

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИКЛОПРОПАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

М. Ю. Лукина

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	901
II. Строение циклопропана	902
III. Реакции циклопропана и его производных, подчеркивающие аналогию между трехчленным циклом и двойной связью	913
IV. Сопряжение трехчленного цикла с ненасыщенными группировками	924

1. ВВЕДЕНИЕ

Циклопропан и его производные по некоторым своим физическим и химическим свойствам резко отличаются от алициклических соединений с большим числом углеродных атомов в кольце, и скорее напоминают олефиновые соединения.

Долгое время единственным объяснением аномальных свойств, присущих соединениям, в молекуле которых присутствует трехчленный углеродный цикл, в том числе и их своеобразной ненасыщенности, служило наличие значительного байеровского напряжения, которое приписывалось этому кольцу.

Критерием ненасыщенности в органической химии можно считать способность вещества к реакциям присоединения. Это свойство, как известно, характерно для кратных связей. Трехчленный углеродный цикл также проявляет ненасыщенность, причем в отношении тех же реагентов, которые способны присоединяться к олефинам. Следует, однако, отметить, что ненасыщенность в ряду циклопропана выражена в меньшей степени, чем в ряду алкенов.

Особенно ясно аналогия между трехчленным циклом и двойной связью выступает в тех случаях, когда циклопропановое кольцо находится по соседству с двойной связью. Такие системы напоминают по своим свойствам сопряженные, причем подобное сопряжение ближе к π -, чем к σ -сопряжению.

По мере накопления экспериментальных фактов, подтверждающих ненасыщенность трехчленного цикла, становилось очевидным, что объяснение этого свойства следует искать не в напряжении, а в особенностях электронного строения циклопропана. В связи с этим примерно с 1945 г. начали появляться работы, посвященные этому вопросу.

Существует ряд обзоров по синтезу и свойствам^{1, 2, 3} производных циклопропана. В настоящем обзоре мы постарались дать представление о современных взглядах на строение циклопропана, привести наиболее интересные работы, относящиеся к реакционной способности производных этого ряда, а также осветить некоторые свойства и реакционную способность систем, в которых трехчленный цикл находится по соседству с ненасыщенными группировками. Следует отметить, что именно в свете современных представлений о строении циклопропана становится ясной его ненасыщенность и, что особенно ценно, способность трехчленного цикла к сопряжению, совершенно необъяснимая с точки зрения классических представлений о строении циклопропана.

II. СТРОЕНИЕ ЦИКЛОПРОПАНА

Прежде чем перейти к работам, посвященным строению циклопропана, приведем некоторые общеизвестные сведения, так как это существенно облегчит дальнейшее изложение.

Полинг⁴ высказал предположение, что электрон образует связь в том направлении, в котором расположена наибольшая часть его облака. При этом осуществляется максимальное взаимопроникновение облаков связывающих электронов двух атомов или, другими словами, максимальное перекрывание орбит двух связывающих электронов. Двухэлектронная (ковалентная) связь образуется двумя электронами с противоположными спинами при одной стабильной орбите у каждого из образующих связь атомов. Известно, что в валентной оболочке углерода имеется четыре такие стабильные орбиты: одна 2s- и три 2p-орбиты. Вследствие этого углерод может образовать четыре ковалентные связи.

s-Орбита (рис. 1) обладает сферической симметрией и поэтому может образовывать связь в любом направлении.

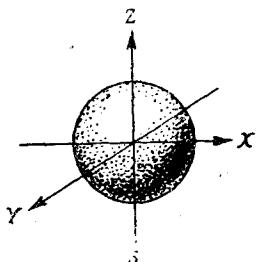


Рис. 1.

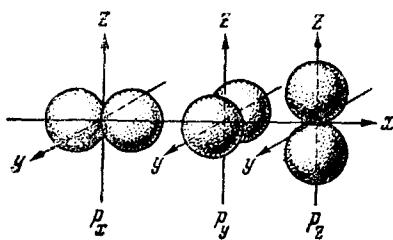


Рис. 2.

Три p-орбиты (рис. 2) направлены вдоль трех декартовых осей и образуют связи в этих направлениях. Это следует понимать так, что направления связей трех p-орбит образуют друг с другом прямые углы.

Ввиду того, что p-орбиты сконцентрированы в одном направлении, если рассматривать только угловое распределение, величина его для p-орбиты будет в $\sqrt{3}$ раз больше, чем для s-орбиты. Величина угловой части связывающей орбиты называется прочностью этой орбиты. Она равна единице для s-орбиты и 1,732 для p-орбиты. Другими словами, p-орбиты будут перекрываться с орбитами другого атома сильнее, чем s-орбита той же оболочки, то есть p-связи прочнее s-связей*.

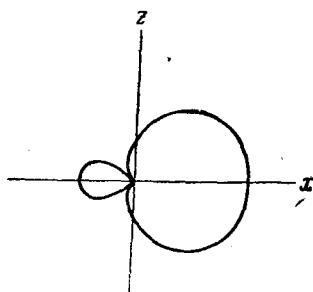


Рис. 3.

Однако не эти орбиты используются, когда атом образует связи. Оказалось, что связывающая орбита, образованная линейной комбинацией s- и p-орбит, взятых с определенным числовым коэффициентом, образует более прочную связь, чем s- и p-орбиты в отдельности. Прочность такой орбиты равна двум. Эта так называемая гибридная орбита изображена на рис. 3.

Сильно сконцентрированная в направлении связи гибридная орбита хорошо приспособлена для перекрывания с орбитой другого атома, с которым она вследствие этого будет образовывать более прочную связь.

В случае насыщенного соединения углеродный атом образует четыре такие гибридные орбиты, направленные друг к другу под углом в $109^{\circ}28'$, то есть, иначе говоря, к вершинам правильного тетраэдра. Такая гибридизация, обеспечивающая максимальную энергию связей, называется sp^3 -гибридизацией.

Как известно, для этиленовых углеродных атомов осуществляется sp^2 -гибридизация. Здесь три гибридные орбиты расположены друг относительно друга под углом в 120° в одной плоскости, а четвертая орбита, представляющая собой чистую p-орбиту, расположена перпендикулярно к этой плоскости. Такая гибридизация иначе называется тригональной.

* Это справедливо в предположении, что радиальные функции s- и p-орбит одинаковы. Строго говоря, это не соответствует действительности для реальных атомов, поэтому принцип Полинга следует рассматривать как некоторое приближение.

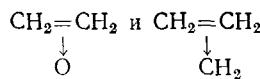
Циклопропан, который формально является насыщенным соединением, следовало бы отнести к тому типу соединений, в которых углерод находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Однако особенности строения циклопропана заключаются в том, что углы между углеродными атомами в нем искажены, и не являются тетраэдрическими, что противоречит строгой направленности sp^3 -гибридных орбит в насыщенных соединениях с открытой цепью углеродных атомов. Вследствие этого строение циклопропана не укладывалось в рамки теории направленных валентностей, развиваемой Полингом, и требовало уточнения.

Одной из первых работ, посвященных проблеме подобного нететраэдрического углеродного атома, является работа Дюффея⁵. Автор попытался вычислить внешние валентные углы для некоторых алициклических соединений, считая, что внутренние валентные углы в них заданы и имеют вполне определенную величину, продиктованную геометрией молекулы. Полученные им величины углов $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ равны для циклопентана $111^\circ 1'$, а для циклобутана и для циклопропана 180° . По словам автора, величины эти являются лишь грубым приближением. Вслед за Дюффеем этим вопросом занялись Кильпатрик и Спицер⁶, которые вычислили не только величины углов $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ для различных значений углов $\text{C}-\text{C}-\text{C}$, но и прочность связей в соответствующих соединениях. При этом авторы исходили из того соображения, что в соединениях с искаженными валентными углами в так называемых «напряженных» соединениях максимум гибридной орбиты не обязательно должен совпадать с направлением связи, как это предусматривалось постулатом Полинга. Результаты, полученные Кильпатриком и Спицером, приведены в табл. 1.

Прочность связей, по Кильпатрику и Спицеру, пропорциональна значению орбиты в данном направлении, независимо от того, лежит ли максимум орбиты в этом направлении или нет. В том случае, когда максимум совпадает с направлением связи, прочность связи достигает наивысшего значения (угол $109^\circ 28'$). Для циклопропана прочность $\text{C}-\text{C}$ -связи невелика и отличается от прочности $\text{C}-\text{H}$ -связи.

Значение этих работ для дальнейшего изучения строения циклопропана очень велико. В них впервые поставлен вопрос о том, что гибридизация $s-p$ -орбит в углеродных соединениях, предусматривающая строгую направленность четырех атомных орбит и предполагающая, что связанные группы расположены по линии наибольшей электронной плотности, неприменима для циклопропана.

Уолш⁷ для объяснения ненасыщенности трехчленных циклов предлагает для окиси этилена и циклопропана вместо обычных циклических формул, формулы так называемых несимметричных π -комплексов:



По мнению автора, два углеродных атома циклопропана находятся в тригональном состоянии, а один — в тетраэдрическом. Уолш считает, что циклопропан обладает нарушенной структурой этилена, так как два электрона этиленовой связи в нем связывают три углеродных атома.

Серьезной критике идеи Уолша были подвергнуты в работе Робинсона⁸. Автор считает, что формула, предложенная Уолшем, прежде все-

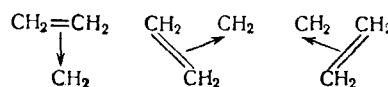
ТАБЛИЦА 1

Угол между $\text{C}-\text{C}$ -связями	Прочность связи $\text{C}-\text{C}$	Угол меж- ду CH -сви- зями	Проч- ность связи $\text{C}-\text{H}$
0°	1,414	$126^\circ 52'$	1,982
60°	1,887	$121^\circ 58'$	1,989
90°	1,984	$115^\circ 23'$	1,995
108°	2,000	$109^\circ 58'$	2,000
$109^\circ 28'$	2,000	$109^\circ 28'$	2,000
120°	1,996	$105^\circ 50'$	1,998
180°	1,932	90°	1,732

го не отражает симметрии молекулы циклопропана — симметрии равностороннего треугольника. Робинсон находит, что обычная формула циклопропана правомерна, а особые свойства циклопропана следует объяснять при помощи квантовой механики, выясняя природу связи атомов в молекуле и распределение электронов в ней.

Критикуя работу Уолша, Мак-Дауелл⁹ считает, что если двойные связи в структурах, предложенных для циклопропана и окиси этилена действительно имеют свойства, приписываемые таким связям, то это должно отразиться на спектрах комбинационного рассеяния этих соединений. Однако характерных линий в области 1600 см^{-1} , свойственных колебаниям двойной связи в этилене, не наблюдается ни в циклопропане, ни в окиси этилена.

Отвечая на критику Мак-Дауелла и Робинсона, Уолш¹⁰ опубликовал вторую статью, в которой пишет, что симметрия циклопропана не нарушается, если принять три эквивалентные резонансные формулы:



суперпозиция которых, однако, не приводит к классической циклической формуле, так как истинная формула циклопропана, по мнению автора, должна базироваться на тригональных, а не на тетраэдрических углеродных атомах. В отношении аргументов Мак-Дауелла, Уолш считает, что нарушения структуры этилена в циклопропане так велики, что в спектре его нельзя ожидать частоты, свойственной этиленовой двойной связи. В дальнейшем Уолш¹¹ отказался от своих формул для окиси этилена и циклопропана, однако основная идея этих работ, заключающаяся в том, что состояние гибридизации углеродных атомов в этих соединениях близко к состоянию гибридизации в этилене, получила последующее развитие в более поздних его работах.

Робинсон¹² в своей второй статье резко критикует и это положение Уолша. По его мнению, углеродные атомы в циклопропане не тригональные, а тетраэдрические, и можно говорить лишь об искажении в нем тетраэдрических углов. К этому времени в литературе появилось много работ, в основном экспериментальных, в которых приводились новые данные, позволяющие более конкретно представить строение трехчленного углеродного цикла. Так, судя по спектральным данным, молекула циклопропана представляет собой полностью симметричное плоское кольцо с углеродными атомами, лежащими в вершинах равностороннего треугольника. Плоскости углов делят пополам соответствующий С—С—С угол кольца¹³.

Саксена¹⁴ предположив, что молекула циклопропана построена в виде равностороннего треугольника и Н-атомы расположены в тетраэдрических углах вне плоскости кольца, подсчитал силовую постоянную С—С-связей и получил величину, равную $4,04 \cdot 10^5 \text{ дин}/\text{см}$, допускающую небольшое ослабление связей по сравнению с этаном, а также силовую постоянную С—Н-связей, равную $4,91 \cdot 10^5 \text{ дин}/\text{см}$, близкую к ее значению в этилене. Боннер¹⁵, более грубым методом пришел к такой же величине силовой постоянной для С—С-связей. Линнет¹⁶ вычислил силовую постоянную С—Н-связи циклопропана на основании данных инфракрасного спектра и спектра комбинационного рассеяния и получил величину, равную $5,05 \cdot 10^5 \text{ дин}/\text{см}$. Для связи С—Н в этилене эта величина оказалась равной $5,1 \cdot 10^5 \text{ дин}/\text{см}$ ¹⁷, а для метиленовой группы в парафинах¹⁸ $4,6 \cdot 10^5 \text{ дин}/\text{см}$. Таким образом, величина силовой постоянной С—Н-связей в циклопропане указывает на сходство этих связей с этиленовыми. Вследствие этого можно было предположить, что

и угол Н—С—Н близок к тригональному, свойственному олефинам, то есть к 120° .

Эти предположения подтвердились, когда в 1946 г. появилась работа Бастиансена и Хасселя¹⁹, в которой авторы приводят некоторые результаты исследования молекулы циклопропана электронографическим методом. Значение этой работы очень велико, так как здесь впервые установлено, что угол Н—С—Н в циклопропане действительно больше тетраэдрического, причем величина его, равная $118,2^\circ \pm 2$, ближе к 120° , то есть к тригональному углу, чем к тетраэдрическому ($109^\circ 28'$). Авторы определили, кроме того, расстояние между углеродными атомами в циклопропане, которое оказалось равным $1,54 \text{ \AA}$ и угол Н—С—С, равный $116,4^\circ$.

Позднее данные Бастиансена и Хасселя в отношении величины Н—С—Н углов циклопропана подтвердились работами Гюнхарда, Лорда и Мак-Каббина²⁰, вычисливших этот угол на основании данных инфракрасных спектров, и Гольдшмидта и Уиланда²¹, использовавших для этой цели дипольные моменты некоторых производных циклопропана.

Полученное в работе Бастиансена и Хасселя расстояние между углеродными атомами циклопропана ($1,54^\circ$) соответствует расстоянию, найденному для парафиновых углеводородов. Это обстоятельство позволило Скиннеру²² считать, что характер связей в циклопропане мало напоминает характер двойных связей. Термохимические данные, тем не менее, указывают на заметное ослабление С—С-связей в циклопропане по сравнению с алмазом и этаном.

Одновременно с этими работами появилась работа Сегдена²³, где автор применил для циклопропана метод нелокализованных молекулярных орбит. Автор рассмотрел орбиты CH_2 , образующиеся из линейных комбинаций H_{1s} , C_{2s} и $2p_{x,y,z}$ -орбит и использовал их для построения $(\text{CH}_2)_3$ -орбит.

Одним из серьезных доказательств того, что валентное состояние углерода по отношению к водороду в циклопропане ближе к sp^2 , как в этилене, являются данные, основанные на изучении дипольных моментов циклопропилхлорида. Как показали Роджерс и Робертс²⁴, дипольный момент его ($1,75D$) на $0,3D$ меньше, чем дипольный момент изопропилхлорида и циклопентилхлорида. Низкий дипольный момент циклопропилхлорида можно объяснить, допуская, что С-атом, с которым связан атом хлора, является тригональным. Такой атом имеет большую электроотрицательность в его p -валентности, чем тетраэдрический, обладающий sp^3 -гибридизацией. Вследствие этого винилхлорид и фенилхлорид имеют более низкий дипольный момент, чем соответствующие парафиновые аналоги.

Следует отметить, что к этому времени Мюррей и Стивенсон²⁵ синтезировали спиропентан, а Донохью, Хэмфри и Шумекер²⁶ исследовали его электронную дифракцию. Это исследование полностью подтвердило наличие двух трехчленных циклов в молекуле спиропентана, а также показало, что плоскости двух колец расположены под прямым углом друг к другу, а угол НСН равен $120^\circ \pm 8^\circ$.

Новые данные, полученные в приведенных выше работах, явились материалом для более серьезных обобщений. Поэтому вполне закономерным можно считать появление в 1949 г. двух фундаментальных работ, посвященных строению циклопропана, Уолша²⁷ и Кольсона и Моффита²⁸.

Работа Уолша является дальнейшим развитием представлений автора о строении циклопропана, высказанных им ранее в приведенных выше дискуссионных статьях. Это представление заключается в том, что валентное состояние или гибридизация углеродных атомов в циклопро-

пане близка к гибридизации углерода в этилене. Поэтому электронная структура циклопропана обсуждается автором, исходя из того, что в молекуле циклопропана вместе соединяются три этиленовые CH_2 -группы. При этом каждый атом углерода, подобно этиленовым, образует три гибридные sp^2 -валентности, расположенные под углами 120° в одной плоскости, и одну чистую p -валентность с осью под углом в 90° к этой плоскости, как это изображено на рис. 4.

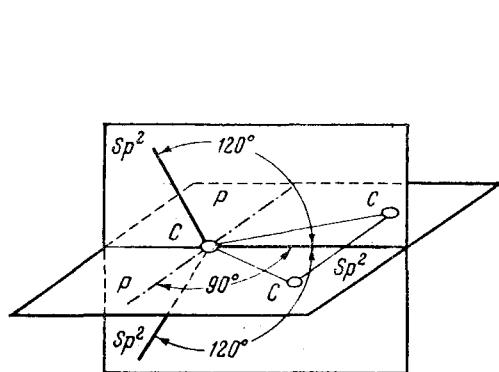


Рис. 4.

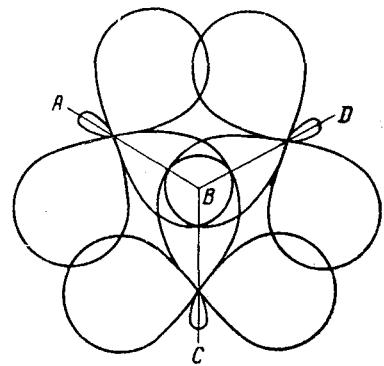


Рис. 5.

На рис. 5 показано, как Уолш предлагает соединить друг с другом CH_2 -группы в молекуле циклопропанового кольца (рис. 5). Молекулярные орбиты гипотетического циклопропанового кольца, по мнению автора, образовались взаимным перекрыванием $2p$ -орбит, оси которых лежат в плоскости кольца, а также перекрыванием гибридных sp^2 -орбит, оси которых тоже находятся в плоскости кольца. На рис. 5 AB , CB и DB -плоскости CH , находящиеся под углом 90° к плоскости чертежа. Распределение электронов в этой системе по Уолшу следующее: если предположить, что CH -орбиты локализованы, но молекулярные орбиты, образованные перекрыванием соответствующих атомных орбит (ψ_1 , ψ_2 , ψ_3) по одной от каждого С-атома в кольце, не локализованы, тогда, по Мюлликену²⁹, молекулярные орбиты можно изобразить следующим образом:

$$\frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3) \quad (1)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2) \quad (2)$$

$$\frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1 + \psi_2 - 2\psi_3) \quad (3)$$

(здесь (2) и (3) — орбиты вырожденные).

На рис. 5 представлены два типа перекрывания атомных орбит. Для каждого типа имеется набор трех возможных молекулярных орбит (1), (2) и (3). Для первого типа ψ_1 , ψ_2 и ψ_3 — представляют собой гибридные sp^2 -орбиты, а для второго $2p$ -орбиты.

При этом в наборе, состоящем из sp^2 -орбит, (1) приводит к связыванию всех ядер (связывающая орбита), а (2) и (3) — антисвязывающие. В наборе $2p$ -орбит, лежащих в плоскости кольца, орбита (1) — антисвязывающая, а две вырожденные орбиты (2) и (3) — связывающие. Здесь два электрона занимают орбиту типа (1), где ψ_1 , ψ_2 , и ψ_3 представляют гибридные sp^2 -орбиты. Возможное нахождение этих электронов — площадь a на рис. 6. Четыре электрона занимают две вырожденные орбиты типа (2) и (3), где ψ_1 , ψ_2 и ψ_3 представляют собой $2p$ -

орбиты в плоскости кольца. Вероятность нахождения электронов — площадка из трех долей *b*, *d*, *e*. Уолш указывает на то, что в этом рассуждении он допускает в кольце нелокализованные орбиты, однако на самом деле может иметь место некоторая локализация связей. Автор указывает также на то, что перекрывание между какой-нибудь парой $2p$ -орбит не совсем таким, как это наблюдается в случае π -связей (sideways), и не таким, как в случае σ -связей (endwise). Таким

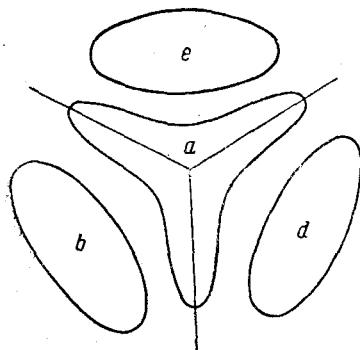


Рис. 6.

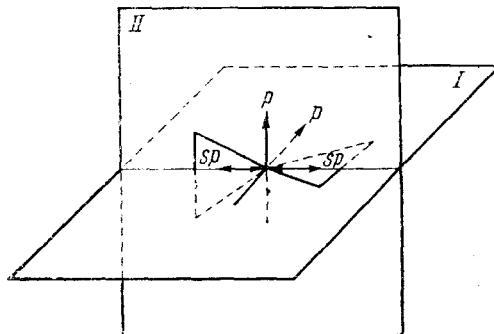


Рис. 7.

образом, автор сам подчеркивает, что его гипотеза о строении циклопропана не достаточно строга.

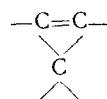
Тем не менее, качественно природу циклопропановой молекулы можно понять, рассматривая ее, как образованную из трех этиленовых CH_2 -групп. В результате получаются орбиты, как это показано на рис. 5, но с некоторой тенденцией к локализации связей в направлении $\text{C}-\text{C}$. Такое построение объясняет устойчивость циклопропана, так как здесь есть сумма трех связывающих орбит, на которых можно без труда распределить шесть электронов.

Устойчивость циклопропана в свою очередь объясняет устойчивость спиропентана и некоторых других молекул. Наиболее характерной чертой картины перекрывания атомных орбит в циклопропане является то, что каждый углеродный атом должен иметь $2p$ -орбиту с осью в плоскости кольца и гибридную орбиту, направленную к центру тяжести кольца. Эта характерная особенность должна сохраняться, если один из углеродных атомов меняет состояние гибридизации от тригонального к диагональному. Гибридная орбита, идущая к центру кольца, должна теперь иметь природу sp , два атома водорода должны быть заменены второй $2p$ -орбитой с осью, перпендикулярной к плоскости кольца, а вторая sp -орбита будет осуществляться под углом 180° к первой. Другими словами, второе кольцо следует построить под углом 90° к первому (рис. 7).

Существование спиропентана с его двумя кольцами, расположеными под углом 90° друг к другу, является, по мнению автора, одним из самых веских доказательств правильности его рассуждений. Следует отметить, что с точки зрения теории напряжения спиропентан является наименее вероятной молекулой.

Характерный рисунок перекрывания (рис. 5) должен быть сохранен и в том случае, если два углеродных атома изменят состояние гибридизации от тригонального к диагональному. В этом случае $2p$ -орбиты с осями, лежащими в плоскости кольца, и гибридные орбиты, направленные к центру тяжести кольца, остаются в основном как на рис. 5, но, кроме того, у каждого из двух C -атомов имеются еще $2p$ -орбиты,

с осью, расположенной под углом 90° к плоскости кольца. Здесь может образоваться настоящая π -связь, т. е. образуется соединение такой структуры:



позднее соединения подобного рода были получены в ряде работ³⁰⁻³³.

Следует отметить, что гипотеза Уолша о строении трехчленного цикла базируется на обширном экспериментальном материале, который может служить подтверждением основной идеи автора, заключающейся в том, что углеродные атомы циклопропана близки по своей природе к тригональным. Наиболее важное подтверждение этой идеи — способность циклопропильной группировки к сопряжению с π -связями, так как наличие этого эффекта показывает, что в С-атомах циклопропана присутствуют почти чистые $2p$ -орбиты. Действительно, сопряжение может осуществляться в том случае, когда имеет место перекрывание $2p$ -орбит циклопропана и $2p$ -орбит соседней ненасыщенной группировки, имеющих параллельные оси.

Таким образом, положительной стороной гипотезы Уолша является то, что она позволяет объяснить ряд характерных особенностей трехчленного цикла и главным образом его ненасыщенность и способность к сопряжению.

В связи с этой работой следует упомянуть недавно опубликованную статью Дяткиной и Сыркина³⁴. Взгляд авторов на строение циклопропана чрезвычайно близок к взглядам Уолша,

однако они предлагают несколько иное распределение электронов в молекуле. На рис. 8 показано строение циклопропана, каким оно представляется авторам работы³⁴.

Предполагается, что две связи С—Н образуются каждым атомом углерода в циклопропане за счет двух гибридных атомных орбит. Тогда для связей в кольце у каждого углерода остается одна гибридная σ -орбита, направленная от атома С к центру кольца и p -орбита,

лежащая в плоскости кольца. Описанные σ -орбиты вполне приспособлены для образования обычных трехцентровых орбит «центрального» типа. На двух низших орbitах — связывающей и несвязывающей — могут расположиться четыре электрона. Остальные два электрона могут занять низшую из трехцентровых орбит другого типа, возникающую из трех π -орбит атомов углерода, оси которых расположены в одной плоскости под углами в 120° друг к другу. Эта молекулярная орбита охватывает все три атома углерода по окружности, описанной вокруг треугольника С—С—С. Это взаимодействие является более слабым, чем приводящее к образованию обычной трехцентровой σ -орбиты центрального типа. Поэтому занятой оказывается только одна низшая трехцентровая π -орбита.

При обычных представлениях о двухцентровых σ -связях в циклопропане электроны располагаются по периметру треугольника, тогда как в предлагаемой авторами модели, благодаря наличию центральных трехцентровых орбит, занятых четырьмя электронами, значительная часть электронной плотности оказывается не в области периметра, а внутри треугольника.

Сопряжение циклопропанового кольца с двойными связями, по мнению авторов, обязано наличию трехцентровой π -орбиты, взаимодействующей с π -орбитетами двойной связи.

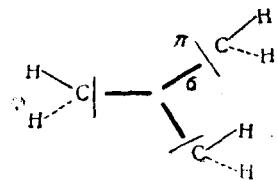


Рис. 8.

С несколько других позиций, чем Уолш, и позднее Дяткина и Сыркин, подошли к вопросу о строении циклопропана Кольсон и Моффит. Сначала появилась их небольшая работа³⁵, где они, развивая положения, выдвинутые Кильпатриком и Спицером⁶ относительно соединений с нететраэдрическими углеродными атомами, вкратце изложили результаты квантово-механических расчетов связей в циклопропане, а затем их фундаментальный труд, касающийся строения и свойств напряженных углеводородов²⁸. Кольсон и Моффит исходят из того, что поскольку в напряженных в смысле теории Байера соединениях валентные углы не тетраэдрические, гибридизация в этих соединениях должна отличаться от той, которая была найдена для случая неискаженных валентных углов.

Гибридизация эта, которая и здесь должна обеспечить наиболее прочные связи, то есть минимум энергии системы, принимается авторами за неизвестный параметр, который они вычисляют. При этом Кольсон и Моффит принимают во внимание очень важный факт: поскольку углы H—C—H и C—C—C в циклопарафинах различны, гибридизации C—H и C—C связей в этих соединениях могут отличаться друг от друга. Вследствие этого отдельно вычисляются соответствующие коэффициенты гибридизации для C—C и C—H-связей. В результате расчетов авторы пришли к модели циклопропана, в которой каждый углеродный атом расположен в углу равностороннего треугольника и гибридизация такова, что две орбиты любого углерода в плоскости кольца составляют друг с другом угол около 104°. При этом меньшее перекрывание орбит более чем возмещается уменьшением энергии напряжения углеродного атома. Вследствие того, что C—C-связи не направлены друг к другу, авторы называют такие связи изогнутыми.

Согласно вычислению Кольсона и Моффита, минимум энергии системы имеет место при величине угла HCH, равной 116°. Величина эта прекрасно согласуется с экспериментально найденной для внешнего угла в циклопропане. Результаты вычислений для различных циклопарафинов и этилена приведены в табл. 2.

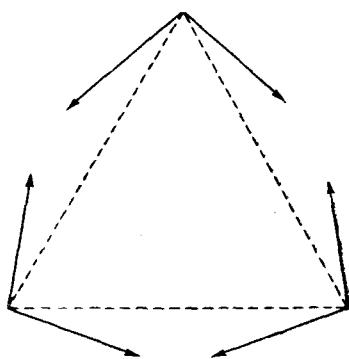


Рис. 9.

ТАБЛИЦА 2

Соединение	n	ε_n	η_n	θ_n	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ \diagdown & \diagup \\ \text{C} & \\ (\pi=2\eta_n) \end{array}$	λ	μ
Циклопропан	3	38°	32°	22°	116°	2,03	1,51
Циклобутан	4	36°	34°30'	9°	111°	1,80	1,67
Цикlopентан	5	35°15'	35,25	0°	109°30'	1,73	1,73
«Этилен»	2	40°	28°30'	50°	123°	2,40	1,36

Величины λ и μ в табл. 2 представляют коэффициенты гибридизации для C—C и C—H-связей. Для того чтобы лучше представить себе значение коэффициентов, следует вспомнить, что соответственно изменения μ можно пройти через серию известных типов гибридизации от $\mu=1$, угол HCH=180° — диагональная, через $\mu=\sqrt{2}$ угол HCH=120° — тригональная, $\mu=\sqrt{3}$ угол HCH=109°28' — тетраэдрическая до $\mu=\infty$ угол HCH=90° — чистая *p*-орбита. Значения углов ε_n , η_n и θ_n , приведенных в табл. 2, показаны на рис. 10.

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что циклопропан существенно отличается от других углеводородов. Так, коэффициент λ у трехчленного цикла значительно больше, чем в случае циклобутана и цикlopентана, что указывает на больший p -характер связей в кольце (С—С-связи), чем в нормальных тетраэдрических связях, для которых $\lambda=1,73$. В итоге С—Н-связи имеют меньший p -характер, что видно из меньшего значения μ . Этот эффект менее заметен в циклобутане и совершенно исчезает в цикlopентане, где углы и гибридизация тетраэдрические.

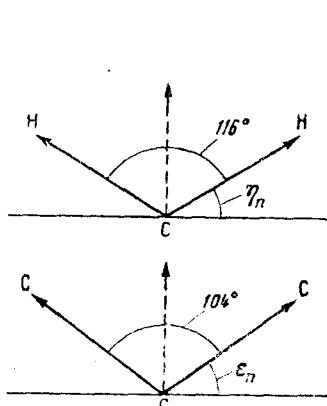


Рис. 10.

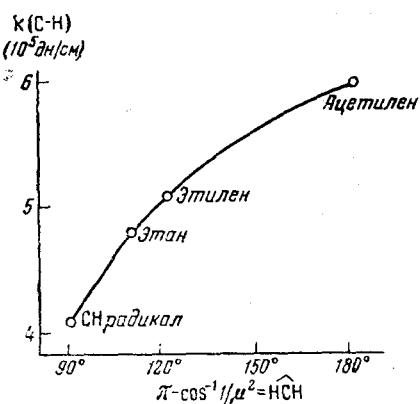


Рис. 11.

Отклонению коэффициентов гибридизации λ и μ от среднего значения 1,73 соответствует увеличение угла Н—С—Н, только слегка заметное в циклобутане и значительное в циклопропане.

θ — измеряет угол между направлением линии С—С и гибридной орбитой. Если гибридная орбита идет вдоль направления связи, $\theta=0$ и мы можем описывать связи как прямые. Если все связи эквивалентны

ТАБЛИЦА 3

Углеводород	Угол НСН	Силовая постоянная С—Н, дин/см	μ
Циклопропан	116°	5,0·10 ⁵	1,51
Циклобутан	111°	4,85	1,67
Цикlopентан	109,5°	4,8	1,73
Этан	109,5°	(4,8)	1,73
Этилен	120°	(5,1)	1,41
Ацетилен	180°	(6,0)	1,00
CH-радикал	90°	(4,1)	—

как в метане, $\pi\cdot2\epsilon$ — тетраэдрический угол = 109°28'. В циклопарафинах С—С-связи напряженные $\pi\cdot2\epsilon \neq 109^{\circ}28'$ и изогнутые $\theta \neq 0$. Разница между $E(\epsilon, \theta)$ и $E(\epsilon)$ выражает энергию напряжения системы.

Судя по параметру гибридизации μ , С—Н-связи в циклопропане ближе к С—Н-связям в этилене, чем в этане; что касается циклобутана, то они ближе к связям в этане или цикlopентане.

Пользуясь данными табл. 3, авторы построили кривую (рис. 11), дающую возможность предсказать силовую постоянную для трех циклопарафинов, приведенных в начале таблицы.

Взятые в скобки константы использованы для построения кривой, устанавливающей отношение между силовой постоянной и коэффициентом гибридизации μ .

Значения силовой постоянной, полученные Кольсоном и Моффитом, хорошо согласуются с данными Линнета¹⁶⁻¹⁷ и Уильсона³⁶ для циклопропана и циклобутана.

Если поведение С—Н-связей с непостоянной гибридизацией применить также к С—С-связям, следует ожидать уменьшения силовой постоянной таких изогнутых связей в напряженных системах по сравнению с нормальными ненапряженными (прямыми) тетраэдрическими С—С-связями.

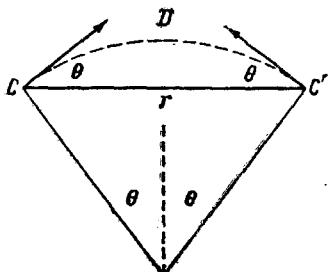


Рис. 12.

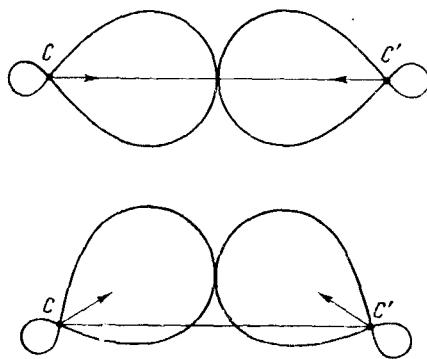


Рис. 13.

Ввиду того, что напряженные связи менее стабильны, чем ненапряженные, можно было ожидать, что длина таких связей ощутимо больше, чем в этане ($1,55\text{\AA}$). Однако исследования, упомянутые нами раньше, показали, что вместо удлинения наблюдается укорачивание связей. Кольсон и Моффит считают, что следует различать понятия межъядерного расстояния и длины связей, то есть разницу между длиной r прямой линии CC и длиной дуги CDC' , которая равна $r\theta \operatorname{cosec} \theta$, и которая длиннее r (рис. 12).

Когда $\theta = 22^\circ$, $\theta \operatorname{cosec} \theta = 1,025$.

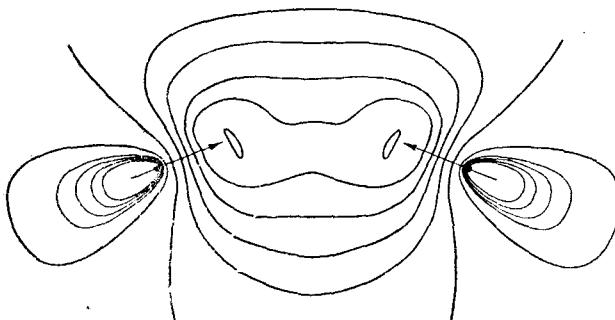
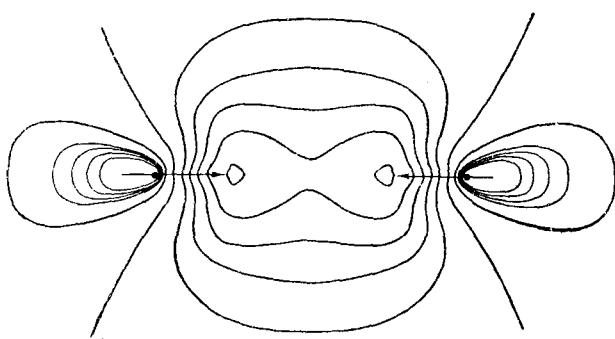


Рис. 14.

Это означает, что длина напряженной (изогнутой) связи может быть больше, чем 1,55 Å, хотя расстояние между атомами С может быть меньше этой величины. Это легко понять, если представить себе гибридные орбиты, как нечто жесткое; тогда для ненапряженной связи орбиты будут давать большие межатомные расстояния, чем если они напряжены и связи направлены под углом (рис. 13). В этом случае атомы расположены друг к другу ближе, чем в первом случае.

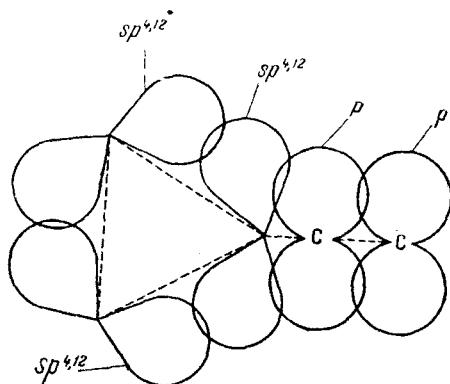


Рис. 15.

направление максимума гибридных орбит. В ненапряженных связях это совпадает с направлением связи, но в циклопропановом кольце они наклонены на угол $\theta = 60^\circ - 38^\circ = 22^\circ$ к направлению связи. Здесь хорошо виден изогнутый характер С—С-связей в циклопропанах.

Ингрехем (см. 37), используя представление Кольсона и Моффита об изогнутых эндо-орбитах трехчленного цикла, вычисляет, что эти орбиты теперь становятся $sp^{4,12}$ вместо обычных тетраэдрических sp^3 -орбит,

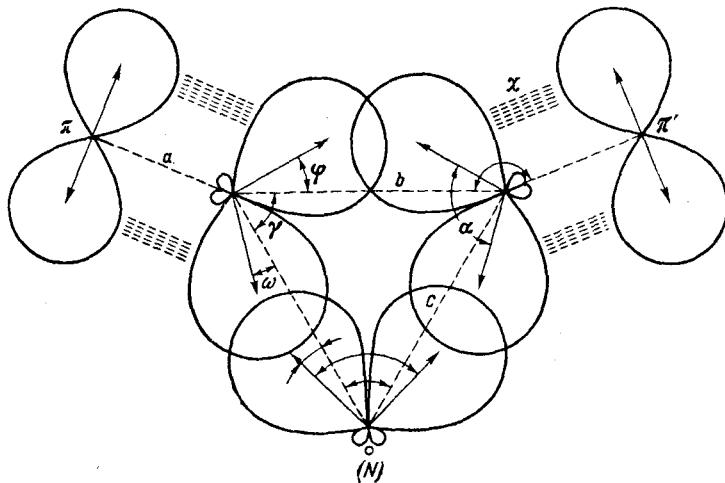


Рис. 16.

образующихся при валентном угле, равном $109^\circ 28'$. Высокий p -характер эндо-орбит приводит к высокому s -характеру $sp^{2,28}$ экзо-связей в циклопропане. Эти связи находятся под углом 116° одна к другой.

Такая структура, по мнению Ингрехема, оказывает влияние на свойства соединений с трехчленным циклом. Наиболее важным следствием этого является такое положение этих $sp^{4,12}$ связей, при котором осуществляется перекрывание с соседними p -орбитами двойной связи, например в случае винилциклооптана (рис. 15).

Несколько по иному представляют себе сопряжение подобных систем Кромвелл и Графф³⁸. На примере этилениминного кольца и кольца окиси этилена эти авторы представляют сопряжение эндо-связей с π -связями, как это показано на рис. 16.

Здесь для образования трехчленных эндоциклических изогнутых связей два углеродных атома используют свои гибридные ($2s - 2p\delta$) орбиты (угол 104°), а O- или N-атомы — свои $2px$ и $2py$ орбиты (угол 92°). Этот тип связи — промежуточный между π - и σ -связями.

Когда атом с π -электронами связан с углеродным атомом какого-нибудь из подобных колец с изогнутыми связями (этilenимин, окись этилена или циклопропан), наблюдается некоторое перекрывание и взаимодействие между изогнутыми связями и π - или p -орбитами (см. пунктир на рис. 16).

В заключение можно сказать, что в обеих работах — Уолша и Колльсона и Моффита, особенности свойств трехчленного цикла объясняются особенностями валентного состояния углеродных атомов, входящих в его состав, причем в обоих случаях принимается, что это валентное состояние или гибридизация отличается от тетраэдрической (sp^3). При этом Уолш описывает ее как sp^2 -гибридизацию, признавая в то же самое время, что она несколько отличается от такого валентного состояния. Так, в частности, он допускает некоторую локализацию связей, существующую в трехчленном цикле.

Кольсон и Моффит дают более конкретное представление о гибридизации в циклопропане. Они считают, что она различна для C—C и C—H-связей трехчленного цикла и в обоих случаях отличается и от sp^3 - и от sp^2 -гибридизации, свойственной тетраэдрическому и тригональному углеродным атомам. Это означает, что в циклопропане иной тип связей, чем в предельных и непредельных молекулах с неискаженными валентными углами. В своей монографии³⁹ Кольсон называет C—C-связи циклопропана «бананообразными» связями (banana bonds) и этот термин постепенно входит в химическую литературу.

Представления Кольсона и Моффита о строении циклопропана строже, чем представления Уолша, однако оба они по существу очень близки друг к другу. Так, хотя в обеих работах дано несколько отличающееся описание эндо-циклических связей в циклопропане, оба представления подразумевают делокализацию и p -характер для связывающих молекулярных орбит. Именно эта особенность позволяет лучше понять ряд свойств соединений с трехчленным циклом и, в частности, эффект сопряжения, который наблюдается, когда по соседству с циклом имеются π -связи.

III. РЕАКЦИИ ЦИКЛОРПОПАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ, ПОДЧЕРКИВАЮЩИЕ АНАЛОГИЮ МЕЖДУ ТРЕХЧЛЕННЫМ ЦИКЛОМ И ДВОЙНОЙ СВЯЗЬЮ

В свете изложенных выше взглядов на строение циклопропана гораздо легче понять особенную реакционную способность трехчленного цикла и глубокую аналогию, которая существует в поведении олефинов и производных циклопропана. Действительно, у трехчленного цикла, как это было показано выше, иные связи, чем у парафиновых углеводородов и высших алициклов с неискаженными валентными углами, более близкие по своим свойствам к связям в олефинах, чем к σ -связям в насыщенных соединениях. Отсюда и свойства циклопропана и его производных вполне закономерно отличаются от свойств парафинов и высших алициклов, что вовсе не является аномалией, как это было принято считать.

Химия циклопропана, в которой было много неясного, с давних времен привлекала внимание виднейших русских и зарубежных ученых.

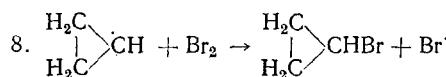
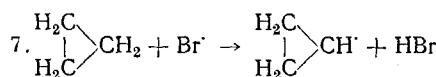
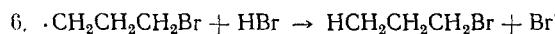
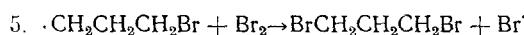
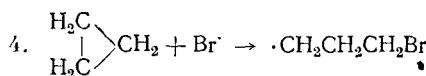
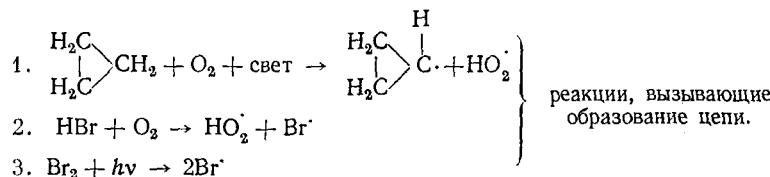
Этот класс соединений изучали Густавсон, Перкин, Вильштеттер, Кижнер, Демьянов, Робинсон и другие авторы. В литературе имеется много данных, относящихся к реакционной способности циклопропановых соединений. Здесь приводятся лишь наиболее интересные реакции, иллюстрирующие сходство и различие в поведении трехчленного цикла и двойной углерод — углеродной связи. Реакции эти, на наш взгляд, хорошо согласуются с теоретическими представлениями, приведенными выше, и подтверждают правильность гипотез Уолша и Кольсона и Моффита о строении циклопропана.

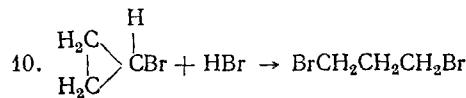
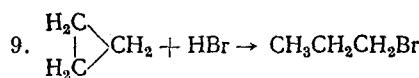
* * *

Взаимодействие трехчленного цикла с галоидами и галоидоводородными кислотами впервые изучал в 1900 г. Густавсон⁴⁰. Более подробно эти реакции исследовали позднее Огг и Прист⁴¹. Ими было найдено, что быстрая фотохимическая реакция между циклопропаном и парами брома происходит при комнатной температуре и интенсивном освещении. При этом наблюдается только реакция присоединения с образованием 1,3-дигалогенпропана. В темноте взаимодействие брома и циклопропана наступало лишь при 220°, причем наряду с реакцией присоединения в значительной степени проходила реакция замещения.

В этой работе Оггу и Присту впервые удалось установить, что циклопропан может вступать в реакцию с иодом. По наблюдению авторов, эти вещества гладко реагируют с образованием 1,3-диiodпропана при 250°, причем, в противоположность реакции с бромом, в этом случае освещение заметно не увеличивает скорость взаимодействия. Позднее авторы подробно изучили кинетику реакции циклопропана и иода в паровой фазе⁴².

Хараш, Файнман и Мейо⁴³ подробно исследовали взаимодействие циклопропана с бромом. Они изучили влияние света и кислорода на эту реакцию и нашли, что чистый циклопропан и чистый бром заметно не реагируют в темноте и лишь слегка на свету. В связи с этим для реакции бромирования авторы предложили цепной механизм. Схема реакции предлагается следующая:





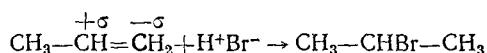
(точкой обозначается неспаренный электрон).

Взаимодействие циклопропана с хлором изучали Густавсон⁴⁴ и позднее, более детально, Стивенс⁴⁵. Было найдено, что в противоположность брому и иоду, хлор не приводит к разрыву трехчленного цикла, а замещает водородные атомы с образованием главным образом, 1,1-дихлорциклогексана.

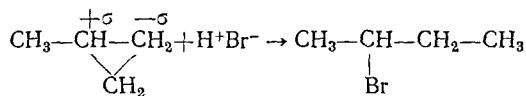
Интересна работа Робертса и Дирстайна⁴⁶, в которой описано фотохимическое хлорирование циклопропана. Скорость реакции была невелика, причем и здесь хлор атаковал водородные атомы, а не углеродные, в результате чего наблюдалась реакция замещения, а не разрыв трехчленного цикла. Браун и Борковский⁴⁷ проводили хлорирование метилциклогексана и нашли, что водород замещается только в метильной группе, несмотря на наличие третичного углеродного атома в кольце.

В связи с этими работами следует упомянуть интересные опыты Фрида и Сансие⁴⁸, обнаруживших, что при температуре от -43 до -196°C иод присоединяется к циклопропану, образуя молекулярное соединение (1 : 1). Состав аддукта был доказан на основании данных УФ-спектров поглощения. Ранее подобные аддукты были получены авторами для ряда олефинов: пропена, бутенов-2 (*цис*- и *транс*-), а также для ряда бутадиенов. При этом, так же как и в случае циклопропана, аддукты представляли собой молекулярные соединения 1 : 1. Во всех случаях были определены значения энергии активации.

Офф и Прист⁴⁹ нашли, что циклопропан практически не взаимодействует с газообразными хлористым, бромистым и иодистым водородом даже при 300°C . Из работ Фрейнда⁴⁹, Густавсона⁵⁰, а затем Кижнера⁵⁰, Коллера и Конанта⁵¹ известно, что с водными растворами этих кислот циклопропан и алкилциклогексаны легко реагируют, причем для последних присоединение, как и в ряду олефинов, идет согласно правилу Марковникова, что свидетельствует об ионном механизме этой реакции. Присоединение бромистого водорода к несимметричным олефинам с алкильными заместителями можно представить следующим образом:

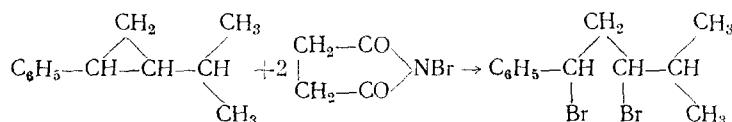


В случае алкилциклогексанов реакция идет по следующей схеме:



и циклопропановое кольцо раскрывается между наиболее и наименее алкилированными углеродными атомами, причем бром присоединяется к наиболее алкилированному углероду. Присоединение бромистого водорода к циклопропану изучали Хараши, Файнеман и Мэйо⁴³. Они нашли, что реакция HBr с большим избытком циклопропана сильно ускоряется кислородом и лишь незначительно светом, тогда как при эквивалентном количестве циклопропана, ни кислород, ни свет заметно не влияют на скорость взаимодействия. В последнем случае ускорение

реакции наблюдалось в присутствии перекисей. В связи с этим интересно упомянуть о работе Куивила, Гейвуда и других⁵², которые изучили действие N-бромсукцинида на 1-фенил-2-изопропилциклогептан⁵³. Известно, что при действии этого реагента на олефины с хорошими выходами получаются соответствующие дигромиды. В случае производного циклогептана можно было ожидать, что произойдет замещение водорода бромом с образованием изомерных бромидов. Однако полученный с небольшим выходом продукт реакции был идентифицирован как дигромид с открытой цепью, получающийся при раскрытии кольца между двумя замещенными атомами углерода в цикле.



Эта реакция еще раз подчеркивает глубокую аналогию в поведении трехчленного цикла и двойной связи.

Одной из наиболее характерных реакций присоединения в ряду циклогептана является реакция каталитического гидрирования с раскрытием цикла (гидрогенолиз).

Каталитическому гидрированию углеводородов ряда циклогептана посвящено большое количество работ, однако до последнего времени трудно было составить представление об условиях и направлении разрыва трехчленного цикла при этой реакции.

Вильштеттер и Брюс⁵⁴, нашли, что в присутствии никеля на пемзе циклогептан частично гидрируется при 80°, а полностью при 120°. Бонд и Шеридан⁵⁵ для того же катализатора приводят другую температуру начала гидрирования циклогептана 129°. Для платины и палладия на пемзе авторы нашли, что соответствующие температуры начала гидрирования равны 50 и 72°.

Корнер и Пиз⁵⁶, гидрируя циклогептан в присутствии никеля, нанесенного на кизельгур, нашли, что разрыв цикла происходит при 0°, а Безекен⁵⁷ и сотрудники указывают в своей работе, что в присутствии платиновой черни в уксуснокислой среде при 25° гидрирование циклогептана происходит с такой же скоростью, как гидрирование этилена. С другой стороны, Казанский, Лукина и сотрудники^{58, 59} неоднократно отмечали, что в присутствии платиновой и палладиевой черни в спиртовой среде при комнатной температуре водород не присоединяется к алкилциклогептанам, в то время как олефины в этих условиях легко гидрируются. Бонд и Шеридан⁵⁵ также считают, что для гидрирования трехчленного цикла нужны более жесткие условия, чем для гидрирования олефиновой двойной связи.

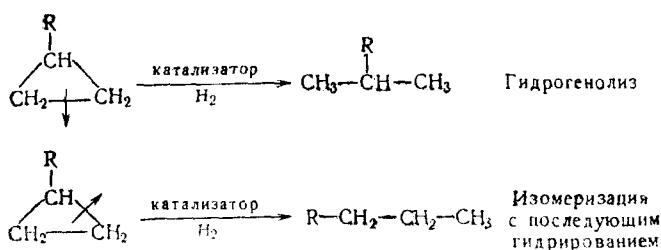
Различные точки зрения существуют и по поводу направления разрыва трехчленного кольца при гидрировании. Так Розанов⁶⁰ (катализатор Ni на асбесте), Кижнер⁶¹ (никель), Казанский и сотрудники^{62, 63} (Pt на угле) и Слэби⁶⁴ (окись платины) нашли, что при гидрогенолизе алкилциклогептанов наблюдается присоединение водорода по связи, лежащей между двумя наиболее гидрогенизованными углеродными атомами цикла.

Иное направление разрыва наблюдали Слободин и сотрудники⁶⁵ (Ni на кизельгуре), а также Борд с сотрудниками^{66, 67} (Ni на кизельгуре). В описанных этими авторами случаях циклогептановое кольцо разрывалось по связи, лежащей между наиболее и наименее гидрогенизованными атомами углерода.

Столь разноречивые данные побудили Лукину, Зотову и Казанского подробно изучить поведение алкилциклогептанов в условиях гидрирова-

ния. При этом было найдено, что трехчленный цикл в присутствии многих веществ легко изомеризуется в олефины с открытой цепью углеродных атомов^{68, 69, 70}. Эту реакцию, как оказалось, способны вызывать носители, употребляемые для приготовления гидрирующих катализаторов, в частности: силикагель⁷¹, алюмосиликат, кизельгур, окись алюминия, а также (при сравнительно высоких температурах) пемза и активированный уголь⁷⁰. Вследствие этого, как было установлено, при гидрировании углеводородов ряда циклопропана в зависимости от условий и природы катализатора могут проходить две различные реакции, сопровождающиеся разрывом трехчленного цикла: гидрогенолиз, когда водород присоединяется непосредственно к трехчленному циклу, и изомеризация в олефины с последующим присоединением водорода по двойной связи^{68, 72, 73}.

Эти реакции затрагивают различные углерод — углеродные связи трехчленного кольца и приводят к продуктам различного строения.



Характерная особенность трехчленного цикла в сравнительно мягких условиях претерпевать изомеризацию с разрывом углерод — углеродной связи кольца совершенно не учитывалась в работах по катализитическому гидрированию, поэтому обе реакции гидрирования описывались как одна, что и приводило к разногласиям по поводу направления разрыва цикла и условий проведения реакции. Так, во всех случаях, когда в качестве катализатора употребляли никель на кизельгуре^{65, 66, 67}, проходила главным образом или исключительно реакция изомеризации за счет кизельгура, который отличается большой активностью в этой реакции. Получающийся олефин немедленно гидрировался за счет никеля, в результате чего продуктом реакции оказывался парафиновый углеводород, образовавшийся в результате разрыва кольца между наиболее и наименее гидрогенизованными углеродными атомами. Этим же объясняется и та легкость раскрытия трехчленного кольца, которую наблюдали Корнер и Пиз⁵⁶, гидрируя его в присутствии никеля на кизельгуре. Непосредственный гидрогенолиз кольца гладко идет в присутствии платины, нанесенной на активированный уголь или на пемзу, так как эти носители при сравнительно низких температурах, при которых проводится реакция, мало активны как изомеризующие агенты. На некоторых катализаторах, например на палладированном угле⁷², одновременно идут обе реакции.

Кинетика и механизм гидрогенолиза циклопропана в присутствии платины, палладия и никеля, нанесенных на пемзу, исследовали Бонд и Шеридан⁵⁶. Оказалось, что в отличие от гидрирования олефинов, гидрирование циклопропана при температурах порядка 100—200° является реакцией первого порядка по отношению к циклопропану и нулевого по отношению к водороду. Это свидетельствует о том, что при гидрировании циклопропана в исследуемом интервале давлений водорода поверхность катализатора полностью покрыта адсорбированным водородом и поэтому скорость реакции не зависит от его концентрации.

Бонд и Туркевич⁷⁴ изучили реакцию дейтерирования циклопропана на платине и показали, что в этом случае сохраняется такой же поря-

док реакции, как и при гидрировании. Авторы установили, что порядок реакции зависит от температуры. На основании полученных ими результатов авторы обсуждают различные варианты предложенных ранее Бондом и Шериданом⁵⁵ механизмов реакции гидрогенолиза. Наиболее вероятен, по мнению Бонда и Туркевича, тот механизм, согласно которому молекула газообразного циклопропана присоединяет два атома водорода последовательно с промежуточным образованием адсорбированного радикала. Механизм, согласно которому циклопропан предварительно изомеризуется в пропилен, полностью исключается на основании этих работ, поскольку распределения дейтерия, наблюдавшиеся Бондом и Туркевичем⁷⁴ при каталитическом дейтерировании пропилена и циклопропана, значительно отличаются друг от друга.

Взаимодействие циклопропана с дейтерием на палладии изучали Эдди и Бонд⁷⁵. Они нашли, что гидрирование циклопропана в присутствии платины и палладия протекает в общем по одному и тому же механизму, однако платина более активна, чем палладий.

Эдди и Бонд⁷⁶ изучили также гидрирование циклопропана в присутствии родиевого и иридиевого катализаторов и нашли, что в этом случае имеет место тот же механизм реакции, что и при гидрировании на платине и палладии.

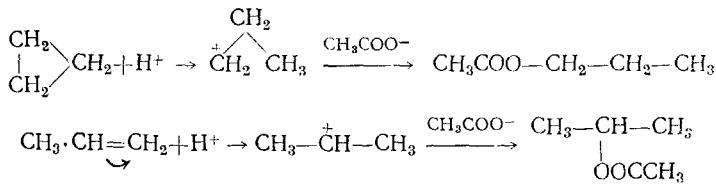
Бенсон и Кван⁷⁷ изучили гидрирование циклопропана в присутствии продажного никель-алюмосиликатного катализатора при 75° и получили кинетическое уравнение, отличающееся от приведенного Бондом и Шериданом⁵⁵. Несмотря на это, авторы считают, что механизм наблюдаемой ими реакции таков же, как предложенный Бондом и Шериданом. В свете приведенных выше данных можно сомневаться в справедливости их утверждения, так как в этом случае авторы имели дело не с реакцией гидрогенолиза, а с реакцией изомеризации циклопропана в пропилен под влиянием носителя-алюмосиликата. В присутствии никеля пропилен гидрировался, давая пропан. Та же реакция шла и в случае, описанном Хейзом и Тайлером⁷⁸, когда употребляли катализатор (названный ими Fe-катализатором), полученный сплавлением магнетитовой руды с поташом. В этом случае и кинетическое уравнение и предполагаемый механизм реакции отличаются от предложенного Бондом и Шериданом. Авторы объясняют это меньшей активностью Fe-катализатора в отношении гидрирования циклопропана, вследствие чего не вся поверхность его покрыта водородом. На остающейся свободной поверхности, по мнению авторов, идет реакция изомеризации циклопропана.

Реакция гидрогенолиза свойственна не только трехчленному, но также и четырех- и пятичленному циклам. Естественно предположить, что в ряду циклопропана она должна проходить в более мягких условиях, чем в других рядах, однако на основании литературных данных трудно составить четкое представление о различиях в стабильности циклов при этой реакции.

Сравнительный гидрогенолиз трех углеводородов с различными циклами общей формулы C_5H_{10} был изучен Лукиной, Оводовой и Казанским⁷⁹. В этой работе показано, что в присутствии платинированного угля невысокой активности этилциклопропан нацело превращается в соответствующий парафин уже при 50°, в то время как метилциклогексан гидрируется на этом катализаторе лишь при 250°, а циклопентан при 250° только начинает претерпевать разрыв углерод — углеродных связей.

Не менее интересны другие реакции, в которых трехчленный цикл, подобно олефинам, может быть представлен как нуклеофильный реагент. В числе этих реакций следует назвать взаимодействие циклопропана с кислотами, изученное на многочисленных примерах. Так, Доррис и Сова⁸⁰ нашли, что при взаимодействии циклопропана с уксусной кислотой в присутствии фторида бора с выходом 65% образуется *n*-пропил-

ацетат. В тех же условиях пропилен дает изопропиловый эфир. Авторы приводят следующие схемы для обеих реакций:



Подобно низшим олефинам, циклопропан способен поглощаться концентрированными растворами серной кислоты с образованием эфиров. Скорости поглощения циклопропана и пропилены были изучены Дэвисом и Шулером⁸¹ и позднее Ратманом⁸². Было найдено, что циклопропан поглощается серной кислотой значительно быстрее, чем пропилен, причем скорость реакции зависит от концентрации кислоты. Это обстоятельство послужило основой методики анализа смеси олефина и циклопропана, предложенной Ратманом.

В дальнейшем Лоуренс и Тиллер⁸³ исследовали реакции циклопропана и пропилена с различными кислотами и нашли, что кинетика присоединения кислот к двойной связи и к трехчленному циклу чрезвычайно сходна, хотя истинная скорость реакции в обоих случаях различна. Авторы объясняют это обстоятельство тем, что механизм реакции в обоих случаях один и тот же и может быть представлен следующим образом:

- 1) $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7^+$
- 2) $\text{C}_3\text{H}_7^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6-\text{H}^+$
- 3) $\text{C}_3\text{H}_7^+ + \text{HX}$ (кислота) $\rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{X} + \text{H}^+$

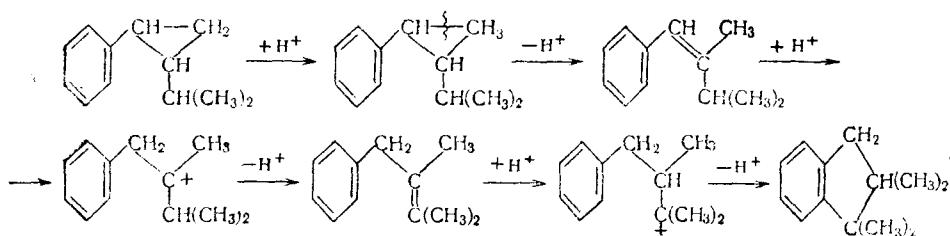
Можно допустить, что реакция (1) — медленная, (2) — очень быстрая и (3) — умеренно быстрая. Первая стадия реакции — присоединение протона — идет по схеме Дорриса и Савы, приведенной выше⁸⁰. То, что в случае циклопропана скорость реакции почти в пять раз больше, чем в случае пропилена, авторы объясняют тем, что, согласно схеме Дорриса, протон может атаковать любой из трех эквивалентных углеродных атомов в циклопропане и лишь один в пропилене.

Почти во всех работах, в которых изучалась реакционная способность трехчленного цикла, поведение производных циклопропана сопоставляется с поведением аналогично построенных олефинов. По тому же пути пошли Дэвидсон и Фельдман⁸⁴, которые изучали действие серной кислоты на монофенилированные олефины и монофенилированные циклопропаны. В реакции с олефинами в этих условиях наблюдается или полимеризация, или образование инданов и тетралинов.

В случае 1-фенил-2-изопропилциклопропана при действии 90%-ной серной кислоты получаются небольшие количества 1,1,2- trimетилиндана, в случае же 1-фенил-2-метил- и 1-фенил-2-этилциклопропана образуются резиноподобные полимеры и следы летучих масел.

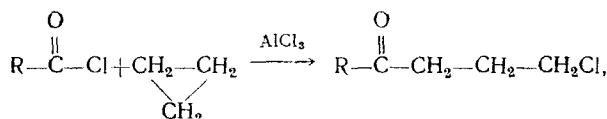
По мнению авторов, атака серной кислоты на 1-фенил-2-алкилциклопропан начинается с раскрытия циклопропанового кольца присоединением протона к наименее замещенному углеродному атому. Образующийся ион карбония, как это происходит и в случае олефинов, может затем претерпевать свои характерные реакции: присоединение к ненасыщенной молекуле (полимеризация), разложение на другие ионы карбония с меньшим числом C-атомов и ненасыщенные молекулы (деполимеризация), изомеризацию в другие ионы карбония (перегруппировка), или разложение на олефины и протон.

Авторы нашли, что такая реакция происходит только с изопропильными производными, где условия для циклизации особенно благоприятны. В других случаях происходит только полимеризация:



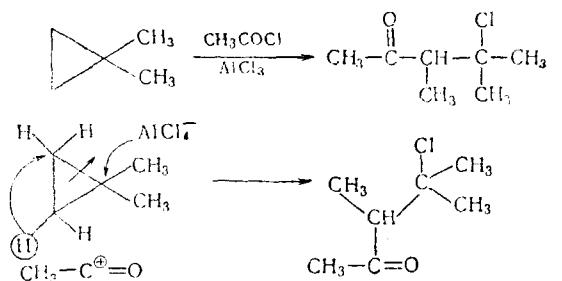
Общность поведения трехчленного цикла и двойной связи подтверждается также результатами работы Харта и Кэртиса⁸⁵, посвященной взаимодействию циклопропана с RCOCl . AlCl_3 в хлороформе (реакция, катализируемая кислотой Льюиса). Подобная реакция с олефинами приводит к образованию β -хлоркетонов.

Ожидалось, что продуктом реакции между циклопропаном и галоидным ацилом будет γ -галоидозамещенный кетон:



где $\text{R} = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5; \text{C}_3\text{H}_7; i\text{-C}_3\text{H}_7; \Delta; \text{C}_6\text{H}_5$. Такое течение реакции казалось тем более естественным, что обратная реакция, то есть циклизация подобных кетонов щелочами, приводит к образованию кетонов циклопропанового ряда. В действительности реакция сопровождалась неожиданной перегруппировкой, и продукт реакции представлял собой смесь двух изомерных кетонов, причем основным продуктом был β -хлоркетон, $\text{RCOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$, а γ -хлоркетон $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ лишь побочным.

Харт и Левитт⁸⁶ изучили эту реакцию на ряде других примеров, причем во всех случаях продуктами реакции были β -хлоркетоны. Авторы предлагают следующий механизм реакции, разбирая его на примере диметилциклопропана:



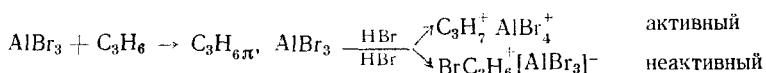
Значительное количество работ посвящено действию на трехчленный цикл галоидных солей алюминия, причем во всех случаях авторы подчеркивают глубокую аналогию поведения в этих условиях олефинов и производных циклопропана.

Шмерлинг⁸⁷ описал алкилирование бензола циклопропаном, пропуская последний в раствор хлористого алюминия в нитрометане и бензole при 20—50°. Продуктом реакции был *n*-пропиленбензол. В дальнейшем Типпер и Уокер⁸⁸ исследовали кинетику этой реакции.

В 1953 г. взаимодействие циклопропановых углеводородов с хлористым алюминием изучали Ипатьев и сотрудники⁸⁹. Было найдено, что

гомологи циклопропана претерпевают в этих условиях полимеризацию. Авторы объясняют это свойство олеиновым характером трехчленного цикла.

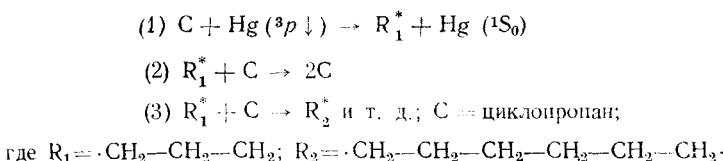
По данным Типпера и Уокера⁹⁰, циклопропан полимеризуется в присутствии бромистого алюминия и бромистого водорода (в среде гептана) при температурах от 0 до -78° , образуя низкомолекулярные продукты. Полимеры, молекулярный вес которых падает с повышением температуры, по-видимому, являются алкенами с длинной цепью и двойной связью на конце. Предполагаемый механизм состоит из начальной реакции циклопропана, бромистого алюминия и бромистого водорода с образованием двух комплексов, один из которых инициирует реакцию, а другой неактивен и выпадает в осадок:



Возможно, что первая ступень представляет собой образование комплекса. В целом механизм можно представить следующим образом:

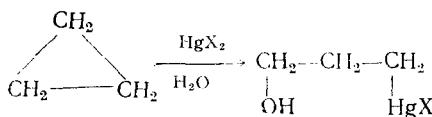
- (1) $\text{M} + \text{C} \rightarrow \text{MC}$ (активный)
 - (2) $\text{M} + \text{C} \rightarrow \text{CM}$ (неактивный)
 - (3) $\text{M}_n\text{C} + \text{M} \rightarrow \text{M}_n\text{CM}$
 - (4) $\text{M}_n\text{CM} \rightarrow$ (a) M_{n+1}C или (b) $\text{M}_n + \text{MC}$
 - (5) $\text{M}_n\text{CM} \rightarrow \text{M}_n\text{CM} \downarrow$ обрыв цепи
- иницирование $\text{M} = \text{C}_3\text{H}_6$
цепи $\text{C} = \text{AlBr}_3 + \text{HBr}$

Харрис, Эшдаун и Армстронг⁹¹ наблюдали полимеризацию циклопропана под влиянием ультрафиолетового излучения во время исследования его спектров. Полимер представлял собой бесцветное масло с высокой температурой кипения. Позднее это явление более подробно исследовали Генинг и Стэси⁹² и предложили механизм этой реакции, основанный на первоначальном образовании богатого энергией триметиленового радикала.

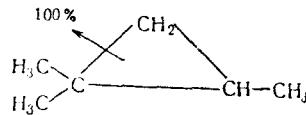


Обрыв цепи происходит, когда бирадикал полимера не может больше предоставлять достаточную энергию для разрыва C—C связи в циклопропане. Тогда радикал стабилизируется с перемещением протона. Реакция (2) идет в 43 раза быстрее, чем реакция (3).

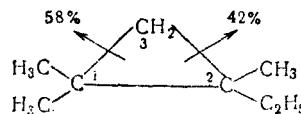
Значительный интерес представляет реакция трехчленного цикла с солями окиси ртути, исследованная Левиной и сотрудниками⁹³. Известно, что соли ртути легко вступают во взаимодействие со многими алкенами⁹⁴ и алканами⁹⁵ по месту двойной связи. Оказалось, что циклопропановые углеводороды легко (обычно при встряхивании при комнатной температуре) присоединяют соли окиси ртути по месту расщепления цикла, образуя соли γ -оксиалкилртути, иначе говоря, алкогали, меркурированные в γ -положении:



Было показано, что у замещенных циклопропановых углеводородов трехчленный цикл всегда разрывается по связи, лежащей между наименее и наиболее гидрогенизованными атомами цикла⁹⁶:



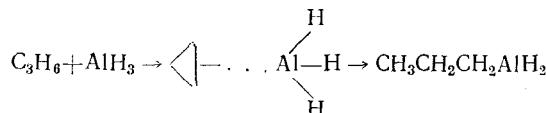
Если в углеводороде имеются две равноценные в этом отношении связи, получается смесь обоих возможных продуктов реакции:



Образование несколько большего количества продуктов при разрыве связи 1—3 авторы объясняют тем, что эта связь более поляризована, чем связь 2—3⁹⁷. Авторами было доказано, что предварительной изомеризации трехчленного цикла не происходит, так как в этом случае ацетат присоединялся бы по двойной связи, что приводило бы к получению ацетата β-оксиалкилртуты. Взаимодействие с солями окиси ртути авторы изучали на большом количестве примеров; это позволило сделать заключение о том, что эта реакция может служить для идентификации циклопропановых углеводородов.

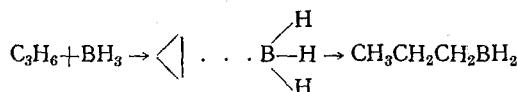
По наблюдениям Типпера⁹⁸, циклопропан (жидкий), в противоположность олефинам, не образует комплексов с серебряными, медными и ртутными солями при низких температурах. Однако с раствором платинохлористоводородной кислоты в уксусном ангидриде образуется коричневый осадок комплекса $(PtCl_2C_3H_6)_2$. Прибавление к комплексу холодного водного раствора цианистого калия ведет к быстрому выделению циклопропана; это подтверждает, что трехчленное кольцо в комплексе остается неизмененным. Подобным же образом в этих условиях платинохлористоводородная кислота дает комплексы с олефинами. Эта реакция особенно хорошо согласуется с взглядами Уолша и Кольсона и Моффита на строение циклопропана, так как наличие комплекса может служить подтверждением ненасыщенности трехчленного цикла.

Интересно сообщение Типпера и Уокера⁹⁹ относительно взаимодействия циклопропана с литийалюминийгидридом. Известно, что это вещество способно реагировать с низшими олефинами с образованием соответствующих алюминийалкилов. Было найдено, что аналогичная реакция с циклопропаном приводит к образованию три-*n*-пропилалюминия. Авторы считают, что первой стадией реакции является координация циклопропана с AlH_3 с последующим перемещением водорода и разрывом трехчленного цикла:



Процесс затем может повторяться с образованием в конечном счете три-*n*-пропилалюминия. Подобную же реакцию с образованием боруглеродной связи наблюдали Грехем и Стон¹⁰⁰ при взаимодействии циклопропана с дибораном при 80—100°. Известно, что реакция такого типа с перемещением водорода происходит с олефинами. Авторы предполагают, что изогнутые связи (banana bonds) циклопропана обладают

достаточной электронной плотностью для того, чтобы и в этом случае проходила подобная реакция:



Грехем и Стон предполагают, что присоединение BH_3 или AlH_3 к циклопропану идет через промежуточное образование π -комплекса, аналогично тому, как это принято считать для этилена. Однако иногда образуются металлоорганические соединения с сохранением циклопропанового кольца. Так, Херт и Сэндри¹⁰¹ нашли, что при кипячении тонкораздробленного лития с циклопропилхлоридом в пентане образуется циклопропиллитий.

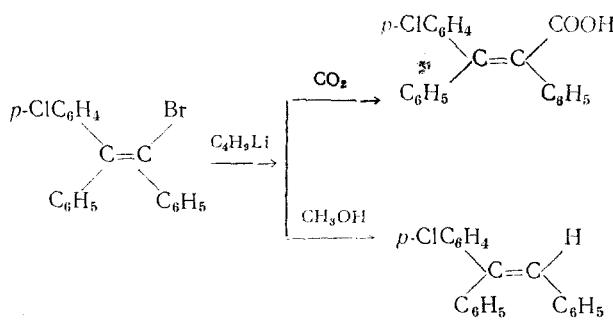
Рейнолдс, Дэсси и Джрафф¹⁰² получили дициклопропилртуть с выходом 64%. В тех же условиях с выходами 60 и 75% авторы получили дивинил- и дипропенилртуть. Дициклопропилртуть, в отличие от дивинилртути, не обесцвечивает раствор марганцево-кислого калия.

Шатейштейн, Яковлева и другие¹⁰³ изучали дейтерообмен циклопропановых углеводородов с жидким и дейтерированным аммиаком в присутствии амида калия. Интересно, что опыты по дейтерообмену в этих условиях характеризуют электрофильтрующую реакционную способность циклопропановых углеводородов, тогда как в других работах преимущественно изучалась их нуклеофильная реакционная способность при реакциях с электрофильными реагентами (галоиды, кислоты и другие). Ненасыщенный характер циклопропанового кольца проявился в большей скорости обмена водорода в нем, по сравнению с насыщенными углеводородами.

Следует заметить, что в некоторых случаях аналогия в поведении производных циклопропана и олефинов не наблюдается. Хаммонд и Тодд¹⁰⁴ нашли, что в противоположность своим олеиновым аналогам циклопропилцианид, метилциклопропилкетон и некоторые другие производные циклопропана не реагируют с различными свободными радикалами. Было найдено, что даже фенилциклопропан абсолютно не полимеризовался в присутствии перекиси бензоила. Как известно, олеины с большой легкостью претерпевают полимеризацию, инициированную радикалами.

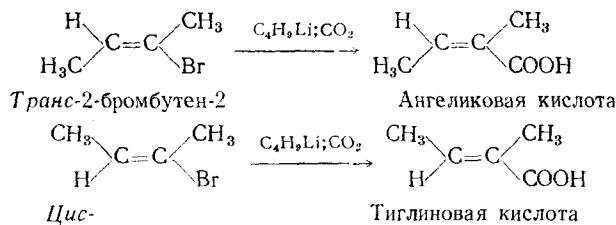
В работах Вальборского и Хорниака^{105, 106} сравниваются некоторые свойства циклопропилкарбанионов со свойствами карбанионов, образованных из тригональных углеродных атомов (алкенил-анионов).

Судя по работам Кэртина и Харриса¹⁰⁷, *цис*- и *транс*-2-*p*-хлорфенил-1,2-дифенил-1-бромэтилен при обработке *n*-бутиллитием при -20° с последующим карбоксилированием или действием метилового спирта дают соответственно *цис* и *транс*-производные:



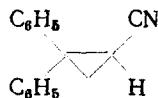
Другими словами, три изученные авторами реакции: замена галоида на литий, карбоксилирование и замена лития на водород являются стереоспецифичными. Таким образом было показано, что и промежуточно образующееся виниллитиевое производное сохраняет свою конфигурацию в реакционной смеси при -20° .

Несколько позднее Дридинг и Пратт¹⁰⁸ подтвердили это на другом примере:

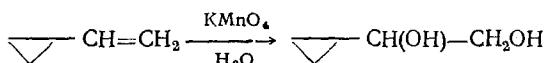


Таким образом было доказано, что образующийся алкенил-анион способен сохранять свою пространственную конфигурацию.

Вальборский в опытах с оптически активным нитрилом показал, что в этом отношении аналогии между трехчленным циклом и двойной связью не существует:



Оказалось, что циклопропильный карбанион не способен сохранять свою пространственную конфигурацию; при обработке его дизопропиламином лития при комнатной температуре наблюдалась полная рацемизация. Олефины и циклопропаны различно относятся к перманганату калия. Циклопропан на холода не реагирует с этим соединением, а олефины реагируют с ним мгновенно. Это хорошо иллюстрируется реакцией, изученной Демьяновым и Дояренко¹⁰⁹:



Кроме того, циклопропан и его гомологи не реагируют с разбавленным безводным раствором брома, в противоположность олефинам не окисляются на воздухе и почти не реагируют с озоном.

IV. СОПРЯЖЕНИЕ ТРЕХЧЛЕННОГО ЦИКЛА С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

Как уже упоминалось, особенно ясно аналогия между трехчленным циклом и двойной связью проявляется в способности циклопропанового кольца вступать в сопряжение с ненасыщенными группировками. Это свойство впервые было отмечено Кижнером¹¹⁰ и несколько позднее Робинсоном¹¹¹. В настоящее время существует множество работ, посвященных этому интересному явлению.

Эффект сопряжения с участием трехчленного цикла довольно подробно исследовался при помощи спектральных методов, в основном, при помощи изучения УФ-спектров поглощения подобных систем. При этом о сопряжении судят по батохромному смещению длинноволновой полосы поглощения. Например, максимум поглощения этилена в УФ-области лежит при 1750 \AA ; максимум сдвигается до 2170 \AA в $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и до 2190 \AA в $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$. Подобный сдвиг поглощения

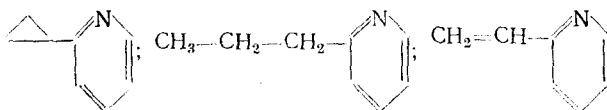
наблюдается и для циклопропановых соединений, если трехчленное кольцо находится по соседству с ненасыщенными группировками, однако сдвиг этот значительно меньше, чем в случае диенов.

При помощи этого метода было исследовано множество соединений, включающих трехчленный цикл, принадлежащих к самым различным классам. Так, Роджерс¹¹² изучил спектры простейших производных циклопропана, которые затем были сравнены со спектрами аналогичных соединений, в которых циклопропильная группировка заменилась на двойную связь или алифатическую группировку. Было найдено, что соответствующая полоса поглощения соединений типа $\text{D}-\text{C}=\text{C}$ занимает промежуточное положение между подобными полосами соединений типа $\text{R}-\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$.

Изучение спектров 2,4-динитрофенилгидразонов кетонов ряда циклопропана позволило Робертсу и Грину¹¹³ и позднее Хоуторну¹¹⁴ установить наличие сопряжения между циклом и карбонильной группой.

При помощи УФ-спектров сопряжение между трехчленным циклом и бензольным ядром в фенилциклопропане было установлено Карром и Бертом¹¹⁵, позднее Роджерсом¹¹². Недавно Левиной и сотрудниками¹¹⁶ было найдено, что при переходе от фенилциклопропана к толили- и анилициклопропану поглощение сдвигается в длинноволновую область спектра. Это обстоятельство авторы объясняют увеличением эффекта сопряжения циклопропанового кольца с ароматическим ядром при введении в последнее нуклеофильных заместителей.

Мариэлла с сотрудниками¹¹⁷ таким же путем обследовали 4-цикло-пропилпиридин, *n*-пропилпиридин и винилпиридин и нашли, что спектр циклопропанового соединения имеет максимум, лежащий между соответствующими максимумами сопряженной и несопряженной систем.

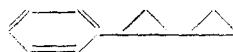


Интересны работы Клотца¹¹⁸, относящиеся к стероидным соединениям, содержащим трехчленный цикл, и терпенам.

Эберлин и Пиккет¹¹⁹ сравнили УФ-спектр хлорциклопропана со спектром циклопропана и нашли в первом значительный батохромный сдвиг, который они приписали наличию сопряжения *p*-орбит хлора с трехчленным кольцом.

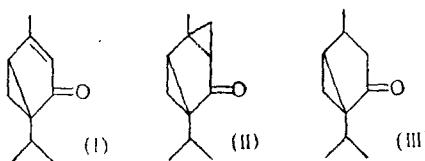
Очень интересному и до сих пор нерешенному вопросу о возможности передачи сопряжения при помощи трехчленного цикла посвящена серия работ, которые приводятся ниже.

В 1951 г. Смит и Роджер¹²⁰ впервые синтезировали 1-фенил-2-цикло-пропилциклопропан:



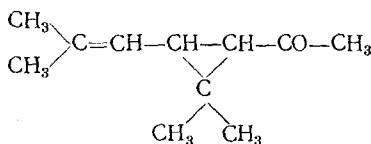
и обнаружили необычайное сходство спектра этого соединения со спектром фенилциклопропана. Таким образом было установлено, что в 1-фенил-2-цикло-пропилциклопропане сопряжение не больше того, которое проявляет фенилциклопропан, что можно объяснить отсутствием в этом соединении общей цепи сопряжения, включающей оба циклопропильных кольца. На основании этих данных авторы высказали предположение, что кольцо циклопропана может участвовать в цепи конъюгации, если оно находится в конце этой цепи, но не может передавать эффект сопряжения, если находится в середине, между двумя ненасыщенными группировками.

Истман¹²¹ исследовал спектроскопически три соединения:

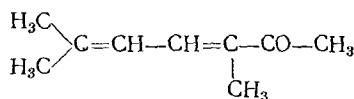


и обнаружил, что в спектре соединения (1) проявлялся резко выраженный эффект сопряжения, а спектры соединений (II) и (III) не имели существенных различий. По мнению автора, это обстоятельство служит доказательством того, что в трициклическом кетоне (II) не существует цепи конъюгации, включающей оба кольца, которые, однако, порознь сопрягаются с карбонильной группой. В соединении (1) такая цепь существует.

Позднее Истман и Фридман¹²² синтезировали и исследовали кетон такого строения:

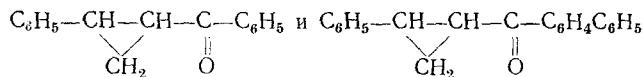


Сочетание двойной связи и карбонильной группы через трехчленный цикл, как выяснилось, очень мало напоминает сочетание с двойными связями в кетоне такого строения:



что, по мнению авторов, подтверждает точку зрения о неспособности трехчленного цикла передавать эффект конъюгации.

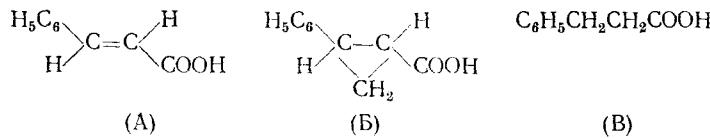
Противоположной точки зрения придерживаются в этом вопросе Морбахер и Кромвэлл¹²³, которые исследовали спектры следующих кетонов:



Было обнаружено, что введение фенильной группы в β -положение циклопропанового кольца сдвигает максимум адсорбции C_6H_5-CO — группы в ультрафиолетовой области в длинноволновую сторону. Этот эффект авторы приписывали тому, что ненасыщенность фенильного кольца передается через трехчленный цикл к ароильному хромофору.

¹²⁴ Точку зрения Морбахера и Кромвелла поддерживают в своей работе Кэннон, Сэнтилли и Шенниан.

Другим, уже не спектроскопическим путем к разрешению этой проблемы подошли Трахтенберг и Одиан¹²⁵. Они исследовали относительную способность различных заместителей влиять на кислотность карбоксильной группы в *транс*-коричной, *транс*-2-фенилциклогексановой и β -фенилпропионовой кислотах:



Из полученных данных для диссоциации каждой серии кислот были вычислены константы Хамметта (ρ), которые оказались равными: для А — 0,466, для Б — 0,182 и для В — 0,204—0,212. На основании того, что значение константы Хамметта для циклопропанового соединения очень близко к значению для насыщенного аналога, авторы пришли к заключению, что трехчленный цикл не передает эффект сопряжения, а подобно насыщенной группировке изолирует карбоксильную группу от влияния фенильного кольца.

Однако, по-видимому, и этот вывод нельзя считать окончательным, так как Фукс и Блумфельд¹²⁶, сравнивая константы Хамметта для щелочного гидролиза эфиров тех же кислот, пришли к противоположному заключению. По мнению этих авторов, трехчленный цикл передает сопряжение, однако в значительно меньшей степени, чем двойная связь.

Гораздо более чувствительным критерием наличия сопряжения является, однако, не батохромное смещение длинноволновой полосы УФ поглощения, а рост интегральных интенсивностей некоторых линий спектров комбинационного рассеяния. Действительно, при сопряжении двух двойных связей интенсивность линий двойной связи резко увеличивается (в 10—15 раз), что является существенным преимуществом этого метода для изучения циклопропановых соединений, где сопряжение выражено слабее. Систематическое изучение сопряжения с участием трехчленного цикла при помощи спектров комбинационного рассеяния проводят Алексанян и Стерин^{127—130}, а также Левина, Трещов и сотрудники^{116, 131, 132}. Уже изучение спектров таких систем, как винилциклопропан, изопропенилциклопропан и фенилциклопропан, позволило Алексаняну и Стерину убедительно доказать наличие сопряжения трехчленного цикла с двойной связью и бензольным кольцом*. В табл. 4 сопоставлены интегральные интенсивности некоторых линий спектров циклопропановых углеводородов и соответствующих модельных соединений.

ТАБЛИЦА 4

Соединение	Частота, см^{-1}		
	~1200	~1600	1640—1650
Пентен-1	—	—	340
Этилциклопропан	290	—	—
Винилциклопропан	430	—	660
2-Метилпентен-1	—	—	290
Изопропилициклопропан	260	—	—
Изопренилциклопропан	410	—	620
Толуол	220	290	—
Изоизопропилбензол	190	330	—
Фенилциклопропан	800	1150	—

Интенсивности линий двойной связи винил- и изопропенилциклопропана завышены примерно вдвое по сравнению с пентеном-1 и 2-метилпентеном-2. Интенсивности линий ~ 1200 и 1600 см^{-1} фенилциклопропана по сравнению с алкилбензолами близкого строения увеличены в еще большей степени. В винилциклопропане и изопропенилциклопропане заметно увеличена по сравнению с алкилциклопропанами интенсивность линии $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ пульсационного колебания трехчленного цикла, что также подчеркивает его ненасыщенный характер.

Алексанян и Стерин изучили также спектры дифенилциклопропанов, фенилциклопропилциклопропанов и кетонов ряда циклопропана.

* Эта работа была доложена на X Всесоюзном совещании по спектроскопии 6.VII.1956 г. и опубликована в материалах Совещания в 1957 г. В 1957 г. в Вестнике МГУ была опубликована работа Левиной, Шабарова и других, где тем же методом было установлено сопряжение между трехчленным циклом и бензольным кольцом в арилциклопропанах, и в частности в фенилциклопропане.

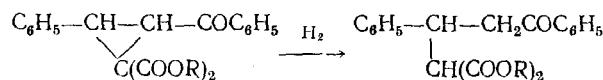
Эти работы проводились одновременно с изучением реакционной способности этих соединений (Казанский, Лукина и сотрудники). О результатах этих работ будет сказано ниже.

Левина, Трещова и сотрудники изучили спектры комбинационного рассеяния различных арилциклогептанов^{116, 131, 132}. Работы проводились одновременно с изучением УФ-спектров этих систем, о чем упоминалось выше¹¹⁶.

Есть и другие свойства, по которым судят о наличии сопряжения в молекуле вещества. Так, Роджерс и Робертс⁴² использовали для этого дипольные моменты, а Кирстед с сотрудниками¹³³ и Кижнер¹¹⁰ — экзальтации молекулярных рефракций. Последнее, однако, спорно, так как, согласно работам Джейфи и Фогеля¹³⁴, а также Слэби¹³⁵, экзальтация молекулярных рефракций в ряду циклопропана может зависеть не только от сопряжения, но и от строения исследуемого соединения.

Недавно Козина, Скуратова и другие¹³⁶ определили теплоты сгорания циклопропановых углеводородов и в том числе фенилциклогептанов. Оказалось, что эффект сопряжения отчетливо сказывается и на этой константе.

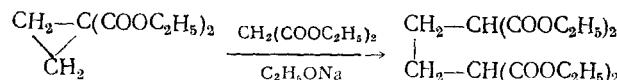
Относительную реакционную способность соединений, в которых трехчленный цикл находится по соседству с ненасыщенными группировками, в литературе имеется сравнительно мало сведений. Одной из первых в этой области является работа Робинсона¹¹¹, в которой многие реакции в ряду терпенов он объяснял сопряжением трехчленного цикла и двойной связи. Далее Коллер и Конант¹³⁷ на ряде реакций подчеркивали аналогию между α, β -ненасыщенными соединениями и производными циклопропана, содержащими рядом с кольцом $C=O$ группу. Авторы описали восстановление циклопропанового соединения водородом в момент выделения, которое сопровождается разрывом трехчленного кольца:



Эта реакция, одна из наиболее характерных для сопряженных диеновых соединений, могла бы служить убедительным химическим доказательством аналогии между сопряжением с участием трехчленного цикла и $\pi\pi$ -сопряжением, однако попытки 1,4-присоединения водорода к подобным системам восстановлением металлами в жидким аммиаке окончились неудачно.

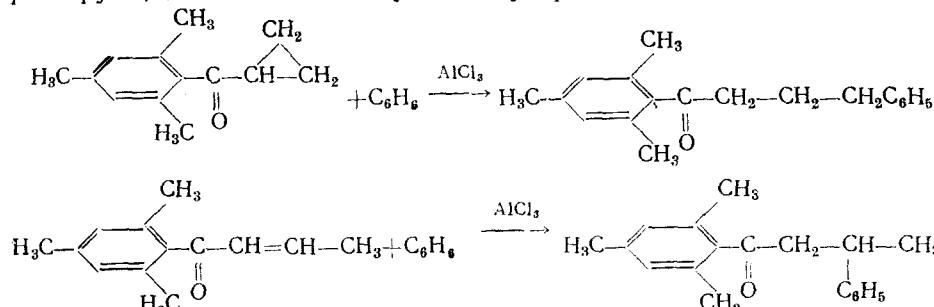
Гринфельд, Фридель и Орчин¹³⁸ при действии натрия в жидким аммиаке на гомологи винилциклогептана наблюдали восстановление лишь двойной связи, а Левина и сотрудники¹³⁹ при восстановлении в подобных условиях фенил- и *p*-толилициклогептанов наблюдали присоединение водорода только к фенильному ядру. Таким образом, в обоих случаях трехчленный цикл в этих условиях оставался незатронутым.

Бон и Перкин¹⁴⁰ показали, что диэтиловый эфир циклопропан-1,1-ди-карбоновой кислоты, подобно α, β -ненасыщенным эфиркам способен присоединять этилмалонат — соединение с подвижным водородом:



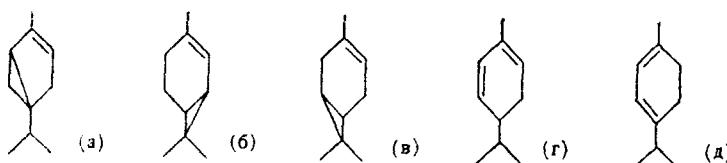
Фьюзон и Баумгартнер¹⁴¹ сравнили поведение мезитилциклогептилкетона с поведением мезитилпропенилкетона. При этом было найдено, что в реакции конденсации с ароматическими углеводородами оба кетона

реагируют, давая соответствующие бутиромезитилены:



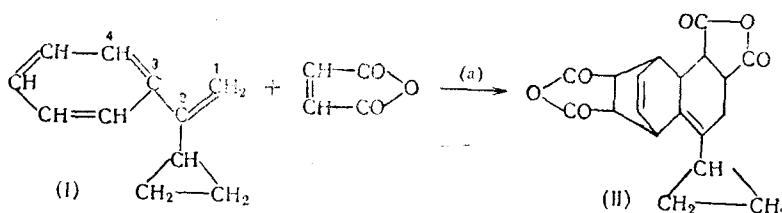
Однако попытки присоединить к циклопропановому кетону этилмалонат и реагент Гриньара окончились неудачей, в то время как α -ненасыщенное соединение вступает во взаимодействие с этими соединениями.

В 1940 г. Гаскойн¹⁴¹ сообщил, что α -туйен, Δ^4 -карен и Δ^3 -карен способны вступать в реакцию Дильса — Альдера с малеиновым ангидридом и бензохиноном, но во всех случаях продукты реакции представляют собой соответствующие аддукты α -феландрена и α -терпинена:

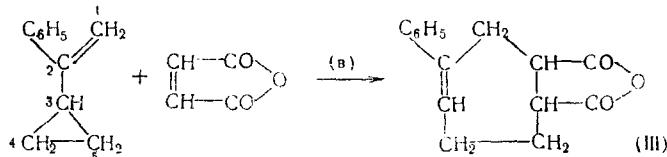


Однако в 1958 г. Трахтенберг и Одиан¹⁴³ показали, что наблюдавшаяся Гаскойном реакция не является присоединением Дильса — Альдера к системам типа (а), (б), (в), так как в условиях реакции имеет место изомеризация (а), (б), (в), в (г) и (д). Попытки провести реакцию Дильса — Альдера для винилциклогептана¹⁴⁴, а также для 1-фенил-2-циклогептилциклогептана¹²⁰ окончились неудачей.

Недавно, однако, Сарел и Брюйер¹⁴⁵ показали, что винилциклогептан, активизированный фенильной группой, является активной сопряженной системой, способной вступать в реакцию Дильса — Альдера. Так, α -циклогептилстирол (I) способен при длительном кипячении с малеиновым ангидридом в сухом бензole реагировать по двум направлениям: по одному пути с выходом 12% получается бис-аддукт (II). В этом случае циклогептильное кольцо не затрагивается, а используется сопряжение экзоциклической двойной связи с ароматическим ядром. Присоединение происходит в положении 1,4:

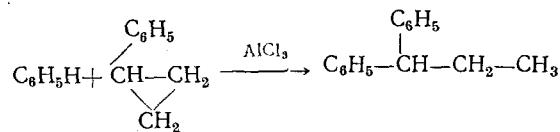


Одновременно с этой реакцией в тех же условиях происходит вторая реакция и с выходом 40% образуется аддукт (III):

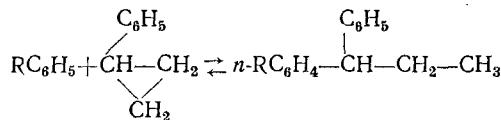


Здесь присоединение происходит в положении 1,5 и в реакцию вовлекается экзоциклическая двойная связь и циклопропильное кольцо, а фенильное кольцо остается незатронутым.

Левина, Шабаров и Шаназарова¹⁴⁶ изучили взаимодействие фенилциклоалканов с бензолом в присутствии хлористого алюминия. Ранее Неницеску с сотрудниками¹⁴⁷ и Цукерваник и Гарьковец¹⁴⁸ показали, что стирол в этих условиях дает 1,1-дифенилэтан. Оказалось, что и в этом случае сохраняется глубокая аналогия в поведении двойной связи и трехчленного цикла. Так, в случае фенилциклоалана с выходом 52% образуется 1,1-дифенилпропан:



Выход 1,1-диарилпропана увеличивается при переходе к толуолу (61,5%) и анизолу (72,5%):



где R=CH₃; CH₃O.

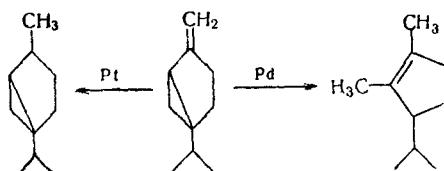
Алкилирование идет только в *p*-положение, что отвечает большей подвижности атомов водорода в *p*-положении ароматического кольца толуола и анизола.

Алкилирование бензола *p*-толил- и *p*-анизилциклоалканом протекает менее гладко, чем фенилциклоалана, так как при этом наблюдается интенсивная полимеризация.

Левина с сотрудниками¹⁴⁹ попыталась изучить также реакционную способность фенилциклоалана в реакции ацилирования уксусным ангидрилом в присутствии фосфорной кислоты и сравнить ее с реакционной способностью несопряженных углеводородов ряда циклопропана. Оказалось, что в этих условиях происходит изомеризация фенилциклоалана и ацилируется не фенилциклоалан, а непредельный углеводород.

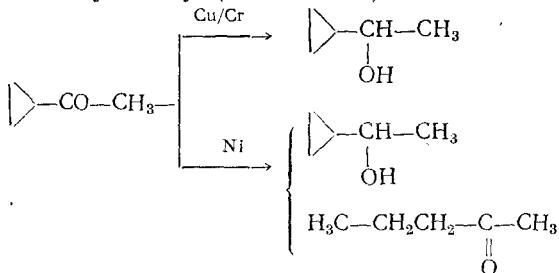
Изучение дейтерообмена циклопропановых углеводородов, в которых трехчленный цикл находится в сопряжении с кратной связью или ароматическим кольцом, проведенное Шатенштейном и другими¹⁰³, показало, что такие системы обладают в этой реакции более высокой реакционной способностью, чем алкилциклоаланы.

В ряде работ сходство поведения циклопропановых соединений, содержащих ненасыщенные группировки, с поведением сопряженных систем наблюдалось при проведении каталитических реакций. Так, Рихтер и другие¹⁵⁰ нашли, что при восстановлении сабинена с Pt чернью в эфире при комнатной температуре получается туйан, а при восстановлении в подобных условиях с палладиевой чернью получается непредельный углеводород цикlopентанового ряда. По мнению авторов, в последнем случае произошло присоединение водорода в положение 1,4 к сопряженной системе >C=C:



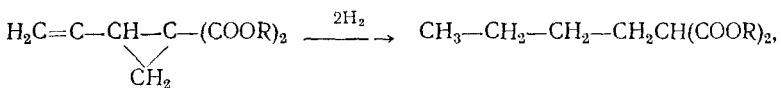
Позднее к такому же заключению при гидрировании сабинола с катализатором Адамса пришли Шорт и Рид¹⁵¹.

Борд с сотрудниками^{144, 152}, гидрируя винилциклогептан и изопропенилциклогептан над Ni — Ренея под давлением, обнаружили в катализатах, помимо алкилциклогептанов, примеси парафиновых углеводородов. Авторы предположили, что это могло быть вызвано гидрированием исходных углеводородов в положение 1,4, если считать, что в этом случае имеется сопряжение между циклом и двойной связью. То же предположение было высказано Слэби и Уайзом¹⁵³ в работе по гидрированию метилциклогептилкетона. Авторам удалось обнаружить, что в зависимости от применяемого при гидрировании катализатора водород присоединяется или только к двойной связи карбонильной группы (медиохромовый катализатор), или и по этому направлению и одновременно только к трехчленному циклу (Ni — Ренея):



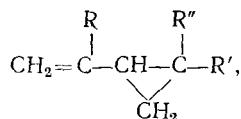
Эти же авторы¹⁵⁴ установили, что гидрирование 2-циклогептилалканов-1 в присутствии меднохромового катализатора дает соответствующие циклогептилалканы. Однако при гидрировании в тех же условиях 2-циклогептилалканов-2 ими были обнаружены в катализате небольшие количества парафинов. И здесь, по мнению авторов, водород присоединяется в положении 1,4.

Интересна работа Кирстеда, Линстеда и Уидона¹⁵⁵, где авторы обратили внимание на то, что в одних и тех же условиях сопряженное циклогептановое соединение гидрируется с раскрытием цикла, а несопряженное остается неизмененным. К сожалению, результаты этой работы недостаточно четки, так как в качестве исходного вещества взято сравнительно сложное соединение:



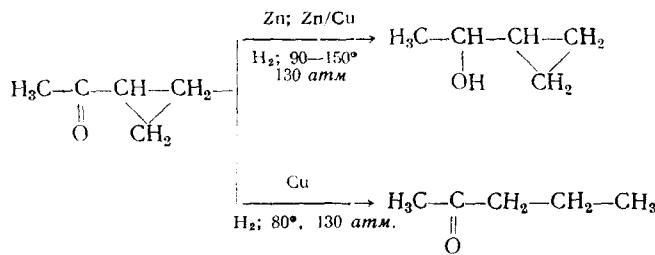
в котором цикл находится между несколькими ненасыщенными группировками.

И эти авторы и Никл¹⁵⁵, которому удалось в подобных же условиях прогидрировать с раскрытием трехчленного цикла соединения типа



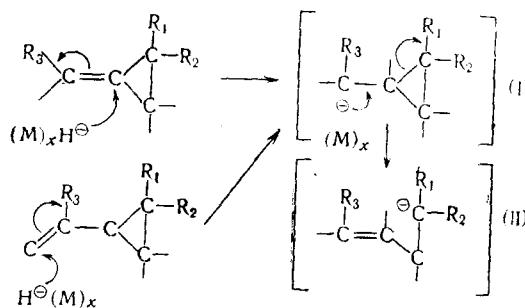
где R = CH₃; R' и R'' = COOC₂H₅; R = CH₃; R' = CN; R'' = COOC₂H₅, предполагают, что первой стадией гидрирования является присоединение водорода в положение 1,4 к сопряженной системе, состоящей из трехчленного цикла и двойной связи.

Фрейдлин, Мещеряков и сотрудники¹⁵⁶ изучали гидрирование метилциклогептилкетона в присутствии Zn, Zn/Cu и Cu катализаторов и нашли, что гидрирование в зависимости от катализатора может проходить различно:



Ранее Фрейдлиным и сотрудниками¹⁵⁷ было показано, что при гидрировании α,β -непредельных кетонов в присутствии цинкового и цинк-médного катализаторов водород присоединяется в карбонильной группе, а в присутствии меди — в первую очередь по двойной связи. Таким образом, и в этой реакции обнаружилось чрезвычайное сходство в поведении метилциклогексилкетона и α,β -непредельных кетонов.

Другой взгляд на механизм гидрирования алкенилциклогексанов был высказан в 1959 г. Ульманом¹⁵⁸. На основании имеющихся в литературе указаний на то, что некоторые алкилиденциклогексаны^{159, 160}, подобно алкенилциклогексанам, способны гидрироваться с разрывом цикла в мягких условиях, Ульман предположил, что гидрирование обоих типов соединений протекает через общее промежуточное соединение. Гидрированию предшествует хемосорбция органической молекулы катализатором с последующей атакой двойной связи винил- или алкилиденциклогексана гидрид-ионом с катализатора. В результате образуется общий комплекс карбанион-металл (I). Этот анион может затем претерпевать разрыв кольца, превращаясь в (II), или отрывать протон от катализатора (или растворителя), образуя «нормальный» продукт 1,2-присоединения:



Протонизация продукта расщепления (II), сопровождающаяся насыщением двойной связи, должна во всех случаях приводить к ациклическим соединениям. Используя свои данные по гидрированию некоторых алкилиденциклогексанов, а также литературные данные, относящиеся к гидрированию алкенилциклогексанов, автор пришел к выводу, что одинаковые заместители одинаково влияют на течение реакции в обоих типах соединений, что подтверждает его предположения о механизме гидрирования алкенил- и алкилиденциклогексанов. К сожалению, использованные автором опыты гидрирования проводились в различных условиях и с различными катализаторами, что не дает возможности надежно судить о влиянии заместителей. Таким образом, предположение Ульмана о механизме гидрирования пока не доказано.

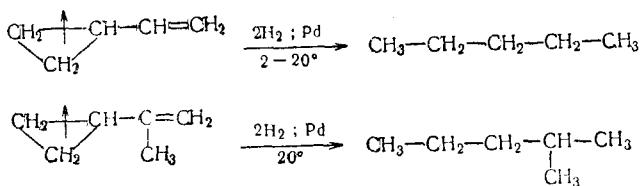
Ранее упоминалось, что каталитическое гидрирование и изомеризация углеводородов ряда циклогексана в течение многих лет изучали Казанский, Лукина и их сотрудники.

Для проведения этих исследований использовались простые вещества и строго стандартные условия, позволяющие сравнивать поведение раз-

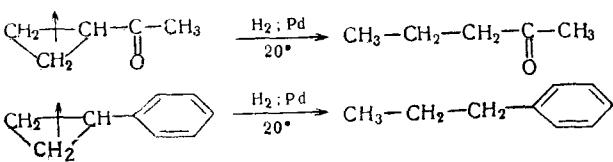
личных соединений. При этом обнаружилось, что закономерности, полученные на большом количестве примеров для алкилциклопропанов, не наблюдаются для соединений, в которых трехчленный цикл находится по соседству с ненасыщенными группировками. Подобные системы обладают совершенно иной реакционной способностью, которую можно объяснить, допуская в таких системах наличие своеобразного сопряжения.

Следует отметить, что повышенная реакционная способность таких систем в катализитических реакциях могла бы быть недостаточно убедительным аргументом в пользу сопряжения, если бы такие исследования велись обособленно. Однако весь излагаемый ниже материал был получен параллельно с изучением спектров комбинационного рассеяния сопряженных систем¹²⁷⁻¹³⁰, изучением реакционной способности, их дейтерообменом с раствором амида калия в жидким аммиаке¹⁰³ и определением теплот сгорания¹³⁶. Результаты всех этих работ хорошо согласуются с данными по реакционной способности в катализитических опытах.

Оказалось, что в присутствии палладиевой черни и водорода при комнатной температуре, то есть в условиях, в которых с предельными соединениями ряда циклопропана изменений не происходит, сопряженные циклопропановые соединения легко гидрируются с размыканием трехчленного цикла по связи, лежащей рядом с заместителем. При этом в случае алкенилциклопропанов (винил-¹⁶¹ и изопропенилциклопропана⁵⁸) присоединяется два моля водорода и образуются соответствующие парафиновые углеводороды:



К метилциклопропилкетону¹⁶² и фенилциклопропану¹⁶³ водород присоединениями ряда циклопропана изменений не происходит, сопряжен-танон-2 и *n*-пропилбензол.



Таким образом, было найдено, что при гидрировании в присутствии палладиевой черни сопряженные циклопропановые углеводороды и кетон имеют повышенную реакционную способность, проявляющуюся в том, что трехчленный цикл в них легко и нацело разрывается с присоединением водорода в условиях, в которых несопряженный цикл остается неизмененным.

Было найдено, что палладий является специфическим катализатором этой реакции. В присутствии других металлов гидрирование сопряженных соединений ряда циклопропана идет очень медленно и не селективно. Так, фенилциклопропан¹⁶³ гидрируется в присутствии платиновой черни в 90 раз медленнее, чем с палладием, и дает смесь продуктов реакции, так как помимо цикла гидрируются двойные связи фенильного ядра.

Особенный интерес в этих исследованиях представляло гидрирование дифенилциклопропанов¹⁶⁴. Известно, что сопряжение может осуще-

ствляться лишь в том случае, когда оси π -облаков цикла и заместителя параллельны или близки к параллельным, то есть зависит от взаимной ориентации фенильного и циклопропильного колец^{128, 163}, как это видно из рис. 17.

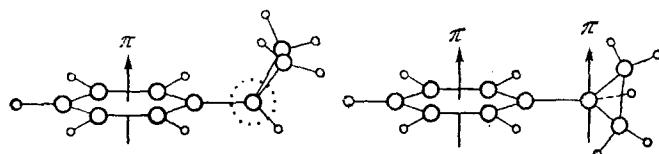


Рис. 17.

В двузамещенных циклопропановых углеводородах в силу стерических особенностей могут преобладать те или иные взаимные ориентации этих колец. Элементарные расчеты показывают, что в *цис*-изомере не все конформации могут осуществляться из-за наличия близко расположенных атомов водорода, принадлежащих разным фенильным кольцам (рис. 18), тогда как в *транс*-изомерах эти кольца не мешают друг другу

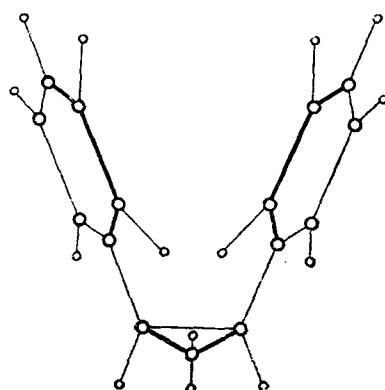


Рис. 18.

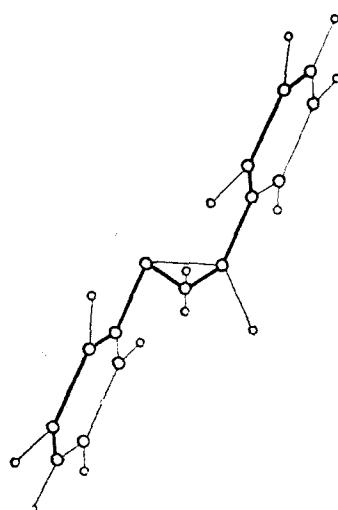
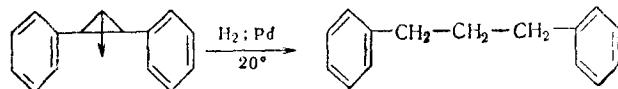


Рис. 19.

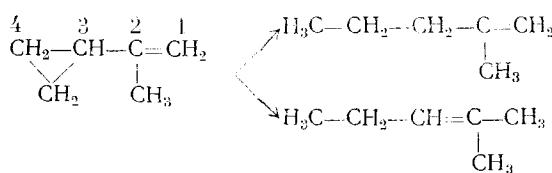
и принципиально возможны все конформации (рис. 19). В силу этого в *цис*-изомерах одна из замещающих групп, или частично обе выводятся из положения, выгодного для сопряжения. Исходя из тех же соображений можно было предположить, что в 1,1-дифенилциклопропане сопряжения быть не должно вовсе, так как обе фенильные группы его могут занимать в пространстве лишь такое положение, когда оси их π -облаков не параллельны плоскости трехчленного цикла.

Все эти предположения подтвердились сначала спектральными данными^{128, 129}, а потом опытами катализического гидрирования¹⁶¹. Было найдено, что 1,1-дифенилциклопропан ведет себя в этой реакции как несопряженный углеводород и водорода не просоединяет, а 1,2-дифенилциклопропаны гидрируются по схеме:



При этом *транс*-1,2-дифенилциклопропан гидрируется со значительно большей скоростью, чем *цис*-изомер, скорость гидрирования которого меньше, чем у фенилциклопропана. Последнее обстоятельство указывает на то, что в *цис*-изомере оптимальное условие сопряжения нарушено для обоих фенильных колец. Таким образом было показано, что реакционная способность дифенилциклопропанов зависит от расположения заместителей в пространстве, что хорошо согласуется с теоретическими представлениями о строении трехчленного цикла, согласно которым подобие π -электронного облака цикла находится в плоскости кольца.

Для выяснения механизма гидрирования сопряженных соединений ряда циклопропана в присутствии палладиевой черни было проведено неполное гидрирование изопропенилциклопропана присоединением к нему заведомо недостаточного количества водорода. Опыт показал, что в продуктах неполного гидрирования, помимо невошедшего в реакцию изопропенилциклопропана и 2-метилпентана, содержатся 2-метилпентен-1 и 2-метилпентен-2.



2-Метилпентен-1 может образоваться как продукт присоединения водорода в положение 3—4, а 2-метилпентен-2 — как продукт присоединения водорода к изопропенилциклопропану в положение 1—4. Однако, как было установлено в специальном опыте, в присутствии палладия оба гексена способны переходить друг в друга, образуя разновесную смесь; поэтому каждый из них может оказаться вторичным продуктом реакции, получившимся в результате перемещения двойной связи. В опытах неполного гидрирования удалось тем не менее установить очень важный факт: в первую очередь гидрируется трехчленный цикл, а не двойная связь в заместителе, так как в обратном случае катализат содержал бы изопропилциклопропан. Это обстоятельство указывает на особенную неустойчивость трехчленного цикла, сопряженного с ненасыщенной группировкой, так как известно, что несопряженный трехчленный цикл в этих условиях не гидрируется вовсе, а олеиновая двойная связь — легко гидрируется.

Суммируя все вышесказанное, можно сделать заключение, что эффект сопряжения трехчленного цикла с ненасыщенными заместителями при гидрировании в присутствии палладия проявляется в том, что С—С связи сопряженного цикла значительно ослабляются и цикл теряет свою стабильность.

Ранее упоминалось^{68, 69, 70} о том, что разрыв трехчленного цикла по связям, лежащим между наиболее и наименее гидрогенизованными углеродными атомами цикла, характерен для изомеризации. Однако изучить такую изомеризацию в присутствии палладия не удалось, так как палладий в отсутствие водорода не вызывал никакого изменения исследуемых веществ, а в присутствии даже незначительных количеств водорода вызывал их гидрирование. Поэтому для изучения поведения сопряженных соединений в условиях изомеризации пришлось воспользоваться кизельгуром. При этом было обнаружено новое интересное явление. Оказалось, что в присутствии кизельгура при температуре 120° винил-¹⁶⁵ и изопропенилциклопропан¹⁶⁶ интенсивно полимеризуются, то есть вступают в реакцию, наиболее характерную для сопряженных систем. Помимо полимера в катализате были обнаружены сопряженный и несопряженный диеновые углеводороды. Было установлено, что в одних

и тех же условиях превращения сопряженного углеводорода (изомеризация, полимеризация) идут значительно более интенсивно, чем превращения соответствующего алкилциклогептана (изомеризация).

Таким образом, было показано, что и в этой реакции наличие сопряжения значительно повышает реакционную способность трехчленного цикла, уменьшая его стабильность.

* * *

Обзор литературного материала позволяет считать, что трехчленный углеродный цикл безусловно обладает ненасыщенностью, близкой по своему характеру к ненасыщенности двойной связи. Эта ненасыщенность выражена, однако, в ряду циклопропана в меньшей степени, чем у олефинов, это хорошо иллюстрируется тем, что реакции, присущие алкенам, в большинстве случаев в ряду циклопропана идут менее интенсивно.

Изучение систем, в которых трехчленный цикл находится по соседству с ненасыщенными группировками, проводимое в настоящее время широким фронтом (спектры поглощения и комбинационного рассеяния, дипольные моменты, теплоты горения, реакционная способность), позволяет считать доказанным сходство этих систем с сопряженными. Это одно из наиболее веских доказательств сходства трехчленного цикла и двойной связи.

Данные работ, приведенных в обзоре, хорошо согласуются с современными теоретическими представлениями о строении трехчленного цикла и подтверждают основные положения гипотез Уолша и Кольсона и Моффита.

Все вышеизложенное позволяет сделать заключение, что циклопропан и его гомологи по электронному строению и свойствам не могут быть названы циклопарафинами, как это принято для алициклических углеводородов. На самом деле соединения ряда циклопропана можно лишь формально объединить с другими полиметиленовыми соединениями, в том числе и с циклобутановыми, где малые искажения валентных углов в цикле приводят к значительно менее существенным изменениям гибридизации углеродных атомов.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Vogel, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **3**, 430 (1955); *Ang. Chemie*, **72**, 4 (1960); *Усп. химии*, **30**, 92 (1961).
2. E. H. Rodd, *Chemistry of Carbon Compounds* II A, 25 Amsterdam, Houston, London New York, 1953.
3. E. E. Royals, *Advanced Org. Chemistry*, New York, 1956.
4. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1367 (1931).
5. G. H. Duffey, *J. Chem. Phys.*, **14**, 342 (1946).
6. J. H. Kilpatrick, R. Spitzer, *Там же*, **14**, 463 (1946).
7. A. D. Walsh, *Nature*, **159**, 165 (1947).
8. R. Robinson, *Там же*, **159**, 400 (1947).
9. C. A. Mc-Dowell, *Там же*, **159**, 508 (1947).
10. A. D. Walsh, *Там же*, **159**, 712 (1947).
11. A. D. Walsh, *Там же*, **160**, 902 (1947).
12. R. Robinson, *Там же*, **160**, 162 (1947).
13. L. Pauling, L. O. Brockway, *J. Am. chem. Soc.*, **59**, 1223 (1937).
14. B. D. Saksena, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **10**, 449 (1939).
15. L. G. Bonner, *J. Chem. Phys.*, **5**, 293 (1937).
16. J. W. Linnett, *Nature*, **160**, 162 (1947).
17. J. W. Linnett, *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 223 (1945).
18. J. J. Fox, A. E. Martin, *Proc. Roy. Soc., London*, **175** A, 208 (1940).
19. O. Bastiansen, O. Hassel, *Tids. Kjemi. Bergvesen Met.*, **6**, 71 (1946); *C. A.*, **40**, 6059 (1946).
20. H. H. Günthard, R. C. Lord, T. R. McCubbin, *J. Chem. Phys.*, **25**, 768 (1956).
21. M. Goldsmith, G. W. Wheland, *J. Am. chem. Soc.*, **70**, 2632 (1948).
22. H. A. Skinner, *Nature*, **160**, 909 (1947).

23. T. M. Sugden, Там же, **160**, 367 (1947).
 24. M. T. Rogers, J. D. Roberts, J. Am. chem. Soc., **68**, 843 (1946).
 25. M. J. Murray, E. H. Stevenson, Там же, **66**, 812 (1944).
 26. J. Donohue, G. L. Humprey, V. Schomaker, Там же, **67**, 332 (1945).
 27. A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc., **45**, 179 (1949).
 28. C. A. Coulson, W. E. Moffitt, Phil. Mag., **40**, I (1949).
 29. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., **1**, 492 (1935).
 30. R. Breslow, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5318 (1957).
 31. R. Breslow, Chin Yuan, Там же, **80**, 5991 (1958).
 32. R. Breslow, R. Haynie, J. Miffra, Там же, **81**, 247 (1959).
 33. М. Е. Вольпин, Ю. Д. Корешков, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 560.
 34. М. Е. Дяткина, Я. К. Сыркин, ДАН, **122**, 837 (1958).
 35. C. A. Coulson, Valence, Oxford, 1952, стр. 205.
 36. Th. P. Wilson, Там же, **11**, 369 (1943).
 37. М. Л. Ньюмен, Пространственные эффекты в органической химии, Москва, ИЛ, 1960, стр. 520.
 38. N. H. Cromwell, M. A. Graff, J. Org. chem., **17**, 414 (1952).
 39. C. A. Coulson, Valence, Oxford, 1952, стр. 205.
 40. G. G. Gustavson, J. Prakt. chem. [2], **62**, 290 (1900).
 41. R. A. Ogg, мл., W. J. Priest, J. Am. Chem. Soc., **60**, 217 (1938).
 42. R. A. Ogg, мл., W. J. Priest, J. Chem. Phys., **7**, 736 (1939).
 43. M. S. Kharasch, M. Z. Fineman, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2139 (1939).
 44. G. G. Gustavson, J. Prakt. Chem. [2] **42**, 496 (1890); **43**, 396 (1891).
 45. Ph. G. Stevens, J. Am. chem. Soc., **68**, 620 (1946).
 46. J. D. Roberts, Ph. H. Dirstine, Там же, **67**, 1281 (1945).
 47. H. C. Brown, M. Borkowski, Там же, **74**, 1894 (1952).
 48. S. Freed, K. M. Sancier, Там же, **74**, 1273 (1952).
 49. A. Freund, Monatsh., **2**, 640 (1881).
 50. Н. М. Кижнер, Г. В. Хонин, ЖРХО, **45**, 1778 (1913).
 51. E. P. Kohler, J. B. Conant, J. Am. Chem. Soc., **39**, 1404 (1917).
 52. H. G. Kuivila, S. C. Gaywood, W. F. Boyce, F. L. Langevin, мл., Там же, **77**, 5175 (1955).
 53. E. R. Buchman, D. R. Howton, Там же, **70**, 2517, 3510 (1948).
 54. R. Willstätter, J. Bruce, Ber., **40**, 4456 (1908).
 55. G. C. Bond, J. Sheridan, Trans. Faraday Soc., **48**, 713 (1952).
 56. E. S. Corner, R. N. Pease, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **17**, 564 (1945).
 57. J. Boeseken, O. B. van der Weide, C. P. Moigne, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **35**, 282 (1916).
 58. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малишев, В. Т. Александри, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 36.
 59. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малишев, В. Т. Александри, Х. Е. Стерин, Там же, **1956**, 1102.
 60. Н. А. Розанов, ЖРХО, **48**, 168 (1916).
 61. Н. М. Кижнер, ЖРФХО, **44**, 165 (1912).
 62. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, В. А. Оводова, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 878.
 63. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малишев, Там же, **1956**, 1339.
 64. V. A. Slabey, J. Am. chem. Soc., **69**, 475 (1947).
 65. Я. М. Слободин, В. И. Григорьева, Я. Э. Шмуляковский, ЖОХ, **23**, 1480 (1953).
 66. R. V. Volkenburgh, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Am. chem. Soc., **71**, 172 (1949).
 67. R. G. Kelso, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, Там же, **74**, 287 (1952).
 68. М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, ДАН, **114**, 792 (1957).
 69. М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 300.
 70. М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, ДАН, **123**, 105 (1958).
 71. Б. А. Казанский, В. Т. Александри, М. Ю. Лукина, А. И. Малишев, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 1118.
 72. М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, ДАН, **116**, 793 (1957).
 73. М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, ДАН, **127**, 341 (1959).
 74. G. C. Bond, J. Turkovich, Trans. Faraday Soc., **50**, 1335 (1954); **49**, 281 (1953).
 75. J. Addy, G. C. Bond, Trans. Faraday Soc., **53**, 368 (1957).
 76. J. Addy, G. C. Bond, Там же, **53**, 363 (1957).
 77. J. E. Benson, T. Kwan, J. Phys. Chem., **60**, 1601 (1957).
 78. R. E. Hayes, H. S. Taylor, Ztschr. physic. chem. Neue Folge, **15**, 127 (1958).
 79. М. Ю. Лукина, В. А. Оводова, Б. А. Казанский, ДАН, **47**, 683 (1954).
 80. J. B. Dorris, T. I. Sowa, J. Am. chem. Soc., **60**, 358 (1938).

81. H. S. Davis, H. Schuler, Там же, **52**, 721 (1930).
82. F. F. Rathman, S. Z. Roginsky, Там же, **55**, 2800 (1933); Ф. Ф. Ратман, ЖОХ, **1**, 14 (1937).
83. C. D. Lawrence, C. F. H. Tipper, J. Chem. Soc., **1955**, 713.
84. D. Davidson, J. Feldman, J. Am. chem. Soc., **66**, 488 (1944).
85. H. Hart, O. E. Curtis, Там же, **79**, 931 (1957).
86. H. Hart, G. Levitt, J. Org. Chem., **24**, 1261 (1959).
87. L. Schmerling, Ind. Eng. Chem., **40**, 2072 (1948).
88. C. F. H. Tipper, D. A. Walker, J. Chem. Soc., **1957**, 1199.
89. V. N. Ipatieff, H. Pines, W. Huntsman, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2315 (1953).
90. C. F. H. Tipper, D. A. Walker, J. Chem. Soc., **1959**, 1352.
91. L. Harris, A. A. Ashdown, R. T. Armstrong, J. Am. chem. Soc., **58**, 852 (1936).
92. H. E. Gunning, E. W. R. Steacie, J. Chem. Phys., **17**, 351 (1949).
93. Р. Я. Левина, Б. М. Гладштейн, ДАН, **71**, 65 (1950).
94. Л. Г. Макарова, А. Н. Несмиянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, Изд. АН СССР, М., 1945.
95. А. Н. Несмиянов, И. Ф. Луценко, Изв. АН СССР, ОХН, **1942**, 366; **1943**, 296.
96. Р. Я. Левина, В. Н. Костин, ЖОХ, **23**, 1054 (1953); ДАН, **97**, 1027 (1954).
97. Р. Я. Левина, В. Н. Костин, В. А. Тартаковский, Вестник МГУ, **1956**, № 2, 77; ЖОХ, **26**, 2998 (1956); **29**, 40 (1959); **30**, 359 (1960).
98. C. F. H. Tipper, J. Chem. Soc., **1955**, 2045.
99. C. F. H. Tipper, D. A. Walker, Chem. Ind., **1957**, 730.
100. W. A. G. Graham, F. G. A. Stope, Там же, **1957**, 1096.
101. H. Hart, J. M. Sandri, Там же, **1956**, 1014.
102. G. F. Reynolds, R. E. Dassy, H. H. Jaffé, J. Org. Chem., **23**, 1217 (1958).
103. А. И. Шатеншнейер, Е. А. Яковлева, М. И. Рихтер, М. Ю. Лукина, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1805.
104. G. S. Hammond, R. W. Todd, J. Am. chem. Soc., **76**, 4081 (1954).
105. H. M. Walborsky, F. M. Ногнуак, Там же, **77**, 6026 (1955).
106. H. M. Walborsky, F. M. Ногнуак, Там же, **78**, 872 (1956).
107. D. J. Curtin, E. E. Harris, Там же, **73**, 2716, 4519 (1951).
108. A. S. Dreiding, R. J. Pratt, Там же, **76**, 1902 (1954).
109. Н. Я. Демьянов, М. Н. Дояренко, Вег., **55**, 2718 (1922).
110. Н. М. Кижнер, ЖРФХО, **47**, 1102 (1915); **45**, 957 (1913).
111. R. Robinson, J. Chem. Soc., **109**, 1042 (1916).
112. M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2544 (1947).
113. J. D. Roberts, C. Green, Там же, **68**, 214 (1946).
114. M. F. Hawthorne, J. Org. chem., **21**, 1523 (1956).
115. E. P. Carg, C. P. Burt, J. Am. chem. Soc., **40**, 1590 (1918).
116. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, К. С. Шаназаров, Е. Г. Трещова, Вестник МГУ, **1957**, № 5, 145.
117. R. P. Mariella, L. F. A. Peterson, R. C. Ferris, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1494 (1948).
118. J. M. Klotz, Там же, **66**, 88 (1944).
119. E. C. Eberlin, L. W. Pickett, J. Chem. Phys., **27**, 1439 (1957).
120. L. J. Smith, E. R. Rogier, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3840 (1951).
121. R. H. Eastman, Там же, **76**, 4115 (1954).
122. R. H. Eastman, S. K. Freeman, Там же, **77**, 6642 (1955).
123. R. J. Mohrbaecher, N. H. Cromwell, Там же, **79**, 401 (1947).
124. G. W. Cannon, A. A. Santilli, P. Shenian, Там же, **81**, 1660 (1959).
125. E. N. Trachtenberg, G. Odian, Там же, **80**, 4018 (1958).
126. R. Fuchs, J. J. Bloomfield, Там же, **81**, 3159 (1959).
127. В. Т. Александрий, Х. Е. Стерин, М. Ю. Лукина, Л. Г. Сальникова, И. Л. Сафонова, Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, 1957, том I, стр. 64.
128. В. Т. Александрий, Х. Е. Стерин, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, Б. А. Казанский, Опт. и спектроск., **7**, 178 (1959).
129. В. Т. Александрий, Х. Е. Стерин, ДАН, **131**, 1373 (1960).
130. Е. В. Соболева, В. Т. Александрий, Х. Е. Стерин, М. Ю. Лукина, Л. Г. Черкашина, Ж. Структ. химии, **2**, 145 (1961).
131. Е. Г. Трещова, Ю. Н. Панченко, Н. И. Васильев, М. Г. Кузьмин, Ю. С. Шабаров, Р. Я. Левина, Опт. и спектроск., **7**, 731 (1960).
132. Р. Я. Левина, В. Н. Костин, П. А. Гембцикий, С. М. Ширтаковский, Е. Г. Трещова, ЖОХ, **30**, 2435 (1960); **31**, 1185 (1961).
133. R. W. Kierstead, R. P. Linstead, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., **1952**, 3610.
134. J. H. Jeffery, A. J. Vogel, Там же, **1948**, 1804.
135. V. Slabey, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3603 (1954).
136. М. Н. Козина, М. Ю. Лукина, Н. Д. Зубарева, И. Л. Сафонова, С. М. Скуратов, Б. А. Казанский, ДАН, **138**, 843 (1961).

137. E. P. Kohler, J. B. Conant, *J. Am. chem. Soc.*, **39**, 1404 (1917).
138. H. Greenfield, R. Friedel, M. Orgchin, Там же, **76**, 1257 (1954).
139. Р. Я. Левина, В. Н. Костин, П. А. Гембизкий, Е. Г. Трешова, ЖОХ, **31**, 829 (1961).
140. N. A. Bone, W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, **67**, 108 (1895).
141. R. C. Fuson, F. N. Baumgartner, *J. Am. chem. Soc.*, **70**, 3255 (1948).
142. R. M. Gascoigne, *J. Proc. Roy. Soc.*, **74**, 359 (1940).
143. E. N. Trachtenberg, G. Odian, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3840 (1951).
144. R. V. Volkenburgh, K. W. Greenlee, J. M. Derfier, C. E. Boord, Там же, **71**, 3595 (1949).
145. Sh. Sarel, Eli Венег, Там же, **81**, 6522 (1959).
146. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, И. М. Шаназарова, ЖОХ, **29**, 44 (1959).
147. C. D. Nenitzescu, D. A. Isacescu, C. N. Ionescu, *Lieb. Ann.*, **491**, 210 (1931).
148. И. П. Цукерваник, Т. Г. Гарьковец, ЖОХ, **26**, 1653 (1956).
149. Р. Я. Левина, В. Н. Костин, П. А. Гембизкий, Е. Г. Трешова, ЖОХ, **30**, 868 (1960).
150. F. Richter, W. Wolff, W. Presting, *Ber.*, **64**, 876 (1931).
151. A. G. Short, J. Read, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1040.
152. R. V. Volkenburgh, K. W. Greenlee, J. M. Derfier, L. E. Boord, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 172 (1949).
153. V. A. Slabey, P. H. Wise, Там же, **71**, 3252 (1949).
154. V. A. Slabey, P. H. Wise, Там же, **74**, 3887 (1952).
155. J. Nickl, *Ber.*, **91**, 533 (1958).
156. Л. Х. Фрейдлин, А. П. Мещеряков, В. И. Горшков, В. Г. Глуховцев, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 2237.
157. Л. Х. Фрейдлин, А. С. Султанов, М. Ф. Абидова, Там же, **1958**, 378, 640.
158. E. F. Ullman, *J. Am. chem. Soc.*, **81**, 5386 (1959).
159. J. T. Gragson, K. W. Greenlee, J. M. Derfier, C. E. Boord, Там же, **75**, 3344 (1953).
160. R. S. de Ropp, J. C. van Meter, E. C. de Renzo, K. W. McKerns, C. Piclacks, P. H. Bell, E. F. Ullman, R. P. Safir, W. J. Fanshawe, S. B. Daus, Там же, **80**, 1004 (1958).
161. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. Г. Сальникова, ДАН, **115**, 301 (1957).
162. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. Г. Сальникова, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1401.
163. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, Там же, **1958**, 102.
164. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, ДАН, **130**, 322 (1960).
165. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. Г. Черкашина, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 553.
166. М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, М. А. Марков, В. А. Оводова, Б. А. Казанский, ДАН, **139**, 381 (1961).

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