

СИНТЕЗЫ И ПРЕВРАЩЕНИЯ В РЯДУ ЦИКЛОБУТАНА

М. Ю. Лукина

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1425
I. Синтез углеводородов ряда циклобутана	1426
II. Свойства углеводородов ряда циклобутана	1434
III. Превращения углеводородов ряда циклобутана	1437
IV. Изомерные превращения некоторых производных циклобутана	1442

ВВЕДЕНИЕ

Характерная особенность четырехчленного углеродного цикла — его неустойчивость, выражаясь в том, что при различных реакциях он легко претерпевает изомеризацию, сопровождающуюся изменением углеродного скелета. Это обстоятельство усложняет синтезы в ряду циклобутана, так как при получении самых простых его производных для сохранения четырехчленного цикла часто приходится искать сложные обходные пути. Следует отметить, что при изомеризации четырехчленный цикл способен не только к расширению и разрыву, но и к сужению до трехчленного.

Изомерные превращения циклобутановых соединений давно привлекали внимание исследователей и им посвящено много работ. Особенно интересной нам представляется эта область в свете недавно появившихся работ, посвященных механизму реакций изомеризации.

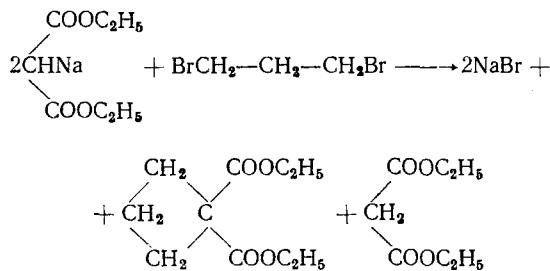
Следует отметить, что подобные превращения широко изучены на соединениях ряда циклобутана, имеющих в своем составе различные функциональные группы и очень мало изучены на примере углеводородов. Этот последний класс соединений вообще изучен совершенно недостаточно, что, по-видимому, следует отнести за счет трудностей получения циклобутановых углеводородов.

За последнее время опубликовано несколько обзоров¹⁻⁵ по синтезу и свойствам различных соединений ряда циклобутана, в которых собственно углеводородам отведено не много места. Из-за обилия разнообразного материала, по этим обзорам не легко составить представление о свойствах этих углеводородов, трудностях, сопутствующих их получению, и успехах, которые были в последнее время достигнуты в этом направлении. В настоящем обзоре мы попытались более подробно осветить химию углеводородов ряда циклобутана, их синтез, свойства и превращения. Для того чтобы дать более полное представление о неустойчивости четырехчленного цикла в конце обзора мы останавливаются также на изомерных превращениях производных ряда циклобутана, приводя новейшие работы, посвященные этому вопросу.

I. СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ЦИКЛОБУТАНА

До настоящего времени большая часть углеводородов ряда циклобутана получается из диэтилового эфира циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты и его гомологов, через монокарбоновые кислоты, спирты, альдегиды и кетоны. При этом самая трудная стадия на пути к углеводородам, идущая, как правило, с низкими выходами,— первая стадия— получение исходного эфира.

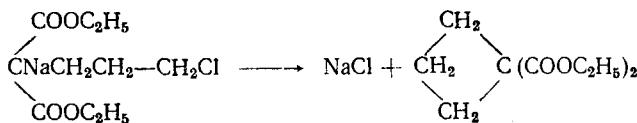
Впервые диэтиловый эфир циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты был получен Перкинem⁶ в 1887 г. по следующей реакции:



Выход эфира по этой реакции всего 25%.

В зарубежной литературе описаны многочисленные попытки улучшить выход в реакции Перкина, однако попытки эти были безуспешными и выход эфира по-прежнему оставался очень низким⁷⁻¹¹. По-видимому, авторам этих работ были неизвестны опубликованные к тому времени исследования русских ученых, которым удалось значительно улучшить выходы эфира.

Так, Кижнер¹² видоизменил способ Перкина еще в 1905 г., употребив вместо триметилендибромида триметиленхлорбромид. Различная скорость взаимодействия атомов брома и хлора триметиленхлорбромида с атомом натрия в натрмалоновом эфире приводит к тому, что вначале образуется γ -хлорпропилмалоновый эфир, который затем циклизуется по реакции:



Применяя этот способ, Кижнер получал диэтиловый эфир циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты с выходом 40%.

В 1941 г. Гольмов и Казанский¹³ попробовали провести синтез Кижнера в две стадии с выделением промежуточных продуктов. Опыт показал, что эфир γ -хлорпропилмалоновой кислоты под действием алкоголята натрия легко (с выходом 75—77%) превращается в диэтиловый эфир циклобутандикарбоновой кислоты. Следовательно, низкий выход в реакции Кижнера зависит не от трудностей замыкания четырехчленного кольца, а от большого количества побочных продуктов, получающихся в первой стадии реакции. В соответствии с этим авторы попытались найти условия, повышающие выходы γ -хлорпропилмалонового эфира. Оказалось, что применение 3 молей малинового эфира на 1 моль хлорбромида повышает выход γ -хлорпропилмалонового эфира до 78,4% (вместо 52%). Таким образом, общий выход диэтилового эфира циклобутандикарбоновой кислоты (считая на хлорбромид) при про-

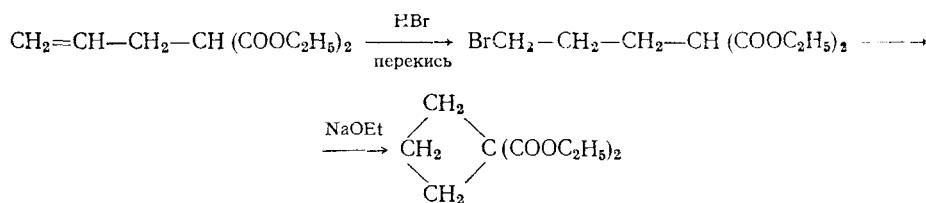
ведении опытов в две стадии повышается до 60 %, что в полтора раза превышает выход в синтезе Кижнера и в два с половиной раза выше выхода, получаемого по способу Перкина.

В дальнейшем Гольмов¹⁴ изучал реакцию малонового эфира с trimetilenedibromidom и нашел, что и в этой реакции изменение соотношения реагентов дает значительное увеличение выхода. Так, употребляя 4 моля бромистого trimetilenena и 4 моля малонового эфира на 1 г-атом натрия, Гольмов получил эфир с выходом 70 %.

Две последние методики, имея большие преимущества в выходе, имеют, однако, и недостатки, так как проведение реакции в две стадии значительно удлиняет время, затраченное на синтез.

В 1949 г. была опубликована работа Кейсона и Аллена¹⁵, в которой описано получение циклобутандикарбонового эфира из малонового эфира и trimetilenedibromida в одну стадию с выходом 60 %. По мнению Mariэlla и Раубе¹⁶, эфир, полученный по этому способу, содержит ~14 % примесей, поэтому авторы предложили другой способ его получения, дающий выход ~55 % неочищенного эфира, или 43 % чистого. Следует отметить, что этот способ почти не отличается от описанного Кижнером. Эта методика Mariэlla и Раубе вошла в очередной сборник «Синтезы органических препаратов»¹⁷.

Интересный способ получения эфира был предложен в 1949 г. Вальборским¹⁸:



Диэтилаллилмалонат приготавливается с выходом 80 % по прописи Линстеда и Райдона¹⁹. Общий выход циклобутандикарбонового эфира ~50 %, считая на диэтилаллилмалонат.

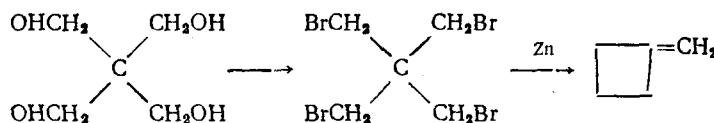
Кэмпбелл и Райдон²⁰ предложили использовать при конденсации с натрималоновым эфиром более реакционноспособный trimetilenedibromid, однако это вещество требует специального синтеза, что существенно усложняет общую методику.

В заключение следует остановиться на методике синтеза диэтилового эфира циклобутандикарбоновой кислоты, предложенной в 1952 г. Фаворской и Яковлевым²¹. По этой методике синтез проводят в две стадии, причем первая стадия идет в среде абсолютного эфира. Общий выход циклического эфира здесь составляет 80 %, что намного превышает все описанные до сих пор выходы. Автору обзора, однако, не удалось воспроизвести этот выход и во многих опытах, проведенных по этому способу, он не превышал 30 %.

Следует отметить, что все приведенные выше методики относятся к реакциям малонового эфира с дигалогенидами, в которых оба галоида стоят у первичных углеродных атомов. Работами Ипатьева²² и Казанского и Лукиной²³ было показано, что реакция идет иначе в случае применения дигалогенидов иного строения. Из гомологов диэтилового эфира циклобутандикарбоновой кислоты могут быть получены соответствующие двузамещенные гомологи циклобутана^{24, 25}.

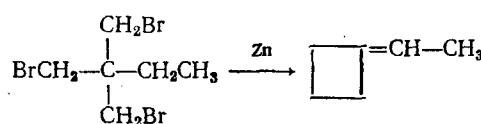
Большое количество исследований относится и к другому методу синтеза циклобутановых углеводородов — действию цинковой пыли на

тетрабромид пентаэритрита²⁶. Эта реакция, открытая Густавсоном²⁷, представляет собой один из простейших способов получения метиленциклогексана из доступного сырья:



Обычно тетрабромид получается длительным нагреванием пентаэритрита с большим избытком трехбромистого фосфора²⁸. Недавно предложена новая методика, значительно упрощающая этот синтез²⁹.

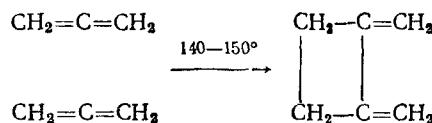
Аналогичным способом из 1,1,1-три-(бромметил)-алканов, с хорошими выходами получаются алкенил- и алкилиденциклогексаны^{30, 31}:



К сожалению, во всех этих синтезах значительные трудности связаны с получением исходных полигалоидных соединений.

В связи с этим способом получения углеводородов нельзя не упомянуть о работах Робертса и Зауера³², в которых предлагается множество методик, позволяющих получать из метиленциклогексана циклогексанол, циклогексанон³³ и циклогексан.

Одним из интересных направлений, намечающих новые пути синтеза циклогексановых углеводородов, является развитие реакции димеризации алленов, открытой Лебедевым в 1911 г.^{33, 34}:

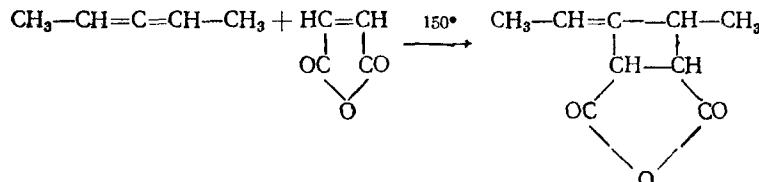


Описанные Лебедевым малые выходы димера и трудность его выделения помешали тому, чтобы эта реакция стала в свое время препаративным методом синтеза циклогексановых углеводородов.

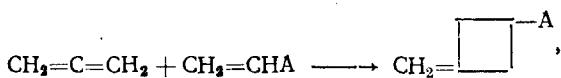
В 1956 г. Бломквисту и Вердолу³⁵ удалось усовершенствовать способ димеризации. Пропуская аллен над стеклянными шариками, нагретыми до 500—510°, они получили димер аллена 1,2-диметиленциклогексан с выходом ~50%. Аллен готовился действием цинковой пыли на 2,3-дигромпропен-1.

Не менее перспективен и другой путь использования аллена, а именно присоединение аллена к двойной углерод-углеродной связи с образованием производных циклогексана и циклогексена.

В 1957 г. Альдер и Акерман³⁶ описали присоединение алленов к малеиновому ангидриду. В случае 1,3-диметиленаллена аддукт был получен с выходом 60%:

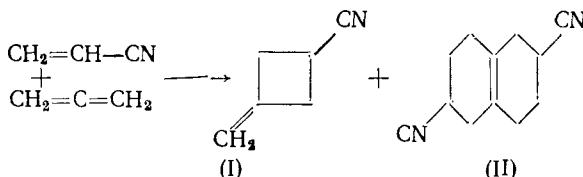


Вслед за этим Криппс, Виллиамс и Шарки³⁷ опубликовали первую работу из серии, посвященной синтезу замещенных алкилиденциклобутанов присоединением аллена к непредельным соединениям. Этот метод был использован ими для приготовления 3-метиленциклобутанов, замещенных в положении 1 нитрильной, карбоксильной, карбалкоксильной и арильной группами³⁸:



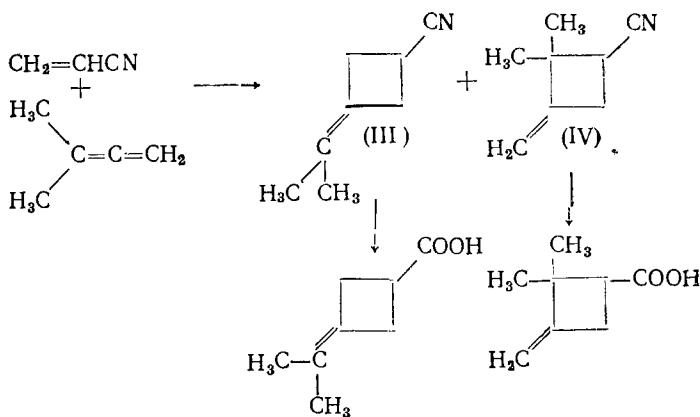
где A = CN; COOR; COOH; CHO; арил.

Особенно гладко аллен присоединяется к акрилонитрилу, давая производные циклобутана (I) и октагидрофталлина (II):



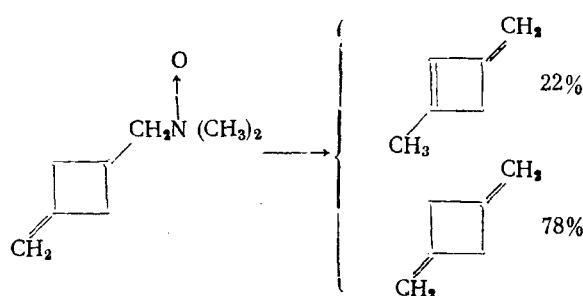
Условия реакции: 150—250°, максимальное давление в течение реакции порядка 4—4,5 атм. При употреблении большого избытка акрилонитрила I образуется с выходом 60%, II — с выходом 15—20%. В условиях реакции возможна димеризация аллена в 1,2-диметиленциклобутан. Применение в этой реакции несимметрично замещенных алленов позволило установить, что каждая двойная связь может участвовать в присоединении с образованием цикла (cycloaddition).

Так, 1,1-диметилаллен реагирует с акрилонитрилом, давая 2,2-диметил-3-метиленциклобутанкарбонитрил III и 3-изопропилиденкарбонитрил IV с 36%-ным выходом. Их щелочной гидролиз дает соответствующие кислоты, от которых можно перейти к углеводородам:

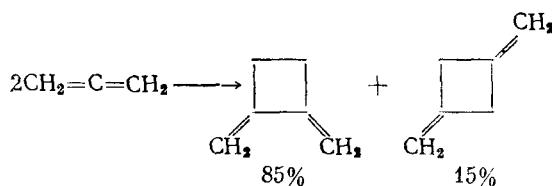


Используя этот метод для получения 3-метиленциклобутанкарбонитрила, Казерио, Паркер, Пикколини и Робертс³⁹ получили серию метиленциклобутанов, замещенных в положение 3.

Почти одновременно Виллиамс и Шарки⁴⁰ опубликовали синтез тех же углеводородов пиролизом N,N-диметил-(3-метиленциклобутан-1-метил)-аминооксида:



При проведении этого синтеза авторам удалось обнаружить интересное явление. Оказалось, что при нагревании полученной в результате реакции смеси углеводородов с 10%-ным раствором едкого кали в этиленгликоле соотношение углеводородов в смеси резко изменялось. Выделенный авторами продукт состоял из 96% 1-метил-3-метиленциклогубтена, 4% 1,3-диметиленциклогубтана. Проведенные затем опыты по димеризации аллена позволили установить, что при 400° и атмосферном давлении образуется не чистый 1,2-диметиленциклогубтан, как это следует из работ Лебедева³³ и Бломkvista и Вердола³⁵, а смесь углеводородов, состоящая из 85% 1,2-диметиленциклогубтана и 15% 1,3-диметиленциклогубтана:



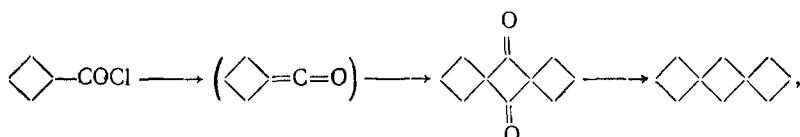
Разработанным авторами способом им удалось также получить 1-метил-3-изопропиленциклогубтен и 1,4,4-триметил-3-метиленциклогубтен.

Перемещение двойной связи из семициклического положения в цикл наблюдали также Криппс, Виллиамс, Тулио и Шарки⁴¹ при действии на ангидрид 3-метиленциклогубтан-1,2-дикарбоновой кислоты избытка щелочи с последующим подкислением.

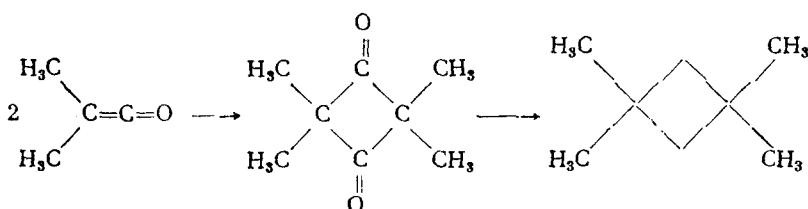
Описанные синтезы впервые позволили ознакомиться с циклогубтновыми углеводородами, имеющими двойные связи в боковой цепи или в цикле. От этих углеводородов можно легко перейти к насыщенным двузамещенным углеводородам.

Очень интересным нам представляется и другое направление в синтезе углеводородов, развиваемое в последнее время.

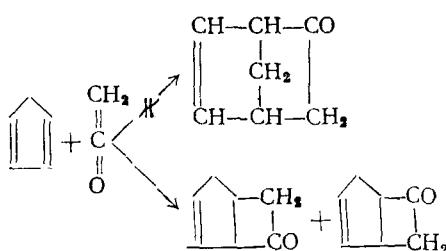
Еще в 1912 г. Штаудингер⁴² установил, что кетокетены при стоянии способны димеризоваться с образованием замещенных 1,3-циклогубтандионов. Бехман и сотрудники⁴³ использовали эту реакцию для получения спиранового углеводорода по схеме:



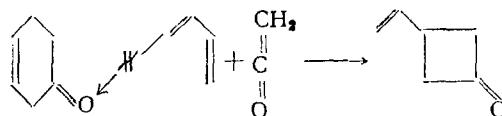
а также для получения тетраметилциклобутана⁴⁴:



Кроме того, Штаудингер установил, что кетены обладают способностью присоединяться к двойной углерод-углеродной связи с образованием циклобутанонов. В эту реакцию вступают также соединения с сопряженными двойными связями, причем особенно активен в подобных реакциях дифенилкетен^{45, 46}. Было найдено, что присоединение кетенов к сопряженным диенам никогда не протекает по схеме диенового синтеза:



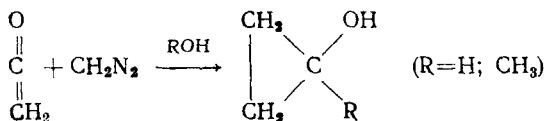
Фогель и Мюллер⁴⁷ описали взаимодействие кетена с бутадиеном, в результате которого с 66%-ным выходом получается продукт 1,2-присоединения — 3-винилциклобутанон:



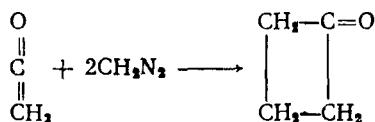
Восстановление кетона по Кижнеру приводит к винилциклобутану, от которого легко можно перейти к этилциклобутану. Использование в этой реакции различных диенов может представить широкие возможности для синтеза циклобутановых углеводородов различного строения.

Очень интересны и с практической и с теоретической стороны синтезы циклобутанона и его гомологов (от которых легко перейти к углеводородам) действием диазометана на кетены. Эта реакция была открыта Липпом и Костером⁴⁸ еще в 1931 г., однако лишь в последнее время она привлекла более серьезное внимание исследователей.

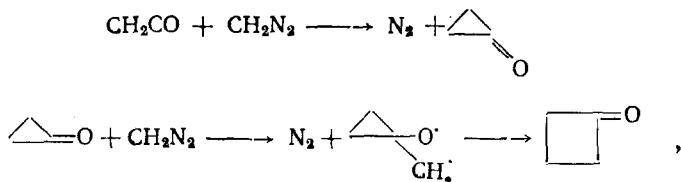
Если кетен медленно приливать к эфирному раствору диазометана в присутствии незначительных количеств метилового спирта или воды, с количественным выходом получается полуацеталь или гидрат циклопропанона:



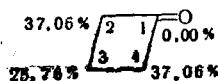
В отсутствие влаги и спирта и при проведении реакции с концентрированными растворами диазометана при -70° с 75%-ным выходом образуется циклобутанон:



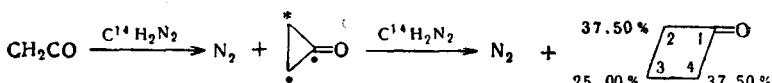
Вначале Липп и Костер считали, что эта реакция проходит через образование циклопропанона как промежуточного соединения,



однако в дальнейшем они отказались от этого механизма реакции, так как считали маловероятным, что циклопропанон будет гладко реагировать с диазометаном в эфире при -70° , в то время как циклобутанон в этих условиях будет стабилен. Для проверки механизма этой реакции Семенова, Кокс и Робертс⁴⁹ изучили взаимодействие кетена с меченным диазометаном. Распределение C^{14} в полученном циклобутаноне оказалось таким:

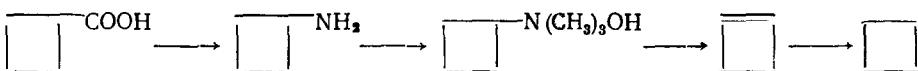


Эти результаты хорошо согласуются с предположением о промежуточном образовании циклопропанона, из которого циклобутанон получается введением метиленовой группы в любую сторону от карбонильной группы с одинаковой вероятностью:



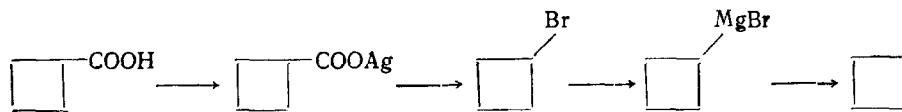
В этом уравнении дано распределение активности по C^{14} , предсказанное для промежуточного образования циклопропанона. Высокая реакционная способность циклопропанона по отношению к диазометану может быть связана, по мнению авторов, с большим угловым напряжением трехчленного цикла по сравнению с четырехчленным.

Каарсемакер⁵⁰, пользуясь методом Липпа и Костера, получал циклобутан, восстанавливая семикарбазон циклобутанона по Вольфу — Кижнеру с выходом 65%. Таким образом, общий выход циклобутана, считая на диазометан составлял 48%. Это превышает все имеющиеся до сих пор выходы циклобутана. По способу Вильштеттера⁵¹, идущему по схеме:

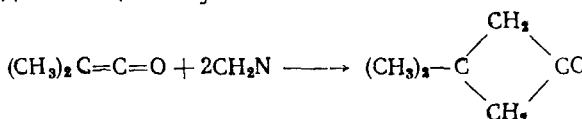


циклобутан получается с выходом 25%, считая на циклобутанмонокарбоновую кислоту, а по способу, недавно предложенному Кэйсоном и

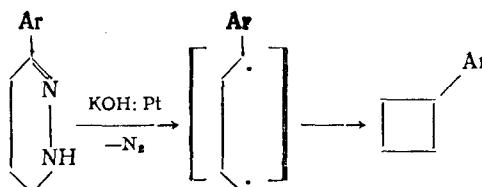
Уайем,— выход, считая на кислоту ~40%^{52, 53}:



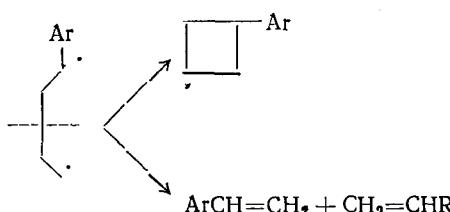
Взаимодействие замещенных кетенов с диазометаном может приводить к гомологам циклобутана самого различного строения. Так Оуен, Ремедж и Симонсен⁵⁴ при конденсации диазометана с диметилкетеном получили 3,3-диметилциклогексанон-1:



Новый метод синтеза арилциклогексанов был недавно предложен Левиной, Кузьминым и Шабаровым⁵⁵. Авторами было установлено, что тетра-дропиридазины — шестичленные аналоги пиразолинов, при нагревании до 250—300° в присутствии едкого кали и платины разлагаются с выделением азота и образованием циклобутановых углеводородов:

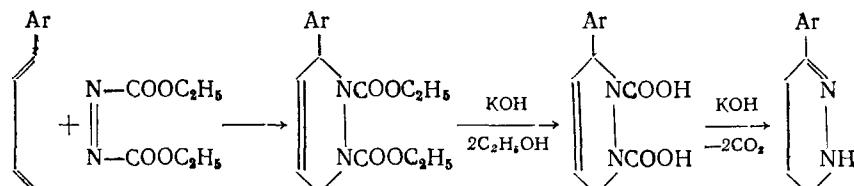


Промежуточно образующиеся бирадикалы, наряду с циклизацией в циклобутановые углеводороды, расщепляются с образованием этиленовых углеводородов:

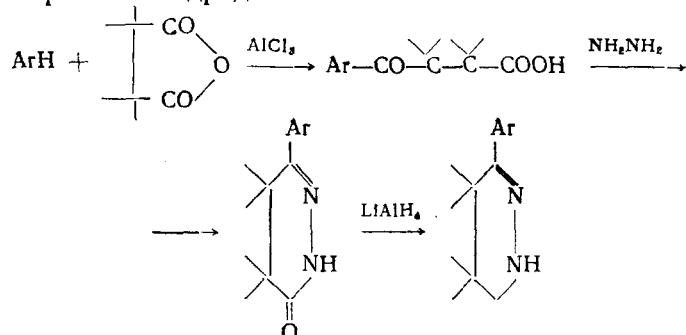


Иногда получение непредельных углеводородов бывает главной реакцией, а циклобутановых — побочной. В случае фенилциклогексана выход его составляет 35%, а выход одновременно получающегося стирола 43%.

Вначале применимость метода была сильно лимитирована тем, что исходные вещества для синтеза — тетрагидропиридазины были сравнительно труднодоступны. Они получались гидролизом с одновременным декарбоксилированием из аддуктов диеновых углеводородов с диэтиловым эфиром азодикарбоновой кислоты:



Недавно Шабаров, Левина и сотрудники⁵⁶ предложили новый метод синтеза 3-арил-1,4,5,6-тетрагидропиридиназинов более простым способом из янтарного ангидрида:



Разложением соответствующих тетрагидропиридиназинов авторам впервые удалось синтезировать *o*-, *m*- и *p*-толилциклобутаны (выходы соответственно 33,5, 20,5 и 32%)⁵⁷, и *o*- и *p*-анизилциклобутаны (выходы 14,2 и 13,0%)⁵⁸, а также *p*-дифенилциклобутан⁵⁷ (выход 41%). К сожалению, этот метод не применим для получения алкилциклобутанов⁵⁹.

Приведенный здесь краткий обзор методов синтеза углеводородов ряда циклобутана показывает, что в последнее время в этой области достигнуты известные успехи. Уже наметились сравнительно простые пути синтеза различных углеводородов. Основное затруднение заключается в том, что исходные вещества для этих синтезов пока еще требуют специального приготовления, причем в ряде случаев достаточно сложным путем.

II. СВОИСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ЦИКЛОБУТАНА

Некоторые сведения об электронном строении циклобутана приведены нами в обзоре, посвященном строению циклопропана⁶⁰. Согласно современным представлениям, в четырехчленном углеродном цикле, так же как и в трехчленном, существует искажение валентных углов и связанное с этим изменение гибридизации связей, выраженное, однако, в этом случае в значительно меньшей степени, чем в циклопропане^{61, 62}.

Долгое время считалось, что четырехчленный цикл подобно трехчленному является плоским. В 1952 г. Дунец и Шомэкер⁶³ исследовали



Рис. 1

циклобутан методом дифракции электронов и нашли, что четырехчленный цикл не плоский, а представляет собой или диэдр с углом порядка 160° (рис. 1), или недостаточно жесткий плоский цикл с большими амплитудами отклонения от плоскости.

Было найдено, что углы H—C—H в циклобутане равны $114 \pm 8^\circ$, длина C—H-связей $1,09 \pm 0,004$ Å, а длина C—C-связи $1,56 \pm 0,002$ Å, что превышает величину C—C-связи в циклопропане и вообще среднюю величину углерод-углеродных связей.

Несколько позднее неплоскостная структура циклобутана была подтверждена сравнением значений энтропии, полученных из экспериментальных данных (теплоемкости и теплоты перехода) и рассчитанных для плоской модели, а также данными ИК-спектров и вычислением энергии образования и изомеризации⁶⁴.

Недавно Бастиансен и сотрудники⁶⁵ опубликовали предварительные результаты повторного электронографического исследования циклобутана и цикlopентана. Значения межъядерного расстояния для цикло-

бутана таковы: C—C $1,548 \pm 0,003$ Å; C—H $1,092 \pm 0,010$ Å. Таким образом показано, что длина C—C-связи в насыщенных четырехчленных кольцах больше, чем в парафинах с открытой цепью (1,536 Å для этана, 1,533 Å для бутана), но существенно меньше, чем это было найдено Дуницем и Шомэкером⁶³. В работе указывается, что кольцо углеродного скелета циклобутана, а также цикlopентана неплоское, однако отклонение от плоскости на предварительной стадии исследования не было определено с достаточной точностью.

По данным Сьюболда, средняя энергия диссоциации C—C-связей в циклобутане оценивается в 60 ± 3 ккал/моль⁶⁶.

Картер и Тэмплтон⁶⁷ исследовали кристаллическую структуру циклобутана и нашли, что при 173° K он имеет объемноцентрированную кубическую решетку с элементарной ячейкой, содержащей две молекулы. Постоянная решетки $a = 6,06 \pm 0,03$ Å.

Для чистого циклобутана были сделаны точные определения некоторых его констант: давление паров⁶⁸, температура его кипения (285,7° K)⁶⁹ и температура плавления (182,43° K)⁷⁰.

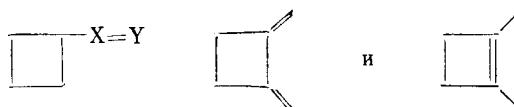
Сведения о циклобутадиене можно найти в недавно опубликованном обзоре Вольпина⁷¹, поэтому здесь мы на них не останавливаемся.

Дерфер, Пиккет и Борд⁷² изучили ИК-спектры некоторых алкилциклобутанов. Одновременно были исследованы ИК-спектры множества циклопропановых углеводородов, что позволило сравнить их со спектрами циклобутановых углеводородов. Таким образом появилась возможность определения углеводорода обоих этих рядов в их смеси.

ИК- и УФ-спектры 1,3-диметиленциклобутана и родственных ему соединений были изучены Робертсом и сотрудниками⁷³. Леффлер, Эберлин и Пиккет⁷³ исследовали спектры поглощения в далекой ультрафиолетовой области циклобутена, 1-метилциклобутена и метиленциклобутана.

ИК-спектры поглощения в жидкой и газообразной фазе циклобутена и циклобутена-*d*₆, а также их спектры комбинационного рассеяния были исследованы Лордом и Ри⁷⁴.

В 1956 г. Рэн⁷⁵ изучал УФ-спектры ряда циклобутановых соединений типа:



и сравнивал их с соединениями типа $\triangle-X=Y$, в которых вследствие ненасыщенного характера трехчленного цикла обнаруживается смещение полос поглощения в сторону длинных волн (батохромный эффект) и увеличение интенсивностей характеристических частот (гиперхромный эффект). При исследовании пяти циклобутановых соединений эти эффекты не были обнаружены Рэном в их спектрах. Оказалось, что в спектрах этих соединений наблюдается ауксохромный эффект, т. е. понижение интенсивностей характеристических частот, что автор приписал влиянию четырехчленного цикла.

Спектры комбинационного рассеяния шестнадцати алкилциклобутанов и двух непредельных углеводородов этого ряда были изучены Александрием и Стериным^{76, 77}. В спектре изопропенилциклобутана, углеводорода, в котором двойная связь находится по соседству с циклом, не наблюдалось повышения интенсивности характеристических частот, подобно тому, как это наблюдалось в случаях изопропенил- и винилцик-

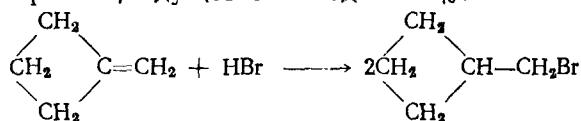
лопропанов. Другими словами, судя по спектрам комбинационного рассеяния изопропенилцикlobутана, так же как и в случаях, описанных Рэнном, сопряжения между двойной связью и четырехчленным циклом не наблюдается.

Трещова, Левина и другие⁷⁸ исследовали спектры комбинационного рассеяния некоторых арилцикlobутанов и нашли, что в этом случае интенсивность линий, характерных для четырехчленного цикла и для бензольного кольца, выше, чем в случае алкилбензолов и алкилцикlobутанов. Отсюда авторы сделали заключение, что между четырехчленным циклом и бензольным ядром существует сопряжение, которое выражено, однако, в меньшей степени, чем в случае арилциклопропанов.

В связи с успехами в синтезе непредельных углеводородов ряда цикlobутана, появилось несколько работ, в которых исследовано поведение подобных углеводородов в некоторых реакциях. Исследования эти очень немногочисленны, кроме того, они отражают главным образом реакционную способность двойных связей, а не самого четырехчленного цикла.

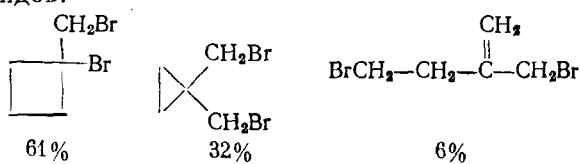
Так, Бехман и Хаутон⁷⁹ изучали бромирование метиленцикlobутана по Циглеру и нашли, что при реакции между N-бромсукцинимидом и метиленцикlobутаном, проводимой в бензоле в присутствии перекисей, получалась смесь 14% 2-бромметиленцикlobутана и 56% α -бромуэтилцикlobутена-1. В тех же условиях в случае цикlobутена было получено 48% 1,2-дibромцикlobутана и всего 1% 3-бромуцикlobутена-1⁸⁰.

Крэг, Смит и Фрай⁸¹ описали получение бромметилцикlobутана в присутствии перекиси, идущее с выходом 59%:

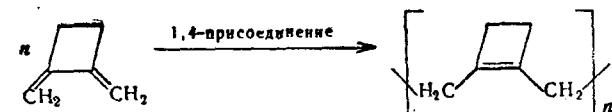


Это присоединение, как и следовало ожидать, проходит против правила Марковникова и не ведет ни к разрыву, ни к расширению цикла.

Эплквист и Робертс⁸² изучали поведение метиленцикlobутана в реакции с бромом в среде четыреххлористого углерода и получили смесь дibromидов:



Значительный интерес представляют, как оказалось, свойства 1,2-диметиленцикlobутана, изученные Бломквистом и Вердолом⁸³. Этот углеводород, обладающий двумя экзоциклическими двойными связями, сопряженными через цикlobутановое кольцо, имеет высокую реакционную способность в реакциях полимеризации. В этом отношении он напоминает ранее изученные экзоциклические диены циклогексанового ряда⁸⁴.

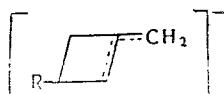


Было найдено, что эмульсионная полимеризация диметиленцикlobутана при 50° за 24 часа дает 100%-ный выход полимера. Анализ показал, что полимер содержит ~80% продукта 1,4- и 20% 1,2-присоедине-

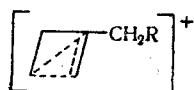
ния. Высокая реакционная способность 1,2-диметиленциклобутана при полимеризации подтвердилась сравнением его поведения с поведением в этих условиях 2,3-диметилбутадиена-1,3. В одних и тех же условиях диметиленциклобутан давал 96%-ный выход полимера, а диен с открытой цепью — всего 13%. Кроме того, 1,2-диметиленциклобутан оказался очень активным в реакции Дильса и Альдера, давая аддукт с малеиновым ангидридом и N-фенилмалеинимидом.

Эплквист и Робертс⁸² исследовали в реакции полимеризации синтезированные ими метиленциклобутен (V), 4,4-диметил-3-метиленциклобутен (VI) и 1-фенил-3-метиленциклобутен (VII). Анионная полимеризация всех трех углеводородов под действием амида натрия и амида калия в жидким аммиаке или амида натрия в бензоле, приводит к полимерам с небольшим молекулярным весом. Радикальная полимеризация V и VII легко протекает при стоянии этих соединений на воздухе. При этом получаются полимеры с большим молекулярным весом, чем в первом случае. VI менее склонен к радикальной полимеризации. Катионная полимеризация V под влиянием трехфтористого бора протекает очень быстро и дает полимер с наибольшим молекулярным весом.

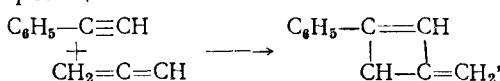
Анионная полимеризация, по мнению авторов, протекает через промежуточное образование аниона типа:



а катионная полимеризация через катион типа:



с 1,3 π-связью. Возможность существования такого катиона подтверждается расчетами, проведенными по методу линейной комбинации атомных орбит. В этой работе 1-фенил-3-метиленциклобутен получался с выходом 1% по реакции:



а 4,4-диметил-3-метиленциклобутен из пинена, через пиновую кислоту.

Недавно Шабаров, Васильев и Левина⁸⁵ изучили поведение фенилциклобутана в некоторых реакциях. Было показано, что даже в сравнительно жестких условиях четырехчленный цикл этого углеводорода устойчив по отношению к ацетату ртути, легко размыкающему трехчленный цикл, а также не вступает в реакцию алкилирования в присутствии хлористого алюминия.

Нитрование и ацилирование фенилциклобутана привели к соответствующему замещению в фенильном ядре, в то время как четырехчленный цикл оставался неизменным.

III. ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ЦИКЛОБУТАНА

Циклобутан и его гомологи, подобно парафиновым углеводородам, инертны в отношении большинства химических реагентов. В литературе имеется сравнительно небольшое количество работ, посвященных их реакционной способности, причем эти работы касаются главным обра-

зом термических и катализитических превращений циклобутановых углеводородов — реакциям разложения, изомеризации и гидрогенолиза.

а. *Термическое разложение и изомерные превращения углеводородов.* Жено, Кэр и Уолтерс⁸⁶ в 1953 г. изучали термическое разложение циклобутана и нашли, что при 420—480° образуется этилен:



Позднее Лэнгриш и Притчард⁸⁷ изучили кинетику термического разложения эквимолекулярных смесей C₄H₈+C₄D₈ при 431—485° и давлении 0,7—36 мм рт. ст. Анализ проводился масс-спектрометрически. В продуктах разложения (этилены) не обнаружены соединения типа C₂H₂D₂, что свидетельствует о том, что свободные радикалы в ходе термического разложения не образуются. По мнению авторов, термическое разложение является чисто мономолекулярной реакцией. К аналогичному выводу о порядке реакции пришли Сринивасан и Келлер⁸⁸, изучавшие термическое разложение (1,1,2,2-D₄) дейтероциклобутана.

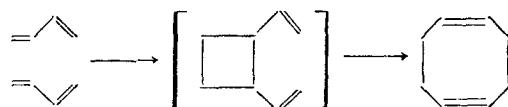
Купером и Уолтерсом⁸⁹ было показано, что в циклобутене стабильность четырехчленного цикла значительно ниже, чем в циклобутане. Так, бутадиен-1,3 был получен ими из циклобутена уже при 130—175°. При этом скорость реакции не зависела от отношения поверхности реакционного сосуда к объему и от замены стекла «пирекс» на кварц, что свидетельствует о гомогенном характере реакции. Из того факта, что добавки NO и C₃H₆ не оказывают ингибирующего действия, авторы сделали заключение, что реакция эта не является свободно-радикальной.

В дальнейшем Уолтерсом и сотрудниками было исследовано термическое разложение этилциклобутана⁹⁰, метилциклобутана⁹¹, пропилциклобутана⁹² и *цис*-1,2-диметилциклобутана⁹³ и было найдено, что введение CH₃-групп в циклобутан увеличивает скорость разложения. Так, при 430° метилциклобутан разлагается в 1,5 раза, а диметилциклобутан в 4 раза быстрее, чем циклобутан.

Термическое разложение метиленциклобутанов изучали Дрисдейл, Стивенсон и Шарки⁹⁴. Авторы предположили, что так как самым слабым местом в метиленциклобутанах является их аллильная связь, термический разрыв может привести к промежуточному образованию одного или двух бирадикалов.

Разобранные работы позволяют сделать вывод, что наличие в четырехчленном цикле или в боковой цепи двойной связи значительно уменьшает стабильность цикла при реакции термического разложения.

Термическую изомеризацию *цис*-1,2-дивинилциклобутана, сопровождающуюся расширением цикла, наблюдал Фогель⁹⁵ в исследовании, посвященном механизму образования *цис*-*цис*-циклооктадиена-1,5. Фогель высказал предположение, что образование этого углеводорода при термической димеризации бутадиена в отсутствие катализатора протекает через 1,2—1,2-присоединение с промежуточным образованием *цис*-1,2-дивинилциклобутана:



Автор предположил, что из-за взаимодействия сближенных винильных групп, дивинилциклобутан должен быть неустойчивым и в условиях реакции может переходить в циклооктадиен-1,5. Для подтверждения этого предположения был синтезирован *цис*-1,2-дивинилциклобутан, который,

как выяснилось, действительно легко переходит в *цис-цис*-циклооктадиен-1,5 уже при 120°.

По катализитической изомеризации углеводородов ряда циклобутана опубликовано мало работ.

Ипатьев и Тихоцкий⁹⁶ изучали изомеризацию метиленциклобутана в присутствии глинозема при 290—300° и установили, что в этих условиях происходит размыкание кольца с образованием диена, строение которого не устанавливалось.

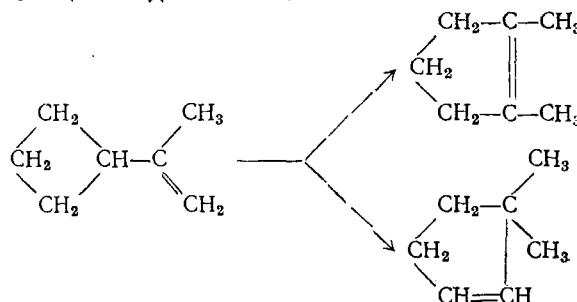
Совершенно другие результаты были получены Филиповым⁹⁷ в опытах с метиленциклобутаном в присутствии окиси алюминия при 300°. Здесь, по наблюдению автора, имела место почти полная изомеризация в метилциклобутен. Изомерные превращения метиленциклобутана над окисью алюминия при более высокой температуре (400—430°) изучала Дояренко⁹⁸. При этом одновременно проходило несколько реакций: изомеризация в изопрен, гидрогенизация, дегидрогенизация и полимеризация. В результате в продуктах реакции были найдены цимол, каучукообразный полимер, trimетилэтилен, метилэтилен и газообразные продукты.

В 1929 г. изомеризацию метилциклобутана в присутствии окиси алюминия и окиси тория изучал Розанов⁹⁹. Продуктами реакции, идентифицированными только по температурам кипения, были пентен-2, 2-метилбутен-1 и 3-метилбутен-1.

В дальнейшем изучение поведения углеводородов ряда циклобутана в условиях изомеризации было проведено Казанским, Лукиной и сотрудниками^{100, 101}. Все опыты проводились в условиях, позволяющих сравнивать устойчивость четырехчленного и трехчленного циклов. Было найдено, что в присутствии всех катализаторов, вызывающих в сравнительно мягких условиях изомеризацию трехчленного цикла, циклобутановое кольцо алкилциклобутанов устойчиво даже при значительно более высоких температурах проведения реакции¹⁰⁰. Оказалось, что алюмосиликат даже при 250° не вызывал изменения в константах этил- и изопропилциклобутанов, а кизельгур не изменял их ни при 150, ни при 300 и 400°. Лишь при 500° полученный катализат резко отличался по константам от исходного углеводорода, однако такое изменение можно отнести за счет влияния высокой температуры опыта.

В условиях хроматографического адсорбционного анализа, даже без дополнительного охлаждения, четырехчленный цикл алкилциклобутанов, в противоположность алкилциклогептанам, не претерпевал никаких изменений, вследствие чего этот метод успешно применялся для очистки таких углеводородов от посторонних примесей¹⁰¹.

Теми же авторами было найдено, что совершенно иначе в условиях изомеризации ведут себя циклобутановые углеводороды, имеющие двойную связь в боковой цепи¹⁰⁰. Так, при контакте с силикагелем при комнатной температуре изопропенилциклобутан нацело изомеризовался с расширением цикла до пятичленного по схеме:



Эти результаты хорошо согласуются с поведением пинена, который, по сообщению Арбузова и Исаевой¹⁰², изомеризовался в смесь камфана, дипентена и терпинолена при попытке очистить его путем хроматографической адсорбции на силикагеле.

В дальнейшем Лукина, Казанский и сотрудники¹⁰⁰ показали, что в присутствии кизельгуря при 200° изопропенил- и изопропилиденцикlobутан полностью изомеризовались с образованием одной и той же смеси непредельных углеводородов ряда цикlopентана. Гидрированный продукт изомеризации представлял собой смесь 1,2- и 1,1-диметилцикlopентанов.

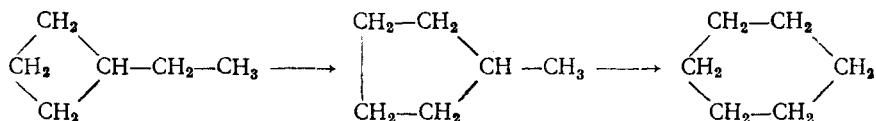
Здесь следует отметить, что оба исследованные катализатора способны вызвать передвижение двойной связи, поэтому можно предположить, что в обоих случаях (изопропенил- и изопропилиденцикlobутаны) реагировал один и тот же ненасыщенный углеводород.

Таким образом было показано, что в условиях катализитической изомеризации четырехчленный цикл значительно более устойчив, чем трехчленный. Исключение представляют лишь углеводороды ряда цикlobутана, содержащие двойную связь в заместителе. Такие углеводороды в присутствии катализаторов кислого характера, т. е. в условиях, благоприятных для образования иона карбония, изомеризуются с такой же легкостью, как алкилцикlopропаны.

Интересные результаты были получены при изучении изомеризации алкилцикlobутанов в присутствии более агрессивных катализаторов.

Изомеризация этилцикlobутана под влиянием хлористого алюминия была изучена Туровой-Поляк и Лукиной¹⁰³. Для проведения реакции были выбраны такие условия, которые позволяли сравнить поведение этилцикlobутана с поведением в этой реакции цикlopентановых углеводородов, ранее изученным Туровой-Поляк и сотрудниками^{104–112}. Этилцикlobутан и хлористый алюминий были взяты в отношении 3 : 1 и предполагалось проводить реакцию, как и в случае цикlopентанов, при длительном кипячении. Однако реакционная способность цикlobутанового углеводорода оказалась совсем иной: уже при комнатной температуре при соприкосновении его с хлористым алюминием имела место бурная экзотермическая реакция. В продуктах реакции были обнаружены метилцикlopентан и циклогексан в количестве 36–37% от общего количества. Наряду с реакцией изомеризации происходило алкилирование циклогексана и полимеризация продуктов распада этилцикlobутана с образованием высококипящих углеводородных фракций насыщенного характера.

По мнению авторов, процесс изомеризации этилцикlobутана про текает ступенчато:



Такое течение реакции подтверждается наличием в продуктах реакции метилцикlopентана, который легко изомеризуется в циклогексан — систему наиболее устойчивую в условиях опыта. Таким образом, в этой работе было показано, что при взаимодействии с хлористым алюминием четырехчленный цикл значительно менее устойчив, чем пяти- и шести членный.

Вскоре после этого подобная изомеризация была изучена Ипатьевым и сотрудниками¹¹³ на примере метил-, этил- и изопропилцикlobутана.

Взаимодействие метилциклобутана с бензолом в присутствии серной кислоты описано Ипатьевым, Пайнсом и Корсоном¹¹⁴. По наблюдению авторов, здесь, как и в случае олефинов и циклопропанов^{115, 116}, происходило алкилирование бензола.

Этому предшествовала изомеризация четырехчленного цикла под влиянием серной кислоты. Данные эти, однако, сомнительны, так как эксперимент проведен с недостаточно чистым исходным углеводородом, а полученный в результате реакции трет.-амилбензол (1,5 мл) кипел в интервале 15°.

Подводя итоги немногочисленным работам по превращениям циклобутановых углеводородов, можно сделать вывод, что циклобутан и его гомологи представляют собой соединения, достаточно устойчивые в отношении термических и катализитических воздействий. Значительно менее стабильно четырехчленное кольцо в ненасыщенных углеводородах. Следует отметить, что термические воздействия в большинстве случаев приводят к разрыву цикла, а катализитические к расширению.

б. Катализитическое гидрирование углеводородов ряда циклобутана. Говоря о превращениях углеводородов ряда циклобутана нельзя не коснуться одной из наиболее характерных реакций — реакции катализитического присоединения водорода с разрывом цикла (гидрогенолиз). Вильштеттер и Брюс¹¹⁷ в 1907 г. наблюдали, что циклобутан при пропускании его вместе с водородом через мелкораздробленный никель при 180° превращается в *n*-бутан. В 1911 г. Лебедев¹¹⁸ показал, что при нагревании 1,2-диизопропилциклобутана при 275° и давлении водорода 100 атм, происходит разрыв четырехчленного цикла. Позднее Розанов¹¹⁹ сообщил, что при гидрировании метилциклобутана в присутствии свежевосстановленного никеля при 210° образуется изопентан.

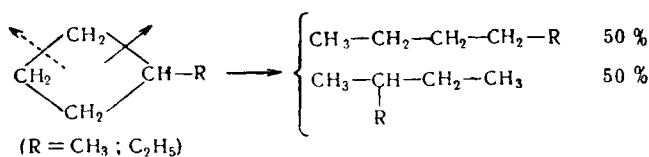
Райк^{120, 121} гидрировал метил-, этил- и пропилциклобутан в присутствии платинированного угля и нашел, что разрыв C—C-связей четырехчленного кольца начинается при температуре ~260°. При этом, по мнению автора, разрывается связь, лежащая через один углеродный атом от углерода, связанного с заместителем.

Как и во всех предыдущих работах, в исследовании Райка продукты реакции анализировались довольно примитивными методами. Это ставит под сомнение выводы автора об избирательном разрыве четырехчленного цикла при этой реакции.

Что касается приводимых Райком температурных границ гидрогенолиза, то они, по-видимому, обусловлены малой активностью катализатора, так как известно, что пятичленное кольцо цикlopентана, от которого можно ожидать большей прочности, разрывается в присутствии платинированного угля уже при 225°¹²².

Более подробно гидрогенолиз алкилциклобутанов в присутствии платинированного и палладированного угля был изучен Казанским, Лукиной и сотрудниками^{123–127}. При этом были установлены температурные границы, при которых происходит разрыв четырехчленного цикла с присоединением водорода и направление разрыва кольца при этой реакции. Было найдено, что в присутствии платинированного угля гидрогенолиз начинается при 150° и полностью проходит при 250°¹²³.

На палладированном угле для этого требуется несколько более высокая температура (290°)¹²⁷. Разрыв четырехчленного цикла на обоих катализаторах происходит по всем возможным направлениям с образованием приблизительно равных количеств изомерных парафиновых углеводородов:



В случае изопропилцикlobутана связь, отстоящая дальше от заместителя, разрывалась в несколько большей степени, чем прилежащая¹²⁵.

В сравнимых условиях был исследован также гидрогенолиз двузамещенных гомологов циклобутана — 1,3-диметил- и 1-метил-3-этилциклобутанов¹²³. Оказалось, что эти углеводороды подвергаются гидрогенолизу приблизительно с такой же скоростью, как и однозамещенные циклобутановые углеводороды.

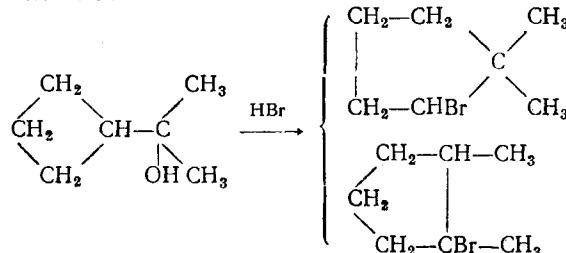
Для сравнения стабильности трех-, четырех- и пятичленного циклов при гидрогенолизе был проведен опыт гидрирования этилцикlopропана, метилциклобутана и цикlopентана в присутствии одного и того же образца платинового катализатора¹²⁴. Превращения углеводородов ряда циклобутана представляют значительный интерес потому, что дают возможность судить об устойчивости четырехчленного цикла в соединениях, в которых нет других атомов кроме углерода и водорода. Кроме того, специфика работы с углеводородами, которые сравнительно легко могут быть очищены до высокой степени чистоты, позволяет проводить исследования на очень высоком экспериментальном уровне.

Однако, как показывает ознакомление с литературой в более широкой области соединений ряда циклобутана, приведенные нами сведения не могут полностью характеризовать устойчивость четырехчленного цикла, а также дать представление об изменениях углеродного скелета при изомеризации. Как уже указывалось во введении, изомерные превращения изучены главным образом на примере производных циклобутана, имеющих в своем составе функциональные группы. Обзор работ, посвященных этому вопросу, который мы приводим ниже, позволит дать более правильное представление о четырехчленном цикле.

IV. ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОБУТАНА

a. Изомеризация с расширением цикла. Одними из ранних исследований в этой области были работы Кижнера, посвященные изомерным превращениям третичных спиртов ряда циклобутана. Вначале диметилцикlobутилкарбинол был синтезирован Кижнером как исходное вещество для получения углеводородов ряда циклобутана, однако свойства этого соединения сразу привлекли внимание исследователя, так как спирт в различных условиях с исключительной легкостью превращался в соединения ряда цикlopентана^{128–130}.

Так, при нагревании диметилцикlobутилкарбинола с избытком дымящей бромистоводородной кислоты получалась смесь двух бромпроизводных цикlopентана:



Газообразная иодистоводородная кислота, как показали дальнейшие исследования, уже при 0° дала аналогичные иодпроизводные, а при 200—210° приводила к продуктам более глубокой изомеризации — 1,2-диметилцикlopентану с небольшой примесью метилциклогексана.

При действии на диметилцикlobутилкарбинол щавелевой и разбавленной серной кислоты¹³¹, а также уксусного ангидрида происходила изомеризация в 1,1-диметилцикlopентанол-2. Подобная же изомеризация протекала в случае диэтилцикlobутилкарбинола¹³²; лишь в случае дифенилцикlobутилкарбинола¹³³ дегидратация щавелевой кислотой не сопровождалась изомеризацией, и продуктом реакции был циклобутановый углеводород.

Шаванн и Кердоглу¹³⁴ в качестве дегидратирующих агентов использовали *p*-толуолсульфокислоту или муравьиную кислоту и в обоих случаях наблюдали расширение четырехчленного кольца диметилцикlobутилкарбинола до пятичленного.

В дальнейшем взаимодействию третичных спиртов ряда циклобутана с разбавленными соляной и серной кислотами был посвящен ряд работ Фаворской и Яковлева^{135—138}. Авторы изучили в этой реакции поведение дизопропил-, метилфенил-, этилфенил- и изопропилфенилцикlobутилкарбинолов. Сопоставляя результаты своих исследований с данными Кижнера, Фаворской и Яковлева пришли к выводу, что замена алкильного радикала на арильный уменьшает склонность спирта к изомеризации. Так, в случае метил- и этилфенилцикlobутилкарбинолов при действии соляной и серной кислот дегидратация шла с сохранением четырехчленного кольца.

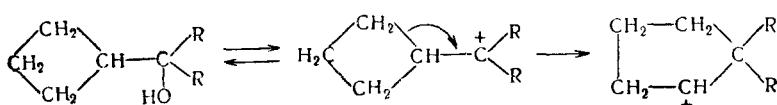
С увеличением веса алкильного радикала направление реакции изменялось и в случае изопропилфенилцикlobутилкарбинола, как и в случае дипропилцикlobутилкарбинола происходила изомеризация, причем в зависимости от условий реакции она сопровождалась или не сопровождалась дегидратацией.

Склонностью к изомеризации под влиянием кислых реагентов отличаются не только третичные, но также первичные и вторичные спирты ряда циклобутана.

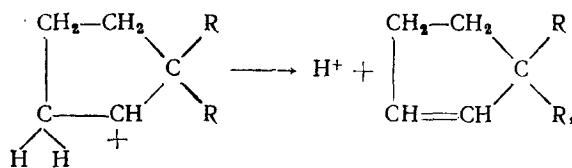
Превращения циклобутилкарбинола при действии на него щавелевой и серной кислот изучал Демьяннов¹³⁹, а превращения вторичного спирта — метилцикlobутилкарбинола — Татевосян с сотрудниками¹⁴⁰.

Все эти исследования показали, что ни один из способов дегидратации, основанных на применении реагентов кислого характера, не давал возможности перейти от циклобутилкарбинолов к соответствующим углеводородам ряда циклобутана. При этом во всех случаях изомерные превращения выражались в расширении цикла и образовании производных цикlopентана.

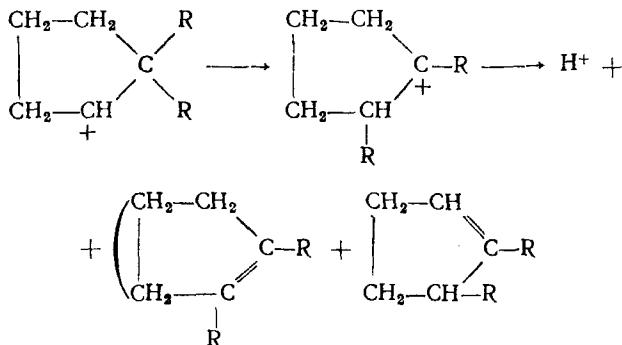
В общем виде превращения спиртов ряда циклобутана под влиянием реагентов кислого характера можно представить следующим образом:



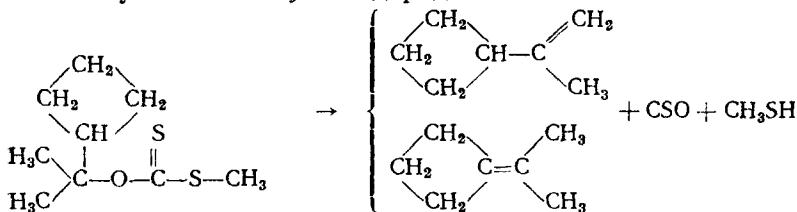
Стабилизация может произойти или путем перехода электронной пары к электрононедостаточному атому углерода без переноса протона:



в результате чего образуется кратная связь; или захватом пары электронов вместе с алкильной группой от смежного углеродного атома:



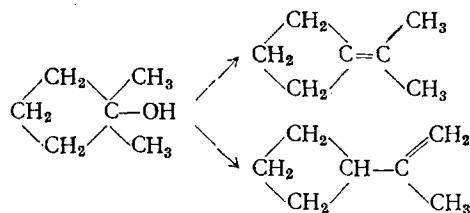
Еще в 1936 г. Казанскому¹⁴¹ удалось провести дегидратацию диметилцикlobутилкарбинола без изменения углеродного скелета, разложением ксантового эфира (по Чугаеву). При этом с небольшим выходом была получена смесь углеводородов по схеме:



В 1953 г. Ипатьев и сотрудники¹⁴² провели дегидратацию нагреванием спирта с фенилизоцианатом. Получилась смесь непредельных углеводородов, гидрирование которой дало изопропилциклогексан.

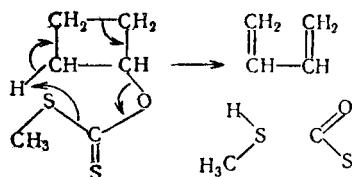
Авторы предполагают, что реакция идет с образованием фенилуретана, механизм разложения которого подобен предложенному Хюккелем и сотрудниками¹⁴³ для реакции Чугаева.

Казанский, Лукина и Нахапетян¹⁴⁴ при кипячении спиртов с несколькими каплями концентрированной серной кислоты с одновременной отгонкой продуктов дегидратации получили соответствующие насыщенные углеводороды ряда циклобутана (выход 75—90%):

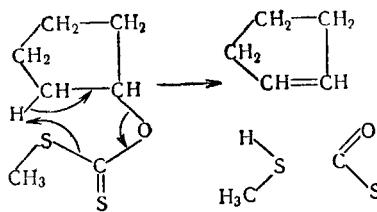


Предложенным способом были дегидратированы диметил-, метил-этил- и диэтилцикlobутилкарбинолы¹⁴⁵. В этих условиях спирты или углеводороды с пятичленными циклами совершенно не образуются.

Нам представляется очень интересным поведение циклобутанола в условиях дегидратации. При попытке дегидратировать циклобутанол в присутствии окиси алюминия при 360—390° Дояренко¹⁴⁶ получила в качестве продуктов реакции смесь пропилена и бутадиена. Робертс и Зауэр³² попытались использовать для дегидратации чугаевский метод, однако и здесь был получен почти чистый 1,3-бутадиен:



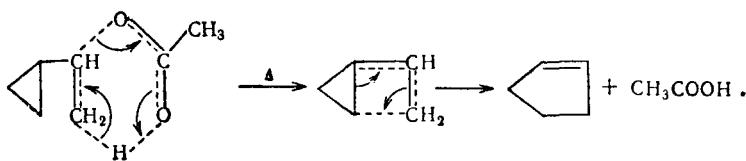
С другой стороны, в применении к цикlopентанолу этот метод с выходом 70% приводил к цикlopентену:



По мнению авторов³², циклобутановое кольцо разрывается во время пиrolитической реакции разложения ксантовогенатов.

По-видимому, пиrolиз не во всех случаях приводит к разрыву четырехчленного кольца. Так, при пиrolизе ацетатов в системах с малыми циклами Овербергер и Борчерт¹⁴⁷ наблюдали новую термическую перегруппировку, сопровождающуюся не разрывом, а расширением циклов. Они показали, что главным продуктом пиrolиза 1-цикlopропилэтилацетата был цикlopентен, а 1-циклобутилэтилацетата — циклогексен. Интересно, что в случае 1-цикlopентилэтилацетата расширения цикла не наблюдалось и продуктом реакции был нормальный продукт реакции винилцикlopентан.

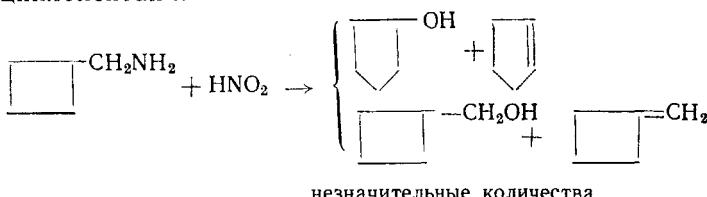
Реакции пиrolиза проводились при 500—510°. Авторы предположили, что в случае 1-цикlopропилэтилацетата образование цикlopентена шло главным образом за счет винилцикlopропана:



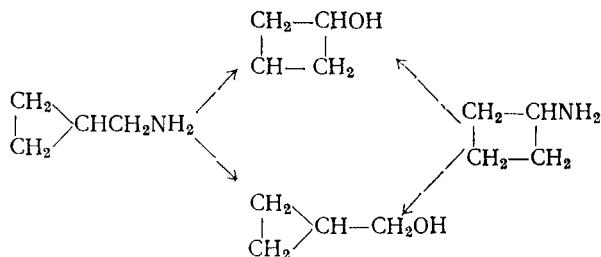
Для проверки этого предположения винилцикlopропан в уксусной кислоте подвергали пиrolизу в идентичных условиях, причем 40% его действительно превратилось в смесь 95% цикlopентена и 5% 1,4-пентадиена. Эта перегруппировка особенно интересна тем, что здесь расширение цикла происходит не на один углеродный атом, а на два.

б. Изомеризация, сопровождающаяся расширением, сужением и разрывом цикла. В 1903 г. Демьянов^{148, 149} действием азотистой кислоты на циклобутилацетиламин обнаружил, что продуктом этой реакции

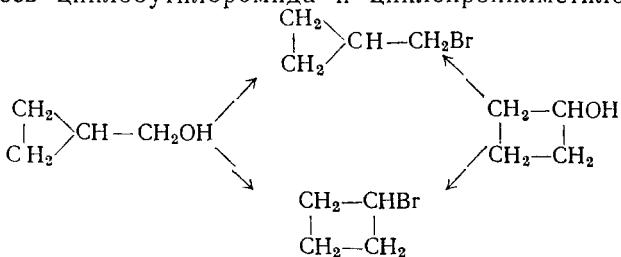
является смесь спиртов и углеводородов, в которой преобладают производные циклопентана:



Это замечательное открытие побудило Демьянова заняться широким исследованием действия азотистой кислоты на циклические амины¹⁵⁰. В ходе исследования им были опровергнуты опубликованные к тому времени данные Перкина¹⁵¹ и Далля¹⁵² по синтезу циклобутанола и циклопропилкарбинола действием азотистой кислоты на соответствующие амины и показано, что на самом деле при действии азотистой кислоты как на циклопропилметиламин, так и на циклобутиламин, образуется смесь тех же двух спиртов — циклопропилкарбинола и циклобутанола¹⁵³:



Оба спирта были выделены Демьяновым в чистом виде, и свойства их были всесторонне изучены. В дальнейшем оказалось, что подобная изомеризация трехчленного цикла в четырехчленный и наоборот происходит и в других реакциях. Так, например, при осторожном действии бромистоводородной кислоты как из того, так и из другого спирта получается смесь циклобутилбромида и циклопропилметилбромида:



В результате исследования автор пришел к заключению, что увеличение цикла наблюдается в том случае, когда имеется боковая цепь CH_2NH_2 или CH_2OH . Когда группы NH_2 и OH находятся в цикле, всегда имеет место сокращение цикла.

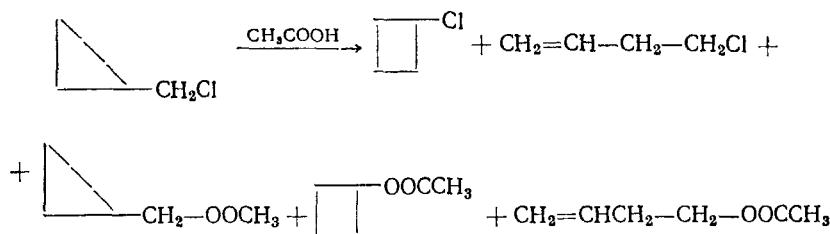
В дальнейшем Смит и Мак-Кензи расширили эти наблюдения, показав, что при обработке циклопропилкарбинола трехбромистым фосфором образуется бромид, который при реакции с магнием и углекислым газом дает аллилуксусную кислоту¹⁵⁴. По наблюдениям Брюяна¹⁵⁵, а также Фаворской и Фридман¹⁵⁶, при взаимодействии циклопропилдиметилкарбинола с хлористым водородом образуется 1-хлор-4-метилпентен-3, который снова переходит в циклопропилдиметилкарбинол при гидролизе.

Систематическое изучение этого интереснейшего явления мы находим далее в работах Робертса и сотрудников, начатых в 1945 г. и продолжающихся до настоящего времени¹⁵⁷⁻¹⁶⁵.

Изучая синтез и свойства соединений с малыми циклами, Робертс обнаружил, что в большинстве реакций циклопропилкарбенил-* или циклобутилпроизводных, идущих по типу карбониево-ионных реакций, образуются одни и те же смеси продуктов реакций, независимо от того, является ли исходным соединением производное трех- или четырехчленного цикла. Это происходит, по мнению автора, вследствие поразительной легкости внутренних превращений циклобутил- и циклопропилкарбенилпроизводных, которая наблюдается при реакциях определенного типа. Такие превращения Робертс с сотрудниками наблюдали в случае хлорирования метилциклогексана в паровой фазе, при реакциях циклопропилкарбинона с тионилхлоридом и реагентом Лукаса, при реакциях циклопропилкарбенил-, циклобутил- и аллилкарбениламинов с азотистой кислотой^{161, 164}, при реакциях гидролиза и ацетолиза циклопропилкарбенил- и циклобутилхлоридов и при реакциях Гриньяра с участием циклопропилкарбенилгалогенидов^{157, 158}. Из целой серии обследованных реакций внутренняя перегруппировка не наблюдалась лишь при взаимодействии аллилкарбинона с тионилхлоридом, при хлорировании циклобутана в паровой фазе на свету и в реакциях Гриньяра с участием аллилкарбенил- и циклобутилгалогенидов.

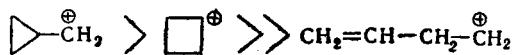
Особенный интерес представляло изучение сольволиза циклопропилкарбенилхлорида, проведенное Робертсом и Мазуром^{157, 159}. Этот хлорид был получен авторами при помощи фотохимического хлорирования метилциклогексана. Сольволиз хлорида при помощи уксусной кислоты и некоторых других растворителей показал, что это соединение чрезвычайно реакционноспособно. Так, константа скорости сольволиза циклопропилкарбенилхлорида в 50%-ном водном этаноле в 27 раз больше константы для циклобутилхлорида и в 40 раз больше, чем для β-метилаллилхлорида (сам аллилхлорид при этой температуре не реагировал вовсе).

Эти данные казались неожиданными, так как обычно в реакциях сольволиза вторичные галогениды более реакционноспособны, чем первичные. Кроме того, было замечено, что одновременно с реакцией сольволиза происходит реакция внутреннего превращения циклопропилкарбенилхлорида в смесь менее реакционноспособных циклобутил- и аллилкарбенилхлоридов в соотношении 1,7:1 (при ацетолизе). Продуктами ацетолиза были циклопропилкарбенил- и циклобутилацетаты в соотношении 2,6:1 с возможными небольшими примесями аллилкарбенилацетата:



* При обсуждении работ Робертса мы сочли целесообразным сохранить номенклатуру, употребляемую автором. Поэтому здесь и в дальнейшем циклопропилметили- и аллилметилпроизводные обозначены как циклопропилкарбенил — аллилкарбенильные.

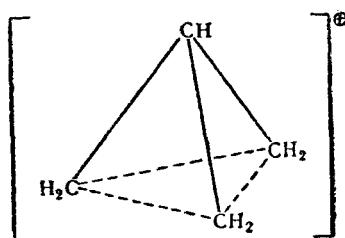
Судя по сравнительной сольволитической реакционной способности циклобутал-, циклопропилкарбенил- и аллилкарбенилгалогенидов, порядок стабильности ионов карбония, соответствующих этим веществам вероятно таков:



Состав продуктов карбониево-ионных реакций, сопровождающихся взаимными превращениями, можно было бы объяснить, предположив, что промежуточными соединениями являются классические циклопропильные и циклобутильные катионы, между которыми очень быстро наступает равновесие. Однако с помощью такого представления нельзя объяснить необычную реакционную способность при сольволизе как циклопропилкарбенил-, так и циклобутилпроизводных. Действительно, если реакционную способность соединений с трехчленным циклом можно объяснить, допуская ослабление напряжения в переходном состоянии сольволиза из-за прямого образование циклобутильного катиона, для реакционной способности соединений с четырехчленным циклом нельзя использовать то же объяснение, если они не образуют прямо аллилкарбенильных катионов. Эта возможность исключается тем, что аллилкарбенильные производные в качестве продуктов необратимой реакции наблюдались лишь в небольших количествах.

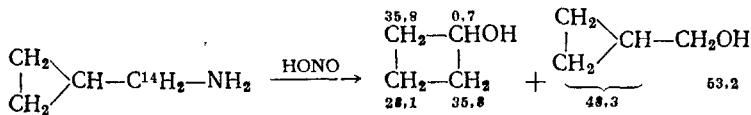
Легкость взаимных превращений циклобутил-, циклопропилкарбенил- и аллилкарбенилпроизводных вместе с ненормально высокой сольволитической способностью циклопропилкарбенилхлорида и его тенденцией к перегруппировке в изомерные хлориды и к образованию перегруппировавшихся продуктов сольволиза привела авторов к мысли о том, что такие реакции проходят не через классические ионы карбония, а через общее катионное промежуточное соединение^{159, 160}.

Такое промежуточное соединение должно было воплотить в себе структурные элементы циклопропилкарбенил-, циклобутил- и аллилкарбенил-катионов. Вначале авторы предположили, что таким промежуточным соединением является неклассический симметричный катион следующей структуры:

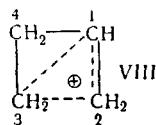


так называемый ион «трициклобутония», в котором все три метиленовые группы совершенно равнозначны. В таком катионе все углеродные атомы используют для связи обычные sp^3 -орбиты. Три особые sp^3 -орбиты каждой метиленовой группы расположены так, что они перекрываются, как это показано выше, образуя при этом устойчивую молекулярную орбиту (рис. 2). Эквивалентность метиленовых групп промежуточного катиона неизбежно должна была приводить к равновероятному изотопному распределению при проведении реакций с участием меченых атомов. Поэтому для доказательства механизма этих реакций была проведена реакция дезаминации меченого цикло-

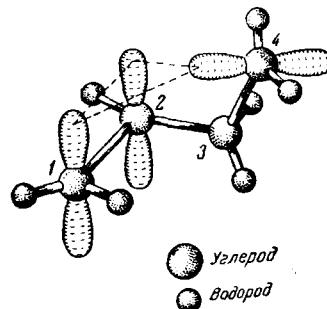
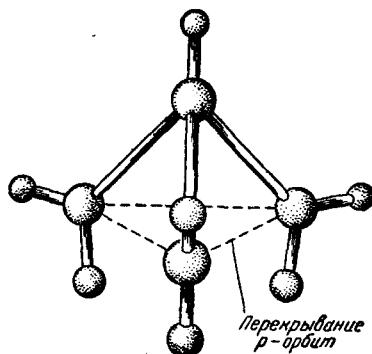
пропилкарбениламина. Анализ продуктов реакции показал, что хотя степень изотопного перераспределения очень велика, метиленовые группы не достигают полной равноценности:



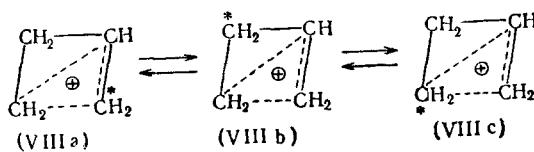
В связи с этим в более поздних работах Робертс и сотрудники^{161, 162} предлагают в качестве промежуточного продукта подобных реакций несимметричный бициклический катион типа (VIII), так называемый ион бициклобутония:



Геометрически несимметричный ион бициклобутония можно представить следующим образом (рис. 3).



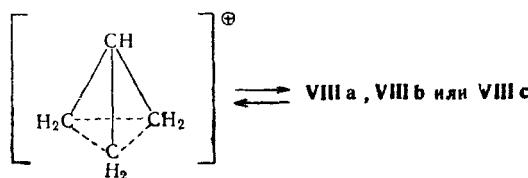
В случае, если реакция проводится с участием соединения, меченного в метиленовой группе, можно представить себе существование трех возможных меченых ионов бициклобутония:



равновесие между которыми устанавливается быстро, но не мгновенно. Менее равномерное изотопное распределение при реакции циклобутанола с тионилхлоридом в случае проведения реакции в присутствии бутиламина в эфирном растворе показывает, что среда эта не благоприятна для установления равновесия. В условиях лучшей ионизации равновесие достигается более быстро, и это сказывается в более равномерном изотопном распределении.

Более внимательное обсуждение этих структур показало, что **VIIIa** и **VIIIb** могут легко переходить друг в друга, в то время как обрати-

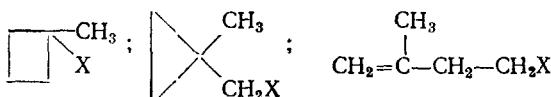
мый переход **VIIIa** или **VIIIb** в **VIIIc** затруднен. Возможно, что обратимый взаимный переход ионов **VIIIb** и **VIIIc** происходит через промежуточное образование пирамидального катиона трициклобутония. Ввиду того, что он симметричен, он одинаково легко может перейти в **VIIIa**, **VIIIb** и **VIIIc**



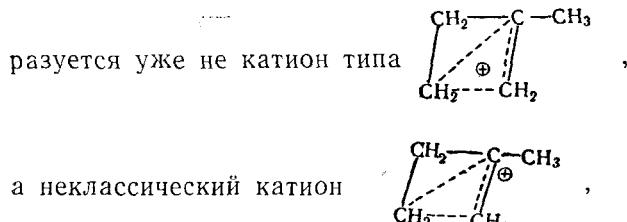
Таким образом, катион трициклобутония можно рассматривать как одно из возможных промежуточных соединений при внутренних превращениях.

Работы Робертса хорошо согласуются с представлениями Уинстейна и сотрудников о внутримолекулярных перегруппировках аллильных соединений^{166, 167}. Так, изучая сольволиз и внутримолекулярные перегруппировки *a,a*-диметилаллилхлорида, эти авторы допускают для них возможность общего промежуточного соединения.

В ионе бициклобутония (**VIII**) положительный заряд распределяется между положениями 1, 2 и 3. При атаке нуклеофильного реагента в эти положения образуются циклобутильные, циклопропилкарбенильные и аллилкарбенильные соединения соответственно. Соотношения этих продуктов в необратимых карбониево-ионных реакциях привели Робертса и сотрудников к выводу, что положительный заряд в **VIII** распределен одинаково между C_1 , C_2 и C_3 . Авторы предположили, однако, что любое нарушение этого баланса, вызванное, например, замещением метильной группой в одном из этих положений, может привести к серьезным изменениям^{163, 164, 165}. Изучение систем типа:



показало, что в этом случае в качестве промежуточного соединения обра-



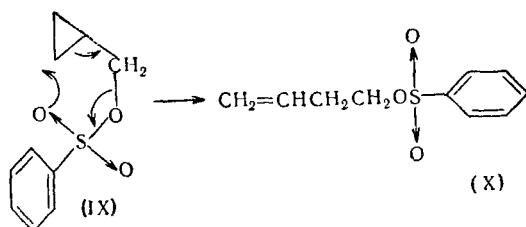
в котором уже нет полной делокализации положительного заряда, и он предпочтительно локализован у третичного атома углерода. Работы в этом направлении продолжаются теми же авторами и в настоящее время.

Следует отметить, что кроме Робертса и сотрудников, изучением механизма реакций изомеризации занимался ряд других ученых, причем точки зрения различных исследователей не всегда совпадали друг

с другом и с изложенной выше. Так, Браун и Борковский¹⁶⁸ в 1952 г. приготовили циклопропилкарбенилхлорид хлорированием метилцикло-пропана в жидкой фазе и определили скорость его сольволиза в 80%-ном этаноле. Полученные при этом продукты не были исследованы, а реакция была классифицирована ими как реакция первого порядка. В этой работе авторы ставили под сомнение возможность одновременного течения при сольволизе нескольких реакций, как это было установлено ранее в работах Робертса.

Почти одновременно Бергстром и Зигель¹⁶⁹ нашли, что при сольволовизе циклопропилкарбенилбензолсульфоната в абсолютном спирте образуется чистый этиловый эфир циклопропилкарбина.

Бергстром и Зигель, кроме того, нашли, что циклопропилметилбензолсульфонат (IX) при взаимодействии с безводным поташем при 20° на 90% изомеризуется в течение 24 часов в смесь, которая состоит, главным образом, из 3-бутенилбензолсульфоната (X). Эти авторы предположили, что X может образоваться за счет внутримолекулярной перегруппировки по схеме:



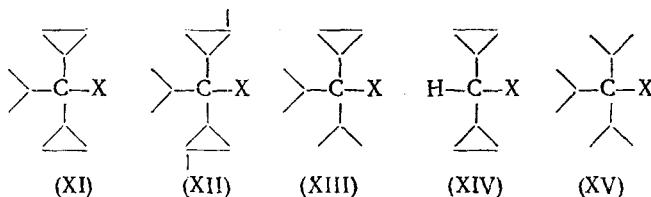
Эти данные, хорошо согласующиеся с приведенными выше наблюдениями Брауна, послужили основанием для того, чтобы механизм сольволиза, предложенный Робертсом и Мазуром, был полностью отвергнут Брауном¹⁷⁰. По мнению этого автора, сольволиз циклопропилкарбенилпроизводных идет без перегруппировки с промежуточным образованием классического иона карбония. Продукты перегруппировки, выделенные Робертсом и Мазуром¹⁵⁷, возникли, по мнению Брауна, вследствие того, что использованный в работе хлорид не был достаточно чист и содержал примеси.

Недавно изомеризация циклопропилметилбензолсульфоната (I) была вновь исследована Денни и Купчиком¹⁷¹ с использованием мечено- го кислорода O¹⁸, причем механизм Бергстрома и Зигеля был ими полностью опровергнут.

В связи с работами Брауна, Касерио, Грэм и Робертса¹⁶² в 1960 г. повторили работу Робертса и Мазура¹⁵⁷, воспользовавшись для изучения изотопного распределения спектрами ядерного магнитного резонанса, а для анализа продуктов сольволиза — газожидкостной хроматографией. При этом ранее полученные ими данные полностью подтвердились, что ставит под сомнение данные Брауна и дает основание заключить, что предложенный Робертсом механизм карбониево-ионных реакций наиболее правдоподобен.

Интересная работа, посвященная изучению сольволиза *p*-нитробензоатов различных циклопропилкарбинолов, была недавно опубликована Хартом и Сандри¹⁷². Эта работа была предпринята с целью выяснения причин, обусловливающих увеличение скорости сольволиза производных циклопропилкарбинала по сравнению с соответствующими алильными соединениями. Кроме того, авторов интересовало поведение в этой реакции третичных систем, так как до сих пор сольво-

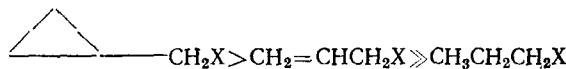
лиз изучался только на примере первичных и вторичных соединений. Для этой цели была синтезирована серия *p*-нитробензоатов карбинолов **XIa—XVa**, и они были подвергнуты сольволизу в растворах водного или метанольного диоксана при различных температурах:



где а) $\text{X}=\text{OH}$; б) $\text{X}=\text{OCOC}_6\text{H}_4-p\text{-NO}_2$; в) $\text{X}=\text{OCH}_3$.

Скорость сольволиза определяли титрованием освобождающейся *p*-нитробензойной кислоты. Для сольволиза в 80%-ном водном диоксане были получены при 60° следующие сравнительные скорости: **XV**, $b=1$; **XIV**, $b=60,7$; **XIII**, $b=246$; **XI**, $b=23\,500$; **XII**, $b=124\,000$.

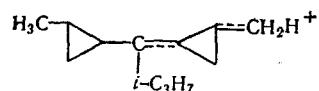
Авторы считают, что причиной большей скорости сольволиза производных циклопропилкарбинолов, по сравнению с соответствующими аллильными производными



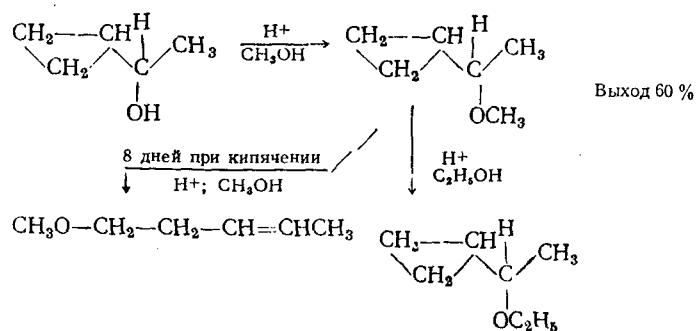
является то, что положительный заряд, который при ионизации X остается на углероде, лучше удерживается циклопропильной, чем винильной группой. По данным авторов, скорость сольволиза возрастает при замене изопропильной группы циклопропильной, причем второе трехчленное кольцо увеличивает скорость сольволиза почти в той же степени, как и первое.

Кроме того, было найдено, что два метильных заместителя у циклопропильной группы увеличивают скорость сольволиза в пять раз. Это увеличение слишком велико для индуктивного эффекта, передающегося через насыщенные связи к третичному углероду в соединении **XII**, b . Поэтому Хэрст и Сандри объясняют этот эффект наличием гиперконъюгации с участием трехчленного цикла и так изображают пере-

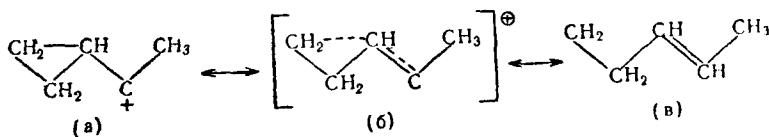
дачу индукционного эффекта через цикл:



Поведение в карбониево-ионных реакциях метилциклопропилкарбинола описано Пирсоном и Лэнджером¹⁷³. Авторы провели серию реакций по схеме:



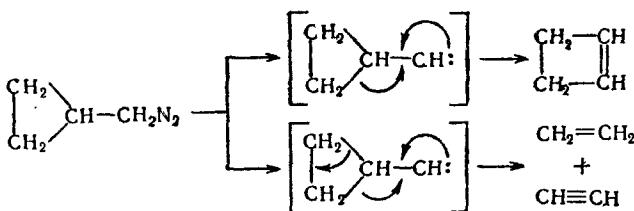
и нашли, что никаких перегруппировок в производных циклобутана при этом не происходило. Что касается образования аллильного производного, то для его получения потребовались достаточно жесткие условия. Авторы предполагают, что полученные ими результаты, а также описанные ранее Демьяновым¹⁷⁴ и Брюяном¹⁵⁵ можно объяснить при помощи промежуточно-образующегося иона карбония (б)



Жесткие условия, которые требуются для перехода циклопропилкарбенильного производного в аллильное указывают, по мнению авторов, на то, что резонансная форма (б) присутствует лишь в небольшой степени. Это объясняется тем, что в (б) положительный заряд находится на первичном углероде.

Новые перегруппировки, приводящие к взаимным переходам производных ряда циклопропана и циклобутана, были совсем недавно описаны Фридманом и Шехтером¹⁷⁵, изучавшими карбеноидное разложение диазоуглеводородов. Ранее эти авторы¹⁷⁶, а также Пауэл и Уайтинг¹⁷⁷ нашли, что тозилгидразоны алифатических альдегидов и кетонов реагируют со щелочами в аprotонных растворителях с образованием диазосоединений. Диазосоединения способны претерпевать термическое карбеноидное разложение с потерей азота и образованием олефиновых и циклопропановых соединений.

Эта реакция была применена для случая тозилгидразона альдегида циклопропанкарбоновой кислоты. Оказалось, что при взаимодействии этого вещества с метилатом натрия при 180° в диэтилкарбитоле или N-метилпирролидине образующийся циклопропилдиазометан превращается с расширением цикла в циклобутен (60 и 67%), с разрывом углеродного скелета — в этилен (13 и 10%) и ацетилен (13 и 10%) и с раскрытием цикла — в 1,3-бутадиен (4,5 и 7%)



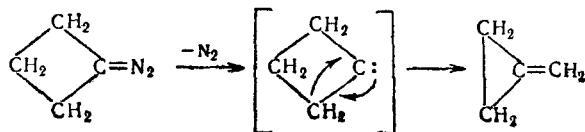
Образуется ли бутадиен непосредственно разложением тозилгидразона или в результате разложения циклобутена установлено не было. Метиленциклопропан, по наблюдениям авторов, не образуется вовсе.

Образование в этой реакции циклобутена — первый пример перегруппировки углеродного скелета с расширением цикла в системе простого карбена.

Способность циклопропильных карбеновых систем претерпевать перегруппировку с расширением цикла подтвердилась в реакции тозилгидразона метилциклопропилкетона в диэтилкарбитоле в присутствии щелочи. В этом случае был получен 1-метилциклобутен-1 (выход 92%),

винилциклопропан (1%), изопрен (2%), метилацетилен (2%) и этилен (3%).

Карбеноидное разложение тозилгидразона циклобутанона в диэтилкарбитоле или N-метилпирролидине протекает с сужением цикла, давая метиленциклопропан (79 и 80%), при миграции водорода образуется циклобутен (18 и 20%), а также 1,2-бутадиен (2—1%).



В случае разложения тозилгидразона циклопентанона с выходом 94% образуется нормальный продукт реакции — циклопентен.

* * *

Приведенные выше литературные данные свидетельствуют о крайней неустойчивости во многих химических реакциях циклобутанового кольца, связанного с функциональными группами.

Особенный интерес этих изомерных превращений заключается в том, что напряженный четырехчленный цикл легко переходит не только в свободные от напряжения пяти- и шестичленные циклы, но и в более напряженный трехчленный, а также в производные с открытой углеродной цепью. Таким образом, описанные выше разнообразные превращения часто оказываются общими для производных трех- и четырехчленных циклов. Именно поэтому в большинстве случаев исследователей интересуют оба ряда соединений, т. е. область малых циклов в целом.

Сопоставляя материал по изомерным превращениям углеводородов и производных ряда циклобутана, можно заключить, что в части углеводородов исчерпаны далеко не все вопросы, решение которых может пролить дополнительный свет на изомерные превращения трех- и четырехчленных циклов.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Vogel, Fortschr. Chem. Forsch., 3, № 3, 430 (1955).
2. E. Vogel, Ang. chemie, 72, 4 (1960); Усп. химии, 30, 92 (1961).
3. И. Л. Куняниц, Б. Л. Дяткин, Н. П. Гамбарян, Усп. химии, 25, 785 (1956).
4. Я. Л. Гольдфарб, Л. И. Беленький, Там же, 29, 470 (1960).
5. В. И. Кузнецов, Возникновение химии алициклических соединений, М., 1961.
6. W. H. Perkin, мл. J. Chem. Soc., 51, 1 (1887).
7. Th. Curtius, J. Prakt. chem. (2), 94, 342 (1916).
8. A. W. Dox, L. Ioder, J. Am. Chem. Soc., 43, 680 (1921).
9. J. R. Wibaut, H. Hoog, S. L. Langendijk, J. Overhoff, J. Smittenberg, Rec. trav. chim. Pans-Bas., 58, 363 (1939).
10. G. B. Heisig, J. Am. Chem. Soc., 63, 1698 (1941).
11. G. B. Heisig, F. H. Stodola, Org. Syntheses, 23, 16 (1943).
12. Н. М. Кижнер, ЖРХО, 37, 507 (1905).
13. В. П. Гольцов, Б. А. Казанский, ДАН, 33, 37 (1941).
14. В. П. Гольцов, ЖОХ, 19, 1679 (1949).
15. J. Cason, Ch. F. Allen, J. Org. Chem., 14, 1036 (1949).
16. R. P. Mariella, R. R. Raubé, Bol. Col. quim., Puerto Rico, 8, 24, 32 (1951).
17. Org. Syntheses, 33, 23 (1953).
18. H. M. Walborsky, J. Am. Chem. Soc., 71, 2941 (1949).
19. R. P. Linstead, M. N. Rydon, J. Chem. Soc., 1933, 582.
20. A. Campbell, M. N. Rydon, Там же, 1953, 3002.
21. Т. А. Фаворская, И. П. Яковлев, ЖОХ, 22, 122 (1952).

22. В. Н. Ипатьев, ЖРХО, **30**, 391 (1898); **31**, 349 (1898); **34**, 355 (1902).
23. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, ДАН, **83**, 693 (1952).
24. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, **47**; **1952**, **314**; **1954**, **173**.
25. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, ДАН, **94**, 887 (1954).
26. S. F. Maggian, Chem. Rev., **43**, 149 (1948).
27. Г. Г. Густавсон, J. Prakt. Chem. [2], **54**, 97, 104 (1896); [2], **56**, 93 (1897).
28. Синтезы органических препаратов, ИЛ, 1949, II, 443.
29. J. M. Conia, P. Leriverend, J. L. Rippol, Bull. Soc. chim. France, **1961**, 1803.
30. J. M. Derfer, K. W. Greenlee, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1863 (1945).
31. J. M. Derfer, K. W. Greenlee, C. E. Boord, Там же, **71**, 175 (1949).
32. J. D. Roberts, Ch. W. Sauer, Там же, **71**, 3925 (1949).
33. С. В. Лебедев, ЖРХО, **43**, 820 (1911).
34. С. В. Лебедев, Б. К. Мережковский, ЖРХО, **45**, 1925 (1913).
35. A. T. Blomquist, J. A. Verdon, J. Am. Chem. Soc., **78**, 109 (1956).
36. K. Alder, O. Ackerman, Ber., **90**, 1697 (1957).
37. H. N. Cripps, J. K. Williams, W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc., **80**, 751 (1958).
38. H. N. Cripps, J. K. Williams, W. H. Sharkey, Там же, **81**, 2723 (1959).
39. F. F. Caserio, мл., S. H. Parker, R. Piccolini, J. D. Roberts, Там же, **80**, 5507 (1958).
40. J. K. Williams, W. H. Sharkey, Там же, **81**, 4269 (1959).
41. H. N. Cripps, J. K. Williams, V. Tullio, W. H. Sharkey, Там же, **81**, 4904 (1959).
42. H. Staudinger, Die Ketene, Verlag Enke, Stuttgart, 1912.
43. E. R. Buchmann, J. C. Conly, D. H. Deutsch, W. G. Finnegan, G. L. Fujimoto, H. L. Herzog, D. R. Howton, M. Madoff, H. M. Walborsky, Techn. Rep. Calif. Inst. of Technol., 1951.
44. E. R. Buchman, H. L. Herzog, J. Org. Chem., **16**, 99 (1951).
45. H. Staudinger, E. Suter, Ber., **53**, 1092 (1920).
46. H. Staudinger, Helv. chim. Acta, **7**, 19 (1924).
47. E. Vogel, K. Müller, Lieb. Ann., **615**, 29 (1958).
48. P. Lipp, R. Köster, Ber., **64**, 2823 (1931).
49. D. A. Semenov, E. F. Cox, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3221 (1956).
50. S. Kaarsemaker, J. Coops, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **70**, 1033 (1951).
51. R. Willstätter, J. Bruce, Ber., **40**, 3982 (1907).
52. J. Cason, R. L. Way, J. Org. Chem., **14**, 31 (1939).
53. Ph. Pommerantz, A. Fookson, Th. W. Mears, S. Rothberg, F. L. Howard, J. Res. Nat. Bur. Stand., **52**, 59 (1954).
54. M. D. Owen, G. R. Ramage, J. L. Simonsen, J. Chem. Soc., **1938**, 1211.
55. Р. Я. Левина, М. Г. Кузьмин, Ю. С. Шабаров, Вестник МГУ, **1957**, № 1, 170.
56. Ю. С. Шабаров, Н. И. Васильев, Н. К. Мамаева, Р. Я. Левина, ДАН, **135**, 879 (1960).
57. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, М. Г. Кузьмин, Н. И. Васильев, Е. Г. Трещова, ДАН, **121**, 303 (1958).
58. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, М. Г. Кузьмин, Н. И. Васильев, С. И. Покрака, Е. Г. Трещова, ЖХО, **29**, 3541 (1959).
59. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, М. Г. Кузьмин, ДАН, **127**, 111 (1959).
60. М. Ю. Лукина, Усп. химии, **31**, 901 (1962).
61. G. S. Handler, J. H. Anderson, Tetrahedron, **2**, 345 (1958).
62. C. A. Coulson, W. E. Moffitt, Phil. Mag., **40**, I (1949).
63. J. D. Dunitz, V. Schomaker, J. Chem. Phys., **20**, 1703 (1952).
64. G. W. Rathjens, мл., N. K. Freeman, W. D. Gwinn, K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5634 (1953).
65. A. Almenningen, O. Bastiansen, P. N. Skancke, Acta Chem. Scand., **15**, 711 (1961).
66. F. H. Seubold, Chem. Ind., **1954**, 1389.
67. G. F. Carter, D. H. Templeton, Acta cryst., **6**, 805 (1953).
68. S. W. Benson, Ind. Eng. chem., Anal. Ed., **14**, 189 (1942).
69. S. Kaarsemaker, J. Coops, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **71**, 261 (1952).
70. G. W. Rathjens, мл., W. D. Gwinn, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5629 (1953).
71. М. Е. Вольгин, Усп. химии, **29**, 298 (1960).
72. J. M. Derfer, E. E. Pickett, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2482 (1949).
73. B. B. Loeffler, E. Eberlin, L. W. Pickett, J. Chem. Phys., **28**, 345 (1958).
74. R. C. Lord, D. G. Rea, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2401 (1957).
75. J. J. Wren, J. Chem. Soc., **1956**, 2208.
76. В. Т. Александрия, М. Ю. Лукина, Х. Е. Стерин, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОФМН, **1954**, 699.

77. В. Т. Александриан, Х. Е. Стерин, М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, 1957, т. 1, 68.
78. Е. Г. Трещова, Ю. Н. Панченко, Н. В. Васильев, М. Г. Кузьмин, Ю. С. Шабаров, Р. Я. Левина, Оптика и спектроскопия, 8, 371 (1960).
79. E. R. Buschman, D. R. Howton, J. Am. Chem. Soc., 70, 2517 (1948).
80. E. R. Buschman, D. R. Howton, Там же, 70, 3510 (1948).
81. R. C. Krug, L. W. Smith, Ch. E. Fry, Там же, 76, 3222 (1954).
82. D. E. Applequist, J. D. Roberts, Там же, 78, 874, 4012 (1956).
83. A. T. Blomquist, J. A. Verdon, Там же, 77, 1807 (1955).
84. W. J. Bailey, H. R. Golden, Там же, 75, 4780 (1953).
85. Ю. С. Шабаров, Н. И. Васильев, Р. Я. Левина, ЖОХ, 31, 1812 (1961).
86. C. T. Genaux, F. Kern, W. D. Walters, J. Am. Chem. Soc., 75, 6196 (1953).
87. J. Langrish, H. O. Pritchard, J. Phys. Chem., 62, 761 (1958).
88. R. Srinivasan, S. M. E. Kellner, J. Am. Chem. Soc., 81, 5801 (1959).
89. W. Cooper, W. D. Walters, Там же, 80, 4220 (1958).
90. R. E. Wellman, W. D. Walters, Там же, 79, 1542 (1957).
91. M. N. Dass, W. D. Walters, Ztschr. Phys. Chem. (B. R. D.), 15, 22 (1958).
92. S. M. E. Kellner, W. D. Walters, J. Phys. Chem., 65, 466 (1961).
93. H. R. Gerberich, W. D. Walters, J. Am. Chem. Soc., 83, 3935 (1961).
94. J. J. Drysdale, H. B. Stevenson, W. H. Sharkey, Там же, 81, 4908 (1959).
95. E. Vogel, Lieb. Ann., 615, 1 (1958).
96. В. Н. Ипатьев, Н. Л. Тихоцкий, ЖРХО, 36, 760 (1904).
97. О. Филипов, ЖРХО, 46, 1197 (1914).
98. М. Н. Дояренко, ЖРХО, 48, 1 (1926).
99. Н. А. Розанов, ЖРХО, 61, 2297 (1929).
100. М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, В. А. Оводова, Б. А. Казанский, ДАН, 127, 567 (1959).
101. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, В. Т. Александриан, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1421.
102. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева, Там же, 1953, 843.
103. М. Б. Турова-Поляк, М. Ю. Лукина, ЖОХ, 43, 179 (1948).
104. М. Б. Турова-Поляк, Н. Б. Барановская, ЖОХ, 9, 429 (1939).
105. М. Б. Турова-Поляк, О. И. Полякова, ЖОХ, 9, 233 (1939).
106. М. Б. Турова-Поляк, Н. П. Егорова, Е. Н. Петрова, ЖОХ, 16, 825 (1946).
107. М. Б. Турова-Поляк, З. Манаева, ЖОХ, 9, 1279 (1939).
108. М. Б. Турова-Поляк, А. Ф. Кошелев, ЖОХ, 9, 2179 (1939).
109. М. Б. Турова-Поляк, Г. А. Тарасова, ЖОХ, 10, 172 (1940).
110. М. Б. Турова-Поляк, Т. С. Словохотова, ЖОХ, 10, 1435 (1940).
111. М. Б. Турова-Поляк, Е. В. Всеволожская, ЖОХ, 11, 824 (1941).
112. М. Б. Турова-Поляк, И. Гурвич, Н. Егорова, ЖОХ, 17, 137 (1947).
113. H. Pines, W. D. Huntsman, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., 75, 2315 (1953).
114. V. N. Ipatieff, H. Pines, B. B. Corson, Там же, 60, 577 (1938).
115. V. N. Ipatieff, B. B. Corson, H. Pines, Там же, 58, 919 (1936).
116. V. N. Ipatieff, H. Pines, L. Schmerling, Там же, 60, 353 (1938).
117. R. Willstätter, J. Brüse, Ber., 40, 3979 (1907).
118. С. В. Лебедев, ЖРХО, 43, 837 (1911).
119. Н. А. Розанов, ЖРХО, 61, 2296 (1929).
120. С. Е. Райк, Уч. зап. МГУ, 71, 65 (1941).
121. С. Е. Райк, ЖОХ, 11, 324 (1941).
122. Б. А. Казанский, Т. Ф. Булanova, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 29.
123. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, ДАН, 74, 263 (1950).
124. М. Ю. Лукина, В. А. Оводова, Б. А. Казанский, ДАН, 97, 683 (1954).
125. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1274.
126. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукина, И. В. Гостунская, Хим. наука и промышл., 2, 172 (1957).
127. М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, ДАН, 116, 793 (1957).
128. Н. М. Кижнер, ЖРХО, 37, 509 (1905).
129. Н. М. Кижнер, ЖРХО, 40, 994 (1908).
130. Н. М. Кижнер, ЖРХО, 42, 1211 (1910).
131. Н. М. Кижнер, ЖРХО, 40, 676 (1908).
132. Н. М. Кижнер, ЖРХО, 37, 517 (1905).
133. Н. М. Кижнер, ЖРХО, 42, 1227 (1910).
134. G. Chavanne, G. Chiurdoglu, Bull. Soc. Chem. Belg., 51, 11 (1942).
135. Т. А. Фаворская, И. П. Яковлев, ЖОХ, 22, 113 (1952).

136. Т. А. Фаворская, И. П. Яковлев, ЖХО, **22**, 122 (1952).
 137. Т. А. Фаворская, И. П. Яковлев, ЖХО, **22**, 215 (1952).
 138. Т. А. Фаворская, И. П. Яковлев, ЖХО, **22**, 1816 (1952).
 139. Н. Я. Демьянов, ЖРХО, **42**, 837 (1910).
 140. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, А. Т. Терзян, ЖХО, **17**, 981 (1947).
 141. Б. А. Казанский, ЖХО, **6**, 1598 (1936).
 142. H. Pines, W. D. Huntsman, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2315 (1953).
 143. W. Hückel, W. Tappe, G. Legutke, Ann., **543**, 191 (1940).
 144. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, ДАН, **101**, 683 (1955).
 145. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 692.
 146. М. Н. Дояренко, ЖРХО, **58**, 1, 16, 27 (1926).
 147. С. С. Овербергер, А. Е. Ворчерт, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1007 (1960).
 148. Н. Я. Демьянов, М. Лушников, ЖРХО, **35**, 26 (1903).
 149. Н. Я. Демьянов, Вег., **40**, 4961 (1907).
 150. Н. Я. Демьянов, Усп. химии, **3**, 493 (1934).
 151. W. H. Perkin, мл., J. Chem. Soc., **65**, 950 (1894).
 152. R. Dalle, Bull. Acad. Belg., **1902**, 36.
 153. Н. Я. Демьянов, Вег., **40**, 4393 (1907).
 154. L. I. Smith, S. McKenzie, мл., J. Org. Chem., **15**, 74 (1950).
 155. P. Bruylants, A. Dewall, Bull. Class. Sci. Acad. Roy. Belg., **14**, 140 (1928).
 156. Т. А. Фаворская, Ш. А. Фридман, ЖХО, **18**, 2080 (1948).
 157. J. D. Roberts, R. H. Mazur, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2509 (1951).
 158. J. D. Roberts, W. F. Gorham, Там же, **74**, 2278 (1952).
 159. J. D. Roberts, R. H. Mazur, Там же, **73**, 3542 (1951).
 160. J. D. Roberts, V. C. Chambers, Там же, **73**, 5034 (1951).
 161. R. H. Mazur, W. N. White, D. A. Semenov, C. C. Lee, M. S. Silver, J. D. Roberts, Там же, **81**, 4390 (1959).
 162. M. C. Caserio, W. H. Graham, J. D. Roberts, Tetrahedron, **11**, 171 (1960).
 163. E. Renk, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **83**, 878 (1961).
 164. E. Renk, P. R. Shafer, W. H. Graham, R. H. Mazur, J. D. Roberts, Там же, **83**, 1987 (1961).
 165. E. F. Cox, M. C. Caserio, M. S. Silver, J. D. Roberts, Там же, **83**, 2719 (1961).
 166. W. G. Young, S. Winstein, L. Goering, Там же, **73**, 1958 (1951).
 167. S. Winstein, A. H. Fainberg, Там же, **80**, 459 (1958).
 168. H. C. Brown, M. Borkowski, Там же, **74**, 1894 (1952).
 169. C. G. Bergstrom, S. Siegel, Там же, **74**, 145 (1952).
 170. H. C. Brown, Falk-Plaut Lecture, Colombia University, March 6, 1957 and Seminar at Harvard University, October 10, 1958; Цит. по Tetrahedron, **11**, 171 (1960).
 171. D. B. Denney, E. J. Kupchik, J. Am. Chem. Soc., **82**, 859 (1960).
 172. H. Hart, J. M. Sandri, Там же, **81**, 320 (1959).
 173. R. G. Pearson, S. H. Langert, Там же, **75**, 1065 (1953).
 174. Н. Я. Демьянов, Вег., **55B**, 2718 (1922).
 175. L. Friedman, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1002 (1960).
 176. L. Friedman, H. Shechter, Там же, **81**, 5512 (1959).
 177. J. W. Powell, M. G. Whiting, Tetrahedron, **7**, 305 (1959).

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