

## СТРУКТУРНАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА

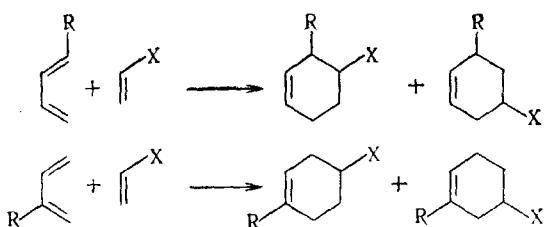
Ю. А. Титов

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| 1. Введение   | 529 |
| 2. 1-Замещенные диены                                       | 530 |
| 3. 2-Замещенные диены                                       | 533 |
| 4. Дизамещенные диены                                       | 538 |
| 5. Тризамещенные диены                                      | 542 |
| 6. Дизамещенные диенофилы                                   | 543 |
| 7. Циклические диены  | 545 |
| 8. Димеризация монозамещенных диенов                        | 546 |
| 9. Диены и диенофилы с гетероатомами                        | 548 |
| 10. Структурная направленность и механизм диенового синтеза | 550 |

## I. ВВЕДЕНИЕ

При любом практическом применении диенового синтеза — от получения простейших производных циклогесана до построения сложных стероидных систем — первостепенную роль играет вопрос о взаимной ориентации диена и диенофилла в процессе реакции. Одна из важнейших сторон этого вопроса — структурная направленность — проявляется при конденсациях нессимметричных диенов и диенофилов. Как видно из приведенной схемы, теоретически возможно возникновение двух пар структурных изомеров — орто-\* и мета- для 1-замещенных диенов, пара- и мета- для 2-замещенных.



Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что в первом случае преимущественно образуются аддукты орто-, а во втором — пара-ориентации, т. е. имеет место вполне определенная структурная избирательность реакции.

Изучение структурной направленности прошло несколько стадий. В течение примерно 20 лет после открытия реакции считалось, что диеновый синтез протекает структурно однозначно и в каждом случае образуется лишь один из двух теоретически возможных изомеров. В 1948—1949 гг. на примере пиперилена и изопрена из продуктов реакции удалось выделить второй структурный изомер; позднее этот вывод был распространен на диены с другими типами заместителей —  $C_6H_5$ ,  $Cl$ ,  $CH_3O$ .

\* Термины «ортого», «мета» и «пара» в настоящее время общеприняты для обозначения структурно-изомерных аддуктов диенового синтеза, хотя в строгом понимании они применимы только к производным бензола.

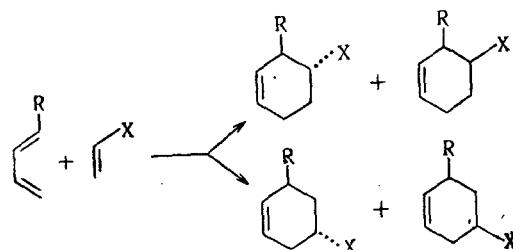
и др. Наконец, в самое последнее время уделяется большое внимание определению соотношения структурных изомеров в зависимости от строения реагирующих веществ и условий реакции.

Основная часть экспериментальных данных о структурной направленности накоплена за последние 8—10 лет и не нашла отражения в обзорных работах по диеновому синтезу<sup>1—4</sup>. Попыткой восполнить этот пробел является данный обзор, охватывающий литературу до начала 1961 г. Ввиду очень большого числа диеновых конденсаций, проведенных между несимметричными реагентами, в обзор включены только те работы, в которых было доказано строение хотя бы одного структурного изомера.

## 2. 1-ЗАМЕЩЕННЫЕ ДИЕНЫ

1-Замещенные диены могут существовать в виде двух геометрических изомеров, отвечающих *цикло*- и *транс*-положению заместителя. Диены с *цикло*-расположением заместителя чрезвычайно трудно конденсируются даже с самыми активными диенофилами. Так, *цикло*-1-карбометокси<sup>5, 6</sup>, *цикло*-1-фенил<sup>7, 8</sup>, *цикло*-1-хлор<sup>9</sup> и *цикло*-1-цианбутадиен<sup>10</sup> практически не вступают в конденсацию с малеиновым ангидридом, а *цикло*-пиперилен реагирует с ним только в очень жестких условиях<sup>11</sup>. Поэтому все описанные в этом разделе конденсации относятся исключительно к *транс*-изомерам диенов.

При конденсации *транс*-1-замещенных диенов с несимметричными диенофилами возможно образование орто- и мета-аддуктов. В свою очередь каждый из них может существовать в виде двух геометрических изомеров с *цикло*- и *транс*-расположением заместителей, что существенно затрудняет непосредственное разделение продуктов реакции.



В этом и последующих разделах рассмотрение литературных данных проводится по типам заместителей в диене.

При конденсациях 1-алкилбутадиенов строение аддуктов доказывали обычно путем дегидрирования в ароматические соединения, которые затем различными методами (гидролизом, окислением и др.) сводили к известным продуктам. Соотношение структурных изомеров определяли путем дробной кристаллизации либо самих аддуктов диенового синтеза, либо продуктов их дегидрирования; этот метод дает лишь полукачественную оценку состава смеси.

Еще в ранних работах на большом числе примеров было показано, что основным продуктом реакции является орто-изомер. Этот изомер был получен при конденсациях пиперилена с акриловой кислотой и ее производными (эфирами и нитрилом)<sup>12—17</sup>, цитраконовым ангидридом<sup>18</sup> и акролеином<sup>12, 16, 17, 19, 20</sup>. Конденсации пиперилена с ацетиленовыми диенофилами — пропиоловой кислотой<sup>21, 22</sup>, пропиоловым альдегидом<sup>23</sup> и метилэтинилкетоном<sup>24</sup> — также привели к орто-аддуктам.

Образование при реакции смеси структурных изомеров было установлено в 1940 г. на примере конденсации пиперилена с толухиноном<sup>25</sup>

Несколько позднее удалось доказать наличие мета-изомера в смеси аддуктов пиперилена с акрилонитрилом<sup>26</sup>. Затем мета-изомеры были выделены при реакциях пиперилена с эфирами акриловой, метакриловой и  $\alpha$ -изопропилакриловой кислот, а также стиролом и акролеином (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

## Конденсации 1-замещенных диенов с несимметричными диенофилами

| Диен<br>$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}$ | Диенофил<br>$\text{CH}_2=\text{C}\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array}$ |   | Условия<br>реакции,<br>$t, {}^\circ\text{C}/\text{час}$ | Выход<br>аддуктов,<br>% | Отношение<br>ортого : мета | Ссылки<br>на литературу |
|---|---|---|---|-------------------------|----------------------------|-------------------------|
| R   | R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub>                          |   |                         |                            |                         |
| CH <sub>3</sub>                             | CHO   | H                                       | —   | —                       | 6 : 1                      | 57                      |
| CH <sub>3</sub>                             | CHO   | H                                       | —   | —                       | 8 : 1                      | 58                      |
| CH <sub>3</sub>                             | CN  | H                                       | 100/24 *  | 56                      | 7,3 : 1                    | 26                      |
| CH <sub>3</sub>                             | CN  | H                                       | 100/12  | 30                      | 10 : 1                     | 59                      |
| CH <sub>3</sub>                             | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | H                                       | 230/2   | 82                      | 5,2 : 1                    | 59                      |
| CH <sub>3</sub>                             | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | H                                       | 200/2   | 85                      | 6,8 : 4                    | 28                      |
| CH <sub>3</sub>                             | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>                         | 200/3   | 52                      | 10,5 : 1                   | 59                      |
| CH <sub>3</sub>                             | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>                         | 200/2   | 68                      | 5 : 1                      | 28                      |
| CH <sub>3</sub>                             | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 200/15  | 33                      | 2,5 : 1                    | 28                      |
| CH <sub>3</sub>                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | H                                       | 200/2   | 41                      | 6 : 1                      | 59                      |
| <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | H                                       | 200/5   | 60                      | 5 : 1                      | 28                      |
| <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>                         | 200/5   | 52                      | 3,1 : 1                    | 28                      |
| <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>     | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 200/10  | 32                      | 2,4 : 1                    | 28                      |
| <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>     | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | H                                       | 200/5   | 74                      | 5,1 : 1                    | 28                      |
| трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>         | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | H                                       | 160/5   | 60                      | 3 : 1                      | 27                      |
| трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>         | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | H                                       | 200/5   | 76                      | 4,1 : 1                    | 28                      |
| трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>         | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>                         | 200/5   | 75                      | 2,6 : 1                    | 28                      |
| трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>         | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 200/10  | 19                      | 0,9 : 1                    | 28                      |
| OCOCH <sub>3</sub>                          | Цитраконовый ангидрид   |   | 100/4   | 59                      | 1,5 : 1                    | 47                      |
| OCOCH <sub>3</sub>                          | Ксилохинон  |   | 100/3   | 55                      | 1,5 : 1                    | 48                      |
| OCH <sub>3</sub>                            | Ксилохинон  |   | 110/1   | 62                      | 10 : 1                     | 48                      |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>               | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | H                                       | 150/3   | 61                      | 39 : 1                     | 40                      |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>               | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>                         | 150/3   | 38                      | 13 : 1                     | 40                      |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | H                                       | 150/50  | 33                      | 8,1 : 1                    | 40                      |
| CO <sub>2</sub> H                           | CO <sub>2</sub> H   | H                                       | 150/6   | 86                      | 8,8 : 1                    | 56                      |
| CO <sub>2</sub> H                           | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | H                                       | 150/6   | 58                      | 5,7 : 1                    | 56                      |

Другие 1-алкилбутадиены изучены на примере конденсаций 1-изопропил-, 1-бутил- и 1-трет.-бутилбутадиена с акриловой кислотой и эфирами  $\alpha$ -замещенных акриловых кислот<sup>27-29</sup>. Во всех случаях при этом были выделены как орто-, так и мета-изомеры и определено их соотношение.

1-Фенилбутадиен образует орто-аддукты при конденсациях с акриловой кислотой и ее производными<sup>30-36</sup>, а также пропиоловой<sup>35</sup> и итаконовой<sup>37</sup> кислотами, цитраконовым ангидридом<sup>37</sup>, акролеином<sup>30-32, 38</sup> и метилвинилкетоном<sup>36, 39</sup>. Наличие мета-изомеров было доказано лишь при конденсациях этого диена с метиловыми эфирами акриловой, метакриловой кислот, а также стиролом<sup>40</sup>.

Помимо самого 1-фенилбутадиена, в диеновый синтез вводились его производные, содержащие в фенильном ядре различные заместители. При реакции 1-(*p*-бромфенил)- и 1-(*p*-нитрофенил)-бутадиена с акриловой кислотой, пропиоловой кислотой и акролеином были получены только орто-изомеры<sup>41, 42</sup>. Конденсация 1-(*o*-нитрофенил)-бутадиена с акриловой кислотой и акролеином также дала лишь один структурный изомер, орто-расположение заместителей в котором было доказано превращением в фенантридин<sup>43</sup>.

При конденсациях 1-ацетоксигутадиена с акриловой кислотой<sup>44</sup> и акролеином<sup>45</sup> образуются только орто-аддукты, структура которых бы-

ла доказана превращением в орто-циклогексанонкарбоновую кислоту; в то же время реакция с 5-окси-1,4-нафтохиноном дает смесь обоих структурных изомеров<sup>46</sup>. Реакции 1-ацетоксибутадиена с цитраконовым ангидридом<sup>47</sup> и ксилохиноном<sup>48</sup> приводят к образованию смеси орто- и мета-изомеров с незначительным преобладанием первого из них. Установленное в рассмотренных работах различие между акриловой кислотой и акролеином, с одной стороны, и цитраконовым ангидридом и ксилохиноном,— с другой, можно объяснить тем, что  $\text{CH}_3$ -группа, являющаяся единственным центром асимметрии в последних двух диенофилах, мало влияет на соотношение структурных изомеров. Кроме того, по-видимому, оказывается и сравнительно слабое ориентирующее влияние ацетокси-группы в диене. В связи с этим интересно отметить, что при конденсациях 1-метокси- и 1-этоксибутадиенов с ксилохиноном наблюдается гораздо более резкая структурная избирательность. В первом случае удалось выделить лишь ~10% мета-аддукта, а во втором — был получен исключительно орто-аддукт<sup>48</sup>.

Исследование аддуктов 1-диэтиламинобутадиена в значительной степени затрудняется легким их дезаминированием уже в самом процессе диеновой конденсации<sup>49</sup>. Однако проведение реакции в мягких условиях (при комнатной температуре в растворе бензола) позволило получить аддукты с сохранением аминогруппы. Конденсация в этих условиях 1-диэтиламинобутадиена с этилакрилатом, акрилонитрилом и акролеином<sup>50</sup> привела к образованию орто-изомеров, структура которых была доказана гидрированием в известные соединения.

При конденсации 1-цианбутадиена с метиловым и этиловым эфирами акриловой кислоты были выделены только орто-изомеры, переведенные путем дегидрирования N-бромсукцинидом и последующего гидролиза во фталевую кислоту<sup>51</sup>.

Орто-аддукты были выделены при конденсациях бутадиен-1-карбоновой кислоты с акриловой кислотой<sup>52</sup> и 1-винилнафталином<sup>35</sup>. Тот же изомер был получен при реакции хлорангидридов бутадиен-1-карбоновой и акриловой кислот<sup>52</sup>. В то же время при проведении реакции между анилинами этих кислот (соли кислот в водном растворе) были выделены примерно равные количества орто- и мета-изомеров<sup>54</sup>. Этот результат был объяснен отталкиванием одноименных ионов, а также уменьшением ориентирующего влияния при переходе от группы  $\text{COOH}$  к иону  $\text{COO}^-$ . Недавно было доказано наличие небольших количеств мета-изомера также при конденсациях бутадиен-1-карбоновой кислоты с акриловой кислотой и стиролом<sup>55, 56</sup>.

\* \* \*

Рассмотрение литературных данных по конденсациям 1-замещенных диенов и несимметричными диенофилами показывает, что при этом во всех случаях в образующейся смеси аддуктов преобладают орто-изомеры. Это установлено как для этиленовых и ацетиленовых диенофилов, так и для несимметричных хинонов. Преимущественное образование орто-изомеров доказано для следующих заместителей: в диене — R (алкил),  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ , CN,  $\text{COOH}$ , OR,  $\text{OCOCH}_3$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ; в диенофиле —  $\text{COOH}$ ,  $\text{COCl}$ ,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{CHO}$ , CN, COR,  $\text{C}_6\text{H}_5$ . В то же время при некоторых конденсациях из смеси аддуктов удалось выделить мета-изомеры и доказать их строение (см. табл. 1).

Введение различных заместителей в молекулы диена и диенофилы различным образом оказывается на соотношении структурных изомеров. Чем больше однородность состава смеси аддуктов, чем более преобладает в ней один изомер, тем большей считается «ориентирующая способность» заместителя. Данные табл. 1 показывают, что при фениль-

ном заместителе в 1-положении диена почти исключительно образуется орто-изомер, а при переходе к карбоксилу и метилу количество этого изомера в смеси последовательно уменьшается. Поэтому по ориентирующей способности эти заместители располагаются в ряд  $C_6H_5 > COOH > CH_3$ . При конденсации 1-ацетоксибутадиена с ксилохиноном образуется значительно меньше орто-изомера, чем при реакции 1-метоксибутадиена с тем же диенофилом, поэтому по ориентирующей способности  $CH_3O > CH_3COO$ .

Выведенные чисто эмпирическим путем ряды ориентирующей способности определяются сложным взаимодействием электронных и стерических эффектов заместителей в диене и диенофиле, и в общем случае провести разделение этих эффектов весьма трудно. Однако роль стерического фактора вполне отчетливо удается продемонстрировать при сравнении конденсаций диенов и диенофилов, имеющих резко различающиеся по объему алкильные заместители. Данные табл. 2 показывают, что при конденсациях 1-алкилбутадиенов с эфирами замещенных акриловых кислот переход от метила к трет.-бутилу в диене и от водорода к изопропилу в диенофиле приводит к увеличению содержания мета-изомера в смеси аддуктов. Это явление следует объяснить влиянием стерических факторов, поскольку с увеличением стерического отталкивания заместителей при возрастании их объема должна увеличиваться доля мета-изомеров, образование которых в данном случае происходит через менее пространственно затрудненные переходные комплексы<sup>60, 61</sup>.

## ТАБЛИЦА 2

Соотношение орто- и мета-изомеров при конденсациях 1-алкилбутадиенов (200°)<sup>29</sup>

| Диен            | Диенофил             |                           |                                     |
|-----------------|----------------------|---------------------------|-------------------------------------|
|                 | H<br>$CH_2=CCOOCH_3$ | $CH_3$<br>$CH_2=CCOOCH_3$ | $CH(CH_3)_2$<br>$CH_2=CCOOCH_2CH_3$ |
| $CH_3$          | 6,8 : 1              | 4,9 : 1                   | 2,5 : 1                             |
| $CH=CHCH=CH_2$  |                      |                           |                                     |
| $CH(CH_3)_2$    | 5,0 : 1              | 3,1 : 1                   | 2,4 : 1                             |
| $CH=CHCH=CH_2$  |                      |                           |                                     |
| $C_4H_9$        | 5,1 : 1              | —                         | —                                   |
| $CH=CH-CH=CH_2$ |                      |                           |                                     |
| $C(CH_3)_3$     | 4,1 : 1              | 2,6 : 1                   | 0,9 : 1                             |
| $CH=CHCH=CH_2$  |                      |                           |                                     |

Сравнение конденсаций пиперилена с акролеином и метилакрилатом (табл. 1), проведенных при различных температурах, позволяет предположить, что на структурную направленность оказывает влияние температура реакции. Это предположение недавно было проверено на примере конденсаций пиперилена с метилакрилатом<sup>28</sup>. Оказалось, что при проведении реакции при 20° отношение орто- и мета-изомеров было равно 18 : 1, при 200° — 6,8 : 1, а при 400° — уже 3,7 : 1. Таким образом, с возрастанием температуры реакции в смеси аддуктов увеличивается содержание мета-изомера. Если пренебречь различием стерических факторов при образовании структурных изомеров, то приведенная температурная зависимость структурной направленности могла бы быть объяснена тем, что в данном случае энергия активации при образовании ортоизомера на 1,5 ккал/моль меньше, чем при образовании метаизомера<sup>61</sup>.

### 3. 2-ЗАМЕЩЕННЫЕ ДИЕНЫ

Как сказано во введении, конденсации 2-замещенных диенов с несимметричными диенофилами могут приводить к пара- и мета-аддуктам. К настоящему времени структурная направленность при таких конденсациях исследована более чем на 100 примерах, хотя в большинстве случаев удалось выделить и охарактеризовать лишь пара-аддукт.

Вследствие легкой доступности *изопрена* диеновые конденсации с его участием изучались особенно подробно. Выделение пара-изомера из продуктов реакции и доказательство его строения было проведено при конденсациях изопрена с акриловой кислотой и ее производными<sup>13, 62-65</sup>, а также акролеином<sup>19, 62, 63</sup>,  $\alpha$ -этилакролеином<sup>66</sup> и хлорметилвинилкетоном<sup>67</sup>. Только пара-аддукт был получен при конденсациях изопрена с этиленсульфохлоридом<sup>68</sup>, 2-винилпиридином<sup>69</sup> и *p*-нитрофенилмалеиновым ангидридом<sup>70</sup>. Аналогично этиленовым диенофилам реагируют с изопреном и ацетиленовые; так, пара-аддукты образуют пропиоловая кислота и ее производные<sup>22, 65</sup>, пропиоловый альдегид<sup>23</sup> и метилэтиенилкетон<sup>24</sup>.

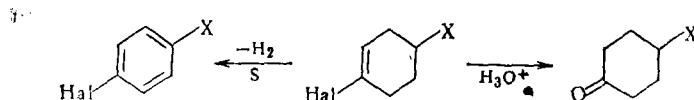
В то же время в ряде работ удалось обнаружить в смеси аддуктов и мета-изомеры, иногда в значительном количестве. Так, изопрен с акрилонитролом<sup>71</sup> и метилакрилатом<sup>62</sup> образует ~20% мета-изомера, а с этилметакрилатом<sup>72</sup>—до 40%. Смесь обоих структурных изомеров была также выделена при конденсациях изопрена с акролеином<sup>57</sup>, эфирами  $\alpha$ -замещенных акриловых кислот<sup>59, 73</sup>, стиролом<sup>69</sup>,  $\alpha$ -нафтилмалеиновым ангидридом<sup>74</sup> и 4-метокситолухиноном<sup>14</sup>.

Структурная направленность при конденсациях других 2-алкилбутадиенов была изучена на примере реакций 2-этил-, 2-пропил-, 2-изопропил- и 2-трет.-бутилбутадиена. Конденсации этих диенов с акриловой кислотой<sup>27</sup>, эфирами  $\alpha$ -замещенных акриловых кислот<sup>75</sup>, а также фенил-<sup>76</sup> и нафтилмалеиновым ангидридами<sup>74</sup> привели к образованию смеси обоих структурных изомеров (см. табл. 3); в то же время при реакциях с *p*-нитрофенилмалеиновым ангидридом<sup>70</sup> удалось выделить лишь пара-аддукты. Конденсации мирцена с акриловой кислотой и ее нитрилом<sup>77-79</sup>, а также акролеином и метакролеином<sup>78</sup> привели к образованию смесей аддуктов с одинаковым соотношением пара- и мета-изомеров—4:1; а конденсация с винилацетатом<sup>80</sup> дала только пара-аддукт.

В большинстве диеновых конденсаций 2-фенилбутадиена удалось выделить только пара-аддукты. Пара-строение было доказано для аддуктов этого диена с акриловой кислотой<sup>81</sup>, ее метиловым эфиром<sup>82</sup>, акролеином<sup>81, 82</sup>, а также стиролом<sup>55, 81</sup> и фенилацетилом<sup>82</sup>. В то же время из смеси аддуктов, образуемой 2-фенилбутадиеном с диенофилами типа акриловой кислоты удалось выделить до 20% мета-изомера (см. табл. 3)<sup>55, 82</sup>.

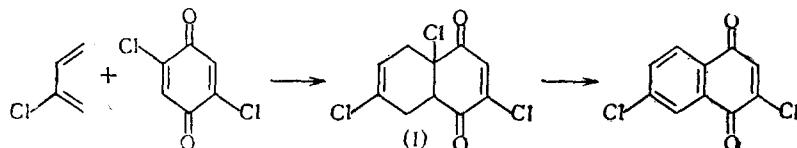
Исключительное образование пара-изомеров отмечалось при конденсациях 2-(*p*-метоксифенил)-бутадиена с акриловой кислотой, метилметакрилатом и метилфенилкетоном<sup>83, 84</sup>.

Доказательство строения аддуктов 2-галогенбутадиенов с несимметричными диенофилами основывалось либо на дегидрировании их в известные галоидароматические соединения<sup>85, 86</sup>, либо на гидролизе концентрированной серной кислотой в соответствующие кетоны<sup>40, 87</sup>:



Образование пара-аддуктов было доказано при конденсациях хлорпрена с акриловой кислотой и различными ее производными<sup>85, 86, 88</sup>,

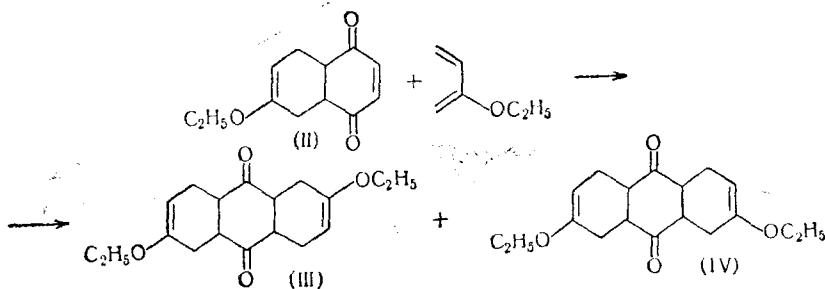
этиловым эфиром этиленсульфокислоты<sup>89</sup>, акролеином<sup>90</sup> и винилизобутиенилкетоном<sup>87</sup>. Из ацетиленовых диенофилов пара-аддукты с хлоропреном образуют пропиоловый альдегид<sup>91</sup>, метилэтинилкетон<sup>90</sup>, а также пропиоловую кислоту<sup>22</sup> и ее нитрил<sup>65</sup>. При конденсации хлоропрена с 2,5-дихлорбензохиноном был выделен только пара-аддукт (I), дегидрирование которого привело к 2,7-дихлорнафтохинону<sup>92</sup>.



Пара-расположение заместителей было доказано и для аддуктов других 2-галоидбутадиенов — бромопрена и фторопрена — с пропиоловым альдегидом<sup>91</sup>, а также для продукта конденсации фторопрена с метилэтилкетоном<sup>93</sup>. Мета-изомеры удалось выделить только при конденсациях хлоропрена с акриловой кислотой и стиролом<sup>55, 94</sup>.

Полученные при конденсациях 2-метокси- и 2-этоксибутадиенов аддукты представляют собой легко гидролизующиеся эфиры енольных форм; поэтому обычный метод доказательства их строения сводится к гидролизу в известные замещенные циклогексаноны.

При конденсациях 2-алкоксибутадиенов с ацетиленовыми и этиленовыми диенофилами удалось выделить, в основном, лишь аддукты паро-ориентации. Так, пара-аддукты были получены при реакциях с эфирами акриловой кислоты и ее гомологов<sup>82, 86, 95, 96</sup>, а также акрилонитрилом<sup>97</sup>, диметиловым эфиром мезаконовой кислоты<sup>98</sup> и цитраконовым ангидри-дом<sup>98</sup>. Реакции с карбонильными соединениями — акролеином<sup>99, 100</sup>, пропиоловым альдегидом<sup>91</sup>, метилвинил-<sup>101</sup> и метилэтенилкетоном<sup>102</sup>, а также винилизобутенилкетоном<sup>87 \*</sup> также привели к пара-аддуктам. Мета-изомеры удалось выделить лишь при конденсациях 2-алкоксибу-тадиенов с акриловой кислотой, стиролом<sup>55, 34</sup> и некоторыми циклено-нами<sup>103, 104</sup>. Имеются указания, что с толухиноном, тимохиноном<sup>105</sup> и 5-метокси-1,4-нафтохиноном<sup>106</sup> 2-алкоксибутадиены также образуют смесь структурных изомеров. Интересно протекает конденсация моно-аддукта 2-этоксибутадиена с хиноном (II) со второй молекулой диена, при которой образуется смесь изомеров (III) и (IV) в отношении 7 : 1<sup>107</sup>. Таким образом, даже удаленный от реакционных центров и не связанный с ними сопряженной системой центр асимметрии может силь-но влиять на структурообразование при диеновом синтезе.



Структурная направленность при конденсациях 2-цианбутадиена была изучена на примере его реакций с метилвинилкетоном и акрило-

\* При конденсации 2-формоксибутадиена с этим диенофилом был выделен лишь пара-аддукт<sup>87</sup>.

нитрилом<sup>108</sup>. В обоих случаях были получены лишь пара-изомеры, строение которых доказывалось превращением в терефталевую кислоту.

Как видно из рассмотренного литературного материала, структурная направленность конденсаций 2-замещенных диенов с несимметричными диенофилами изучена при самых разнообразных заместителях в реагирующих молекулах. Так, в диенах содержались заместители R (алкилы), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, F, Cl, Br, OR, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CN, а в диенофилах — COOH, COCl, CONH<sub>2</sub>, COR, CHO, CN, SO<sub>2</sub>Cl, OCOCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  $\alpha$ -нафтил,  $\alpha$ -пиридин. При всех этих конденсациях главным продуктом реакции

ТАБЛИЦА 3

## Конденсации 2-замещенных диенов с несимметричными диенофилами

| Диен<br>CH <sub>2</sub> =CRCH=CH <sub>2</sub> | Диенофил<br>CH <sub>2</sub> =C\ R <sub>1</sub><br>R <sub>2</sub> |                                 | Условия<br>реакции,<br>t, °С/часы | Выход<br>аддуктов,<br>% | Отношение<br>пара : мета | Ссылки<br>на лите-<br>ратуру |
|---|--|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------------|
| R   | R <sub>1</sub>   | R <sub>2</sub>                  |                                   |                         |                          |                              |
| CH <sub>3</sub>                               | CHO  | H                               | —                                 | —                       | 5,8 : 1                  | 57                           |
| CH <sub>3</sub>                               | CHO  | H                               | 200/2                             | 88                      | 1,8 : 1                  | 73                           |
| CH <sub>3</sub>                               | COCH <sub>3</sub>  | H                               | 130/3                             | 62                      | *                        | 62                           |
| CH <sub>3</sub>                               | COCH <sub>3</sub>  | H                               | 200/5                             | 81                      | 2,3 : 1                  | 109                          |
| CH <sub>3</sub>                               | C  | H                               | 200/2                             | 89                      | 2,2 : 1                  | 73                           |
| CH <sub>3</sub>                               | CO <sub>2</sub> H  | H                               | 200/2                             | 80                      | 1,9 : 1                  | 73                           |
| CH <sub>3</sub>                               | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                  | H                               | 130/3                             | 73                      | 4,7 : 1                  | 62                           |
| CH <sub>3</sub>                               | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                  | H                               | 100/40                            | 70                      | 7,3 : 1                  | 59                           |
| CH <sub>3</sub>                               | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                  | H                               | 200/2                             | 84                      | 2 : 1                    | 73                           |
| CH <sub>3</sub>                               | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                  | CH <sub>3</sub>                 | 220/2                             | 70                      | 9 : 1                    | 59                           |
| CH <sub>3</sub>                               | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                  | CH <sub>3</sub>                 | 200/2                             | 66                      | 2,5 : 1                  | 73                           |
| CH <sub>3</sub>                               | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                    | CH <sub>3</sub>                 | 200/12                            | 95                      | 1,4 : 1                  | 72                           |
| CH <sub>3</sub>                               | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 200/60                            | 61                      | *                        | 66                           |
| CH <sub>3</sub>                               | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                    | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 200/15                            | 43                      | 4,2 : 1                  | 73                           |
| CH <sub>3</sub>                               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                    | H                               | 160/24                            | 20                      | *                        | 69                           |
| CH <sub>3</sub>                               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                    | H                               | 200/40                            | 31                      | 3,5 : 1                  | 109                          |
| CH <sub>3</sub>                               | NO <sub>2</sub>  | H                               | 150/5                             | 47                      | 3,7 : 1                  | 109                          |
| CH <sub>3</sub>                               | фенилмалеиновый<br>ангирид                                       |                                 | 80                                | 74                      | 12,4 : 1                 | 76                           |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                 | фенилмалеиновый<br>ангирид                                       |                                 | 80                                | 61                      | 6 : 1                    | 76                           |
| n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                  | H                               | 200/2                             | 81                      | 2,4 : 1                  | 75                           |
| n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                  | CH <sub>3</sub>                 | 200/2                             | 65                      | 3,4 : 1                  | 75                           |
| i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                  | H                               | 200/5                             | 65                      | 3 : 1                    | 75                           |
| i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                  | CH <sub>3</sub>                 | 200/5                             | 43                      | 7,3 : 1                  | 75                           |
| i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                    | i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 200/10                            | 31                      | 14 : 1                   | 75                           |
| i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>               | фенилмалеиновый<br>ангирид                                       |                                 | 80                                | 59                      | 8,6 : 1                  | 76                           |
| трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>           | CO <sub>2</sub> H  | H                               | 150/10                            | 45                      | *                        | 27                           |
| трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>           | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                  | H                               | 200/5                             | 47                      | 3,5 : 1                  | 75                           |
| трет.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>           | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                  | CH <sub>3</sub>                 | 200/5                             | 36                      | 10 : 1                   | 75                           |
| i-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> **           | CO <sub>2</sub> H  | H                               | —                                 | —                       | 4 : 1                    | 77                           |
| i-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>              | CHO  | H                               | 110/4                             | 72                      | 4 : 1                    | 78                           |
| i-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>              | CHO  | CH <sub>3</sub>                 | 160/6                             | 73                      | 4 : 1                    | 78                           |
| C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>                | C  | H                               | 135/18                            | 90                      | 4 : 1                    | 78                           |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | CO <sub>2</sub> H  | H                               | 140                               | 77                      | 2,5 : 1                  | 82                           |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | COH <sub>2</sub>   | H                               | 80                                | 20                      | 7 : 1                    | 82                           |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | C  | H                               | 80/12                             | 33                      | 4 : 1                    | 82                           |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                  | H                               | 150/5                             | 73                      | 4,5 : 1                  | 40                           |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                  | CH <sub>3</sub>                 | 150/5                             | 51                      | 14 : 1                   | 40                           |
| Cl  | CO <sub>2</sub> H  | H                               | 150/5                             | 85                      | 9,3 : 1                  | 94                           |
| Cl  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                    | H                               | 150/12                            | 20                      | 14 : 1                   | 94                           |
| CH <sub>3</sub>                               | CO <sub>2</sub> H  | H                               | 150/10                            | 72                      | 8 : 1                    | 94                           |
| CH <sub>3</sub> O                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                    | H                               | 150/10                            | 59                      | 12 : 1                   | 94                           |

\* Следы мета-изомера

\*\* CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH= C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

оказался пара-изомер. В то же время на ряде примеров удалось установить наличие в смеси аддуктов некоторых количеств мета-изомеров и доказать их строение (см. табл. 3).

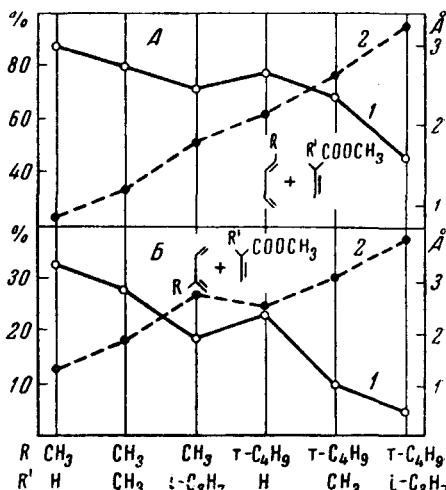
Из табл. 3 следует, что наличие мета-изомера твердо доказано почтой для всех типов заместителей в диене. Сопоставление конденсаций 2-замещенных диенов с акриловой кислотой позволяет расположить заместители в диене по ориентирующей способности в ряд  $\text{Cl} > \text{CH}_3\text{O} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3$ . Подобно этому проведенные при  $200^\circ$  конденсации изопрена с диенофилами типа  $\text{CH}_2 = \text{CHX}$  дают возможность составить ряд направляющей способности заместителей в диенофиле:  $\text{NO}_2 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{COOH}, \text{COOCCH}_3, \text{COCH}_3, \text{CN}, \text{CHO}$ .

Сопоставление табл. 1 и 3 показывает, что при конденсациях 1-замещенных диенов имеет место более резкая структурная избирательность, чем при конденсациях 2-замещенных диенов. Таким образом, один и тот же заместитель в 1-положении диена имеет большую ориентирующую способность, чем в 2-положении.

При конденсациях 2-алкилбутадиенов с несимметричными диенофилами более стерически затрудненным является переходный комплекс, отвечающий образованию мета-аддукта<sup>60, 61</sup>. Если стерический фактор играет существенную роль, то с увеличением объема заместителя в диенофиле и в 2-положении диена количество мета-изомера в смеси аддуктов должно уменьшаться; это предположение полностью подтверждается данными табл. 4, в которой приведены результаты конденсаций 2-алкилбутадиенов с эфирами  $\alpha$ -замещенных акриловых кислот.

По современным представлениям, реакция диенового синтеза проходит через циклическое переходное состояние, стереохимически подобное аддукту, причем молекулы диена и диенофила располагаются в параллельных плоскостях<sup>110-120</sup>. На основании этой модели переходного состояния были приближенно оценены стерические препятствия при диеновом синтезе, причем в качестве их характеристики была принята величина линейного перекрывания ван-дер-ваальсовских радиусов заместителей в диене и диенофиле<sup>61</sup>. Полученные при этом результаты сопоставлены на рисунке с экспериментальными данными о соотношении структурных изомеров (табл. 2 и 4).

Из рисунка видно очень хорошее согласие между увеличением стерических препятствий образованию какого-либо структурного изомера и снижением его содержания в смеси аддуктов. Таким образом, пространственные эффекты имеют большое значение при диеновых конденсациях с участием алкилбутадиенов. В то же время следует отметить, что при конденсациях 1-алкилбутадиенов с несимметричными диенофилами в смеси аддуктов преобладают орто-изомеры, образование которых требует преодоления стерических препятствий. Поэтому стерический фактор, несмотря на его существенную роль, все же нельзя считать определяющим в структурной направленности диенового синтеза.



Для рис. A: 1 — % орто-изомера в смеси аддуктов; 2 — стерические препятствия образованию орто-изомера. Для рис. Б: 1 — % мета-изомера в смеси аддуктов, 2 — стерические препятствия образованию мета-изомера

Полученные при этом результаты сопоставлены с экспериментальными данными о соотношении структурных изомеров (табл. 2 и 4).

Температурная зависимость структурной направленности при реакциях 2-замещенных диенов изучена на примерах конденсаций изопрена, 2-изопропилбутадиена, 2-трет.-бутилбутадиена и 2-фенилбутадиена<sup>40, 61, 73</sup>. Во всех случаях было обнаружено, что с ростом температуры количество мета-изомера увеличивается, т. е. имеет место, анало-

ТАБЛИЦА 4

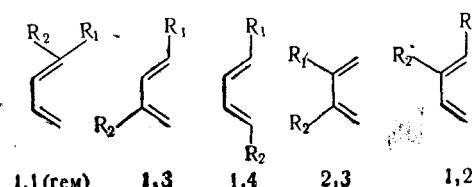
Соотношение пара- и мета-изомеров при конденсациях 2-алкилбутадиенов (200°)<sup>29</sup>

| Диен  | Диенофил                                   |  |   |
|---|--|--|---|
|   | H<br>CH <sub>2</sub> =C—COOCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub><br>CH <sub>2</sub> =C—COOCH <sub>3</sub> | CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> =C—COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| CH <sub>3</sub><br>CH <sub>2</sub> =C—CH=CH <sub>2</sub>                    | 2 : 1                                      | 2,5 : 1  | 4,2 : 1   |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub><br>CH <sub>2</sub> =C—CH=CH <sub>2</sub>      | 2,4 : 1                                    | 3,4 : 1  | —   |
| CH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>CH <sub>2</sub> =C—CH=CH <sub>2</sub> | 3 : 1                                      | 7,3 : 1  | 14 : 1  |
| C (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub><br>CH <sub>2</sub> =C—CH=CH <sub>2</sub>  | 3,5 : 1                                    | 10 : 1   | 20 : 1  |

гично 1-замещенным диенам, выравнивание состава смеси аддуктов. Так, для конденсации изопрена с метилакрилатом получены следующие данные по соотношению пара- и мета-изомеров: при 20°—5,4 : 1, при 200°—2,0 : 1 и при 400°—1,4 : 1<sup>73</sup>. Такое изменение состава смеси аддуктов с температурой можно объяснить (аналогично конденсациям пирилена), приняв, что энергия активации при образовании пара-изомера примерно на 1 ккал/моль меньше энергии активации для мета-изомера<sup>61</sup>.

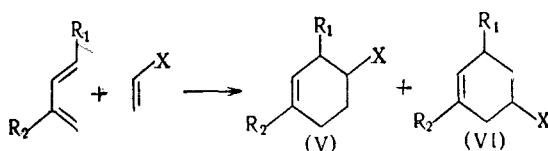
#### 4. ДИЗАМЕЩЕННЫЕ ДИЕНЫ

Дизамещенные диены существуют в виде пяти структурных изомеров, относительное расположение заместителей в которых различным образом влияет на структурную направленность диенового синтеза.



К сожалению, нельзя точно оценить влияние геминального замещения на структурную направленность, поскольку 1,1-дизамещенные диены вступают в диеновый синтез лишь с предварительной изомеризацией в 1,3-дизамещенные диены. Так, 1,1-диметилбутадиен реагирует с диенофилами только после изомеризации в 1,3-диметилбутадиен, а диизокротил — в 3-метил-1-изопропилбутадиен<sup>121–123</sup>.

Учитывая, что заместитель в 1-положении диена является орто-ориентантом, а в 2-положении — пара-ориентантом, у 1,3-дизамещенных диенов следует ожидать не конкурирующего, а усиливающего друг друга влияния заместителей. Действительно, 1,3-диметилбутадиен<sup>12, 17</sup> и 1-метил-3-изогексенилбутадиен<sup>124–127</sup> с акриловой кислотой и ее производными образуют только аддукты типа (V):

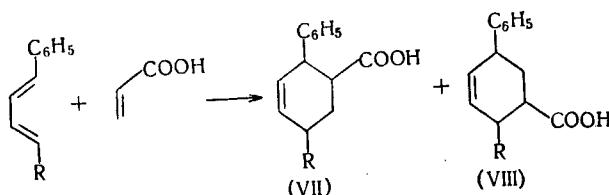


То же относится и к реакциям акриловой кислоты с 1-метил-3-фенил- и 1-фенил-3-метилбутадиенами<sup>128</sup>. Лишь недавно удалось выделить ~5% изомера (VI) при конденсациях 1,3-диметилбутадиена с метилакрилатом, метилметакрилатом и акрилонитрилом<sup>129</sup>.

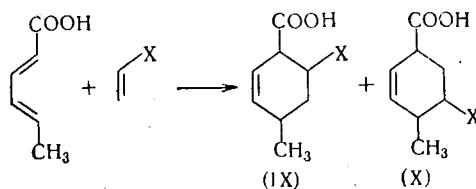
Наибольший интерес представляет изучение структурной направленности при конденсациях других типов дизамещенных бутадиенов. Реакции 1,4-дизамещенных диенов с несимметричными диенофилами позволяют сравнить направляющую способность различных заместителей, находящихся в 1-положении диена. Конденсации 2,3-дизамещенных диенов дают возможность оценить направляющую способность заместителей в 2-положении. Наконец, конденсации 1,2-дизамещенных диенов позволяют сравнить направляющую способность заместителей в 1- и 2-положениях диена.

Естественно, что при наличии разных заместителей в 1- и 4-положениях диена преимущественно будет образовываться тот аддукт, в котором заместитель диенофилла находится в орто-положении по отношению к наиболее сильно ориентирующему заместителю диена\*.

При конденсации 1-метил-4-фенилбутадиена с акриловой кислотой<sup>135</sup> были получены аддукты (VII) и (VIII) ( $R=CH_3$ ) в отношении 9:1, а реакция 1-фенилбутадиен-4-карбоновой кислоты с акриловой кислотой<sup>135</sup> дала только аддукт (VII) ( $R=COOH$ ). Таким образом, фенильная группа в 1-положении является гораздо более сильным ориентантом, чем метил и карбоксил:



Сравнение ориентирующей способности метильного и карбоксильного заместителей можно провести при изучении диеновых конденсаций сорбиновой кислоты.



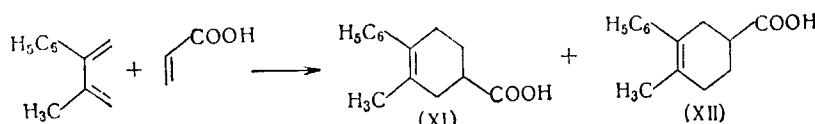
При реакции хлорангидридов и этиловых эфиров сорбиновой и акриловой кислот<sup>136, 137</sup> был получен только орто-метильный изомер (X);

\* Приведенные ниже данные относятся только к *транс-транс*-изомерам 1,4-дизамещенных диенов, поскольку *цик-цик*-изомеры этих диенов вообще не реагируют по схеме диенового синтеза, а *цик-транс*-изомеры либо не вступают в реакцию, либо реагируют с большим трудом<sup>130-134</sup>.

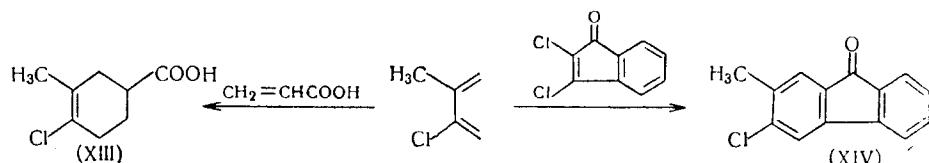
в то же время конденсация с винилфенилкетоном привела к орто-карбоксильному изомеру (IX)<sup>138</sup>. Альдер и сотрудники<sup>135</sup>, наиболее детально изучившие этот вопрос, показали, что при конденсации сорбиновой и акриловой кислот образуется смесь структурных изомеров с незначительным преобладанием аддукта (X). При конденсациях же с замещенными стиролами<sup>139</sup>, 1-винилнафталином<sup>53</sup>, инденом<sup>140</sup>, 1,2-дигидронфталином<sup>140</sup> и 1,2-дигидро-7-метоксинафталином<sup>141</sup> были получены лишь аддукты типа (IX) с орто-ориентацией по карбоксилу. При реакции метилового эфира сорбиновой кислоты со стиролом<sup>123</sup> образуется смесь обоих структурных изомеров, в которой также преобладает аддукт (IX).

Таким образом, при конденсации сорбиновой кислоты с акриловой кислотой преобладает аддукт (X), а при конденсации со стиролом — аддукт (IX). По-видимому, метильный и карбоксильный заместители в диене весьма близки по направляющей способности, и менее важная в общем случае природа заместителя в диенофиле может существенно изменить картину структурной направленности.

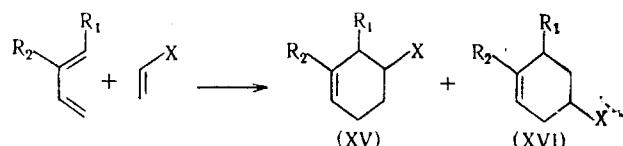
Диеновые конденсации 2,3-дизамещенных диенов изучены мало. При реакции 2-метил-3-фенилбутадиена с акриловой и пропиоловой кислотами<sup>142</sup> в полученной смеси аддуктов несколько преобладал изомер (XI), в котором основным ориентантом является фенил.



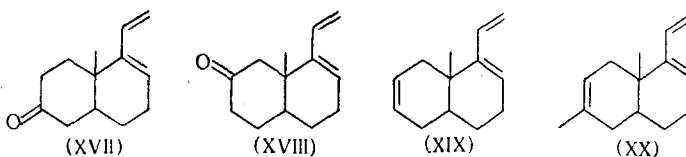
При конденсации 2-метил-3-хлорбутадиена с акриловой кислотой<sup>142</sup> был получен почти исключительно аддукт (XIII), в котором ориентантом является хлор. Аналогичная картина наблюдалась и при реакции этого диена с дихлоринденоном, приведшей к аддукту (XIV)<sup>143</sup>. Таким образом, хлор является гораздо более сильным ориентантом, чем метильная группа.



В 1,2-дизамещенных диенах преимущественная ориентация по заместителю в 1-положении должна приводить к образованию аддукта (XV), тогда как влияние заместителя в 2-положении будет способствовать образованию аддукта (XVI). В случае одинаковых заместителей  $R_1$  и  $R_2$ , как и следовало ожидать, более удаленный от реакционного центра заместитель  $R_2$  оказывает меньшее влияние на ориентацию диенофила. Так, при конденсациях 1,2-диметилбутадиена с акрилонитрилом и метилметакрилатом<sup>59</sup> отношение (XV) : (XVI) составляет примерно 6 : 1, а при конденсации 1,2-дифенилбутадиена с акриловой кислотой<sup>144</sup> образуется только изомер (XV).



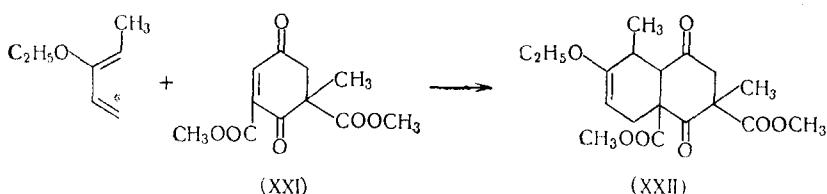
К 1,2-дизамещенным диенам относятся также винилциклены, у которых заместители  $R_1$  и  $R_2$  входят в состав циклической системы. В большинстве проведенных конденсаций винилциклогексена<sup>145-147</sup>, а также при димеризации стирола<sup>148</sup> удалось выделить лишь аддукты типа (XV). В процессе синтеза полициклических соединений, родственных стероидам, были изучены конденсации бициклических диенов (XVII)-(XX) и 1-винилнафтилина с цитраконовым ангидридом и различными циклическими кетонами<sup>53, 149-154</sup>; при этом также были получены лишь изомеры типа (XV). Выделить изомер (XVI) (в количестве 5-15%) и доказать его строение удалось только при конденсациях винилциклогексена с акрилонитрилом<sup>59</sup>, пропиоловой кислотой<sup>155</sup>, цитраконовым ангидридом<sup>156</sup> и диметиловым эфиром мезаконовой кислоты<sup>157</sup>. Таким образом, и в циклических диенах заместитель в 2-положении диеновой системы имеет меньшую направляющую способность, чем заместитель в 1-положении.



В случае различных заместителей в 1- и 2-положениях диена возможны два варианта.

1. В 1-положении диена находится более сильно ориентирующий заместитель, чем в 2-положении. В этом случае структурная направленность будет определяться заместителем в 1-положении, что должно приводить к исключительному образованию аддуктов типа (XV). Только такие аддукты действительно были получены при конденсациях 1-фенил-2-метил-, 1-фенил-2-этил и 1-фенил-2-карбометоксибутадиенов с акриловой и пропиоловой кислотами<sup>144</sup>.

2. В 1-положении диена находится заместитель с меньшей ориентирующей способностью, чем в 2-положении. В этом случае конкурирующее влияние заместителя в 2-положении достаточно велико, и в результате реакции образуется смесь обоих структурных изомеров. Так, при конденсации 1-метил-2-фенилбутадиена с акриловой кислотой<sup>144</sup> соотношение (XV) и (XVI) составляет 4:1, а при реакции 1-метил-2-хлор- и 1-этил-2-хлорбутадиенов с пропиоловой кислотой<sup>158</sup> — 3:1. Смесь структурных изомеров, в которой обычно незначительно преобладают аддукты типа (XV), образуется также при конденсации 1-винил-6-метоксиокталина с цитраконовым ангидридом и различными цикленонаами<sup>159-165</sup>. При конденсации 1-метил-2-этоксибутадиена с соединением (XXI)\*, образуется только аддукт (XXII), в котором карбометокси-группа находится в пара-положении к этоксильной<sup>166</sup>. По-видимому, этокси-группа даже в 2-положении является более сильным ориентантом, чем метильная группа в 1-положении:

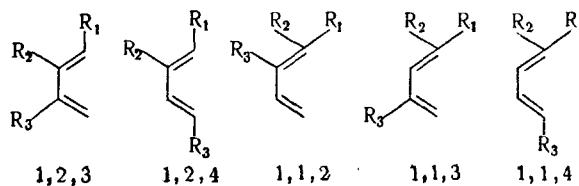


\* Смесь обоих структурных изомеров получена также при конденсации этого диена с толухиноном<sup>167</sup>.

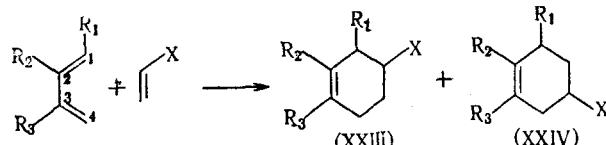
Сопоставление данных по конденсациям 1,4-, 2,3- и 1,2-дизамещенных диенов позволяет вывести следующий ряд ориентирующей способности заместителей в диене:  $\text{Cl} > \text{RO} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{COOH} > \text{CH}_3$ . При сравнении с данными, приведенными в разделах 2 и 3, становится очевидным, что ряды ориентирующей способности заместителей в диене примерно одинаковы для моно- и дизамещенных диенов.

### 5. ТРИЗАМЕЩЕННЫЕ ДИЕНЫ

Три заместителя в молекуле диена могут располагаться пятью различными способами, что приводит к существованию пяти структурных изомеров:

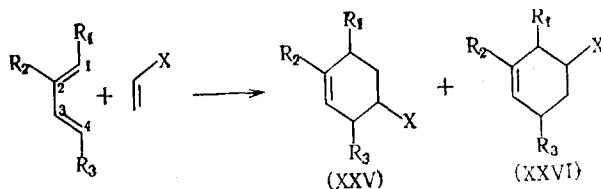


Данные по структурной направленности диенового синтеза с дизамещенными диенами могут служить основой для объяснения строения аддуктов, получающихся при конденсациях диенов большей степени замещенности. Примером этого могут служить конденсации 1,2,3-тризамещенных диенов, при которых возможно образование аддуктов (XXIII) и (XXIV) с ориентацией заместителя диенофилла в орто-положение по отношению к 1- или 4-положениям диеновой системы.

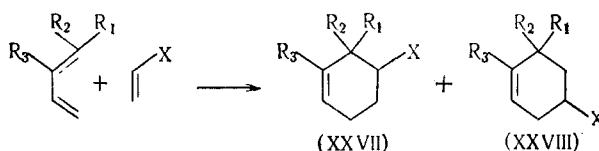


К 1-положению (изомер XXIII) заместитель диенофилла будут направлять заместители  $R_1$  и  $R_3$ , а к 4-положению (изомер XXIV) — только заместитель  $R_2$ . Приняв во внимание, что заместители в 2- и 3-положениях диеновой системы являются значительно менее сильными ориентантами, чем в 1- и 4-положениях, можно ожидать, что при конденсациях 1,2,3-тризамещенных диенов почти исключительно будет образовываться изомер (XXIII). Такой вывод подтвердился при изучении конденсаций 1,2,3-триметилбутадиена с акрилонитрилом и кротоновым альдегидом; в обоих случаях содержание изомера (XXIV) не превышало 5—7% смеси аддуктов<sup>168</sup>. Аналогичная картина, очевидно, должна наблюдаться при конденсациях циклических диенов этого типа замещения. И действительно, реакции 1-изопропенилциклогексена с цитраконовым ангидридом<sup>169</sup> и 1- $\alpha$ -ацетоксивинилциклогексена с производными акриловой кислоты, цитраконовым ангидридом и 2,6-ксилоном<sup>170—176</sup> привели исключительно к «рядовым» аддуктам (XXIII). К аддуктам типа (XXIII) приводит также димеризация атроповой кислоты<sup>177</sup> и ее нитрила<sup>178</sup>.

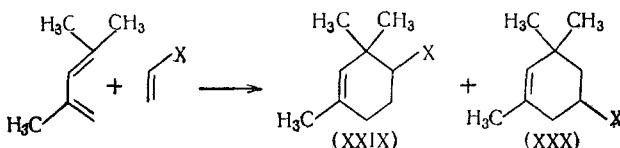
При реакциях 1,2,4-тризамещенных диенов заместитель диенофилла направляют к 4-положению диеновой системы (аддукт XXV) заместители  $R_2$  и  $R_3$ , а к 1-положению (аддукт XXVI) — только заместитель  $R_1$ . Поэтому следует ожидать преимущественного образования изомера (XXV), что и подтвердилось при изучении конденсаций аллоцимена<sup>179</sup> и 1- $\beta$ -ацетоксивинилциклогексена<sup>180, 181</sup> с акриловой кислотой и ее производными.



1,1,2-Тризамещенные диены лишь частично вступают в диеновый синтез без изомеризации в 2-замещенные и 1,2,3-тризамещенные<sup>168, 182</sup> диены. Простейший представитель этих диенов — 1,1,2- trimетилбутадиен — при диеновых конденсациях с несимметричными диенофилами образует аддукты типа (XXVII)<sup>121, 123, 168</sup>. Такая же структурная направленность была доказана для конденсации 1,1-диметил-2-изопропилбутадиена с акрилонитрилом<sup>182</sup>. Следует отметить, однако, что в ряде работ аддуктам 1,1,2- trimетилбутадиена с кротоновым и тетроловым альдегидами придавалось строение (XXVIII)<sup>183-188</sup>.



1,1,3-Тризамещенные диены изучены лишь на примере диеновых конденсаций 1,1,3- trimетилбутадиена, который вступает в диеновый синтез без изомеризации, поскольку передвижка двойных связей по углеродному скелету не изменяет характера замещения<sup>123</sup>. Все три заместителя в диенах этого типа ориентируют диенофил в одном направлении, поэтому при их конденсациях следует ожидать почти исключительного образования аддуктов типа (XXIX).



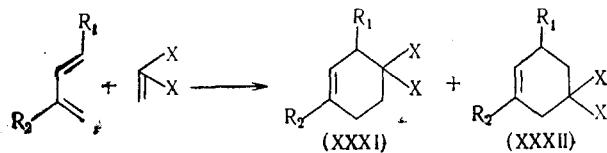
И действительно, 1,1,3- trimетилбутадиен образует аддукты типа (XXIX) с акролеином<sup>189, 190</sup>, кротоновым<sup>191</sup> и тетроловым<sup>192</sup> альдегидами, гептин-2-алем<sup>192</sup>, а также с акриловой кислотой<sup>12</sup> и эфирами пропиоловой<sup>193</sup> и метиленмалоновой<sup>194</sup> кислот. Аддукт (XXX) в количестве всего 3—5% от смеси аддуктов удалось выделить лишь при конденсации этого диена с акрилонитрилом<sup>195</sup>.

Структурная направленность при конденсации 1,1,4-тризамещенных диенов не изучалась, хотя было доказано, что 1,1,4- trimетилбутадиен может частично вступать в диеновый синтез без изомеризации<sup>122</sup>.

## 6. ДИЗАМЕЩЕННЫЕ ДИЕНОФИЛЫ

1,1-Дизамещенные диенофилы изучены на очень небольшом числе примеров\*. Так, конденсация диэтилового эфира метиленмалоновой кислоты с изопреном<sup>194</sup>, 2-фенилбутадиеном<sup>196</sup> и пипериленом<sup>16, 194</sup> приводит только к изомеру XXXI (где X=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Тот же изомер

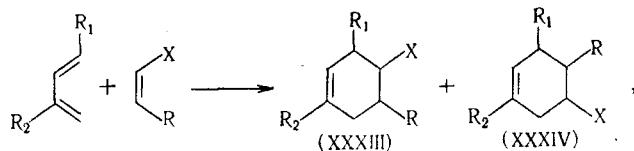
\* Влияние алкильной группы в 1-положении диенофила рассмотрено выше при обсуждении роли стерического фактора в структурной направленности.



( $X=CN$ ) образуется и при реакции 2-фенилбутадиена с 1,1-дицианэтиленом<sup>197</sup>. Таким образом, 1,1-дизамещенные диенофилы как с 1-, так и с 2-замещенными диенами реагируют вполне аналогично монозамещенным диенофилам.

Конденсации 1,2-дизамещенных диенофилов с несимметричными диенами позволяют изучить направляющее влияние различных заместителей в диенофиле.

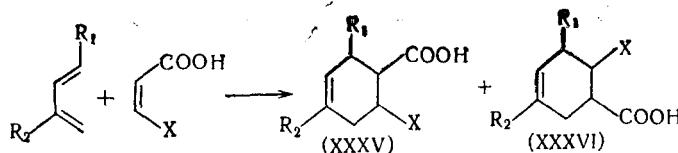
По-видимому, наименьшую ориентирующую способность в диенофиле имеет алкильный заместитель. Так, конденсации изопрена<sup>112</sup>, пиперилена<sup>12, 59</sup> и винилциклогексена<sup>146</sup> с кротоновой кислотой приводят к смеси аддуктов с резким преобладанием изомера (XXXIII), в котором основным ориентантом является карбоксил.



где  $X=COOH, CHO, NO_2, C_6H_5$ ;  $R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ .

Тот же изомер образуется при реакции 2-этоксибутадиена с  $\beta$ -этилакриловой кислотой<sup>83</sup>, а также при конденсациях пиперилена<sup>21</sup>, 2-этоксибутадиена<sup>198</sup> и винилциклогексена<sup>155</sup> с тетроловой кислотой. Конденсации пиперилена<sup>17, 191</sup> и 2-изопропилбутадиена<sup>168</sup> с кротоновым альдегидом, конденсации изопрена<sup>199</sup>, 2-метоксибутадиена<sup>95, 103, 104</sup> и винилциклогексена<sup>200, 201</sup> с циклическими непредельными кетонами также дают аддукты типа (XXXIII). Наконец, этот аддукт ( $X=NO_2$ ) образуется при конденсации пиперилена с нитроамиленом<sup>202</sup>. Таким образом, карбоксильная, карбонильная и нитрогруппа являются в диенофиле более сильными ориентантами, чем алкильные группы. Для непосредственного сравнения ориентирующего влияние фенильной и алкильной групп данных нет, но судя по тому, что конденсация индена с изопреном дает преимущественно, а с пипериленом — исключительно аддукты типа (XXXIII)<sup>203</sup>, можно сделать вывод, что фенил также ориентирует сильнее алкильных групп.

На ряде примеров можно сравнить ориентирующее влияние карбоксила с другими группами. Конденсации изопрена и 1-фенилбутадиена с 4,4,4-трифторкротоновой кислотой<sup>204</sup> приводят к образованию аддуктов типа (XXXV) с ориентацией по карбоксилилу.

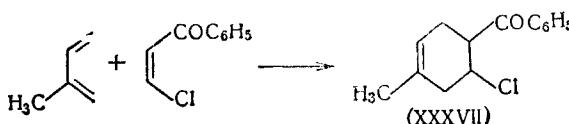


где  $X=CF_3, C_6H_5, COCH_3$ .

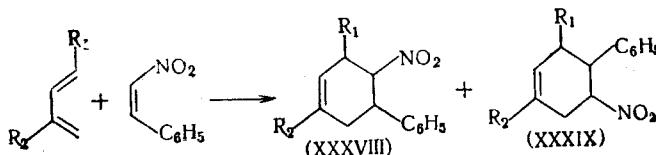
Тот же изомер преимущественно образуется при реакции различных диенов с коричной кислотой<sup>128, 205-207</sup> и ее аналогами — 2,6-диметокси-4-*n*-

амилкоричной<sup>208</sup> и *o*-нитрокоричной<sup>209</sup> кислотами, а также фенилпропиоловой кислотой<sup>21</sup>, коричным альдегидом<sup>206</sup> и метилстирилкетоном<sup>207</sup>. В то же время конденсации  $\beta$ -ацетилакриловой кислоты с 2-фенилбутадиеном<sup>83</sup>, 2-(*p*-метоксифенил)-бутадиеном<sup>210</sup> и 1-винилнафталином<sup>159</sup> привели к смеси изомеров с преобладанием аддукта (XXXVI). На основании этих данных можно сделать вывод, что карбоксильная группа в диенофиле является более сильным ориентантом, чем трифторметильная и фенильная, но менее сильным, чем ацетильная группа.

Диеновая конденсация изопрена с фенил- $\beta$ -хлорвенилкетоном<sup>211</sup> приводит к аддукту (XXXVII); поэтому кетогруппа является более сильным ориентантом, чем хлор.



Наконец, сравнение фенильной и нитрогруппы можно провести при рассмотрении конденсаций несимметричных диенов с  $\beta$ -нитrostиролом\*. Конденсации изопрена, пиперилена и 2-этоксибутадиена с этим диенофилом приводят к образованию смеси аддуктов с преобладанием изомера (XXXVIII), в котором основным ориентантом является нитрогруппа<sup>202, 212</sup>. Тот же изомер был получен при конденсациях изопрена с 4-метокси- $\beta$ -нитrostиролом<sup>69</sup> и 2-этоксибутадиена с 2,4-диметокси- $\beta$ -нитrostиролом<sup>69</sup>.



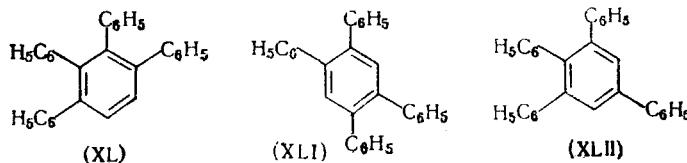
Имеющиеся в литературе данные позволяют расположить заместители в диенофиле по ориентирующей способности в следующие ряды:  $\text{COR} > \text{NO}_2 > \text{COOH} > \text{CF}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3$ ;  $\text{COR} > \text{Cl}$ . Эти ряды выведены на основании изучения дизамещенных диенофилов, в которых заместители взаимодействуют друг с другом через двойную связь. В этом случае структурная направленность характеризует не столько сумму или разность влияния отдельных заместителей, сколько молекулу в целом. Поэтому могут возникать расхождения в выводах при изучении моно- и дизамещенных диенофилов. Так, если у монозамещенных диенофилов фенил оказывается более сильным ориентантом, чем карбоксил (см. разделы 2 и 3), то в дизамещенном диенофиле — коричной кислоте, содержащей обе этих группы, основным ориентантом, напротив, является карбоксил.

## 7. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИЕНЫ

Диеновые соединения, у которых обе двойных связи находятся в одном цикле, имеют ряд особенностей в структурной направленности по сравнению с ациклическими диенами. Одним из примеров этого могут служить конденсации замещенных циклопентадиенонон. Если реакции 1,2,3- и 1,2,4-трифенилцикlopентадиенонон с фенилацетиленом<sup>214</sup> приво-

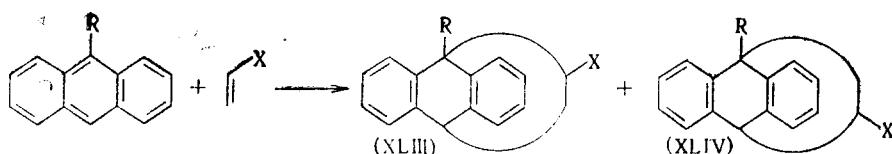
\* Изучена также структурная направленность при конденсации изопрена с 1-нитро-3,3-трихлорметилпропеном<sup>213</sup>, но соотношение выделенных структурных изомеров определено не было.

дят к образованию аддуктов (XL) и (XLI) в соответствии с правилами ориентации, выведенными выше для тризамещенных ациклических диенов, то конденсация 1-метил-2,3-дифенилцикlopентадиенона с тем же диенофилом<sup>215</sup>, по-видимому, дает аддукт (XLII), образование которого противоречит этим правилам.



При конденсациях 1,5,5- trimетилцикlopентадиена<sup>216</sup> и 2,6,6- trimетил-2,4-циклогексадиенона<sup>217</sup> с винилацетатом структурная направленность практически отсутствует, поскольку оба структурных изомера образуются в примерно равных количествах.

Особенно подробно была изучена структурная направленность при конденсациях 9-замещенных антраценов. Поскольку эти соединения формально аналогичны 1-замещенным бутадиенам, при реакции с несимметричными диенофилами возможно образование изомеров «орто»-(XLIII) и «мета»-(XLIV)-ориентации. При этом были получены совершенно неожиданные результаты. Оказалось, что даже при весьма близких по электронным и стерическим характеристикам заместителях в реагентах могут получаться совершенно различные соотношения структурных изомеров. Данные табл. 5 показывают, что эти соотношения варьируют от исключительного образования «орто»-изомера (XLIII) до столь же полного преобладания «мета»-изомера (XLIV). Это явление не находит пока удовлетворительного объяснения и противоречит всем имеющимся данным по структурной направленности.



Сравнительно небольшое число данных по структурной направленности при конденсациях циклических диенов не позволяет вывести общих закономерностей. В то же время ясно, что полученные результаты заставляют осторожно подходить к распространению выводов, сделанных для ациклических диенов, на циклические соединения.

#### 8. ДИМЕРИЗАЦИЯ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ДИЕНОВ

Димеризация диеновых соединений с образованием шестичленного кольца рассматривается как частный случай реакции диенового синтеза. Следует иметь в виду, что, помимо соединений с шестичленным кольцом, при димеризации образуются также димеры с четырех- и восьмичленными кольцами<sup>222-225</sup>. В данном разделе кратко рассмотрены важнейшие работы по структурной направленности при димеризации монозамещенных диенов.

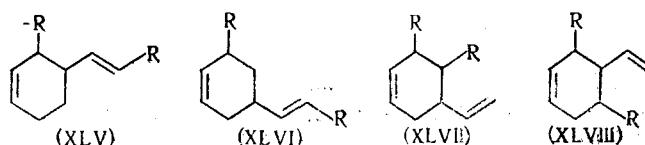


ТАБЛИЦА 5

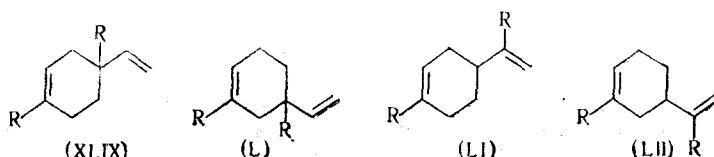
## Конденсация 9-замещенных антраценов с несимметричными диенофилами

| Диен R                             | Диенофил X         | Условия<br>реакции,<br>t, °С/час | Выход<br>издуктов,<br>% | Отношение<br>(XLIII) : (XLIV) | Ссылки на<br>литературу |
|------------------------------------|--------------------|----------------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| CN                                 | COOH               | 140/2                            | 21                      | только (XLIII)                | 218                     |
| CN                                 | COOCH <sub>3</sub> | 140/21                           | 38                      | только (XLIII)                | 218                     |
| CN                                 | CONH <sub>2</sub>  | 130/16                           | 25                      | только (XLIII)                | 218                     |
| CHO                                | COOH               | 130/24                           | 62                      | только (XLIII)                | 219                     |
| CHO                                | CN                 | 130/24                           | 78                      | только (XLIII)                | 219                     |
| CHO                                | CH <sub>2</sub> OH | 200/12                           | 63                      | только (XLIII)                | 219                     |
| CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | COOCH <sub>3</sub> | 120/17                           | 60                      | 2,8 : 1                       | 220                     |
| CN                                 | CH <sub>2</sub> OH | 175/16                           | 50                      | 2,1 : 1                       | 220                     |
| CONH <sub>2</sub>                  | COOH               | 125/3                            | 20                      | 2 : 1                         | 221                     |
| CONH <sub>2</sub>                  | CH <sub>2</sub> OH | 170/17                           | 62                      | 2 : 1                         | 221                     |
| NO <sub>2</sub>                    | CONH <sub>2</sub>  | 160/48                           | 39                      | 1,7 : 1                       | 221                     |
| NO <sub>2</sub>                    | CN                 | 135/24                           | —                       | 1,3 : 1                       | 221                     |
| NO <sub>2</sub>                    | COOH               | 150/20                           | 93                      | (XLIII) < (XLIV)              | 221                     |
| CN                                 | CN                 | 200/22                           | 51                      | 1 : 1,8                       | 218                     |
| NO <sub>2</sub>                    | COCl               | 135/24                           | 78                      | 1 : 5,5                       | 221                     |
| COOH                               | COOH               | 150/9                            | 20                      | только (XLIV)                 | 54                      |
| COO                                | COO                | 230/36                           | 75                      | только (XLIV)                 | 54                      |
| NO <sub>2</sub>                    | COOCH <sub>3</sub> | 135/24                           | 60                      | только (XLIV)                 | 221                     |
| NO <sub>2</sub>                    | CH <sub>2</sub> OH | 190/20                           | 6                       | только (XLIV)                 | 221                     |

В большинстве работ по димеризации 1-замещенных диенов из четырех теоретически возможных структурных изомеров с шестичленным кольцом (XLV) — (XLVIII) удалось выделить лишь димер (XLV), получающийся при реакции по незамещенной винильной группе диена.

Так, этот изомер был получен при димеризации 1-фенилбутадиена<sup>226</sup>, 1-цианобутадиена<sup>227, 228</sup>, бутадиен-1-карбоновой кислоты<sup>229</sup> и 1,3,5-гексатриена<sup>230</sup>. Однако в 1955 г. было показано<sup>231</sup>, что димеризация пиперилена при 140—240°, практически независимо от температуры, приводит к смеси димеров, содержащей примерно 90% димера (XLV), 4—5% димера (XLVI) и по 1—2% димеров (XLVII) и (XLVIII). Таким образом, в этом случае удалось выделить все возможные структурные изомеры, причем отношение орто- и пара-димеров составляло примерно 13:1.

Димеризация 2-замещенных диенов также может приводить к четырем изомерам с шестичленным кольцом (XLIX) — (LI). Долгое время считалось, что при реакции образуются только пара-димеры (XLIX) и (LI).

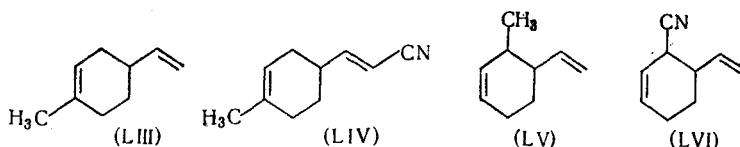


Этот вывод основывался на результатах изучения димеризации 2-метокси- и 2-формоксибутадиенов (выделен димер LI)<sup>232</sup>, 2-неопентилбутадиена (димер LI)<sup>233</sup>, хлоропрена (димеры XLIX и LI)<sup>234</sup>, 2-фенилбутадиена (димеры XLIX и LI)<sup>81, 235</sup>, 2-цианобутадиена (димер XLIX)<sup>236</sup>,<sup>237</sup> и бутадиен-2-карбоновой кислоты (димер XLIX)<sup>238</sup>. В то же время для изопрена принималось, что образуется смесь пара- и мета-димеров, в которой в некоторых случаях преобладал мета-изомер<sup>239—242</sup>. Интересно отметить, что при димеризации изопропенилацетиlena также был выделен только мета-димер типа (L)<sup>243</sup>.

В последнее время в эти представления были внесены существенные корректизы. Так, при димеризации изопрена (100—300°) удалось выделить все теоретически возможные димеры, причем было показано, что с ростом температуры содержание в смеси димеров (XLIX) и (LI) увеличивается, а димеров (LI) и (LII) — уменьшается. В составе первой фракции при низких температурах преобладал мета- (L), а при высоких — пара-изомер (XLIX)<sup>244, 245</sup>. Преимущественное образование мета-димеров и обращение структурной направленности с ростом температуры отличают димеризацию изопрена от реакции всех других диенов. Такое отличие, возможно, связано с особенностями в механизме димеризации изопрена<sup>246</sup>.

Димеризация хлоропрена при 20°<sup>247</sup> привела к образованию примерно равных количеств фракций димеров (LI) и (LII) и фракции (XLIX) и (L). В составе последней преобладал пара-димер (XLIX), тогда как в составе первой — мета-димер (LII). В то же время, в отличие от низкотемпературной димеризации изопрена, общее содержание мета-изомера в смеси димеров не превышало одной трети.

В некоторых случаях при *совместной димеризации* двух различных диенов удалось доказать строение преимущественно образующихся соединений. Так, при совместной димеризации изопрена с бутадиеном<sup>248, 249</sup> и 1-цианбутадиеном<sup>250</sup> в смеси продуктов реакции преобладали совместные димеры (LIII) и (LIV) с пара-расположением заместителей. Реакция пиперилена<sup>249</sup> и 1-цианбутадиена<sup>251</sup> с бутадиеном привела, в основном, к изомерам (LV) и (LVI) с орто-расположением заместителей. Интересно отметить, что во всех случаях бутадиен участвует в реакции преимущественно в качестве диенофила.

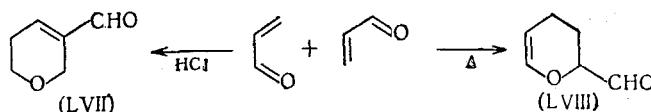


Таким образом, структурная направленность при димеризации диеновых соединений в основном следует тем же правилам, что и диеновые конденсации с их участием. При димеризации 1-замещенных диенов преимущественно образуются орто-димеры, а при димеризации 2-замещенных диенов — пара-димеры. Следует, однако, отметить, что поведение изопрена (и в меньшей степени хлоропрена) в реакции димеризации резко отличается от поведения остальных изученных диенов.

## 9. ДИЕНЫ И ДИЕНОФИЛЫ С ГЕТЕРОАТОМАМИ

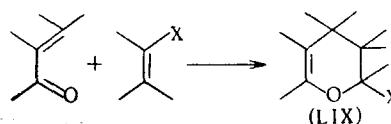
Помимо «классического» диенового синтеза, т. е. конденсаций диенов и диенофилов с двойными связями между атомами углерода, к области этой реакции часто относят также образование шестичленных гетероциклов при реакциях непредельных соединений, содержащих гетероатомы (см. обзор <sup>252</sup>). В настоящее время в литературе нет единого мнения о том, насколько механизм подобных реакций гетероциклизации близок к механизму «классического» диенового синтеза. Конденсации с соединениями, имеющими сильно полярные  $C = O$ ,  $C = N$ ,  $C \equiv N$  или  $N = O$  связи, правомерно было бы считать идущими по ионному механизму. Однако это, по-видимому, не так. Например, при димеризации акролеина под влиянием следов соляной кислоты, идущей, несомненно, по ионному механизму, образуется димер (LVII); в то же время термическая димеризация приводит к димеру (LVIII) <sup>253</sup>. Термическое расщепление

дигидропирана при 540° на этилен и акролеин является гомогенной реакцией, вполне аналогичной ретродиеновому распаду циклогексена на этилен и бутадиен<sup>254</sup>.



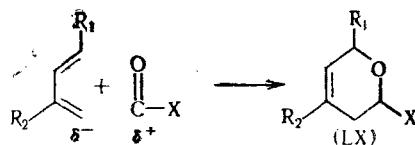
Все это дает возможность предположить, что механизм таких термических реакций близок к механизму диенового синтеза. Следует поэтому рассмотреть основные результаты по структурной направленности, полученные в этой области.

При изучении реакций непредельных альдегидов и кетонов с несимметричными диенофилами было показано, что как при электронодонорных, так и при электроноакцепторных заместителях в диенофиле образуются только аддукты типа (LIX)<sup>210, 255-257</sup>. Соединения того же типа были получены при димеризации непредельных альдегидов и кетонов<sup>258, 259</sup>:

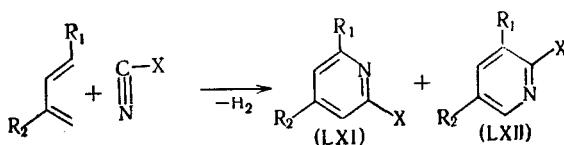


где X = OR, SR, OCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, COR, COOR, CN, CH<sub>2</sub>OH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, алкил C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>.

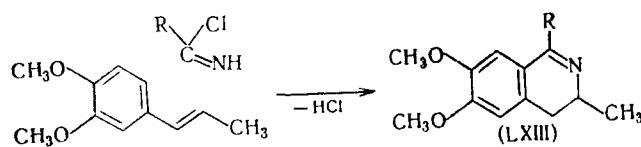
Структурная направленность при конденсациях диенов с альдегидами была изучена на примере реакций изопрена с хлоралем<sup>260</sup> и 1,3-диметилбутадиена с формальдегидом<sup>261</sup>. В обоих случаях было доказано образование аддуктов типа (LX) с ориентацией согласно полярности реагирующих молекул:



Структура аддуктов была установлена также при конденсациях несимметричных диенов с дицианом<sup>262</sup>, ацетонитрилом<sup>263</sup> и бензонитрилом<sup>264</sup>, сопровождающихся дегидрированием аддуктов в производные пиридина. Реакции изопрена и 1,3-диметилбутадиена привели к изомеру (LXI); в то же время при конденсации хлоропрена с дицианом была получена смесь аддуктов с преобладанием другого изомера LXII, (где X=CN):

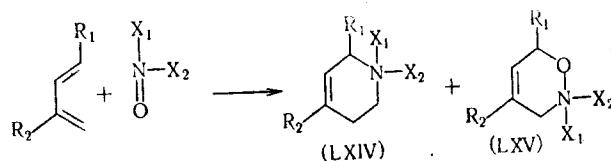


Конденсации изосафрола и метилизоэвгенола с хлориминами приводят к аддуктам типа (LXIII)<sup>265, 266</sup>.



где  $R = H, CH_3, C_6H_5$ .

Реакция диенов с нитрозосоединениями может давать аддукты (LXIV) и (LXV). Для аддуктов хлоропрена при  $X_1 = \text{циклогексил}$ ,  $X_2 = H, CN^{267, 268}$ , а также для аддуктов пиперилена при  $X_1 = H, X_2 = C_6H_5^{269}$  было показано, что в смеси изомеров преобладает аддукт (LXIV). Поскольку в связи  $N=O$  отрицательный заряд находится на атоме кислорода, структурные изомеры типа (LXIV) в этих случаях образуются вопреки полярности реагентов.



Изложенные данные позволяют сделать вывод, что при диеновых конденсациях гетеродиенов и гетеродиенофилов структурные изомеры образуются независимо от полярности как диеновой, так и диенофильной компоненты.

## 10. СТРУКТУРНАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ И МЕХАНИЗМ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА

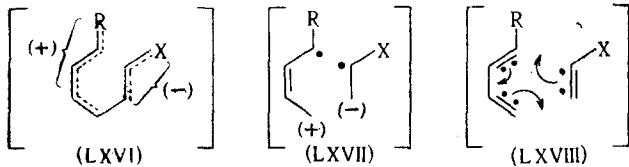
Проблемы механизма диенового синтеза были предметом недавнего обзора Сыркина и Моисеева<sup>270</sup>. Это позволяет отказаться от рассмотрения обширной литературы по этому вопросу и ограничиться рассмотрением закономерностей структурной направленности диенового синтеза с точки зрения различных механизмов реакции.

По типу постулируемых переходных состояний предложенные механизмы диенового синтеза можно разбить на две большие группы — гетеролитических и гомолитических. Следует отметить, что факторы, влияющие на структурную направленность, определяются преимущественно типом переноса электронов и сравнительно мало зависят от того, протекает ли реакция в две стадии с промежуточным образованием кинетически независимых активных частиц, или в одну стадию — через переходный комплекс циклического строения. Поэтому можно рассматривать совместно одностадийные и двухстадийные механизмы реакции.

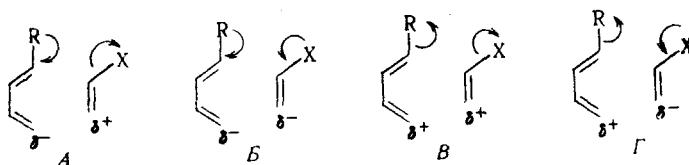
Особое место занимает механизм диенового синтеза, предполагающий полную делокализацию электронов в переходном комплексе<sup>270, 271</sup>. Однако структурную направленность этот механизм объясняет преимущественной ориентацией диена и диенофилы согласно их полярности, т. е. аналогично гетеролитическому механизму, и поэтому отдельно не рассматривается.

Начиная с 1932 г.<sup>272</sup>, было предложено несколько интерпретаций гетеролитического механизма диенового синтеза. В большинстве случаев предполагалось, что диен как нуклеофильный реагент атакует двойную связь диенофилла с образованием промежуточного иона (LXVI), который далее циклизуется в конечный продукт реакции<sup>273—278</sup>. Согласно другому мнению<sup>279, 280</sup>, и диен, и диенофил перед реакцией превращаются в биополярные ионы, реагирующие по квадрупольной схеме с образованием аддукта. Вариант ионного механизма можно считать

также схему Вудворда<sup>118, 119</sup>, согласно которой реакция идет через промежуточное образование радикал-ионного комплекса (LXVII), связанный ионными силами. Наконец, гетеролитическое перемещение электронов имеет место также при «циклическом переносе электрона» (XVIII), недавно предложенном в качестве механизма диенового синтеза<sup>281</sup>.



Структурная направленность, согласно всем этим вариантам, определяется наличием в молекулах диена и диенофилы частичных зарядов, возникающих под влиянием заместителей. Теоретически возможны четыре комбинации молекул диена и диенофилы с различной полярностью (*A* — *G*); они изображены на схеме на примере 1-замещенных диенов.



Очевидно, что если направление реагирования определяется полярностью реагентов, то в случаях *A* и *G* (с противоположной полярностью диена и диенофилы) преимущественно должны получаться орто-(пара)-изомеры, а в случаях *B* и *C* при совпадающей полярности реагентов — преимущественно мета-изомеры. Проведенное в разделах 2 и 3 рассмотрение литературного материала показывает, что большинство изученных диеновых конденсаций относится к случаю *A*, когда имеется электронодонорный заместитель в диене и электроноакцепторный в диенофиле. При конденсациях этого типа структурная направленность совпадает с полярностью реагентов, что расценивалось раньше как подтверждение гетеролитического механизма. Однако в настоящее время известно уже довольно много диеновых конденсаций, в которых образование аддукта происходит вопреки полярности реагентов. Помимо рассмотренных в разделе 9 конденсаций гетеродиенов и гетеродиенофилов, можно отметить следующие реакции, в которых вместо метаизомеров образуются орто-(пара)-изомеры (см. разделы 2 и 3).

*Реакции типа B* (электронодонорные заместители в диене и диенофиле). Сюда относятся конденсации пиперилена, изопрена, 1- и 2-фенилбутадиенов и 2-метоксибутадиена со стиролом, мирцена с винилакетатом и 2-фенилбутадиена с фенилацетиленом.

*Реакции типа C* (электроноакцепторные заместители в диене и диенофиле). Примерами могут служить конденсации 1-*p*-нитрофенил-, 1-*p*-бромфенил- и 1-*o*-нитрофенилбутадиена, а также бутадиен-1-карбоновой кислоты с акриловой кислотой, 1-цианбутадиена с метилакрилатом и 2-цианбутадиена с акрилонитрилом и метилвинилкетоном.

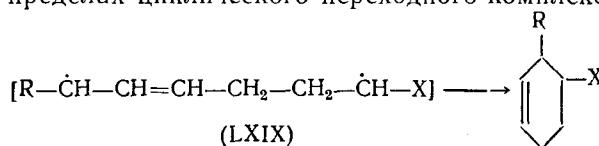
Образование орто-изомеров при реакциях 1-замещенных диенов по типу *B* было предложено<sup>270</sup> объяснять дезактивацией непосредственно прилегающей к заместителю двойной связи диена. За счет этого более реакционноспособной делается концевая C=C связь и выгоднее становится реакция, приводящая к орто-изомеру. Однако эти представления, очевидно, неприменимы для реакций 2-замещенных диенов по типу *B* и всех конденсаций по типу *B* и, таким образом, не могут объяснить

отклонений от полярной схемы реакции. Поэтому следует сделать вывод, что *полярность реагирующих молекул не является определяющим фактором в структурной направленности диенового синтеза*.

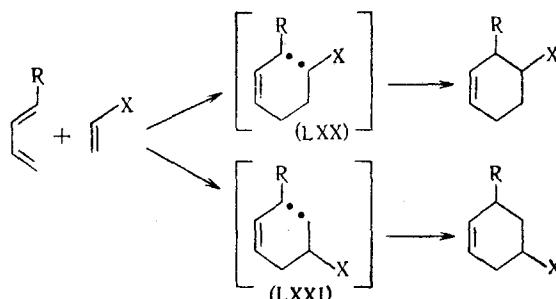
Установление этого факта позволяет обсудить также вопрос о роли «предреакционного» взаимодействия реагентов в структурной направленности. Известно, что во многих случаях реакции диенового синтеза предшествует образование «предреакционного» молекулярного комплекса между диеном и диенофилом<sup>282, 283</sup>. Такие комплексы возникают вследствие донорно-акцепторного взаимодействия молекул<sup>245</sup>, в их образовании принимают участие невозбужденные молекулы, которые, несомненно, будут ориентироваться согласно полярности в основном состоянии. Поскольку структурная направленность диенового синтеза не согласуется с полярностью реагентов, она не может определяться ориентацией молекул в «предреакционном» молекулярном комплексе.

Таким образом, гетеролитический механизм не может объяснить структурную направленность диенового синтеза. Этот вывод, а также кинетические<sup>275</sup> и энергетические<sup>270</sup> данные показывают, что диеновый синтез не может протекать через образование ионных промежуточных состояний; реакция является преимущественно, хотя и не полностью, гомолитическим процессом.

В большинстве вариантов *гомолитического механизма* предполагается, что реакция протекает в одну стадию и переходное состояние представляет собой бирадикал (LXIX) с открытой цепью<sup>246, 259, 284, 285</sup>. По другому мнению<sup>286</sup>, диеновый синтез протекает в две стадии — образование бирадикала (LXIX) и циклизация его в конечный продукт с небольшой энергией активации. Был предложен также «скрыто-радикальный» механизм реакции, предполагающий гомолитическое перемещение электронов в пределах циклического переходного комплекса<sup>61, 287</sup>:



Гомолитический механизм лучше согласуется с экспериментальными данными по структурной направленности, чем гетеролитический, поскольку практическая независимость направленности реакции от полярности реагентов является характерной чертой радикальных процессов. Согласно существующим взглядам, радикальные реакции проходят через преимущественное образование наиболее устойчивых радикалов<sup>288, 289</sup>; при этом третичные радикалы более устойчивы, чем вторичные, которые в свою очередь устойчивее первичных. На основании этого положения предложено объяснение структурной направленности диенового синтеза<sup>257, 290</sup>. Так, при конденсации I-замещенного диена с



несимметричным диенофилом орто-изомер образуется через дивторичный бирадикал (LXX), а мета-изомер — через первично-вторичный бирадикал (LXXI).

Поскольку радикал (LXX), на основании вышесказанного, более устойчив, чем (LXXI), то, независимо от полярности заместителей, в преобладающем количестве должен получаться орто-изомер, что и наблюдается в действительности. Однако уже при конденсациях 2-замещенных диенов оба структурных изомера образуются через первично-вторичные бирадикалы, и для объяснения структурной направленности приходится прибегать к произвольным допущениям; то же относится и к конденсациям дизамещенных диенов и диенофилов.

Помимо этой чисто качественной трактовки, можно привлечь к объяснению структурной направленности диенового синтеза также представление о радикальной атаке по атому с наибольшим индексом свободной валентности, оправдавшееся на примере радикальных реакций в ароматическом ряду<sup>291, 292</sup>. Из имеющихся расчетов<sup>293</sup> следует, что 2-винилбутадиен со стиролом должен образовывать преимущественно параизомер, а гексатриен со стиролом — мета-изомер. Это, очевидно, противоречит экспериментальным данным по структурной направленности. Таким образом, для детальной интерпретации с точки зрения радикального механизма влияния заместителей на соотношение структурных изомеров имеются большие препятствия, обусловленные в основном недостаточностью знаний об относительной устойчивости радикалов. Тем не менее, принципиальное согласие структурной направленности с гомолитическим механизмом реакции имеет очень важное значение.

Экспериментальное изучение структурной направленности диенового синтеза достигло уже такого уровня, который позволяет исследователю на основе эмпирических закономерностей точно предсказать, какой структурный изомер будет преобладать в той или иной реакции. В то же время теоретическое истолкование явления структурной направленности сильно отстает от накопленного экспериментального материала. Как следует из изложенного выше, структурная направленность диенового синтеза не находит пока исчерпывающего объяснения в рамках какого-либо механизма реакции. Прогресс в этом отношении, по-видимому, будет прежде всего связан с развитием представлений о механизме диенового синтеза — этой чрезвычайно своеобразной реакции, соединяющей признаки ионных и радикальных процессов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. Alder, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Berlin, 1943, т. I, стр. 257.
2. A. Norton, Chem. Revs., **31**, 319 (1942).
3. Г. Л. Холмс, Органические реакции, сб. 4, стр. 86, ИЛ, 1951.
4. K. Alder, XVI Congres International de Chimie pure et appliquée, Basel — Stuttgart, 1955, стр. 86.
5. K. Alder, M. Schumacher, Ann., **571**, 108 (1951).
6. K. Alder, B. Krüger, Berg., **86**, 985 (1953).
7. O. Grummitt, F. Christoph, J. Am. Chem. Soc., **71**, 4157, (1949).
8. O. Grummitt, F. Christoph, Там же, **73**, 3479 (1951).
9. А. С. Онищенко, Н. И. Аронова, ДАН, **132**, 138 (1960).
10. H. Snyder, I. Stewart, R. Meyers, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1055 (1949).
11. D. Graig, Там же, **72**, 1678, (1950).
12. K. Alder, W. Vogt, Ann., **564**, 120 (1949).
13. Н. П. Солов, ЖОХ, **25**, 2082 (1955).
14. W. A. Ayer, L. G. Humberg, W. I. Taylor, J. Chem. Soc., **1954**, 3505.
15. J. S. Meek, J. W. Ragsdale, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2502 (1948).
16. Б. А. Арбузов, Е. Г. Катаев, ЖОХ, **20**, 68 (1958).
17. H. L. Holmes, K. Alcock, D. G. Demaniw, J. W. Robinson, C. E. S. Rooney, F. A. Sundberg, Can. J. Res., **26B**, 248 (1948).
18. W. Y. Huang, H. L. Holmes, L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5920 (1952).
19. А. А. Петров, Н. П. Солов, ЖОХ, **22**, 591 (1952).
20. А. А. Петров, ЖОХ, **18**, 1125 (1948).
21. Е. Г. Катаев, М. Е. Матькова, Уч. зап. Казанского ун-та, **115**, № 3, 21 (1955).

22. А. А. Петров, К. Б. Ралль, ЖОХ, **26**, 1588 (1956).
23. А. А. Петров, Н. П. Солов, ЖОХ, **25**, 517 (1955).
24. А. А. Петров, Н. П. Солов, ЖОХ, **22**, 890 (1952).
25. M. Tishler, L. F. Fieser, N. L. Wendler, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2870 (1940).
26. R. L. Frank, R. D. Emmick, R. S. Johnson, Там же, **69**, 2313 (1947).
27. K. Alder, K. Heimbach, E. Kühle, Ber., **86**, 1364 (1953).
28. И. Н. Назаров, Ю. А. Титов, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 887.
29. И. Н. Назаров, Ю. А. Титов, А. И. Кузнецова, ДАН, **124**, 586 (1959).
30. E. Lehmann, W. Paasche, Ber., **68**, 1146 (1935).
31. J. S. Meek, F. J. Lorenzi, S. J. Cristol, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1830 (1949).
32. K. Alder, H. Vogt, W. Vogt, Ann., **565**, 135 (1949).
33. G. Blumenfeld, Ber., **74**, 524 (1941).
34. G. A. Ropp, E. C. Coopner, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1832 (1949).
35. J. S. Meek, B. T. Poon, R. T. Merrow, S. J. Cristol, Там же, **74**, 2669 (1952).
36. L. Reich, E. J. Becker, Там же, **71**, 1834 (1949).
37. K. Alder, J. Haydn, B. Krüger, Ber., **86**, 1372 (1953).
38. J. W. Cook, C. L. Hewett, J. Chem. Soc., **1936**, 62.
39. H. E. Zimmernapp, J. Am. Chem. Soc., **79**, 6554 (1957).
40. И. Н. Назаров, Ю. А. Титов, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1270.
41. G. A. Ropp, E. C. Coopner, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3960 (1950).
42. Е. Г. Катаев, Сообщ. о научных работах членов Всес. хим. об-ва им. Менделеева, **2**, 49 (1955).
43. E. A. Braude, J. S. Fawcett, J. Chem. Soc., **1951**, 3113.
44. K. Alder, M. Schumacher, Ann., **565**, 148 (1949).
45. O. Wichterle, M. Hudlicky, Coll. czech. chem. comm., **12**, 564 (1947).
46. H. H. Inhoffen, H. Mixfeldt, H. Schaefer, H. Krammer, Croatica Chem. Acta, **29**, 329 (1957).
47. В. Ф. Кучеров, Н. Я. Григорьева, И. Н. Назаров, ЖОХ, **29**, 793 (1959).
48. M. L. Stein, G. Casini, Gazz. chim. ital., **85**, 1411 (1955).
49. W. Langenbeck, O. Gödde, L. Weschky, R. Schaller, Ber., **75**, 232 (1942).
50. S. Hüning, H. Kahanek, Ber., **90**, 238 (1957).
51. H. R. Snyder, G. I. Poos, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4104 (1950).
52. K. Alder, M. Schumacher, O. Wolff, Ann., **564**, 79 (1949).
53. W. E. Bachmann, N. C. Depo, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3062 (1949).
54. K. Alder, K. Heimbach, Ber., **86**, 1312 (1953).
55. Ю. А. Титов, А. И. Кузнецова, ДАН, **126**, 586 (1959).
56. Ю. А. Титов, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1817.
57. А. А. Петров, Н. П. Солов, ЖОХ, **27**, 1795 (1957).
58. V. J. Richter, Chemistry of Petroleum Hydrocarbons, Reinhold Publ. Corp., New York, 1954, т. I, стр. 568.
59. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Н. В. Кузнецова, ЖОХ, **25**, 88 (1955).
60. Н. В. Кузнецова, Кандидатская диссертация, Москва, Ин-т органической химии АН СССР, 1955.
61. Ю. А. Титов, Кандидатская диссертация, Москва, Ин-т органической химии АН СССР, 1959.
62. K. Alder, W. Vogt, Ann., **564**, 109 (1949).
63. E. Lehmann, W. Paasche, Ber., **68**, 1068 (1935).
64. H. J. Pistor, H. Pleiningen, Ann., **562**, 239 (1944).
65. S. Murahashi, B. Ruitani, Y. Shuto, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **78**, 324 (1957).
66. R. Pumtner, F. Aldebert, H. Sperber, Ann., **583**, 191 (1953).
67. Ю. А. Арбузов, Б. Л. Дяткин, ДАН, **111**, 1249 (1956).
68. H. R. Snyder, H. V. Anderson, D. P. Hallada, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3258 (1951).
69. J. S. Meek, R. T. Merrow, S. J. Cristol, Там же, **74**, 2667 (1952).
70. L. E. Miller, C. J. Strickler, Там же, **76**, 698 (1954).
71. А. А. Петров, А. Ф. Сапожников, ЖОХ, **18**, 424 (1948).
72. J. Meinwald, H. G. Hwang, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2910 (1957).
73. И. Н. Назаров, Ю. А. Титов, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1412.
74. A. J. Lauck, Diss. Abstr., **17**, 240 (1957).
75. И. Н. Назаров, Ю. А. Титов, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1595.
76. L. E. Miller, D. J. Mann, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2910 (1957).
77. M. Mousseron-Canet, Bull. soc. chim., **1958**, 148.
78. M. Mousseron-Canet, M. Mousseron, Там же, **1956**, 391.
79. M. Mousseron-Canet, Там же, **1956**, 749.
80. M. Mousseron-Canet, M. Granier, Там же, **1958**, 920.
81. K. Alder, J. Haydn, Ann., **570**, 201 (1950).

82. J. S. Meek, R. T. Merrrow, D. E. Ramey, S. J. Cristol, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5563 (1951).
83. E. Bischta, G. Satzinger, *Ber.*, **92**, 449 (1959).
84. И. Н. Назаров, С. И. Завьялов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1952**, 1452.
85. J. S. Meek, W. B. Trapp, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2686 (1952).
86. J. Gilliois-Doucet, *Ann. de Chim.*, **10**, 497 (1955).
87. И. Н. Назаров, М. В. Куварзина, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1948**, 599.
88. А. А. Петров, Н. П. Соловьев, *ЖХХ*, **17**, 2228 (1947).
89. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. А. Азовская, Г. В. Дмитриева, *ЖХХ*, **30**, 1123 (1960).
90. А. А. Петров, Н. И. Соловьев, *ЖХХ*, **17**, 1295 (1947).
91. А. А. Петров, Н. П. Соловьев, *ЖХХ*, **26**, 2452 (1956).
92. R. Gaertner, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6150 (1954).
93. А. А. Петров, А. В. Туманова, *ЖХХ*, **26**, 2744 (1956).
94. Ю. А. Титов, А. И. Кузнецова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 1823.
95. И. Н. Назаров, С. И. Завьялов, *Там же*, **1952**, 703.
96. H. L. Holmes, K. M. Mapp, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2000 (1947).
97. А. А. Петров, М. С. Владимирова, *ЖХХ*, **17**, 1543 (1947).
98. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1956**, 1462.
99. H. Fiesselmann, *Ber.*, **75**, 881 (1942).
100. А. А. Петров, *ЖХХ*, **11**, 661 (1941).
101. А. А. Петров, *ЖХХ*, **17**, 538 (1947).
102. E. A. V. Gaudie, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, J. B. Toogood, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 607.
103. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, И. И. Зарецкая, Г. П. Верхолетова, С. Н. Ананченко, В. М. Андреев, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1953**, 78.
104. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Л. Н. Терехова, *Там же*, **1952**, 443.
105. M. Muraoka, S. Sepon, *Repts. Sci. Research Inst. (Japan)*, **29**, 533 (1953); *C. A.*, **49**, 10249 (1955).
106. М. М. Шемякин, М. Н. Колосов, М. Г. Карапетян, Е. С. Чаман, *ДАН*, **112**, 669 (1957).
107. R. L. Clarke, W. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5706 (1959).
108. M. Tanaka, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec.*, **60**, 1509 (1957).
109. Ю. А. Титов, А. И. Кузнецова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 1297.
110. A. Wassermann, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 128 (1938).
111. L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6284 (1955).
112. D. Rowley, H. Steiner, *Disc. Faraday Soc.*, **1951**, 198.
113. J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky, W. H. Mears, *J. Chem. Phys.*, **5**, 682 (1937).
114. K. Alder, W. Stein, *Angew. Chem.*, **50**, 510 (1937).
115. A. Wassermann, *J. Chem. Soc.*, **1942**, 623.
116. A. Wassermann, *Там же*, **1942**, 612.
117. W. Rubin, A. Wassermann, *Там же*, **1950**, 2205.
118. R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 3058 (1942).
119. R. B. Woodward, H. Baeg, *Там же*, **66**, 546 (1944).
120. М. С. Клетцель, *Органические реакции*, сб. 4, стр. 7, ИЛ, Москва, 1951.
121. И. Н. Назаров, М. В. Мавров, *ДАН*, **120**, 86 (1958).
122. И. Н. Назаров, М. В. Мавров, *ЖХХ*, **28**, 3061 (1958).
123. K. Alder, M. Schumacher, *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, Springer—Verlag, Wien, 1953, V. X, стр. 1.
124. M. Mousseron-Canet, J. Boch, *Bull. soc. chim.*, **1957**, 988.
125. M. Mousseron-Canet, M. Mousseron, *Там же*, **1959**, 601.
126. M. Mousseron, M. Mousseron-Canet, J. Boch, *C. r.*, **247**, 2073 (1958).
127. M. Mousseron-Canet, *Bull. soc. chim.*, **1957**, 626.
128. K. Alder, K. H. Decker, R. Lienau, *Ann.*, **570**, 224 (1950).
129. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Н. В. Кузнецов, Ю. А. Титов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 663.
130. K. Alder, H. H. Mölls, R. Reeber, *Ann.*, **611**, 7 (1958).
131. K. Alder, M. Schumacher, *Ann.*, **571**, 87 (1951).
132. S. Israelashvili, Y. Gottlieb, M. Imber, A. Habas, *J. Org. Chem.*, **16**, 1519 (1951).
133. K. Alder, M. Schumacher, *Ann.*, **571**, 122 (1951).
134. K. Alder, W. Vogt, *Ann.*, **571**, 137 (1951).
135. K. Alder, M. Schumacher, O. Wolff, *Ann.*, **570**, 230 (1950).
136. T. Wagner-Jauregg, E. Helmert, *Ber.*, **71**, 2535 (1938).
137. M. W. Rigg, R. Bosenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2865 (1949).
138. C. F. H. Allen, A. C. Bell, J. Van Allan, *Там же*, **62**, 656 (1940).
139. N. C. Deno, J. D. Johnson, *Там же*, **74**, 3233 (1952).
140. N. C. Deno, *Там же*, **72**, 4057 (1950).
141. N. C. Deno, H. Shafetz, *J. Org. Chem.*, **25**, 449 (1960).
142. K. Alder, K. Heimbach, K. Neufang, *Ann.*, **586**, 138 (1954).
143. E. D. Bergmann, R. Barshai, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5641 (1959).

144. K. Alder, J. Haudn, K. Neimbach, K. Neufang, *Ann.*, **586**, 110 (1954).
145. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Г. М. Сегаль, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1956**, 550.
146. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, *ЖХХ*, **23**, 577 (1953).
147. E. D. Bergmann, A. Becke, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 221 (1959).
148. F. R. Mayo, *Международный симпозиум по макромолекулярной химии*, Москва, 1960, секция II, стр. 11.
149. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1953**, 901.
150. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Г. П. Верхолетова, И. В. Торгов, Там же, **1953**, 920.
151. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, И. В. Торгов, И. И. Зарецкая, С. Н. Ананченко, Там же, **1953**, 929.
152. И. Н. Назаров, Л. И. Шмонина, И. В. Торгов, Там же, **1953**, 1074.
153. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Г. П. Кугатова, Там же, **1955**, 487.
154. W. Davies, B. C. Eppis, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 915.
155. И. Н. Назаров, С. Н. Ананченко, И. В. Торгов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 95.
156. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, Там же, **1955**, 78.
157. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, Там же, **1955**, 89.
158. Е. А. Лепорская, А. А. Петров, *ЖХХ*, **28**, 1432 (1958).
159. R. Y. Baxter, W. L. Norris, D. S. Morris, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 95.
160. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1953**, 1101.
161. G. Singh, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6109 (1956).
162. W. E. Bachmann, J. M. Chemerda, *Там же*, **70**, 1468 (1948).
163. J. Heeg, K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, **32**, 1572 (1949).
164. И. В. Торгов, И. Н. Назаров, *ЖХХ*, **29**, 793 (1959).
165. J. Heeg, K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 219 (1948).
166. E. E. Beyler, L. H. Sarett, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1397 (1952).
167. L. H. Sarett, R. M. Lukes, G. I. Poos, J. M. Robinson, R. E. Beyler, J. M. Vandergift, G. E. Arth, *Там же*, **74**, 1393 (1952).
168. И. Н. Назаров, М. В. Мавров, *ЖХХ*, **29**, 1158 (1959).
169. В. Р. Скварченко, Лин Вэн-лянь, Р. Я. Левина, *ЖХХ*, **30**, 2141 (1960).
170. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, Г. М. Сегаль, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1956**, 1215.
171. F. Winternitz, C. Balmossiere, *Tetrahedron*, **2**, 100 (1958).
172. M. Meusseron, F. Winternitz, C. Balmossiere, *С. р.*, **243**, 1328 (1956).
173. F. Winternitz, G. Balmossiere, *Bull. soc. chim.*, **1957**, 625.
174. M. F. Ansell, G. T. Brooks, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4518.
175. F. Winternitz, C. Balmossiere, *Bull. soc. chim.*, **1955**, 767.
176. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев, Г. М. Сегаль, *ДАН*, **104**, 729 (1955).
177. H. W. Voightländer, *Die Pharmazie*, **15**, 268 (1960).
178. J. Colonge, J. Dgeux, J. P. Regeaud, *Bull. soc. chim.*, **1959**, 1244.
179. А. Р. Вильчинская, Б. А. Арбузов, *ЖХХ*, **29**, 2718 (1959).
180. F. Winternitz, C. Balmossiere, *Bull. soc. chim.*, **1956**, 1550.
181. F. Winternitz, C. Balmossiere, *Там же*, **1958**, 669.
182. И. Н. Назаров, М. В. Мавров, *ЖХХ*, **29**, 1169 (1959).
183. Y. R. Haves, R. Ardizio, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 2256 (1948).
184. Y. Fujita, I. Ichikizaki, *Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res.*, **8**, 138 (1958); РЖХим, **1960**, 13333.
185. A. Arai, Y. Fujita, I. Ichikizaki, *Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res.*, **8**, 24 (1958); РЖХим, **1960**, 9179.
186. Y. Fujita, *J. Chim. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **80**, 450 (1959).
187. A. Arai, Y. Fujita, I. Ichikizaki, *Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res.*, **7**, 210 (1957); РЖХим, **1959**, 31492.
188. A. Arai, *Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res.*, **8**, 207 (1958); РЖХим, **1960**, 34934.
189. O. N. Jirkow, M. T. Bogert, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1979 (1941).
190. H. Steiner, H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1176 (1951).
191. J. C. Lunt, F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2957.
192. J. C. Lunt, F. Sondheimer, *Там же*, **1950**, 3361.
193. J. Alkonyi, D. Szabo, *Acta Chimica Acad. Sci. Hung.*, **12**, 289 (1957).
194. Р. Я. Левина, Н. Н. Годовикова, Ф. К. Величко, *ЖХХ*, **25**, 2522 (1955).
195. И. Н. Назаров, М. В. Мавров, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 1068.
196. H. E. Zimmerman, H. J. Gallotombaro, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6259 (1956).
197. S. J. Averill, H. L. Turnbull, *Там же*, **76**, 1159 (1954).
198. M. S. Newman, H. A. Lloyd, *J. Org. Chem.*, **17**, 576 (1952).
199. И. Н. Назаров, Г. П. Кугатова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1955**, 480.
200. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, М. В. Куварзина, *ЖХХ*, **22**, 220 (1952).
201. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, *ЖХХ*, **23**, 801 (1953).
202. Е. Г. Катаев, Н. С. Матвеева, *ЖХХ*, **23**, 405 (1953).
203. E. D. Bergmann, *Bull. Research Council Israel*, **5A**, 147, (1956); *C. A.*, **50**, 15493 (1956).
204. E. T. McBee, C. W. Roberts, C. G. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3393 (1956).

205. Р. Я. Левина, В. Р. Скварченко, Л. А. Червонева, Л. В. Федорчук, Т. Т. Васильева, ДАН, 118, 938 (1958).
206. Е. Г. Катаев, Н. М. Бекменева, Уч. зап. Казанского ун-та, 115, № 3, 13 (1955).
207. Н. О. House, W. F. Гаппоп, R. S. Ro, D. J. Wluka, J. Am. Chem. Soc., 82, 1463 (1960).
208. R. Adams, R. B. Carlin, Там же, 65, 360 (1943).
209. E. C. Taylor, E. J. Strojny, Там же, 78, 5104 (1956).
210. R. J. Longley, W. S. Emesson, Там же, 72, 3079 (1950).
211. Н. К. Кочетков, Г. В. Александрова, ДАН, 85, 1033 (1952).
212. W. C. Wildman, R. B. Wildman, W. T. Norton, J. B. Fine, J. Am. Chem. Soc., 75, 1912 (1953).
213. H. Burkett, W. Wright, J. Org. Chem., 25, 276 (1960).
214. W. Dilthey, G. Hurtig, Ber., 67, 2004 (1934).
215. C. F. H. Allen, J. Van Allan, J. Org. Chem., 10, 333 (1945).
216. K. Alder, E. Windemuth, Ann., 543, 41 (1939).
217. D. Y. Curtin, R. R. Fraser, J. Am. Chem. Soc., 81, 662 (1959).
218. J. S. Meek, J. R. Dann, B. T. Poop, Там же, 78, 5413 (1956).
219. J. S. Meek, B. T. Poop, S. J. Cristol, Там же, 74, 761 (1952).
220. J. S. Meek, J. R. Dann, J. Org. Chem., 21, 968 (1956).
221. J. S. Meek, D. R. Wilgus, J. R. Dann, J. Am. Chem. Soc., 82, 2566 (1960).
222. H. W. B. Reed, J. Chem. Soc., 1951, 685.
223. E. Vogel, Angew. Chem., 68, 413 (1956).
224. R. E. Foster, R. S. Schreiber, J. Am. Chem. Soc., 70, 2303 (1948).
225. K. Ziegler, H. Wilms, Ann., 567, I (1950).
226. K. Alder, J. Haydn, W. Vogt, Ber., 86, 1302 (1953).
227. J. L. Charlish, W. H. Davies, J. Chem. Soc., 1950, 1385.
228. H. R. Snyder, G. I. Poos, J. Am. Chem. Soc., 71, 1395 (1949).
229. K. Alder, W. Vogt, Ann., 570, 190 (1950).
230. T. F. Bradley, R. W. Tess, Ind. Eng. Chem., 41, 310 (1949).
231. И. Н. Назаров, Н. В. Кузнецова, А. И. Кузнецова, ЖОХ, 25, 320 (1955).
232. И. Н. Назаров, Г. П. Верхолетова, Л. Д. Бергельсон, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 511.
233. A. T. Blomquist, J. C. Westfahl, J. Am. Chem. Soc., 75, 2304 (1953).
234. Н. Л. Клебанский, М. М. Денисова, ЖОХ, 17, 703 (1947).
235. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, ЖОХ, 30, 139 (1960).
236. C. S. Marvel, N. O. Brace, J. Am. Chem. Soc., 71, 37 (1949).
237. C. C. Price, G. A. Suryer, L. V. Krishnamurti, Там же, 74, 2987 (1952).
238. E. A. Braude, E. A. Evans, J. Chem. Soc., 1956, 3238.
239. С. В. Лебедев, ЖРХО, 45, 1249 (1913).
240. O. Aschan, Ann., 461, I (1928).
241. T. Wagner-Jauregg, A. Lennartz, Ber., 80, 553 (1947).
242. G. Salomon, B. Boonstra, S. van der Meer, A. Uitee, Rubber Chem. and Techn., 22, 956 (1949).
243. А. И. Захарова, В. А. Бузель-Сычева, ЖОХ, 11, 67 (1941).
244. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Н. В. Кузнецова, ЖОХ, 25, 307 (1955).
245. Y. L. Binder, K. S. Eberly, G. E. P. Smith, J. Polymer. Sci., 38, 229 (1959).
246. C. Walling, J. Peisach, J. Am. Chem. Soc., 80, 5819 (1958).
247. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, ЖОХ, 30, 134 (1960).
248. А. А. Петров, Р. А. Шляхтер, ДАН, 75, 703 (1950).
249. А. А. Петров, Р. А. Шляхтер, Труды ВНИИСК, 3, 51 (1951).
250. H. R. Snyder, G. I. Poos, J. Am. Chem. Soc., 72, 4096 (1950).
251. H. R. Snyder, G. I. Poos, Там же, 71, 1057 (1949).
252. W. E. Hahn, Wiadom. Chem., 9, 616 (1955).
253. G. Dumas, R. Rumpf, C. r., 242, 2574 (1956).
254. J. M. Bremner, D. G. Jones, S. Beaumont, J. Chem. Soc., 1946, 1018.
255. C. W. Smith, D. G. Norton, S. A. Ballard, J. Am. Chem. Soc., 73, 5267 (1951).
256. C. W. Smith, D. G. Norton, S. A. Ballard, Там же, 73, 5270 (1951).
257. C. W. Smith, D. G. Norton, S. A. Ballard, Там же, 73, 5274 (1951).
258. K. Alder, H. Offermann, E. Rüden, Ber., 74, 905 (1941).
259. K. Alder, E. Rüden, Ber., 74, 920 (1941).
260. W. J. Dale, A. J. Sisti, J. Org. Chem., 22, 449 (1957).
261. T. L. Gresham, T. R. Steedman, J. Am. Chem. Soc., 71, 737 (1949).
262. G. J. Janz, A. G. Keenan, Can. J. Res., 25B, 272 (1947).
263. G. J. Janz, S. C. Wait, J. Am. Chem. Soc., 76, 6377 (1954).
264. G. J. Janz, W. J. McCulloch, Там же, 77, 3143 (1955).
265. R. Madronero, E. F. Alvarez, M. Lora-Tamayo, An. real. soc. espanola fiz. y quim., B51, 276 (1955).
266. R. Madronero, E. F. Alvarez, M. Lora-Tamayo, Там же, B51, 465 (1955).
267. O. Wichterle, M. Kolinsky, Chern. listy, 47, 1787 (1953).
268. O. Wichterle, V. Gregor, Там же, 51, 605 (1957).
269. Ю. А. Арбузов, Т. А. Пиша, ДАН, 116, 71 (1957).
270. Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Усп. химии, 27, 1321 (1958).

271. Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 238.
272. R. Robinson, Outline of the Electrochemical Theory of the Course of Organic Reactions, The Institute of Chemistry of Great Britain and Ireland, 1932, стр. 29.
273. G. E. Branch, M. Calvin, The Theory of Organic Chemistry. Prentice-Hall, New York, 1944, стр. 487.
274. A. E. Remick, Electronic Interpretations of Organic Chemistry, New York, 1949, стр. 447.
275. К. К. Ингольд. Механизм реакций и строение органических соединений, Москва, ИЛ, 1959, стр. 567.
276. С. Ириэ, Караку но рёки, 7, 16 (1953).
277. C. C. Price, Mechanisms of Reactions of Carbon-Carbon Double Bonds, Interscience Publ., New York, 1946, стр. 49.
278. R. P. Alvarez-Ossorio, M. Sanz Burgata, Afinidad, 31, 523 (1953).
279. F. Bergmann, H. E. Eschinazi, M. Neeman, J. Org. Chem., 8, 179 (1943).
280. F. Bergmann, H. E. Eschinazi, J. Am. Chem. Soc., 65, 1405 (1943).
281. J. Mathieu, J. Valls, Bull. soc. chim., 1957, 1509.
282. Б. А. Арбузов, А. И. Коновалов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2131.
283. Б. А. Арбузов, А. И. Коновалов, Там же, 1960, 68.
284. G. B. Kistiakowsky, J. R. Lacher, J. Am. Chem. Soc., 58, 123 (1936).
285. G. B. Kistiakowsky, W. W. Ransom, J. Chem. Phys., 7, 725 (1939).
286. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, Москва, 1958, стр. 404.
287. Н. Непеска, Naturforsch., 4, 15 (1949).
288. J. I. C. Cadogan, D. H. Neely, Quart. Rev., 8, 308 (1954).
289. F. R. Mayo, C. Walling, Chem. Rev., 27, 351 (1940).
290. И. В. Торгов, Докторская диссертация, Москва, Ин-т органической химии АН СССР, 1953 г.
291. C. A. Coulson, Research, 4, 307 (1951).
292. D. R. Augood, G. T. Williams, Chem. Rev., 57, 123 (1957).
293. F. H. Burkitt, C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Trans. Faraday Soc., 47, 553 (1951).

Институт органической химии  
АН СССР им. Н. Д. Зелинского