

УДК 541.63 : 535.56

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ НЕУГЛЕРОДНЫЙ АТОМ

В. И. Соколов и О. А. Рейтова

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Общий очерк истории проблемы	3
2. V группа	5
3. VI группа	11
4. IV группа	15
5. Спираны с ключевым неуглеродным атомом	17
6. О влиянии природы асимметрического атома на оптическое вращение	18

Стереохимия соединений с асимметрическим углеродом давно сложилась в стройную систему, опирающуюся на многочисленные корреляции конфигураций важнейших классов соединений, и получила принципиальное завершение после установления абсолютных конфигураций. Позже, в 50-х годах, сформировалась стереохимия соединений, обладающих молекулярной диссимметрией (без асимметрического атома): замещенных дифенилов, алленов и т. д. Этот процесс еще не совсем закончен, хотя за последнее десятилетие достигнуты большие успехи. Нельзя не отметить также, что в это же время сильно возрос интерес к теории оптической активности вообще, и бурно развивался метод дисперсии оптического вращения как орудие исследования органических и неорганических соединений.

До последних лет гораздо меньшее внимание привлекали молекулы, содержащие асимметрический атом, отличный от углерода. Между тем большое разнообразие типов таких соединений представляет немалый интерес для стереохимии. Эта область исследования, особенно интенсивно разрабатываемая в последние 5—6 лет, насколько нам известно, не освещалась в обзорной литературе.

1. Общий очерк истории проблемы

В истории рассматриваемой проблемы можно различить несколько периодов, начало каждого ознаменовано возникновением какой-либо идеи. (Естественно, что между этими периодами невозможно провести резких границ.) Начало стереохимии неуглеродного асимметрического атома можно отнести к тому времени, когда один из основателей стереохимии Ле-Бель¹ получил оптически активную соль (хлорид) метилэтилизопропилизобутиламмония микробиологическим путем (1891). В первый период химиков больше всего интересовало само доказательство возможности существования тетра- и тризамещенного неуглеродного атома в оптически активной форме. Это свидетельствовало об общности тетраэдрической модели, пригодности ее и для других элементов, кроме углерода. Наиболее важные работы в 1900—1910 годах выполнены английской стереохимической школой (Поуп,

Пичи): были разделены на антиподы соли аммония², сульфония³ и т. д. В конце 20-х годов были получены оптически активные эфиры сульфиновых кислот⁴, сульфоксиды⁵ и родственные соединения. Исчерпание возможностей этого направления явилось причиной значительного сокращения числа публикаций (вплоть до 50-х годов). Однако доказательная функция сохраняет значение до сих пор, например, четырехзамещенное производное серы⁶ получено в оптически активном состоянии в 1960 г., а азотистый аналог окиси амина⁷ — лишь в 1963 г.

Началом второго периода следует считать работы Мейзенгеймера^{8, 9} (1911—1926). К этому же времени относится возникновение настойчивого интереса к природе оптической активности, в первую очередь проявившееся, конечно, в стереохимии углерода (начиная с Чугаева). Мейзенгеймер воспринял идею Вернера¹⁰ о роли природы центрального атома в комплексных соединениях и внес ее в органическую химию. Он был первым, кто не только поставил проблему влияния природы асимметрического атома на величину вращения, но и проделал образцовую по выполнению экспериментальную работу. Его работы сохранили доказательный характер (для семиполярной связи в окисях аминов и фосфинов), но общая постановка вопроса отличалась большой глубиной. После Мейзенгеймера интерес к этой стороне проблемы был надолго утрачен, сохранившись только в лаборатории Манна¹¹ (Кэмбридж), где получил своеобразное преломление.

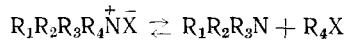
Третий период начинается в конце 50-х годов: соединения с асимметрическим неуглеродным атомом применяются как модели для изучения механизмов реакций, при этом уже необходимо учитывать различия между углеродом и другими элементами. За последние годы практически создана стереохимия Si, P, Ge, As, получены данные о механизмах замещения у фосфора и кремния. Крупнейшим успехом является установление в нескольких случаях абсолютной конфигурации неуглеродных асимметрических центров, что представляет одну из двух основных задач статической стереохимии. Гораздо большие трудности представляет вторая задача: определение величины оптического вращения как функции структуры, — которая еще далека от разрешения.

Специфический интерес в рамках обозреваемой проблемы представляет вопрос о зависимости вращения от природы асимметрического атома. При составлении данного обзора ему удалено наибольшее внимание. Наоборот, не ставились цели с исчерпывающей полнотой осветить вопросы динамической стереохимии. Из старых работ (которые можно найти в известных руководствах по стереохимии) рассматриваются подробно лишь те, которые имеют существенное значение в указанном аспекте; другие же просто упоминаются. Новейшая периодическая литература использована в обзоре до осени 1963 г.

В настоящее время достоверно установлена оптическая активность за счет асимметрических атомов следующих элементов, кроме углерода: Si, Ge, N, P, As, Sb, S, Se, Te. Материал будет рассмотрен по группам Периодической системы, причем более удобно начать с V и VI групп, стереохимия которых имеет большую историю, а затем уже обратиться к недавним работам по IV группе. В особый раздел выделены спирановые соединения с ключевым гетероатомом. Последняя часть обзора содержит попытку анализа литературного материала с применением полуэмпирического метода расчета оптического вращения, развитого Брюстером^{12—14} для соединений с асимметрическим углеродом.

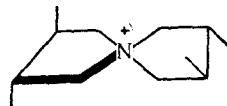
2. V группа

Уже давно были разделены на антиподы соли четырехзамещенного аммония²; оптическая устойчивость их в большинстве случаев невелика из-за легкости обратной реакции:



Большой оптической стабильностью обладают спиранные системы с бициклическим азотом, расщепленные впервые Миллсом¹⁵. Их рацемизация затруднена, поскольку при этом должны разорваться две связи углерод — азот.

С этими системами связаны два интересных момента. Во-первых, очень редкий случай самопроизвольного расщепления, наблюдавшийся Хавингой^{16, 17}: иодистый метилэтилфенилбензиламмоний при длительном стоянии в запаянной ампуле выделял кристаллы (—) энантиомера, содержащие хлороформ. Второе: именно к этому классу относится единственный известный пример молекулы оптически неактивной, поскольку она совместима со своим зеркальным отображением, хотя и не имеет плоскости симметрии¹⁸:



Здесь реализуется редкий элемент симметрии — зеркально-поворотная ось четвертого порядка; отсутствие оптической активности для таких молекул было предсказано ранее¹⁹.

Описаны в оптически активной форме своеобразные изологи аммониев — соли гидразония (I)²⁰.



В противоположность солям аммония, фосфониевые и арсониевые соли долго не удавалось расщепить на антиподы из-за быстрой рацемизации. Ранние работы^{21–23} не привели к успеху, иногда наблюдали небольшое и быстро исчезавшее вращение. Энантиомеры фосфониевых солей получены только в последнее десятилетие несколькими группами исследователей, прежде всего Вандерверфом и Мак-Юэном^{24–26}. Получены в оптически активной форме и некоторые арсониевые соли^{27, 28}. Особый интерес представляет удачное применение Камаем и Клабуновским²⁹ для разделения бромистого этил-*p*-амилфенилбензиларсония метода избирательной адсорбции одного из антиподов на дисимметрических кристаллах кварца, причем эффективность этой довольно простой операции была выше, чем трудоемких многочисленных кристаллизаций.

Оптическая активность солей стибонаия экспериментально еще не обнаружена, но вряд ли можно сомневаться в том, что она возможна.

Увеличение валентности центрального атома при переходе от углерода к элементам V группы вызывает появление новых типов асимметрических молекул. Здесь встречается новая геометрическая модель — искаженный тетраэдр с двойной связью, направленной к одной из

вершин (рис. 1). Если три остальные заместителя различны, то молекула не имеет плоскости симметрии. Этот структурный тип в чистом виде, очевидно, представлен в сульфидах фосфинов и арсинов $R_1R_2R_3P=S, R_1R_2R_3As=S$. По-видимому, в этих молекулах присутствует настоящая двойная связь. Показательно различие в свойствах окисей и сульфидов: сульфиды фосфинов, в отличие от окисей фосфинов и аминов, не присоединяют галоидоводородов, что, вероятно, указывает на отсутствие заметного отрицательного заряда на сере. Существенным доводом является и то, что сульфиды третичных аминов не существуют³⁰; очевидно, сера не может быть отрицательным концом диполя семиполярной связи (в смысле $\text{Э}^+—\text{S}^-$), а двойная связь в случае азота невозможна. Сульфид третичного арсина (II a) расщепили на антиподы Миллс и Рейпер³¹ в 1925 г., а его фосфорный аналог (II б) Дэвис и Манн³² в 1944 г. Они же поставили вопрос о сравнении оптического вращения соответственных окисей, сульфидов и селенидов, экспериментально пока не исследованный.

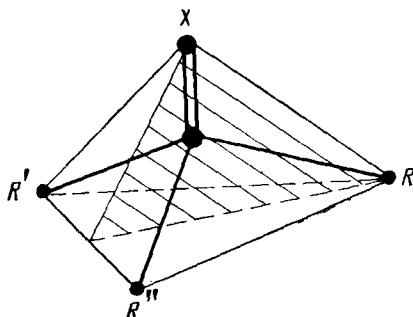
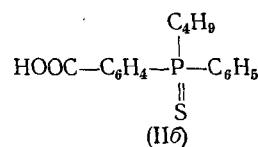
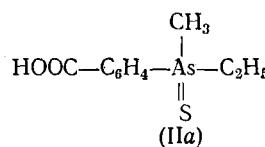
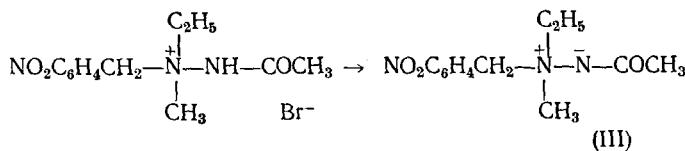


Рис. 1.

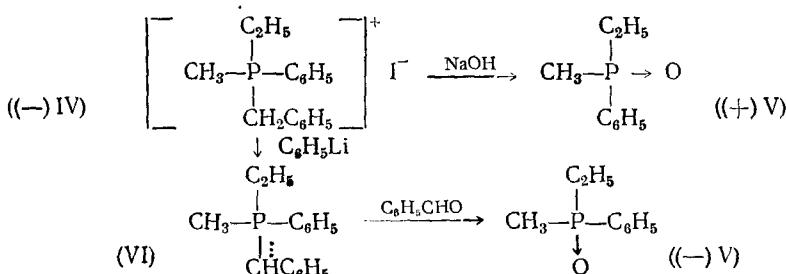


Окиси третичных фосфинов и аминов изучены в классических трудах Мейзенгеймера с сотрудниками^{8, 9, 33}. В результате громадного труда удалось получить в оптически активной форме более 20 соединений, из которых подробно были изучены вещества, имеющие радикалы метил, фенил и этил (или бензил). Во многих случаях пришлось ограничиться только выделением диастереомеров, так как замена оптически активного аниона приводила к рацемизации. Результаты, относящиеся к влиянию структуры и растворителя на молекулярное вращение, будут нами обсуждены в заключительном разделе обзора.

Азотистый аналог окиси амина (III) получен Вавзонеком⁷ из соответствующей соли гидразония:



Только через 30 лет снова появляются работы по оптически активным окисям фосфинов. Вандерверф и Мак-Юэн с сотрудниками в серии статей^{24, 34–37} описали разнообразные превращения соединений с асимметрическим фосфором, которые позволяют установить связь между относительными конфигурациями (IV) и (V):



Легкое отщепление бензильной группы в щелочной среде приводит к окиси фосфина с противоположным вращением. Переходное состояние имеет конфигурацию тригональной бипирамиды, и стереохимическим результатом является обращение конфигурации³⁸. При действии на бензилфосфониевую соль (IV) фениллития образуется оптически активный реагент Виттига (VI), естественно, той же конфигурации. Бензальдегид с VI дает (--) IV, стерическим результатом этой стадии, в соответствии с четырехзвенным циклическим механизмом реакции Виттига³⁹, также должно быть сохранение конфигурации. Это позволяет приписать одинаковую конфигурацию атому фосфора в (--) IV и (--) V.

Долгое время большой интерес вызывала проблема возможности существования устойчивых энантиомеров трехзамещенного азота, фосфора, мышьяка, сурьмы. Мейзенгеймеру⁴⁰ не удалось расщепить на антиподы фенилтолил-*o*-карбоксифениламин. В конце 30-х годов из спектроскопических данных была оценена частота инверсии пирамиды гидридов элементов V группы⁴¹ (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	PD ₃	AsD ₃
Частота инверсии, сек. ⁻¹	2·10 ¹⁰	5·10 ⁶	16·10 ⁴	6·10 ³	30

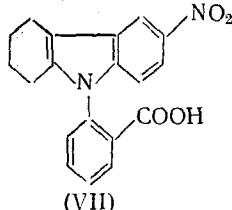
Частота значительно уменьшалась с возрастанием массы заместителей, что давало возможность надеяться на устойчивость конфигурации при переходе к органическим радикалам. Манн полагал, что существование оптических антиподов возможно для всех элементов главной подгруппы, исключая азот. В 1954 г. Вестон⁴² методами квантовой химии оценил конфигурационную устойчивость пирамиды для (CH₃)₃Э, вычислив «температуру рацемизации» — температуру, при которой полупериод инверсии пирамиды равен 2 часам (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

	(CH ₃) ₃ N	(CH ₃) ₃ P	(CH ₃) ₃ As	(CH ₃) ₃ Sb	(CH ₃) ₃ S ⁺
T _{рац.} , °К	105	280	380	340	210

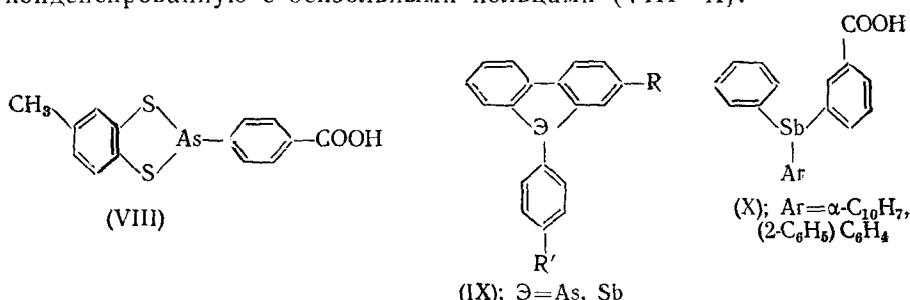
Согласно Вестону, конфигурация мышьяка и сурьмы достаточно устойчива при комнатной температуре, а фосфора — при несколько более низкой. Однако совсем неясно, как будет меняться T_{рац.} с изменением радикалов. Для катиона триалкилсульфония результат получился неверный, так как сульфоневые соли оптически вполне устойчивы. Очевидно, пользоваться этим расчетом для предсказания следует с осторожностью.

Оптическая активность некоторых ароматических систем с трехвалентным азотом, например VII⁴³,

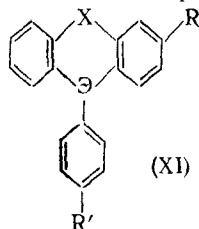


вероятно, обусловлена затрудненным вращением. Жесткую структуру с трехвалентными атомами азота представляет и основание Трегера, которое разделили на антиподы Прелог и Виланд⁴⁴, впервые применив для этого асимметрический адсорбент — *d*-лактозу.

В 50-х годах Кэмпбелл с сотрудниками^{45–49} опубликовала ряд работ, в которых описаны оптически активные производные мышьяка, фосфора, сурьмы. Гетероатом был включен в циклическую систему, конденсированную с бензольными кольцами (VIII—X).



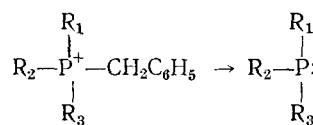
Раньше структуры подобных типов были разделены на антиподы Лессли и Тэрнером^{50–52}, их отличительной особенностью было присутствие двух гетероатомов, соединяющих ароматические кольца (XI).



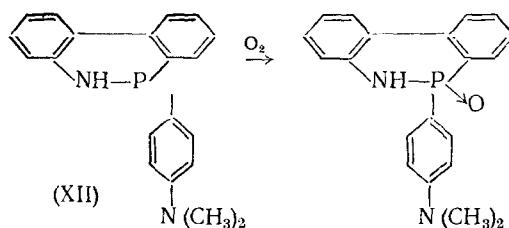
Благодаря специфичности этих структур, возникло сомнение, не является ли их оптическая стабильность следствием пространственных затруднений из-за скопления жестко связанных арильных групп или устойчивости складчатой конформации (по оси Э—Х); такую точку зрения защищал Мани⁵³. Вопрос об асимметрии гетероатома в цикле оставался открытым.

Эта старейшая проблема стереохимии была разрешена в последние годы в лаборатории Хорнера. Удалось получить устойчивые энантиомеры третичных фосфинов⁵⁴ и арсинов⁵⁵ совершенно обычного строения: с одним арильным и двумя алкильными радикалами. Для этого был применен оригинальный метод — отщепление бензильной* группы при восстановлении на ртутном катоде энантиомеров соответствующих фосфониевых

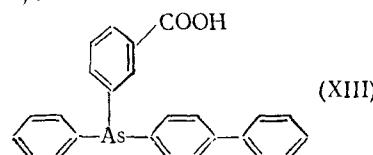
* Впоследствии было найдено⁵⁷, что аллильная группа также способна к электролитическому отщеплению.



и арсониевых солей. Эти соединения чрезвычайно оптически устойчивы, некоторые из них выдерживают многочасовое кипячение в растворе без малейшей рацемизации! Немецкие исследователи установили, что электролитическое восстановление ониевых солей фосфора и мышьяка, а также алкилирование, окисление и тиоокисление $R_1R_2R_3\text{Э}$ происходят с полным сохранением конфигурации^{56–58}. Сохранение конфигурации при окислении трехвалентного фосфора в сложном соединении (XII) наблюдала также Кэмпбелл⁴⁹:

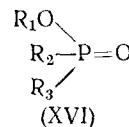
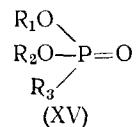
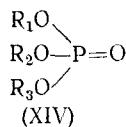


В 1963 г. Мислоу⁵⁹ показал, что оптическая активность соединений Лессли—Тэрнера XI обусловлена конфигурационной устойчивостью атома мышьяка, в то время как конформационно эти молекулы весьма подвижны (энергетический барьер для «складывания» молекулы по оси Э—Х всего ~ 6 ккал/моль). В этой работе разделен на антиподы также триариларсин (XIII):

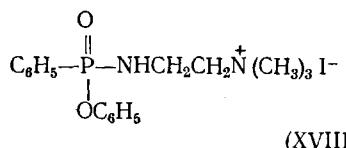
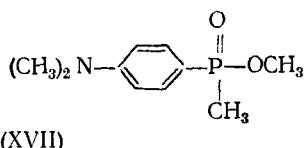


свободный от пространственных затруднений; получены кривые дисперсии оптического вращения без эффекта Коттона (до $310 m\mu$). Таким образом, вопрос о возможности существования трехвалентных производных элементов главной подгруппы V группы в оптически активном состоянии разрешен положительно для фосфора, мышьяка и сурьмы. Устойчивость пирамиды азота, очевидно, слишком низка: например, по данным спектров ЯМР⁶⁰, для N-алкилэтиленимина инверсия конфигурации азота происходит с частотой 60 сек.⁻¹ при комнатной температуре.

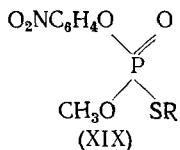
Кроме рассмотренных классов соединений, элементы V группы образуют и другие молекулы тетраэдрического строения: производные кислот, например, для фосфора XIV—XVI, и разнообразные аналоги с серой, галоидом, азотом вместо кислорода



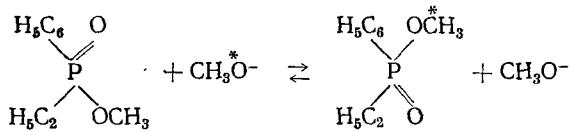
По-видимому, впервые соединения с асимметрическим кислотным фосфором XVII, XVIII расщепили на антиподы Мак-Юэн и Вандерверф^{61, 62}, а также Аарон и Миллер⁶³.



Затем Хильгетаг и Леман^{64, 65} получили в оптически активном состоянии полный эфир (XIX), не содержащий связи фосфор—углерод.



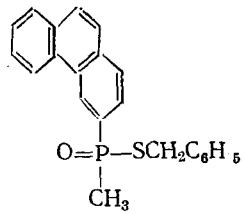
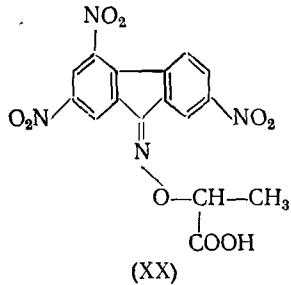
Кроме перечисленных исследователей, в настоящее время по этой проблеме работают Грин и Хадсон в Швейцарии и Михальский в Польше. Большинство работ выполнено на производных тиофосфорных кислот; основной целью являлось изучение механизмов реакций, затрагивающих фосфор³⁸. Например, изучая изотопный обмен:



Грин и Хадсон⁶⁶ нашли, что скорость рацемизации превышает скорость обмена точно в два раза. Это применение к фосфору классического доказательства строгого обращения конфигурации для нуклеофильтальном замещении типа *S_N2*, данное для углерода (обмен галоида) Хьюзом⁶⁷.

В лаборатории Аарона—Миллера антиподы эфиров фосфоновых кислот были применены для изучения механизма действия холинэстеразы⁶⁸; константы ингибирования различаются в 10 раз. Это направление может представить интерес для энзимологии.

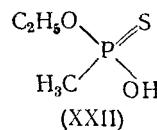
Следует отметить изящное применение⁶⁹ реагента Ньюмена (XX) для оптического разделения соединения (XXI) и β-нафтилметилового эфира метилфосфоновой кислоты:



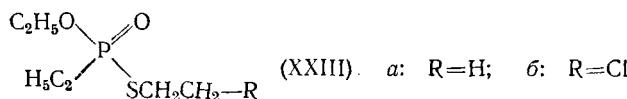
Геометрические требования, по-видимому, очень строги, так как эфир β-нафтилфосфоновой кислоты уже не дает молекулярного комплекса с XX.

Конфигурации соединений с асимметрическим кислотным фосфором совершенно неизвестны; установлено⁷⁰ на примере соединения XXII,

что изменение алкильного радикала в эфирной части молекулы не меняет знака вращения:



Одна из работ Михальского⁷¹ показывает, что стереохимический ход реакций может зависеть от тонких деталей структуры: XXIII^a и XXIII^b одной конфигурации дают с SO_2Cl_2 хлориды



различного знака вращения. Не имея возможности разбирать подробно все работы, посвященные данным системам, ограничимся указанием некоторых⁷²⁻⁷⁶.

Важной и увлекательной задачей является корреляция конфигурации атома фосфора в кислотах с другими типами фосфорных соединений. Наиболее удобным способом представляется замена атома хлора или алcoxила на углеводородный радикал действием реактива Гринь-яра с переходом к окиси третичного фосфина.

Вопрос об оптической изомерии аналогичных производных арсоновых кислот до сих пор экспериментально не исследовался.

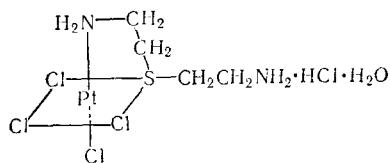
3. VI группа

Известно большое количество типов структур, содержащих асимметрический атом серы. В большинстве случаев оптическая активность наблюдалась экспериментально. Наоборот, для селена и теллура единственным типом молекул, полученных в оптически активной форме, являются ониевые соединения^{77, 78}. Представляет интерес случай кислорода. Оксониевые соединения Меервейна⁷⁹ вряд ли стоит принимать во внимание из-за их малой устойчивости. Остаются триарилоксониевые соли Несмеянова и Толстой^{80, 81}, о которых точно не известно, имеют ли они пирамidalную или плоскую структуру. Согласно Сыркину⁸², они являются соединениями оксаловой природы, как и соль $[\text{O}(\text{HgCl})_3]^+\text{Cl}^-$, а потому должны быть плоскими. Рентгеноструктурный анализ соли трифенилоксония еще не закончен⁸³. Между тем недавно проведено повторное исследование⁸⁴ соли $[\text{O}(\text{HgCl})_3]^+\text{Cl}^-$, которое показало, что катион имеет структуру пирамиды с высотой $\sim 0,5 \text{ \AA}$. Вопрос пока остается нерешенным, в случае пирамidalного строения триарилоксониевых солей, очевидно, можно было бы ожидать разделения $\text{Ag}_1\text{Ag}_2\text{Ag}_3\text{O}^+$ на антиподы.

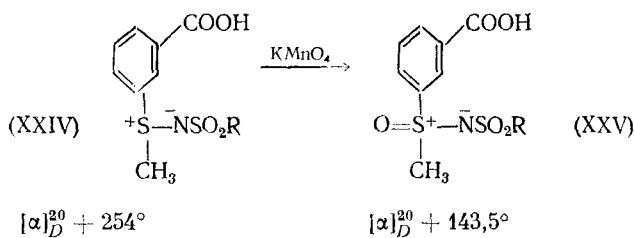
Оптическая активность наблюдается в соединениях, где сера связана с 3 или 4 различными группами. Впервые Поуп и Пичи³ расщепили в 1900 г. катион метилэтилкарбоксиметилсульфония. Затем Филиппс и сотрудники получили в оптически активном состоянии эфиры сульфиновых кислот⁴, сульфоксиды⁵ и сульфимины⁸⁵. В то время это сыграло большую роль в установлении факта существования семиполярной связи. Оптическая активность сульфоксидов, в отличие от кето-

нов, была расценена как окончательное доказательство тетраэдрической конфигурации серы. Строго говоря, тетраэдрическое строение еще не является доказательством семиполярной природы связи сера—кислород⁸⁶, поскольку решающую роль могла бы играть свободная пара электронов (отсутствующая у карбонильного углерода молекулы кетона); геометрически молекула могла бы походить на сульфид арсина.

Интересная структура синтезирована в 1930 г. Манном⁸⁷: асимметрия сульфидного атома серы возникает в результате координации с центральным атомом платины в комплексе. Этот комплекс обладает весьма большим углом вращения, но быстро рацемизуется:



Окисление координационно ненасыщенной серы сульфоксидов приводит к симметричным сульфонам, а сульфиминов — к мало изученным сульфоксиминам, которые имеют 4 различных заместителя у серы. Только в 1960 г. Бараш⁶, выделив диастереомеры, доказал, что сульфоксимины могут существовать в оптически активной форме. В 1962 г. выполнено подробное исследование⁸⁸ стереохимии окисления сульфамина (XXIV) в сульфоксимин:



Каждое соединение было разделено на антиподы, и при окислении наблюдалось полное сохранение оптической активности и конфигурации, что подтверждено близостью кривых дисперсии оптического вращения для энантиомеров (XXIV) и (XXV) одного знака. Заметим, что в сульфонах и сульфоксиминах лишь одна связь является (формально) семиполярной, а сера имеет децет электронов и один положительный заряд (в согласии с принципом электронейтральности⁸⁹).

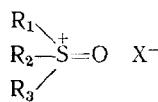
Второй пример оптической изомерии производных четырехзамещенной серы описан в конце 1963 г. Левченко и Козловым⁹⁰:



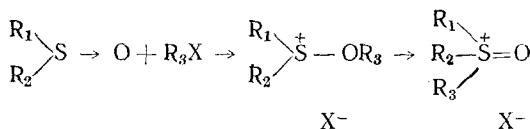
Энантиомеры получены, вероятно, в оптически чистом состоянии через соли с (–)- α -фенилэтиламином.

Должен показывать оптическую активность и оригинальный класс соединений, открытый Куном и Тришманном⁹¹, а также Уинстейном.

и Смитом⁹², — соли сульфоксония:



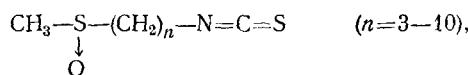
Замечательно, что в них присутствует настоящая двойная связь $S=O$, о чем свидетельствуют ИК спектры, а также невозможность их получения прямым окислением серы в солях сульфония, хотя наличие положительного заряда на сере не мешает «аналогичному» получению сульфонов и сульфоксиминов. Образование истинной двойной связи в данном случае — единственный способ выполнения принципа электронейтральности. Синтез солей сульфоксония происходит следующим образом:



Вторая стадия, очевидно, имеет сходство с перегруппировкой сульфиловых эфиров в сульфоны⁹³. Вероятно, если исходить из оптически действительного сульфоксида, то получится энантиомер сульфоксониевой соли; таких работ не описано. Особенно интересно, что геометрия катиона, по-видимому, такая же, как в сульфидах элементов V группы.

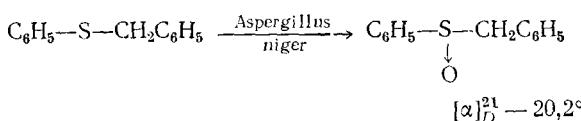
Оптически активные сульфоксиды встречаются в природе, например сульфоксид биотина⁹⁴, аллиин⁹⁵, сульфорафен⁹⁶.

Кьюр^{97, 98}, гидролизуя растительные гликозиды, выделил почти полную гомологичную серию изотиоцианатов:



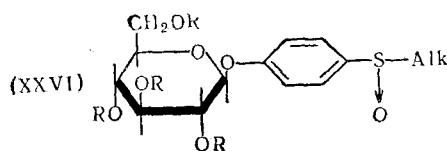
обладающих сильным левым вращением, как и большинство природных сульфоксидов.

Для получения оптически активных сульфоксидов использовались некоторые интересные специфические методы. Так, описан случай стереоспецифического микробиологического окисления простых сульфидов⁹⁹:



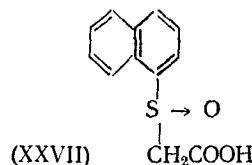
По мнению авторов, вещества не являются оптически чистыми.

Вагнер и Бёме¹⁰⁰ получали гликозидные производные 4-оксифенилсульфоксидов (XXVI), после чего подвергали диастереомеры действию фермента, расщепляющего только β -гликозидную связь:



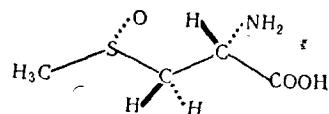
Янчевский в Польше работает с окисями арилкарбоксиметилсульфидов^{101, 102}, которые интересны громадным углом вращения в видимой

области, например, **XXVII** имеет $[\alpha]^{20}_D \pm 480^\circ$.

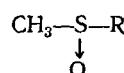


В частности, им описан первый случай псевдоасимметрического атома, отличного от углерода¹⁰³.

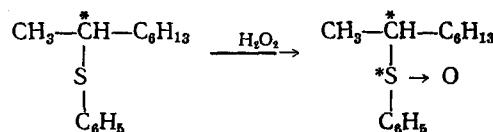
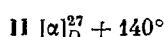
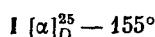
Асимметрический атом серы явился первым из неуглеродных атомов, абсолютная конфигурация которого установлена рентгеноструктурным анализом^{104, 105}. Сульфоксид S-метилцистеина содержит атом углерода известной конфигурации, поэтому конфигурация серы легко определялась относительно углерода: (+) **XXVIII** имеет серу в абсолютной конфигурации S:



Однако это не дает возможности знать конфигурацию серы в других соединениях. За последние годы выполнено довольно много работ по асимметрическим сульфоксидам^{106–109}. При действии на сульфиды оптически активных надкислот имеет место частичный асимметрический синтез. Это позволяет, применяя правила асимметрической индукции, приписать абсолютные конфигурации: S-конфигурация для (—) энантиомера:



Рассмотрим подробно пример из работы Крама и Пайна¹¹⁰. При окислении оптически активного фенил-2-октилсульфида перекисью водорода выделены 2 диастереомерных сульфоксида:

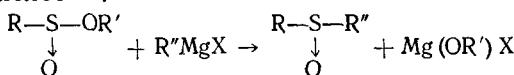


Отношение количеств образовавшихся диастереомеров составляло I : II = 1,6 : 1. Поскольку абсолютная конфигурация углеродного центра известна, сульфид можно изобразить в проекции Ньюмена (рис. 2).

Согласно правилу Крама¹¹¹, предпочтительнее будет присоединять кислород наименее экранированная электронная пара, в проекции соседняя с атомом водорода. Если бы конформации А и В были равновероятны, то в результате оба диастереомера образовались бы в равных количествах. Однако эффективный объем *n*-гексильной группы боль-

ше, чем метильной, поэтому соседнее с ней положение для фенила менее выгодно. Значит, конформация А устойчивее, откуда можно сделать вывод о преимущественно атакуемой электронной паре и конфигурации возникающего асимметрического центра.

Следующая реакция позволяет получить сульфоксиды из эфиров сульфиновых кислот¹¹²:



Она представляет собой удобный способ синтеза оптически активных сульфоксидов¹¹³, для чего исходят из диастереомерных сульфиновых эфиров, например, *l*-ментиловых. Весьма вероятно, что при этой реакции происходит обращение конфигурации у атома серы; в пользу этого говорят недавно полученные кривые дисперсии оптического вращения этих классов соединений¹¹⁴. В последнее время установлен также факт обращения конфигурации при замещении у атома серы в сульфоксидах¹¹⁵.

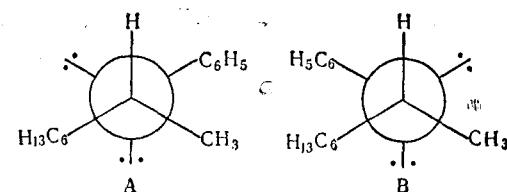
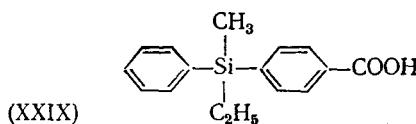


Рис. 2.

4. IV группа

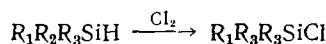
Несколько соединений кремния были разделены на антиподы. Киппингом¹¹⁶ еще в начале века. К этому же времени относится расщепление Поупом и Пичи¹¹⁷ метилэтилпропилгалоидолова. В 30-х годах их результат был подтвержден Манулкиным¹¹⁸, описано также одно оптически активное соединение германия¹¹⁹. Во всех этих случаях наблюдался очень малый угол вращения, так что эксперимент нельзя считать вполне надежным.

Первый достоверный пример расщепления кремнийорганического соединения XXIX в недавнее время описали Иборн и Питт¹²⁰,

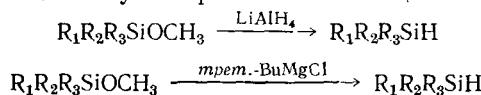


однако по-настоящему стереохимия кремния началась работами лаборатории Зоммера^{121–123}, где удалось разделить диастереомеры $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SiOR}'$, а затем выделить оптически чистые $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SiX}$, где $\text{R}_1=\alpha$ -нафтил, $\text{R}_2=\text{фенил}$, $\text{R}_3=\text{метил}$, а X — разнообразные заместители, в том числе H , F , Cl , Br , OH , OCH_3 , C_2H_5 и т. д. Американские исследователи применили эти энантиомеры для обширного изучения стереохимии и механизма замещения у атома кремния^{124–126}.

Не останавливаясь подробно на этих работах, отметим случаи, когда результаты отличаются от соответствующих для углеродного атома. Например, с сохранением конфигурации проходит гомолитическое замещение водорода молекулярным хлором:



Замечательно, что сохранение конфигурации происходит и в некоторых, но не во всех реакциях нуклеофильного замещения типа S_N2 :



Это находится в соответствии с более ранними результатами о легкости S_N2 реакций у атома кремния в голове моста¹²⁷, которые наверняка идут с сохранением конфигурации. Аномальное, по сравнению с углеродом, поведение кремния в реакциях нуклеофильного замещения объясняется наличием у него вакантной d -орбиты, которая и служит акцептором электронной пары замещающего агента на стадии, определяющей скорость процесса.

Особый интерес представляет асимметрический атом кремния, ибо это — первый изолированный неуглеродный атом, абсолютная конфигурация которого определена. Две группы ученых одновременно разными методами установили абсолютную конфигурацию $R_1R_2R_3SiX$: Пепинский¹²⁸ — посредством рентгеноструктурного анализа изоморфных кристаллов силана и фторсилана, а Брук и Лимбург¹²⁹ — химическим путем (рис. 3).

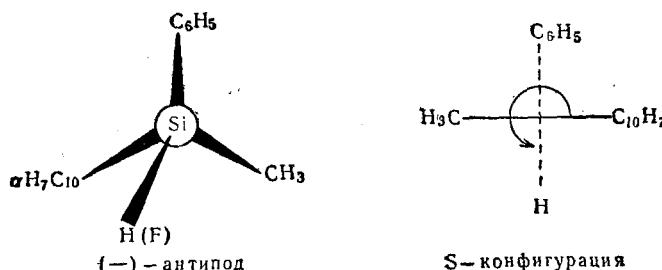
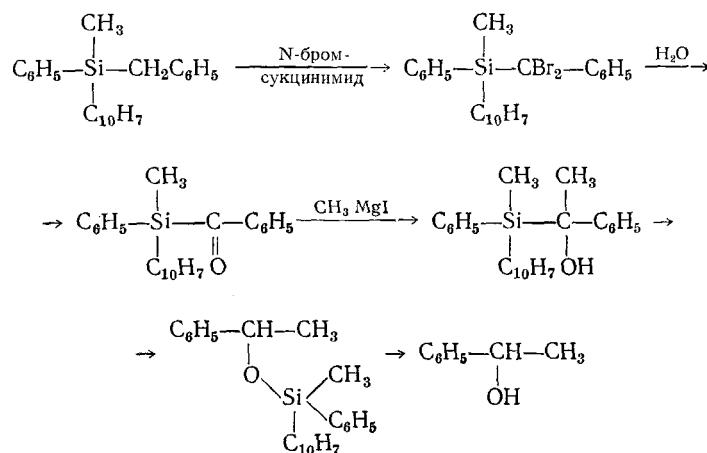


Рис. 3.

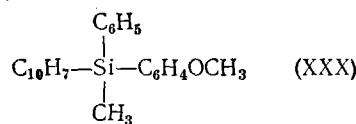
Относительные конфигурации ранее были установлены методом квази-рацематов и дисперсии оптического вращения¹²⁴: $(-)$ $R_1R_2R_3SiH$, $(-)$ $R_1R_2R_3SiF$ и $(+)$ $R_1R_2R_3SiCl$ имеют одинаковую конфигурацию.

На следующей схеме показана последовательность реакций, которую применили для установления конфигурации Брук и Лимбург¹²⁹:

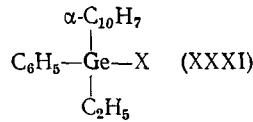


Здесь использована открытая ранее¹³⁰ перегруппировка α -оксисилана в кремниевый эфир соответствующего спирта. На стадии при соединения реактива Гриньара по карбонильной группе действует правило Крама, определяющее, какой из диастереомеров образуется в избытке в зависимости от конфигурации соседнего асимметрического атома кремния. В итоге по знаку (и конфигурации) метилфенилкарбина можно однозначно определить конфигурацию атома кремния, если принять, что перегруппировка α -оксисилана (в щелочных условиях) происходит с сохранением конфигурации.

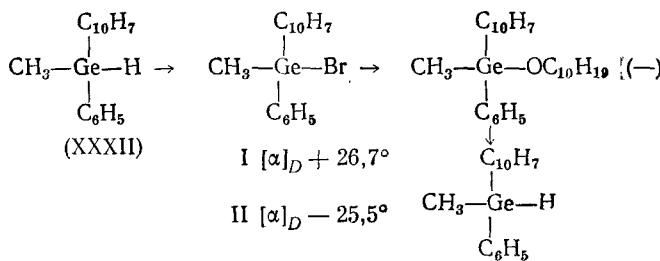
Оптически активное соединение (XXX) было применено Иборном¹³¹ для изучения отщепления арильного радикала галоидом, при этом конфигурация сохраняется:



Замечательно быстрое развитие стереохимии элементов IV группы в самые последние годы. Следуя методу Зоммера, Ботт, Иборн и Варма¹³² впервые провели достоверное расщепление соединения (XXXI) с асимметрическим германием:



Сразу же после этого Брук и Педдл¹³³ опубликовали подробное исследование реакций оптически активного α -нафтилфенилметилгермана и его производных. Ниже изображена схема разделения на антиподы, сходная для кремния и германия:

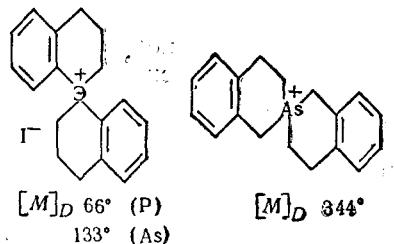


Повторяя реакции, проведенные Зоммером с сотрудниками для кремния, Брук и Педдл¹³³ нашли полную аналогию их стерического хода для германия, за исключением замены водорода бромом, которое происходит с рацемизацией (в случае кремния — сохранение). Они установили также абсолютную конфигурацию атома германия, воспользовавшись структурной тождественностью соединений (XXXII) и аналогичного силана и применив метод квази-рацематов. Как и следовало ожидать, энантиомеры силана и германа одинаковой конфигурации имеют одинаковый знак вращения.

5. Спираны с ключевым неуглеродным атомом

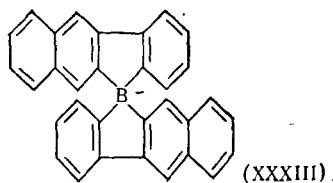
Известна немногочисленная группа соединений спирановой структуры, обладающих оптической активностью за счет асимметрии молекулы в целом, в которых ключевым атомом системы является гетеро-

атом. Формально они не относятся к теме данного обзора, однако тесно связаны с проблемой влияния природы неуглеродного атома на величину оптического вращения. Синтез и расщепление этих соединений выполнены в лаборатории Манна в Кембридже¹³⁴⁻¹³⁶:



Эти соединения образуют «европейские ряды» (к сожалению, только из двух членов), причем заметно увеличение молекулярного вращения с возрастанием атомного веса (от фосфора — к мышьяку).

Торсэлл¹³⁷ описал в известном смысле противоположный случай, когда спирановая система образует не катион, а анион, и ключевое положение занимает атом бора:



Молекулярное вращение этого аниона, вычисленное из вращения его соли с оптически активным аммониевым катионом, равно -338° . Предварительно было показано, что вращение катиона (метилпропил-фенилбензиламмония) не зависит от природы аниона и составляет -258° .

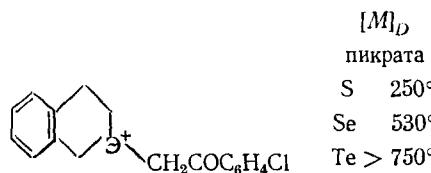
6. О влиянии природы асимметрического атома на оптическое вращение

Вопрос об оптической активности соединений с асимметрическим неуглеродным атомом должен найти полное разрешение в рамках общей проблемы оптической активности как органических, так и неорганических молекул. Однако общая теория еще не создана. Современные теоретические построения относятся главным образом к соединениям с асимметрическим углеродом, и a priori неясно, как может повлиять изменение природы асимметрического центра. Отсутствие общей теории делает желательными поиски частных закономерностей, применимых к ограниченным группам объектов.

Существенным препятствием на пути количественного изучения проблемы является то, что часто неизвестно предельное значение угла вращения. Отсутствие определенного критерия оптической чистоты долгое время было общим недостатком стереохимии. Главным доводом служило получение антиподов с одинаковым по величине вращением разного знака, но это не всегда надежно. Лишь в 1959 г. Берсон и Бен-Эфраим¹³⁸ предложили абсолютный метод определения оптической чистоты и максимального вращения, по-видимому, не имеющий прин-

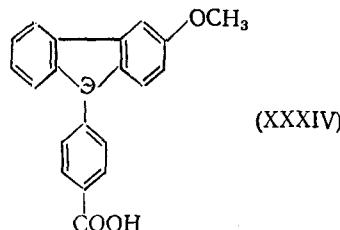
циональных ограничений. Однако до сих пор он почти не применялся даже для углеродных соединений (вероятно, из-за необходимости работать с изотопами).

После Мейзенгеймера, к работам которого вернемся ниже, зависимостью оптического вращения от асимметрического атома интересовался Манн, построивший единственный пример «евтропического ряда»⁷⁷, в котором наблюдалось существенное увеличение молекулярного вращения в ряду: сера < селен < теллур.



Второй пример — упоминавшиеся ранее спирановые производные фосфора и мышьяка¹³⁶.

Незначительное возрастание $[M]_D$, найденное Кэмпбелл^{45–49} для соединений (XXXIV), при замене As на Sb нельзя признать доказательным, потому что сравнивалось вращение пиридиновых растворов кислот.



При этом нет никакой гарантии одинаковой степени солеобразования; совершенно неизвестно также, каким образом может повлиять на величину угла концентрация электронной плотности на атоме мышьяка или сурьмы, обуславливаемая влиянием заместителей через фенильное кольцо.

Далее мы попробуем проанализировать литературные данные, относящиеся к молекулам сравнительно простого строения, на основе системы, предложенной в 1959 г. Брюстером^{12–14}. Как оказалось, этот полуэмпирический метод успешно предсказывает знак и величину вращения широкого круга соединений с асимметрическими атомами углерода (заданной конфигурации), если стерические препятствия и напряжение не играют большой роли¹³⁹, в частности, метод применим и при наличии у асимметрического центра атома металла¹⁴⁰. Опубликована интересная работа о расчете вращения полимерных углеводородов¹⁴¹.

Согласно правилу конформационной асимметрии, вклад в молекулярное вращение изображенной на рис. 4 диссимметричной структурной единицы дается выражением:

$$\Delta[M]_{XY} = +k(X-H)(Y-H) = +160(R_X^{1/2} - R_H^{1/2})(R_Y^{1/2} - R_H^{1/2})$$

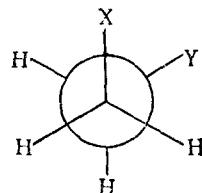


Рис. 4.

В основе лежит идея о пропорциональности вращательной способности квадратному корню из атомной рефракции, далее действует аддитивный принцип. Величины $\Delta[M]_{XY}$ определены из экспериментальных дан-

ных и почти во всех случаях хорошо согласуются с расчетом согласно правой части равенства. Можно предположить, как это делает Брюстер в примечании к одной из работ¹⁴, что константа k некоторым образом связана с природой асимметрического центра и сохраняет постоянное значение (160—165) только пока имеют дело с углеродом. Брюстер допускал возможность изменения k , если центральный атом сильно отличается от углерода по поляризуемости. Совершенно неясно, будет ли при этом сохраняться вид функции (т. е. $k = \beta \cdot R_0^{1/2}$, где R_0 — рефракция центрального атома)

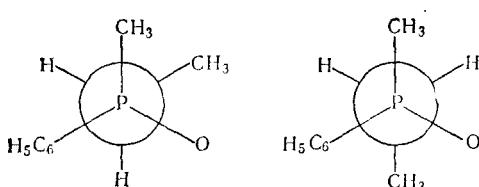


Рис. 5.

или, в рамках данного приближенного метода, природа асимметрического центра учитывается в численной величине k другим способом. Надо отметить, что при вычислении $\Delta[M]$ по правилу конформационной асимметрии константа k должна быть функцией от параметров двух атомов,

$k=f(1, 2)$, а не $k=f(1)$, где 1 — асимметрический атом, а 2 — соседний участвующий в образовании оси проекции Ньюмена. Поскольку атом 2 заведомо углерод, отсюда следует, что величина k должна достаточно мало меняться при изменении природы асимметрического атома, и не при всяком R_0 удастся наблюдать это изменение экспериментально.

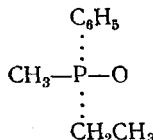
Существенно, что в 1963 г. Брук и Лимбург¹²⁹, установив абсолютную конфигурацию кремния в α -нафтилфенилметилсилане, отметили совпадение знака вращения для трех веществ с предсказанным по методу Брюстера. Тем самым впервые была показана применимость правила атомной асимметрии для неуглеродного центра (качественный аспект).

Нами было рассчитано¹⁴² вращение окиси метилэтилфенилфосфина по правилу конформационной асимметрии с использованием величин $\Delta[M]_{xy}$, которые применяются для углеродных соединений. Экспериментально получены^{9, 24} оба антипода, имеющие $[\alpha]_D \pm 22,8^\circ$, $[M]_D 37,8 \pm 1,7^\circ$. На рис. 5 изображены две разрешенные конформации этого соединения. Предполагая их равновероятными¹², получаем

$$[M]_D = \frac{-k(C-H)(C_{Ar}-H) - k(C-H)(O-H) + k(C-H)(O-H) + k(C-H)^2}{2} = \\ = -\frac{140-60}{2} = -40^\circ$$

Заметим, что для этого расчета нет необходимости знать вращательную константу для окисного кислорода (хотя ее и можно вычислить из рефрактометрических данных). Единственное предположение, которое делается, — малый эффективный объем кислорода по сравнению с метильной группой.

Имея в виду прецедент с абсолютной конфигурацией кремния¹²⁹ и основываясь на хорошем количественном совпадении, можно с большой степенью вероятности приписать (+) антиподу окиси R-конфигурацию.



Поскольку проведена корреляция конфигурации этого соединения с третичным фосфином и фосфониевой солью³⁸, тем самым определяется и их абсолютная конфигурация¹⁴².

Специальный интерес представляет сравнение вращения соответствующих окисей аминов и фосфинов в различных растворителях (табл. 3) по данным Мейзенгеймера⁹. Сравнение цифр, приведенных в табл. 3, наводит на мысль, что существенную роль играет не природа центрального атома, а характер его связи с кислородом (возможно, степень его заряженности). Различие в $[M]_D$, очень большое в неполярном растворителе, совершенно исчезает при переходе к хлориду, когда характер связи Э—О становится одинаковым. Показательно, что это происходит за счет сдвига вращения окиси амина, которое закономерно увеличивается по мере уменьшения полярности связи N—O, тогда как вращение окиси фосфина (связь не чисто семиполярная) мало зависит от растворителя. Выше приведенный расчет описывает также и вращение солянокислой окиси амина. Аномально низкое вращение окиси амина в бензоле, возможно, обязано образованию ассоциатов при отсутствии взаимодействия со средой.

Результаты Мейзенгеймера по аналогичным соединениям не очень определены, а порой непонятны. Так, окись метилфенилбензилфосфина имеет в HCl $[M]_D +162^\circ$, а в хлороформе -17° ! Такая сильная разница кажется необъяснимой. Правда, эксперимент в этом случае,

ТАБЛИЦА 3
 $[M_D]$ окиси фосфина и амина в разных растворителях

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{P} \rightarrow \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{N} \rightarrow \text{O}$
Абс. бензол	+47°	+8—9°
Вода	+38°	+24°
HCl	+40°	+40°

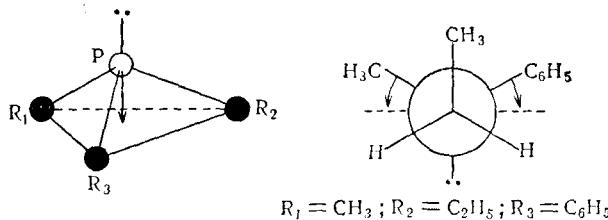


Рис. 6.

как и в некоторых других, не является вполне надежным, потому что часто судили о величине $[M]_D$ по разности вращения диастереомеров.

Интересно, что молекула метилэтилфенилфосфина (арсина) структурно подобна 2-фенилбутану. Расчет по методу Брюстера для обоих соединений дает одну величину: $[M]_D 40^\circ$, которая хорошо согласуется с экспериментальной для углеводорода¹⁴³. Результаты для фосфинов и арсинов^{54—56} не очень хорошо согласуются между собой, но простейшие молекулы имеют $[M]_D 27,8^\circ$. (Здесь снова создается впечатление, что замена фосфора на мышьяк не оказывает влияния). Следующее рассуждение показывает, что это можно объяснить искажением тетраэдра гетероатома при отсутствии четвертого заместителя (см. рис. 6).

Наличие вместо четвертого заместителя свободной электронной пары влечет за собой приближение атома фосфора к плоскости основания. Если проекция Ньюмена строится по связи $R_2—P$, то изменение

углов пирамиды приводит и к изменению углов между заместителями в проекции, направление которого легко понять. Очевидно, в пределе атом фосфора стремится занять положение в плоскости $R_1R_2R_3$, а в проекции R_1 и R_3 заняли бы место на одной прямой. В действительности, в этот момент молекула приобретает плоскость симметрии и теряет оптическую активность, но это состояние на самом деле и не достигается.

Далее, $\Delta[M]_D$, очевидно, является, как однажды было предположено Брюстером, синусоидальной¹² функцией угла, образуемого связями в проекции Ньюмена; табличные величины $\Delta[M]_D$ специально нормированы посредством множителя $\frac{1}{\sin 60^\circ} = \frac{2}{\sqrt{3}}$ для нормального угла 60° . Поэтому, если мы желаем учесть влияние переменного угла, множитель должен иметь вид $\frac{2}{\sqrt{3}} \sin \varphi$. Для предельной точки $\varphi = 30^\circ$

$$[M]_D' = \frac{2}{\sqrt{3}} \sin 30^\circ [M]_D = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot 40^\circ \approx 23^\circ.$$

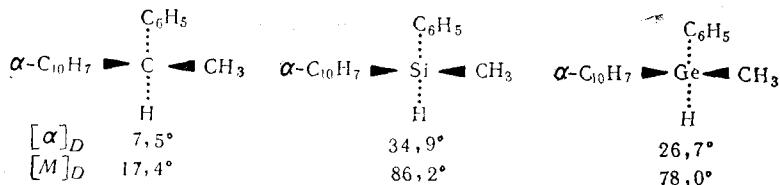
Следовательно, можно таким образом грубо оценить нижний предел угла вращения; в результате:

$$23^\circ < [M]_D < 40^\circ$$

видно, что экспериментальное значение не противоречит этому неравенству.

К сожалению, нет данных по вращению протонированных фосфинов; кажется, что $[M]_D$ катиона должно быть близким к 40° .

Наиболее ценный материал для сравнения предоставляет IV группа, для которой Брук¹⁴⁴ построил первый «изоконфигурационный ряд» («isoconfigurational series») энантиомеров $R_1R_2R_3R_4M$ идентичной структуры и конфигурации, отличающиеся только природой асимметрического атома M:



Прежде всего, оказалось, что все (+) энантиомеры имеют абсолютную конфигурацию R: природа центрального атома не влияет на знак вращения. Кривые дисперсии оптического вращения существенно сходны, имеют положительный эффект Коттона (рис. 7).

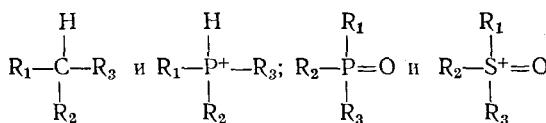
Углеродный аналог обладает гораздо меньшим углом вращения: Брук находит, что вращение является линейной функцией электроотрицательности центрального атома.

Представляется возможным, что увеличение $[M]_D$ при переходе от углерода к кремнию и германию обусловлено появлением свободных d-орбит. Известно, что существует электронный сдвиг по направлению от арила к кремнию или германию¹⁴⁵. Результатом являются несколько следствий, одно из которых, возможно, и влияет на вращение: 1) возникновение на асимметрическом атоме некоторого избытка электрон-

ной плотности; 2) укорочение связей элемент—арил за счет частичной двоесвязности; 3) затруднение вращения вокруг этих связей по этой же причине.

Если в углеродном соединении вращение, вообще говоря, свободно, то из-за частичной двоесвязности какое-то положение колец может стать предпочтительным. В этом смысле интересно, что переход от кремния к германию очень мало изменяет $[M]_D$. Если причина действительно заключается в наличии d -орбит, то дальнейший переход — к асимметрическому атому олова — должен слабо сказаться на вращении.

Интересно также, какова связь между концентрацией электронной плотности у асимметрического атома и величиной оптического вращения. Наиболее удобно можно проследить это, вводя различные заместители в ароматическое кольцо, соседнее с асимметрическим атомом. В одном случае⁹⁰ замена водорода на нитрогруппу существенно уменьшила величину угла. К сожалению, исследований такого рода не производилось и в стереохимии углерода, за немногочисленными исключениями^{146–148}. Ценные сведения могло бы дать сравнение структурно аналогичных молекул, содержащих асимметрические атомы, принадлежащие к различным группам Периодической системы (влияние заряда), например:



Такие данные пока отсутствуют. Естественно, что подход к изучению каждого из этих вопросов потребует большой экспериментальной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. LeBel, C. r., **112**, 724 (1891).
2. W. J. Pope, S. J. Peache, J. Chem. Soc., **1899**, 1127.
3. W. J. Pope, S. J. Peache, Там же, **1900**, 1072.
4. H. Philipps, Там же, **1925**, 2552.
5. P. Harrison, J. Кепуон, H. Philipps, Там же, **1926**, 2079.
6. M. Barash, Nature, **187**, 591 (1960).
7. S. Wawzonek, J. Chua, E. L. Yeakey, W. McKillip, J. Org. Chem., **28**, 2376 (1963).
8. J. Meisenheimer, M. Hoffheinz, Lieb. Ann., **385**, 117 (1911).
9. J. Meisenheimer, H. Glawe, H. Greeske, A. Schorning, E. Vieweg, Там же, **449**, 188 (1926).
10. A. Werner, Ber., **45**, 1228 (1912).
11. F. G. Mann, Progress in Organic Chemistry, v. IV, London, 1958.
12. J. H. Brewster, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5475, 5483, 5493 (1959).
13. J. H. Brewster, Tetrahedron Letters, **1959**, 23.
14. J. H. Brewster, Tetrahedron, **13**, 106 (1961).
15. W. H. Mills, E. H. Warren, J. Chem. Soc., **1925**, 2507.
16. E. Havinga, Chem. Weekbl., **38**, 642, (1941).
17. E. Havinga, Biochim. Biophys. Acta, **13**, 171 (1954).
18. G. E. McCasland, S. Proskow, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5646 (1956).
19. P. Woodward, Chem. and Ind., **1955**, 1599.
20. B. K. Singh, J. Chem. Soc., **1913**, 604.

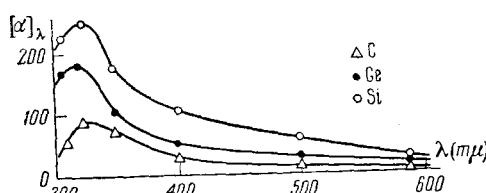


Рис. 7.

21. Г. Камай, ЖОХ, **4**, 184 (1934).
22. G. J. Burrows, E. E. Turner, J. Chem. Soc., **1921**, 426.
23. W. J. Pope, C. S. Gibson, Там же, **1912**, 735.
24. K. F. Kumli, W. E. McEwen, C. A. Vanderwerf, J. Am. Chem. Soc., **81**, 248 (1959).
25. K. F. Kumli, C. A. Vanderwerf, W. E. McEwen, Там же, **81**, 3805 (1959).
26. Г. Х. Камай, Ю. Ф. Гатилов, ЖОХ, **32**, 3170 (1962).
27. Г. Х. Камай, Л. А. Хисматуллина, ДАН, **92**, 69 (1953).
28. Г. Х. Камай, Г. М. Русецкая, ЖОХ, **33**, 1084 (1963).
29. Г. Х. Камай, Е. А. Клабуновский, Ю. Ф. Гатилов, Г. С. Ходаков, ДАН, **139**, 1112 (1961).
30. Э. Мюллер, Новые воззрения в органической химии, М., 1961.
31. W. H. Mills, R. Raper, J. Chem. Soc., **1925**, 2479.
32. W. C. Davies, F. G. Mann, Там же, **1944**, 276.
33. J. Meisenheimer, I. Gasper, M. Höring, W. Lanter, L. Lichtenstadt, W. Sammel, Lieb. Ann., **449**, 213 (1926).
34. M. Langer, C. A. Vanderwerf, W. E. McEwen, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3806 (1959).
35. C. B. Parisek, W. E. McEwen, C. A. Vanderwerf, Там же, **82**, 5503 (1960).
36. A. Bladé-Font, C. A. Vanderwerf, W. E. McEwen, Там же, **82**, 2396 (1960).
37. W. E. McEwen, A. Bladé-Font, C. A. Vanderwerf, Там же, **84**, 677 (1962).
38. R. F. Hudson, M. Green, Angew. Chem., **75**, 47 (1963).
39. Л. А. Яновская, Усп. химии, **30**, 831 (1961).
40. J. Meisenheimer Ber., **57**, 1744 (1924).
41. F. G. Mann, J. Chem. Soc., **1945**, 65.
42. R. E. Weston, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2645 (1954).
43. W. I. Patterson, R. Adams, Там же, **55**, 1069 (1933).
44. V. Prelog, P. Wieland, Helv. Chim. Acta, **27**, 1127 (1944).
45. I. G. M. Campbell, J. Chem. Soc., **1955**, 1662, 3116.
46. I. G. M. Campbell, R. C. Poller, Там же, **1956**, 1195.
47. I. G. M. Campbell, Там же, **1956**, 1976.
48. I. G. M. Campbell, A. W. White, Там же, **1958**, 1184.
49. I. G. Campbell, J. K. Way, Там же, **1960**, 5034; **1961**, 2133.
50. M. S. Lesslie, E. E. Turner, Там же, **1935**, 1051, 1268.
51. M. S. Lesslie, E. E. Turner, Там же, **1938**, 1001.
52. M. S. Lesslie, E. E. Turner, Там же, **1949**, 1183.
53. M. H. Forbes, F. G. Mann, I. I. Miller, E. A. Moelwyn-Hughes, Там же, **1963**, 2833.
54. L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffman, P. Beck, Tetrahedron Letters, **1961**, 161.
55. L. Horner, H. Fuchs, Там же, **1962**, № 5, 203.
56. L. Horner, H. Fuchs, H. Winkler, A. Rapp, Там же, **1963**, 965.
57. L. Horner, H. Fuchs, Там же, **1963**, № 23, 1573.
58. L. Horner, F. Röttger, H. Fuchs, Chem. Ber., **97**, № 12 (1964).
59. K. Mislow, A. Zimmerman, J. T. Melillo, J. Am. Chem. Soc., **85**, 594 (1963).
60. A. T. Bottini, J. D. Roberts, Там же, **80**, 5203 (1958).
61. D. M. Coyne, W. E. McEwen, C. A. Vanderwerf, Там же, **78**, 3061 (1956).
62. K. L. Marsi, C. A. Vanderwerf, W. E. McEwen, Там же, **78**, 3063 (1956).
63. H. S. Aaron, T. M. Shryne, J. I. Miller, Там же, **78**, 3538 (1956); **80**, 107 (1958).
64. G. Hilgetag, G. Lehmann, Angew. Chem., **69**, 506 (1957).
65. G. Hilgetag, L. Lehmann, J. prakt. Chem. (IV) **9**, 3 (1959).
66. M. Green, R. F. Hudson, Proc. Chem. Soc., **1962**, 307.
67. E. D. Hughes, F. Juliusberger, S. Masterman, B. Topley, J. Weiss, J. Chem. Soc., **1935**, 1525.
68. H. S. Aaron, H. O. Michel, B. Witten, J. I. Miller, J. Am. Chem. Soc., **80**, 456 (1958).
69. M. Green, R. F. Hudson, Proc. Chem. Soc., **1957**, 323.
70. H. S. Aaron, R. T. Uyeda, H. F. Frack, U. S. Dept. Com., Office Tech. Serv., **266**, 361 (1961); C. A., **58**, 4594g (1963).
71. J. Michalski, R. Ratajczak, Chem. and Ind., **1960**, 1241.
72. J. Michalski, M. Mikolajczyk, A. Skowronska, Там же, **1962**, 1053.
73. J. Michalski, M. Mikolajczyk, A. Ratajczak, Там же, **1962**, 819.
74. H. S. Aaron, R. T. Uyeda, H. F. Frack, J. I. Miller, J. Am. Chem. Soc., **84**, 617 (1962).
75. M. Green, R. F. Hudson, Proc. Chem. Soc., **1959**, 227.

76. J. Michalski, M. Mikolajczyk, A. Ratajczak, Bull. Acad. polon. Sci., Ser. chim., **11**, 11 (1963).
77. F. G. Holliman, F. G. Mann, J. Chem. Soc., **1945**, 37.
78. L. Reichel, E. Kirschbaum, Lieb. Ann., **523**, 211 (1936).
79. H. Meerwein, G. Hinz, J. prakt. Chem., **147**, 257 (1937).
80. А. Н. Несмиянов, Т. П. Толстая, ДАН 117, 626 (1957).
81. А. Н. Несмиянов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, А. В. Гриб, ДАН, **133**, 602 (1960).
82. Я. К. Сыркин, Ж. структ. химии, **1**, 389 (1960).
83. Т. Л. Ходянова, Р. Л. Авсянин, Там же, **4**, 113 (1963).
84. K. Aurivillius, Sixth International Congress of Crystallography, Rome, Abstracts, **A26**, 4, 1963.
85. J. Holloway, J. Kenyon, H. Philipp, J. Chem. Soc., **1928**, 3000.
86. G. Cilento, Chem. Revs., **60**, 147 (1960).
87. F. G. Mann, J. Chem. Soc., **1930**, 1745.
88. G. Kresze, B. Wustrow, Chem. Ber., **95**, 2652 (1962).
89. T. Dunn, J. Chem. Soc., **1959**, 623.
90. Е. С. Левченко, Э. С. Козлов, ЖХХ, **33**, 3551 (1963).
91. R. Kuhn, H. Trischmann, Angew. Chem., **69**, 570 (1957); Lieb. Ann., **611**, 117 (1958).
92. S. G. Smith, S. Winstein, Tetrahedron, **3**, 317 (1958).
93. D. Darwish, R. McLaren, Tetrahedron Letters, **1962**, 1231.
94. L. D. Wright, E. L. Cresson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4/56 (1954).
95. H. Schmid, P. Karrer, Helv. Chim. Acta, **31**, 1497 (1948).
96. A. Stoll, A. Seebeck, Там же, **34**, 481 (1951).
97. B. W. Christensen, A. Kjaer, Acta chem. Scand., **17**, 846 (1963).
98. Ф. Челенджер, Некоторые вопросы химии серусодержащих органических соединений, ИЛ, 1963.
99. R. M. Dodson, N. Newman, H. M. Tsuchija, J. Org. Chem., **27**, 2707 (1962).
100. G. Wagner, S. Böhme, Z. Chem., **2**, 278 (1962).
101. M. Janczewski, Roczn. chem., **35**, 585 (1961).
102. M. Janczewski, T. Bartnik, Bull. Acad. polon. sci., **10**, 272 (1962).
103. M. Janczewski, J. Pytlarz, J. Poplawski, Там же, **11**, 189 (1963).
104. R. Hine, D. Rogers, Chem. and Ind., **1956**, 1428.
105. R. Hine, Acta Cryst., **15**, 635 (1962).
106. A. Mayr, F. Montanari, M. Tramontini, Gazz. chim. ital., **90**, 739 (1960).
107. K. Balenović, N. Bregant, D. Francetić, Tetrahedron Letters, **1960**, 20.
108. K. Balenović, I. Bregevec, D. Francetić, I. Monković, V. Tomasic, Chem. and Ind., **1961**, 469.
109. A. Maccioni, F. Montanari, M. Secci, M. Tramontini, Tetrahedron Letters, **1961**, 607.
110. D. J. Cram, S. H. Pine, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1096 (1963).
111. D. J. Cram, F. A. Abd Elhafiz, Там же, **74**, 5828 (1963).
112. H. Gilman, J. Robinson, H. J. Beaber, Там же, **48**, 2715 (1926).
113. K. K. Andersen, Tetrahedron Letters, **1962**, 93.
114. K. Mislow, A. L. Ternay, J. H. Melillo, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2329 (1963).
115. C. R. Johnson, Там же, **85**, 1020 (1963).
116. F. S. Kipping, J. Chem. Soc., **1910**, 755.
117. W. J. Pope, S. J. Peache, Proc. Chem. Soc., **1900**, 4244.
118. С. Н. Наумов, З. Н. Манулык, Тр. Среднеаз. ун-та, **31**, 12 (1937).
119. R. Schwarz, M. Lewinsohn, Ber., **64**, 2352 (1931).
120. C. Eaborn, C. Pitt, Chem. and Ind., **1958**, 830.
121. L. H. Sommer, C. L. Frye, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1013 (1959).
122. L. H. Sommer, C. L. Frye, Ам. пат. 3024262 (1962); C. A., **57**, 2254 C (1963).
123. L. H. Sommer, C. L. Frye, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3796 (1960).
124. L. H. Sommer, C. L. Frye, M. C. Mysolf, G. A. Parker, P. G. Rodewald, K. W. Michael, Y. Okaya, R. Pepinsky, Там же, **83**, 2210 (1961).
125. L. H. Sommer, P. G. Rodewald, G. A. Parker, Tetrahedron Letters, **1962**, 821.
126. L. H. Sommer, Angew. Chem., **74**, 176 (1963).
127. L. H. Sommer, O. F. Bennett, J. Am. Chem. Soc., **81**, 251 (1959).
128. T. Ashida, R. Pepinsky, Y. Okaya, Sixth International Congress of Crystallography, Rome, **1963**, Abstracts, A 50, 5—8.
129. A. G. Brook, W. W. Limburg, J. Am. Chem. Soc., **85**, 832 (1963).
130. A. G. Brook, Там же, **80**, 1886 (1958).
131. C. Eaborn, O. W. Steward, Proc. Chem. Soc., **1963**, 59.
132. R. W. Bott, C. Eaborn, J. D. Varmas, Chem. and Ind., **1963**, 614.
133. A. G. Brook, G. G. Peddle, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1869 (1963).
134. F. A. Hart, F. G. Mann, J. Chem. Soc., **1955**, 4105.

135. F. G. Holliman, F. G. Mann, Там же, **1947**, 1634.
 136. F. G. Holliman, F. G. Mann, D. A. Thornton, Там же, **1960**, 9.
 137. K. Torsell, Acta chem. Scand., **16**, 87 (1962).
 138. J. A. Berson, D. A. Ben-Efraim, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4083 (1959).
 139. J. A. Berson, J. S. Walia, A. Remanick, S. Suzuki, P. Reynolds-Warnhoff, D. Willner, Там же, **83**, 3986 (1961).
 140. В. И. Соколов, О. А. Реутов, ДАН, **148**, 867 (1963).
 141. P. Pino, F. Ciardelli, G. P. Lorenzi, G. Montagnoli, Die Makromolek. Chem., **61**, 207 (1963).
 142. В. И. Соколов, О. А. Реутов, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1964**, 394.
 143. D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2137 (1952).
 144. A. G. Brook, Там же, **85**, 3051 (1963).
 145. C. Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworths, London, 1960.
 146. F. Nerdel, H. Goetz, J. Wendenburg, Lieb. Ann., **627**, 106 (1959).
 147. В. М. Потапов, В. М. Демьянович, А. П. Терентьев, ЖХХ, **31**, 3048 (1961).
 148. Л. Ф. Титова, Кандидатская диссертация, Химический факультет МГУ, 1963.

Дополнительная литература *

149. S. J. M. Stirling, J. Chem. Soc., **1963**, 5741.
 150. Г. Камай, Ю. Ф. Гатилов, ЖХХ, **34**, 782 (1964).
 151. Г. Камай, Г. М. Усацева, ЖХХ, **34**, 785 (1964).
 152. J. Michalski, A. Ratajczak, Roczn. chem., **37**, 1185 (1963).
 153. J. Michalski, M. Mikolajczyk, A. Ratajczak, Bull. Acad. polon. sci., Ser. chim., **11**, № 1, 11 (1963).
 154. L. Horner, H. Winkler, Tetrahedron Letters, **1964**, 175.
 155. L. Horner, H. Winkler, Там же, **1964**, 455.
 156. L. Horner, H. Winkler, Там же, **1964**, 461.
 157. L. Horner, E. Schedlbauer, P. Beck, Там же, **1964**, 1421.
 158. D. P. Young, W. E. McEwen, D. C. Velez, J. W. Johnson, C. A. Vanderwerf, Там же, **1964**, 359.
 159. D. B. Denney, J. W. Nanifin, Там же, **1963**, 2177.
 160. H. F. Herbrandson, C. M. Cusano, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2124 (1961).
 161. H. F. Herbrandson, R. T. Dickerson, Там же, **81**, 4102 (1959).
 162. M. Janczewski, S. Dacka, Roczn. chem., **38**, 125 (1964).
 163. M. Janczewski, L. Bileczuk, T. Bartnik, H. Szczeklik, Там же, **38**, 399 (1964).
 164. M. Janczewski, M. Wojtaś, Bull. Acad. polon. sci., Ser. chim., **12**, № 1, 25 (1964).
 165. R. G. Rodewald, Diss. Abs., **24**, 979 (1963).
 166. L. H. Sommer, K. W. Michael, D. W. Korte, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3712 (1963).
 167. R. Barker, R. W. Bott, C. Eaborn, P. W. Jones, J. Organometall. Chem., **1**, 37 (1963).
 168. K. Mislow, T. Simmons, J. T. Melillo, A. L. Ternay, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1452 (1964).
 169. J. Austin, C. Eaborn, J. Chem. Soc., **1964**, 2279.
 170. W. E. McEwen, K. F. Kumli, A. Bladé-Font, M. Zander, C. A. Vanderwerf, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2378 (1964).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

* В тексте обзора не рассмотрены.