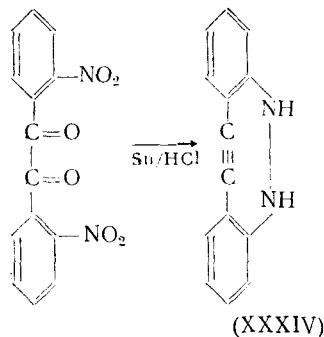


На справедливость этого механизма указывает факт, что, чем легче ацетилен отщепляет протон, тем быстрее идет полимеризация. Эглингтон¹⁰⁰ принимает образование из α, ω -диацетиленов, бирадикалов, $C\equiv C(CH_2)_n C\equiv C$, которые в зависимости от условий реакции образуют циклический мономер, или циклические и линейные полимеры.

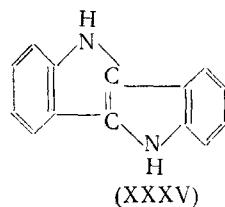
4. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С АЦЕТИЛЕНОВОЙ СВЯЗЬЮ

Эта группа соединений пока очень мало исследована. Правда, первые указания на существование соединений этой группы были сделаны Голубевым еще в 1884 г., но до сих пор известно только несколько представителей гетероциклических ацетиленов с точно установленным строением. Голубев¹¹⁵ исследовал восстановление *o,o'*-динитробензола и по-

лучил соединение с составом $C_{14}H_{10}N_2$, которому приписал строение гетероциклического ацетилена (XXXIV):

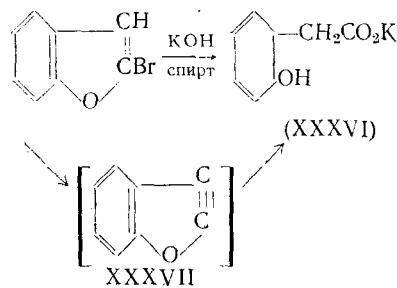


Было получено дibenзоилпроизводное соединение (XXXIV). Однако строение его не было точно установлено. Клигл¹¹⁶ считает, что XXXIV имеет совершенно другое строение (XXXV), без тройной связи:



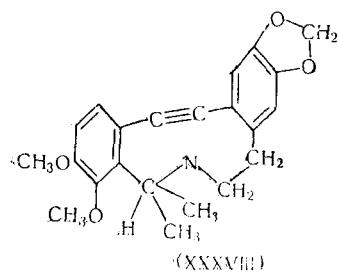
Попытку получить «ацетилен Голубева» делал Руггли¹¹⁷ путем восстановления O,O' -динитробензила в щелочной среде, но она не увенчалась успехом.

Штермер¹¹⁸ наблюдал расщепление фуранового кольца бензофурана при действии щелочи на 2-бромбензофуран:

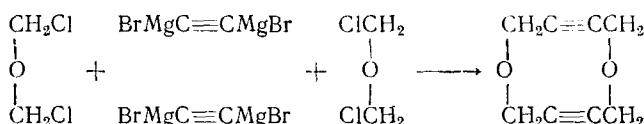


Он объясняет образование α -гидроксифенилуксусной кислоты (XXXVI), предполагая дегидробензофуран (XXXVII) в качестве промежуточного продукта.

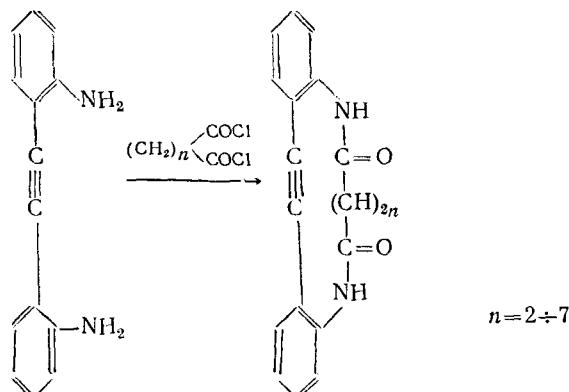
Фройнд¹¹⁹ сообщил о существовании тройной связи в алкалоиде дес- N -метилдигидроберберине (XXXVIII):



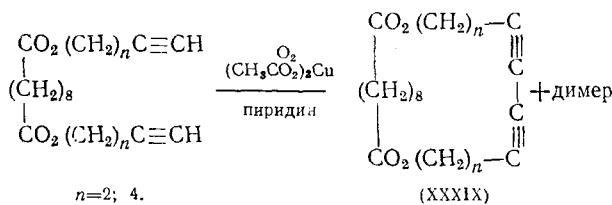
Леспию¹²⁰ получил циклический ацетилен в реакции дихлордиметилового эфира с димагнийбромацетиленом:



Строение гетероциклических ацетиленов, перечисленных выше, не было точно установлено. Первые гетероциклические ацетилены с точно установленным строением были получены Руггли^{117, 121} конденсацией *o,o*-диаминотолана с хлорангидридами дикарбоновых кислот



В последнее время гетероциклические ацетилены (XXXIX) были получены Эглингтоном¹⁰⁰ путем окислительной полимеризации диацетиленов:



В случае, когда $n=2$ были получены циклические мономер и димер, для $n=4$ только димер.

5. СТЕРЕОХИМИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТИЛЕНОВ

Как видно из обзора, циклические ацетилены можно разделить на две большие группы. Первая — устойчивые соединения, которых в настоящее время получено еще довольно мало и строение которых не вызывает сомнения. Они представляют большой интерес для теоретической органической химии, так как являются подходящим объектом для исследования таких проблем, как пространственное строение, напряжение, сопряжение кратных связей и возможность существования больших циклов с ароматическими свойствами.

Другую группу составляют неустойчивые циклические ацетилены. Это семи-, шести- и пятичленные кольца с тройной связью. Возможность временного возникновения ацетиленовой связи в четырехчленном кольце вряд ли можно допустить. Строение этих соединений еще точно не установлено, так как их не удается выделить в свободном состоянии. Они образуются только на короткое время, как промежуточные продукты, которые в дальнейшем изомеризуются, полимеризуются или кон-

денсируются с другими соединениями. Строение их как циклических ацетиленов было принято на основании исследования продуктов реакции и ее кинетики. Значение дальнейшего исследования этих соединений для теоретической органической химии трудно переоценить. Оно особенно велико для теории химической связи, теории напряжения в молекуле и исследования механизма реакции.

Эти неустойчивые соединения представляют большой интерес и для химической технологии. Речь идет о дегидроароматических системах, которые возникают как промежуточные продукты в реакции гидролиза ароматических галогеносоединений и которые определяют результат этих реакций. Глубокое изучение механизма этих реакций и свойств дегидро-соединений позволит не только понять и усовершенствовать применяемые сейчас в технологии реакции, а также открыть и использовать новые процессы, что является главной задачей науки.

Пространственное строение циклических ацетиленов было впервые рассмотрено Ружичкой¹³, который пришел к выводу, что устойчивыми будут молекулы с десятью и более атомами в цикле.

Модели ацетиленов рассмотрены также Виттигом¹²², который считает, что десятичленный циклический ацетилен будет ненапряженной молекулой. Низшие циклы, девяти- и восьмичленные могут содержать тройную связь, но будут являться напряженными молекулами.

Результаты опытов по получению циклических ацетиленов были рассмотрены Фаворским³ и Домниным¹⁴, которые пришли к следующим выводам:

1. В пяти-, шести- и семичленных циклах тройная связь может возникать только на очень короткое время. Эти молекулы неустойчивы и изомеризуются или полимеризуются.

2. В восьми- и девятичленных циклах может существовать ацетиленовая связь, но она вызывает напряжение в молекулах.

3. Начиная с десятичленного кольца циклические ацетилены являются ненапряженными системами.

Существование напряжения было обнаружено у циклооктина при помощи реакции с фенилазидом¹⁶. Протекание реакции со взрывом свидетельствует о большом напряжении в цикле. Циклононин не был исследован. Инфракрасные спектры показали нормальную длину волны колебания ацетиленовой связи (4,53 μ) у обоих соединений, идентичную частоте высших циклических ацетиленов.

Рассуждения о пространственном строении циклических ацетиленов приходится делать только на основе их химических свойств, рассмотрения моделей и аналогии с другими соединениями. Причиной этого является отсутствие данных об их физических свойствах. Рассмотрение моделей дает следующие результаты. Высшие циклические ацетилены, начиная с десятичленного, имеют неплоские кольца без напряжения или с небольшим напряжением, вызванным энергетически неудобными конформациями метиленовых групп. В молекулах циклононина и циклооктина будет существовать байеровское напряжение. В циклооктине оно достигает, по-видимому, такой величины, что может вызвать изменение гибридизации атомов, образующих тройную связь и появление дипольного момента¹²³, так как это наблюдал Аллингер для транс-циклооктина¹²⁴.

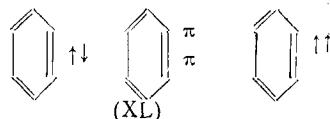
Рассмотрение строения молекул с тройной связью, таких как дегидробензол, циклогептин-, тексин-, пентин еще труднее, чем известных напряженных молекул.

Много внимания было посвящено строению молекулы дегидробензола. Бахман²⁶ предложил для нее строение дирадикала фенилена. Робертс^{33, 45} принимает существование тройной связи в дегидробензоле и считает, что орбиты третьей связи лежат в плоскости бензолъ-

ного ядра, и не влияют на ароматические свойства системы, так как они расположены перпендикулярно к остальным p -орбитам (см. рис. 1). Робертс предложил для дегидробензола название арин.

Виттиг⁴² отклоняет это название, так как оно определенно говорит о присутствии тройной связи в молекуле. Виттиг высказывает мнение, что дегидробензол является мезомерной молекулой с приведенными выше предельными формулами (XVII). Виттиг предпочтает название дегидробензол арину, так как оно не говорит о строении связей.

Гайсген⁴⁹, рассматривая строение дегидробензола, приходит к заключению, что оно лучше всего представлено формулой (XL):



где π — означает электроны, частично образующие пару. Эта формула представляет промежуточное состояние между синглетным и триплетным, которые представлены соседними формулами.

Насколько сложна проблема строения дегидробензола свидетельствует тот факт, что дегидробензол, полученный из α -литийфторбензола легко вступает в реакции диенового синтеза, а дегидробензол, образовавшийся при разложении α -дихлоркобальтбензола, не дает аддукта с фураном, а только полимеризуется⁴³. Ответственно ли за эту разницу в направлении реакции строение дегидробензола (полярное или радикальное) или условия проведения реакции пока ответить нельзя.

Некоторые сведения о строении дегидросоединений могут дать работы Ингольда и др.^{125, 126, 127}, посвященные возбужденному состоянию молекулы ацетилена.

Был исследован ультрафиолетовый спектр фотохимически возбужденной молекулы ацетилена. На основании спектра было установлено существование и строение первого возбужденного состояния ацетилена. Были получены следующие данные:

Стерические параметры:

	C_2H_2 нормальный	C_2H_2 возбужденный	C_6H_6 нормальный
Длина связи $C \equiv C$ Å	1,208	1,385	1,39
Длина связи $C—H$ Å	1,058	1,08	1,08
$\angle C \equiv C—H$	180°	120,2°	120,0°
Силовая постоянная:			
$C \equiv C$ растягивание, дин/см	$15,8 \cdot 10^5$	$7,2 \cdot 10^5$	$7,6 \cdot 10^5$
$C—H$ то же	$6,0 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^5$
$C \equiv C—H$ изгиб; дин. см/рад	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$8,0 \cdot 10^{-12}$

Пространственное и электронное строение возбужденной молекулы представлено на рис. 2.

Стерические параметры были получены из моментов инерции. Они указывают на то, что молекула строго плоская и имеет *транс*-строение (центр симметрии). Силовые постоянные указывают на то, что возбужденная молекула будет труднее подвергаться дальнейшему отклонению связей $C—H$, чем растягиванию, которое приводит к восстановлению линейной молекулы. Эти механические свойства как раз противоположны тем, которые присущи нормальной молекуле ацетилена.

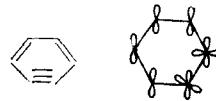


Рис. 1.

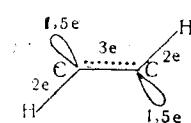


Рис. 2.

Связь С—С является трехэлектронной связью $\{(2sp^2)\delta\}$ $\{2p\pi\}$, идентичной ароматической связи в бензоле. Связи С—Н — это нормальные двухэлектронные связи $\{(C2sp^2)(H1s)\sigma\}$, такие же как связи С—Н в этилене или в бензоле. π -Орбита тройной связи превращена в две неспаренные орбиты $\{2sp^2\}$, которые имеют по одному свободному месту и принимают один возбужденный электрон из другой π -связи. Это приводит к состоянию, в котором три электрона распределены между двумя орбитами на двух углеродных атомах. Ингольд определяет состояние этих электронов следующим образом: «они в основном неспарены, хотя каждый из атомов углерода до некоторой степени связывает свободные электроны соседнего атома и в этой степени дополняет свой октет».

Ингольд подчеркивает сходное строение остова возбужденной молекулы ацетилена с одной третью нормальной молекулы бензола, на что указывает прекрасное совпадение длин связей, валентных углов и силовых постоянных. Единственным различием является *транс*-положение атомов в молекуле возбужденного ацетилена. Возможны также другие возбужденные состояния молекулы ацетилена, хотя их присутствие еще не обнаружено. Ингольд считает одним из них возбужденную молекулу ацетилена в *цис*-форме, которая будет приближена к одной трети молекулы бензола. В пользу этой гипотезы говорит факт образования ацетиленом *цис*-переходного состояния в реакции Дильса — Альдера, так же как и образование *транс*-переходного состояния в реакции присоединения к ацетилену, в пользу доказанного уже существования *транс*-формы возбужденной молекулы ацетилена.

Ингольд считает открытие дегидробензола дальнейшим доводом в пользу возможности существования *цис*-формы возбужденной молекулы ацетилена и, наоборот, принимает, что строение тройной связи в дегидробензоле будет очень близким к ней.

Рассуждения о состоянии тройной связи в возбужденной молекуле ацетилена можно применить к молекуле дегидробензола. Возбужденная тройная связь имеет характер ароматической связи и ее пространственное строение. Поэтому введение этой связи в бензольное кольцо не приводит к сильному изменению геометрии молекулы и не нарушает электронного строения ее, т. е. не нарушает ароматических свойств. Такие свойства дегидробензола были предсказаны Робертсом^{33, 45}.

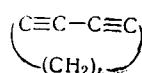
Рассмотренные выше свойства циклооктина и возбужденной тройной связи в ацетилене позволяют сделать некоторые замечания о строении неустойчивых циклогептина, циклогексина, и циклопентина. Все эти молекулы сильно напряжены и потому, вероятно, имеют плоское строение. У циклооктина напряжение распределяется на все углеродные атомы, изменяя их гибридизацию, что и для метиленовых групп и для тройной связи приводит к изменению углов, под которыми расположены орбиты, образующие связи. Кроме того, напряжение приводит к накоплению энергии в тройной связи. С уменьшением количества членов в кольце напряжение становится все сильнее. Искривление валентных углов уже не в состоянии компенсировать недостаток членов в кольце и в результате все больше возрастает напряжение на тройной связи, что может привести к разрыву одной из связей — тройная связь переходит в возбужденное состояние. Осуществляется ли это в действительности или уже раньше напряжение достигает такой величины, что наступает диссоциация одной из простых связей, сказать трудно. Примером диссоциации простой связи является наблюдавшееся Вильштеттером² расщепление четырехчленного кольца при попытке получения циклобутина.

Из сказанного выше следует, что пятичленное кольцо является наименьшим, в котором может образоваться на короткое время тройная связь.

Что касается проблемы определения предела напряжения, при котором еще возможно длительное существование молекулы циклического ацетиленов в виде мономера, то при современном состоянии теории напряжения предсказать этого предела нельзя. Он может быть определен только экспериментальным путем.

Циклические ацетилены — единственный пока в органической химии ряд соединений, позволяющий изучать влияние напряжения на строение молекулы в таком широком диапазоне напряжений.

Строение циклических диацетиленов с тройными связями в положении 1,3 рассматривал на моделях Эглингтон¹⁰⁰. Он пришел к заключению, что возможно существование двенадцатичленного кольца ($n=8$), и что оно

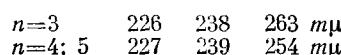
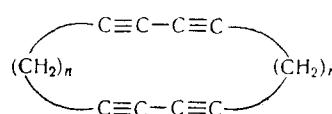


будет относительно устойчивое.

Эглингтон не делал попыток получить циклододекадиин-1,3, а только доказал возможность существования циклических 1,3-диацетиленов, получив соединение с четырнадцатичленным кольцом.

Эффект сближения (proximity effect) был впервые обнаружен и изучен Крэмом^{99, 110, 111, 128}.

Для циклических тетраацетиленов смещение в ультрафиолетовом спектре было обнаружено Сондгеймером¹⁰², который показал, что длинноволновый максимум для циклотетрадекатетраина-1,3,8,10 ($n=3$)



сдвинут на 9 м μ в сторону длинных волн. То что в данном случае мы имеем дело действительно с «эффектом сближения» яствует из рассмотрения пространственного строения молекул тетраацетиленов. 1,3-Диацетиленовая группировка имеет линейное строение. Молекула циклического тетраацетиленена представляет два таких «стержня», соединенных метиленовыми группами (рис. 3).

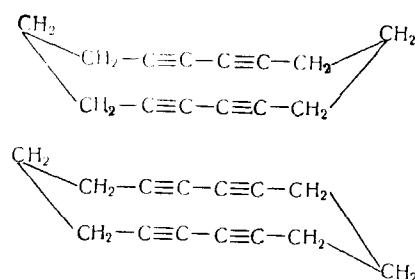


Рис. 3.

В тетрадекатетраине ($n=3$) имеет место сильное сближение тройных связей, так что появление смещения в ультрафиолетовом спектре становится понятным. Возможны две формы кольца — кресло- и ван-

нообразная. Было доказано, что молекула существует в форме кресла, так как при помощи рентгеновских лучей был обнаружен у нее центр симметрии. Хотя ацетиленовые связи сильно сближены, инфракрасный спектр показал поглощение тройной связи при нормальных частотах. Это свидетельствует об отсутствии трансаннулярного взаимодействия, возможность которого допускал Крэм. Для гексадекатетраина ($n=4$) расстояние между ацетиленовыми группами настолько велико, что их взаимодействия наблюдать не удается. Надо подчеркнуть, что циклотетрадекатетраин-1,3,8,10 ($n=3$) является первым чисто алифатическим соединением, для которого был обнаружен эффект сближения.

* * *

Некоторые неразрешенные проблемы стереохимии циклических ацетиленов приведены ниже.

1. Исследование пространственного строения и напряжения известных в настоящее время циклических ацетиленов. (Особый интерес представляют молекулы циклононина и циклооктина).

2. Получение новых циклических ацетиленов. (Здесь особенно заманчиво попытаться получить циклогептин).

3. Большой научный интерес представляет синтез многочленных циклов с многими кратными связями и исследование их ароматических свойств.

4. Наконец, исследование неустойчивых циклических ацетиленов и синтезов на их основе. (Здесь первостепенное значение имеет исследование реакций дегидробензола, который является промежуточным продуктом в реакциях, имеющих техническое значение, как например, синтез фенола из хлорбензола под действием щелочи).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Марковников, ЖРХО, 27, 285 (1895); 34, 904 (1902); Ann., 327, 67 (1903).
2. R. Willstätter, W. Schmädel, Ber., 38, 1992 (1905).
3. А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, Н. А. Домнин, ЖОХ, 6, 720 (1936).
4. A. W. Crossley, J. Chem. Soc., 85, 1405 (1904).
5. А. Е. Фаворский, В. Божовский, ЖРХО, 44, 1054 (1912).
6. С. Маппич, Ber., 40, 153 (1907).
7. Н. А. Домнин, ЖОХ, 9, 1983 (1939).
8. G. Wittig, G. Hargorth, Ber., 77, 306 (1944).
9. F. Scardiglia, J. D. Roberts, Tetrahedron, 1, 343 (1957).
10. F. Straus, A. Rohrbacher, Ber., 54, 40 (1921).
11. A. Bamberger, W. Lodter, Ann., 288, 114 (1895).
12. R. Willstätter, Ann., 317, 202, 222 (1901).
13. L. Ruzicka, M. Hürbin, Н. А. Воеченооген, Helv. Chim. Acta, 16, 498 (1933).
14. Н. А. Домнин, ЖОХ, 8, 851 (1938).
15. Н. А. Домнин, Т. Д. Малышева, ЖОХ, 25, 329 (1955).
16. A. T. Blomquist, L. H. Lui, J. Am. Chem. Soc., 75, 2153 (1953).
17. A. T. Blomquist, R. G. Burge, A. C. Sucsy, там же, 73, 5510 (1951); 74, 3643 (1952).
18. V. Prelog, K. Schenker, W. Küng, Helv. Chim. Acta, 36, 471 (1953).
19. A. T. Blomquist, L. H. Lui, J. C. Bohrger, J. Am. Chem. Soc., 73, 5510 (1951); 74, 3636 (1952).
20. V. Prelog, K. Schenker, H. H. Günthard, Helv. Chim. Acta, 35, 1598 (1952).
21. V. Prelog, V. Boarland, M. Speck, там же, 38, 1776, 1786 (1955).
22. M. Stoll, J. Hulstkamp, A. Rouvè, там же, 31, 543 (1948).
23. R. Epsztain, I. Marszak, C. r., 243, 283 (1956).
24. А. Е. Фаворский, ЖРХО, 19, 553 (1887).
25. Н. А. Домнин, ЖОХ, 16, 1317 (1946).
26. W. E. Bachman, H. T. Clarke, J. Am. Chem. Soc., 49, 2082 (1927).
27. O. Bium-Bergmann, Там же, 60, 1999 (1938).
28. G. Wittig, Naturwiss., 30, 696 (1942); C., 1943, 11, 614.

29. O. Kym, J. f. prakt. Chem., (2), **51**, 325 (1894).
 30. C. Hausermann, Ber., **34**, 38 (1901).
 31. J. F. Bunnet, R. E. Zahler, Chem. Rev., **49**, 273 (1951).
 32. G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, Ber., **71**, 1903 (1938).
 33. J. D. Roberts, D. A. Semenow, H. E. Simmons, L. A. Carlsmith, J. Am. Chem. Soc., **78**, 601 (1956).
 34. G. E. Hall, R. Piccolini, J. D. Roberts, Там же, **77**, 4540 (1955).
 35. G. Wittig, G. Pieper, G. Fuhrmann, Ber., **73**, 1193 (1940); **75**, 1491 (1942).
 36. G. Wittig, H. Witt, Ber., **74**, 1471 (1941).
 37. H. Gilman, R. D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3919 (1955).
 38. H. Gilman, W. Langham, F. W. Moore, там же, **62**, 2327 (1940).
 39. H. Gilman, R. D. Gorsich, там же, **78**, 2217 (1956).
 40. H. Heaney, F. G. Mann, I. T. Millar, J. Chem. Soc., **1956**, 1; **1957**, 3930.
 41. F. A. Hart, F. G. Mann, K. C. Hinton, I. T. Millar, Там же, **1957**, 3939; **1958**, 4704.
 42. G. Wittig, L. Pohmer, Ber., **89**, 1334 (1956).
 43. G. Wittig, F. Bickelhaupt, Ber., **91**, 883 (1958).
 44. G. Wittig, H. Härlc, Ann., **623**, 17 (1959).
 45. E. F. Jenny, J. D. Roberts, Helv. Chim. Acta, **38**, 1248 (1955).
 46. F. W. Bergstrom, R. E. Wright, C. Chandler, W. A. Gilkey, J. Org. Chem., **1**, 170 (1936).
 47. R. E. Wright, F. W. Bergstrom, Там же, **1**, 179 (1936).
 48. G. Wittig, R. Merckle, Ber., **76**, 109 (1945).
 49. R. Huisgen, J. Sauer, Ber., **91**, 1453 (1958).
 50. R. Huisgen, J. Sauer, A. Hauser, Ber., **91**, 2366 (1958).
 51. R. Huisgen, J. Sauer, Ber., **92**, 192 (1959).
 52. R. A. Seibert, F. W. Bergstrom, J. Org. Chem., **10**, 544 (1945).
 53. A. Lüttringhaus, H. Schuster, Angew. Chem., **70**, 438 (1958).
 54. F. W. Bergstrom, R. A. Agostinho, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2152 (1945).
 55. W. W. Leake, R. Levine, Chem. & Ind., **1955**, 1160; J. Am. Chem. Soc., **81**, 1169 (1950).
 56. W. W. Leake, R. Levine, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1627 (1959).
 57. J. F. Bunnet, T. K. Brotherton, J. Org. Chem., **23**, 904 (1958).
 58. G. Wittig, E. Benz, Ber., **92**, 1999 (1959).
 59. F. Scardiglia, J. D. Roberts, Tetrahedron, **3**, 197 (1958).
 60. R. A. Benkeser, R. G. Severson, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3838 (1949).
 61. H. Gilman, R. H. Kyle, Там же, **70**, 3945 (1948).
 62. H. Gilman, R. H. Kyle, R. A. Benkeser, J. Am. Chem. Soc., **68**, 143 (1946).
 63. R. Huisgen, H. Rist, Ann., **594**, 137 (1955).
 64. J. D. Roberts, C. W. Vaughan, L. A. Carlsmith, D. A. Semenow, J. Am. Chem. Soc., **78**, 611 (1956).
 65. G. A. Martin, Iowa State College J. Sci., **21**, 38 (1946); C. A., **41**, 952 (1947).
 66. H. Gilman, H. W. Melvin, J. Am. Chem. Soc., **72**, 995 (1950).
 67. R. Huisgen, H. König, N. Bleeker, Angew. Chem., **69**, 268 (1957); Ber., **92**, 203, 424 (1959).
 68. H. König, R. Huisgen, Ber., **92**, 429 (1959).
 69. H. Gilman, R. D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2625 (1957).
 70. E. Müller, G. Röscheisen, Chem. Ztg., **80**, 101 (1956).
 71. G. Wittig, R. Ludwig, Angew. Chem., **68**, 40 (1956).
 72. G. Wittig, E. Benz, Там же, **70**, 166 (1958).
 73. G. Wittig, E. Knauss, Ber., **91**, 895 (1958).
 74. G. Wittig, W. Behnisch, Ber., **91**, 2358 (1958).
 75. G. Wittig, W. Stilz, E. Knauss, Angew. Chem., **70**, 166 (1958).
 76. K. H. Meyer, F. Bergius, Ber., **47**, 3155 (1914).
 77. W. J. Hale, E. C. Britton, Ind. & Eng. Chem., **20**, 114 (1928).
 78. A. Lüttringhaus, D. Ambros, Ber., **89**, 463 (1956).
 79. A. T. Bottini, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1458 (1957).
 80. A. Lüttringhaus, G. Säff, Ann., **542**, 241 (1939).
 81. A. Lüttringhaus, K. Schubert, Naturwiss., **42**, 17 (1955); **49**, 12415 (1955).
 82. A. Lüttringhaus, G. Wagner-Säff, Ann., **557**, 25 (1945).
 83. W. E. Meharg, J. Allen, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2221 (1932).
 84. R. N. Shreve, C. J. Marsel, Ind. & Eng. Chem., **38**, 254 (1946).
 85. E. C. Britton, Ам. пат. 1996774; С., **1934**, II, 1688.
 86. А. И. Киприянов, Е. Д. Сыч, Укр. хим. ж., **7**, 94 (1932).
 87. J. Moose, Ам. пат. 1979116, С. А., **29**, 182 (1935).
 88. R. S. Utner, F. W. Bergstrom, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2108 (1945).
 89. H. Gilman, N. N. Crounse, S. P. Massie, R. A. Benkeser, S. M. Spatz, там же, **67**, 2106 (1945).
 90. J. F. Bunnet, T. K. Brotherton, там же, **78**, 155 (1956).
 91. R. Huisgen, L. Zirngibl, Ber., **91**, 1438 (1958).
 92. R. Huisgen, L. Zirngibl, Ber., **91**, 2375 ((1958).
 93. J. Sauer, R. Huisgen, A. Hauser, Ber., **91**, 1461 (1958).

94. R. Huisgen, J. Sauer, W. Mack, J. Ziegler, Ber., **92**, 441 (1959).
 95. R. Huisgen, J. Sauer, A. Hauseg, Angew. Chem., **69**, 267 (1957).
 96. H. Gilman, S. Avakian, J. Am. Chem. Soc., **67**, 349 (1945).
 97. H. Gilman, J. F. Nobis, Там же, **67**, 1479 (1945).
 98. A. A. Morton, J. Org. Chem., **21**, 593 (1958).
 99. D. J. Cram, N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2518 (1958).
 100. G. Englington, A. R. Galbraith, J. Chem. Soc., **1959**, 889.
 101. F. Sondheimer, Y. Amiel, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4178 (1956); **79**, 5817 (1957).
 102. F. Sondheimer, Y. Amiel, R. Wolowsky, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6263 (1957); Proc. Chem. Soc., **1957**, 22.
 103. F. Sondheimer, Y. Amiel, R. Wolowsky, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4247 (1957); **81**, 4600 (1959).
 104. F. Sondheimer, R. Wolowsky, Там же, **81**, 1771 (1959).
 105. F. Sondheimer, Y. Gaoni, Там же, **81**, 6301 (1959).
 106. F. Sondheimer, R. Wolowsky, Там же, **81**, 1771 (1959).
 107. F. Sondheimer, R. Wolowsky, Там же, **81**, 4755 (1959).
 108. F. Sondheimer, R. Wolowsky, Y. Gaoni, Там же, **82**, 754 (1960).
 109. D. Y. Curtin, W. H. Richardson, Там же, **81**, 4719 (1959).
 110. D. J. Cram, M. Cordon, Там же, **77**, 4090 (1955).
 111. D. J. Cram, M. F. Antal, Там же, **80**, 3109 (1958).
 112. G. Englington, A. R. Galbraith, Proc. Chem. Soc., **1957**, 350; Chem. & Ind., **1959**, 699.
 113. W. K. Grant, J. C. Speakman, Proc. Chem. Soc., **1959**, 231.
 114. А. Л. Клебанский, И. В. Грачев, О. М. Кузнецова, ЖОХ, **27**, 2977 (1957).
 115. П. Голубев, ЖРХО, **16**, 577 (1884).
 116. A. Kliegl, K. Haas, Ber., **44**, 1209 (1911).
 117. P. Ruggli, Ann., **392**, 92 (1912).
 118. R. Stoermer, B. Kahler, Ber., **35**, 1633 (1902).
 119. M. Freund, Chem. Ztg., **1911**, 1090.
 120. R. Lespieau, C. r., **188**, 502 (1929).
 121. P. Ruggli, Ann., **399**, 174 (1913).
 122. Г. Виттиг, Стереохимия, Москва, 1934, стр. 157.
 123. Н. А. Доминин, Р. Ч. Колинский, В. А. Черкасова, Вопросы теории строения орг. соединений, Ленинград, 1960, стр. 80.
 124. N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1953 (1958).
 125. C. K. Ingold, G. W. King, J. Chem. Soc., **1953**, 2702.
 126. C. K. Ingold, Там же, **1954**, 2991.
 127. H. Howard, G. W. King, Canad. J. Chem., **37**, 700 (1959).
 128. D. J. Gram, N. L. Allinger, H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6132 (1954).

Ленинградский гос. университет