

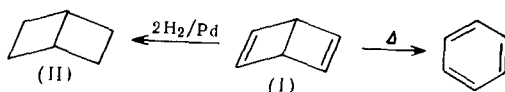
УДК 541.623.1

ОБРАТИМАЯ ВАЛЕНТНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

Т. В. Домарева-Макдильштам и И. А. Дьяконов

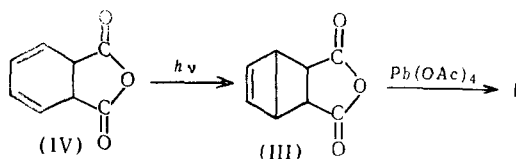
В последние годы стали известны многочисленные случаи изомерных превращений, отличающихся феноменологически от большинства обычных изомеризаций. Для нового типа изомеризаций характерно, что они осуществляются без перемещения атомов или атомных групп внутри молекулы. Изомеризации сопровождаются соответствующими изменениями в относительном расположении σ - и π -связей и лишь небольшими изменениями в межатомных расстояниях и валентных углах. Такой вид изомерных превращений получил в литературе¹ наименование валентных изомеризаций*.

В качестве яркого примера валентно-изомерного превращения можно привести недавно описанную⁵ термическую изомеризацию так называемого «бензола Дьюара» или бицикло-[2,2,0]-гексадиена-2,5 (I) в обычный бензол:



При комнатной температуре «бензол Дьюара» достаточно устойчив — полупериод его существования в этих условиях составляет 2 дня, но при 90° он в течение 30 минут превращается в бензол.

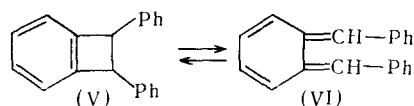
Строение «бензола Дьюара» было подтверждено исследованием его спектра ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и превращением при осторожном гидрировании в бицикло-[2,2,0]-гексан (II). Строение определяется также методом синтеза: «бензол Дьюара» был получен окислением тетраацетатом свинца ангидрида бицикло-[2,2,0]-гексен-2-дикарбоновой-5,6 кислоты (III). Небезынтересно отметить, что последний образуется в результате инициированной светом валентной изомеризации ангидрида 1,2-дигидрофталевой кислоты (IV):



* В настоящее время можно указать лишь на три статьи обзорного характера на тему о валентно-изомерных превращениях, появившиеся в зарубежной печати²⁻⁴. Эти статьи в известной мере уже устарели, так как со времени их опубликования появилось много новых экспериментальных работ. В отечественной печати подобных обзоров еще не было.

Валентные изомеризации, так же как и невалентные, можно классифицировать на обратимые и необратимые. Приведенная выше изомеризация углеводорода (I) в бензол является примером необратимой валентной изомеризации. Изомеризации этого типа весьма многочисленны (см. обзоры ^{2-4, 6} и некоторые оригинальные работы последних лет ⁷⁻³⁷).

Необратимая валентная изомеризация имеет место в тех случаях, когда два валентных изомера сильно различаются по своей термодинамической устойчивости. В тех случаях, когда это различие невелико, между валентными изомерами может установиться динамическое равновесие. Этот тип валентной изомерии следует назвать обратимой. В качестве примера можно привести недавно описанную обратимую валентную изомеризацию *транс-транс*-5,6-дифенил-бензоциклобутена (V) в *транс-транс*-5,6-дибензилденциклогексадиен (α, α' -дифенил-о-хиноди-метан) (VI) ³⁸ (см. также ³⁹):



Ряд других иллюстраций этого типа изомеризации будет дан нами ниже.

За последние годы в зарубежной печати все чаще стали пользоваться термином «валентная таутомерия» для обозначения явлений равновесной валентной изомерии. По мнению Родс ⁴, правильное употребление этого термина требует соблюдения следующего условия: «соответствующие изомеры должны превращаться друг в друга при нормальных рабочих условиях и путем преодоления относительно малого энергетического барьера. Если последнее условие не выполняется, то рассматриваемые соединения лучше называть валентными изомерами».

Что следует понимать под нормальными рабочими условиями, автор не указывает. Изучение литературы показывает, что другие авторы подобного ограничения при определении валентной таутомерии не придерживаются. Из работ, которые будут нами далее цитироваться, видно, что к валентно-таутомерным превращениям могут быть отнесены превращения, совершающиеся при любых температурных условиях, при любых условиях освещения, давления и т. д. Любым может быть и положение равновесия между валентными таутомерами. Как будет указано далее, в настоящее время известны системы с сильно смещенным равновесием в сторону одного из таутомеров *. Отсюда следует, что и величина энергетического барьера, преодолеваемого при превращении одного таутомера в другой, может заметно меняться от случая к случаю.

Вне зависимости от только что сказанного, нужно признать, что термин «валентная таутомерия» нельзя считать удачным. Во-первых, хотя этот термин и был предложен давно, в само понятие валентной таутомерии ранее вкладывали несколько иной смысл (см. по этому поводу, например, ⁴⁰).

Идея о возможности существования валентной таутомерии была впервые высказана Кекуле, предложившим в 1872 г. динамическую формулу строения бензола ⁴¹. Сам термин «валентная таутомерия» был дан в 1920—1922 гг. Виландом ^{42, 43}, который, как и многие другие химики того времени, понимал валентную таутомерию как быст-

* В связи с этим следует отметить, что между обратимой и необратимой изомеризацией нельзя провести резкой границы. Процессы, которые в настоящее время считаются необратимыми, в будущем при использовании новых источников энергии или при применении более чувствительных методов анализа могут оказаться обратимыми.

рую внутримолекулярную осцилляцию валентных связей. Позднее понятие «валентная таутомерия» стали придавать значение, по существу не отличающееся от современного понятия о резонансе. Как известно, в основе концепции резонанса лежит представление о том, что реальное состояние какой-либо молекулы может быть описано наложением нескольких предельных структур, из которых ни одна в отдельности не реализуется в невозбужденном состоянии. Для пограничных структур какого-либо соединения характерно, что все они имеют одинаковые расстояния между соответствующими атомными ядрами, одинаковые величины углов между атомами и различаются лишь способом расположения π -электронов. Резонансные структуры не имеют значения структурных формул реальных соединений и являются лишь условными построениями, которые могут быть использованы для расчета молекул по методу валентных схем. В отличие от этого валентные таутомеры, о которых идет речь в данной статье, представляют собой реально существующие соединения. Кроме того, они различаются между собой не только порядком чередования простых и двойных связей, как например, осциллирующие структуры бензола, предложенные Кекуле или Дьюаром, но также расстояниями между атомами, величинами валентных углов и запасом свободной энергии.

Во-вторых, применение этого термина может привести на мысль, что понятие валентной таутомерии родственно и даже тождественно понятию электронной таутомерии^{44, 45}. В действительности же содержание обоих понятий различно.

Несмотря на сказанное выше, термин «валентная таутомерия» получил в настоящее время широкое распространение в литературе. Учитывая этот факт, а также отсутствие какого-либо другого подходящего названия для этого явления, мы были вынуждены сохранить этот термин и в нашем обзоре.

Ввиду того что валентная таутомерия относится к области явлений обратимых валентных изомеризаций, можно было бы предложить и соответствующую замену терминов: вместо «валентная таутомерия» употреблять термин «обратимая валентная изомеризация». На это, однако, необходимо возразить следующее. Новое название длиннее старого и поэтому менее удобно в обращении. Представление о таутомерии не всегда полностью совпадает с представлением об обратимой изомеризации. Различие состоит в том, что для таутомерии характерно состояние установившегося динамического равновесия, в то время как для обратимой изомеризации это условие не является обязательным. В качестве подтверждения этому можно сослаться на пример таких обратимых валентных изомеризаций (речь о них пойдет ниже в тексте обзора), для которых характерно протекание прямой реакции в одних условиях, например, в условиях облучения УФ светом, а обратной — в других, например, в условиях нагревания. Между валентными изомерами в указанных случаях нет состояния равновесия (и поэтому эти изомеры нельзя рассматривать как валентные таутомеры), хотя такое состояние, по-видимому, может быть достигнуто при определенных условиях освещения и нагревания (и тогда подобную систему следует рассматривать как таутомерную). Таким образом, представление об обратимой валентной изомеризации включает в себя представление о валентной таутомерии, но не наоборот. Поэтому на вопрос о возможности замены одного термина другим следует ответить отрицательно.

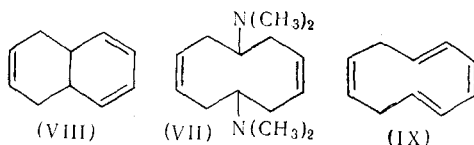
Данный обзор посвящен описанию явлений обратимой валентной изомеризации, включая сюда и область валентной таутомерии. Другая не менее интересная область — валентных (внутримолекулярных) перегруппировок остается в стороне. Этим замечанием по поводу валентных перегруппировок можно было бы здесь и ограничиться, если бы не довольно часто встречающееся заблуждение (см. например,⁴), что изомеризации можно называть перегруппировками и наоборот. В связи с этим целесообразно было бы рассмотреть, что следует понимать под внутримолекулярными перегруппировками и в чем состоит их отличие от изомеризаций.

В ряде существующих теоретических руководств по органической химии либо вовсе не дается определение понятию перегруппировки (ср. например,⁴⁶), либо предлагаемые определения не достаточно строгие и надежны^{47, 48}. Некоторые авторы^{49–51}, однако, сходятся на том, что под молекулярными перегруппировками следует понимать особую группу реакций — будь то реакции замещения, отщепления или присоеди-

ния,— при которых нарушается принцип минимального изменения строения. Хотя такую формулировку понятия о новом типе реакции и следует считать несколько неопределенной (в силу неопределенности самого принципа), тем не менее в настоящее время она представляется наиболее отвечающей действительности. С другой стороны, совершенно очевидно, что данное определение неприменимо к понятию изомеризации. Так, было бы нелепо обсуждать вопрос о том, сохраняется или нарушается принцип минимального изменения строения при реакциях изомеризации. В этих реакциях изменяется только строение, но не состав, так как из одной реагирующей молекулы образуется только одна молекула конечного продукта реакции. В реакциях, которые относятся к типу внутримолекулярных перегруппировок, всегда происходит изменение не только строения, но и состава, хотя число реагирующих молекул в отдельных случаях может быть равно числу образующихся.

Вопрос о механизме перегруппировок требует особого обсуждения. Из самого определения этих реакций (см. выше) трудно вывести какое-либо заключение по этому поводу. Однако имеющиеся в настоящее время литературные данные (см. ⁵¹, стр. 511) убеждают в том, что перегруппировки могут протекать двояким образом: либо в активном комплексе реакции (путем осуществления так называемой реакции с переносом реакционного центра), либо благодаря быстрой изомеризации в ходе реакции начального соединения или одного из промежуточных. Тот факт, что реакции могут протекать по первому пути, является лишним аргументом против отождествления перегруппировок с изомеризациями.

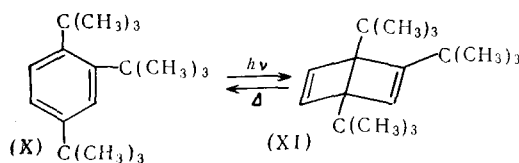
Все сказанное здесь о реакционном механизме сохраняет свое значение и для валентных перегруппировок. Следует, однако, заметить, что экспериментальное исследование механизма валентных перегруппировок представляет большие трудности ввиду отсутствия заметного перемещения атомных ядер в процессе превращения. Здесь будет приведен всего лишь один пример валентной перегруппировки. Диоксид диамина (или двучетвертичная аммонийная соль), полученная из 1,6-бис-(диметиламино)-циклодекадиена-3,8 (VII), претерпевает термический распад (120—150°) с образованием *транс*-1,4,9,10-тетрагидронафталина (VIII). По мнению авторов ⁵², последний образуется в результате валентной изомеризации нестойкого тетраена (IX) — продукта нормального расщепления диоксида диамина (VII) (соответственно — его четвертичной соли). Так как промежуточный тетраен (IX) не был изолирован, то предложенный механизм нельзя считать доказанным. Возможно, что тетрагидронафталин (VIII) образуется непосредственно из диоксида диамина (или двучетвертичной аммонийной соли), минуя промежуточную стадию (см., однако, ⁵³).



После сказанного выше о валентной изомеризации (обратимой и необратимой), о валентной таутомерии и, наконец, о молекулярных перегруппировках, включая сюда и валентные перегруппировки, можно перейти к более детальному рассмотрению явлений обратимой изомеризации,— что в сущности и является главной темой настоящей работы.

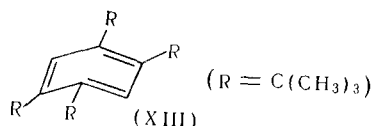
В последние годы особое внимание привлекли к себе валентно-изомерные превращения бензола и его гомологов. Любопытно отметить, что

строение валентных изомеров бензола имеет формальное сходство со структурами бензола, предложенными в свое время еще Дьюаром и Ладенбургом (отсюда и названия: «бензол Дьюара», «бензол Ладенбурга»). На стр. 1324 был приведен пример необратимой валентной изомеризации «бензола Дьюара» в обычный бензол (см. также⁵⁴). Примером обратимой валентной изомеризации такого рода является превращение 1,2,4-три-*трет*-бутилбензола (X) в 1,2,4-три-*трет*-бутилбицикло-[2,2,0]-гексадиен-2,5 (XI), происходящее под действием света⁵⁵. Изомер (XI) может быть отделен от остальных продуктов фотопревращения с помощью тонкослойной хроматографии и очищен перегонкой в глубоком вакууме при комнатной температуре. Доказано, что углеводород (XI) мономерен. Строение его подтверждено спектром поглощения в УФ области и спектром ЯМР. При нагревании до 200° в течение 15 минут углеводород (XI) превращается в исходный три-*трет*-бутилбензол (X):



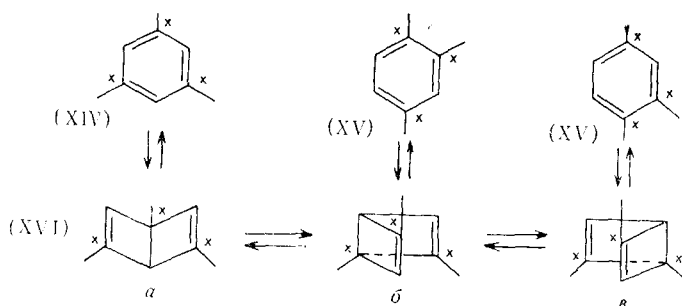
Между изомерами нет динамического равновесия, но можно предполагать, что при соответствующих условиях (освещение + нагревание) это равновесие будет достигнуто.

Образованию бициклического изомера (XI) из три-*трет*-бутилбензола в данном случае способствует пространственный эффект заместителей. Есть основания полагать, что в 1,2,4-три-*трет*-бутилбензоле из-за близости больших по объему заместителей нарушена копланарность углеродных атомов кольца. Подобное явление имеет место, например, в случае 2,4,6-три-*трет*-бутилтолуола (XII)⁵⁶ или 1,2,4,5-тетра-*трет*-бутилбензола (XIII)⁵⁷, которые имеют форму ванны:

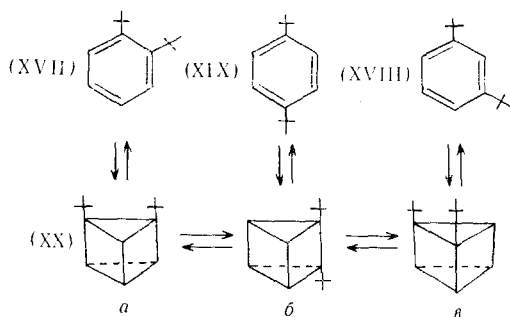


Неплоскостное строение молекулы (X) должно понизить устойчивость этого углеводорода по сравнению с другими ароматическими соединениями, не содержащими пространственно затрудненных алкильных групп, и тем самым облегчить его переход в напряженную бициклическую форму (XI)⁶.

Ряд работ⁵⁸⁻⁶⁰ посвящен изучению перемещения алкильных групп в гомологах бензола под влиянием УФ облучения. Применив изотопную метку, Каплан с сотрудниками⁶⁰ установили, что изомеризация 1,3,5-триметилбензола (XIV) в 1,2,4-триметилбензол (XV) (30°, $\lambda = 2537 \text{ Å}$) происходит не в результате 1,2-сдвига метильной группы, как это могло бы показаться, а путем перемены местами углеродных атомов кольца [в (XV), так же как и в (XIV), метильные группы находятся при меченых углеродных атомах кольца]. Эта перемена по мнению авторов, осуществляется благодаря быстро устанавливающемуся в условиях УФ облучения равновесию (XIV) с тремя «дьюаровскими» изомерами (XVIa, б, в), которые, в свою очередь, находятся в равновесии с исходным и конечным соединениями.

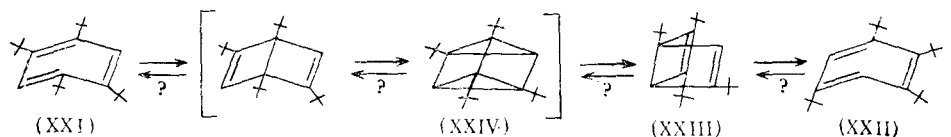


Большое напряжение молекулы, создаваемое соседством *трет.*-бутильных радикалов, приводит к тому, что *о*-ди-*трет.*-бутилбензол (XVII) при освещении УФ светом превращается в равновесную смесь мета- и пара-изомеров XVIII и XIX (в отношении 1 : 4):



Авторы, описавшие это явление^{59, 61}, полагают, что превращение XVII в XVIII и XIX осуществляется в результате валентной изомеризации исходной молекулы вначале в гомологи так называемого «ладенбургского» бензола XX (а, б, в), а затем в наблюдаемые продукты реакции.

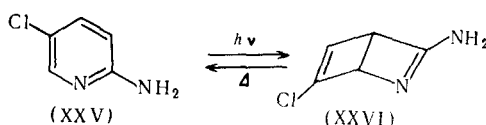
Позднее Арнет и Боллингер⁶² при облучении УФ светом 1,2,4,5-тетра-*трет.*-бутилбензола (XXI) наблюдали образование 1,2,3,5-тетра-*трет.*-бутилбензола (XXII) наряду с «дьюаровским» изомером — 1,2,3,5-тетра-*трет.*-бутил-бицикло-[2,2,0]-гексадиеном-2,5 (XXIII). То обстоятельство, что из высоко напряженного XXI при облучении был получен еще более напряженный XXII, исключает, по мнению авторов, какой-либо другой механизм изомеризации, кроме внутримолекулярной реорганизации связей с промежуточным образованием гомолога «ладенбургского» бензола — тетра-*трет.*-«бутилпризмана» (XXIV) по схеме:



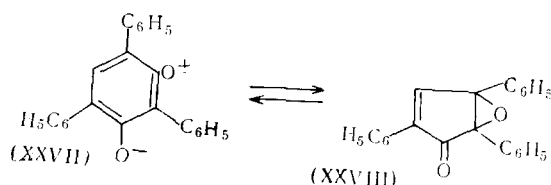
Обратимость процесса валентной изомеризации XXI \rightleftharpoons XXII в данном случае еще не доказана.

Обратимая валентная изомеризация, сходная с изомеризацией гомологов бензола в гомологи бициклогексадиена, наблюдается в ряду гетероциклических соединений. Так, 2-амино-5-хлорпиридин (XXV) при освещении солнечным светом превращается в бициклический изомер XXVI⁶³ (см. также⁶⁴), который был охарактеризован своим спектром

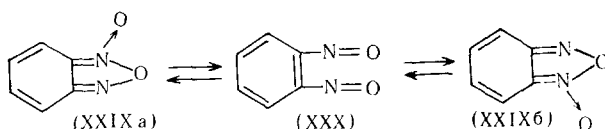
поглощения в УФ области и спектром ЯМР. Изомер **XXVI** при стоянии при комнатной температуре снова превращается в исходное соединение, с чем можно судить по восстановлению характерного спектра поглощения аминохлорпиридина в УФ области:



Валентная изомеризация другого типа имеет место в случае окиси трифенилпирилия (**XXVII**)⁶⁵, которая при освещении светом с длиной волны >4500 Å превращается в окись 1,2,4-трифенилциклопентадиенона (**XXVIII**) (см. также⁶⁶⁻⁶⁸). Последняя при освещении светом с длиной волны 3200—3930 Å снова превращается в исходную **XXVII**.

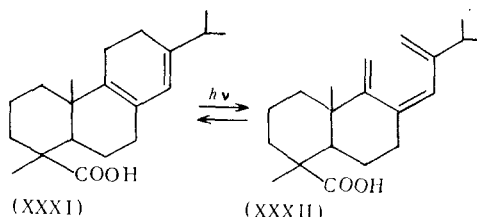


Известны случаи кольчато-цепной валентной таутомерии гетероциклов⁶⁹⁻⁷². Так, на основании температурной зависимости спектра ЯМР O^{17} бензофуразаноксида (**XXIX**) в интервале от -60 до $+100^\circ$ было установлено^{70,71}, что это соединение находится в состоянии быстрого валентно-таутомерного превращения, включающего стадию *o*-динитро-зобензола (**XXX**):

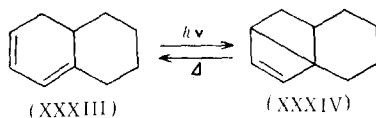


Время жизни каждого таутомера так мало, что ни один из них не может быть выделен в чистом виде.

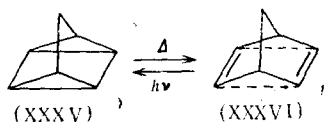
Соединения, имеющие в своем составе систему 1,3-циклогексадиенового кольца, подвергаются под действием света обратимой валентной изомеризации⁷³, которая может происходить в двух направлениях. В одном случае шестичленное кольцо, содержащее две сопряженные двойные связи, раскрывается с образованием группировки гексатриена-1,3,5. В другом случае внутри кольца циклогексадиена замыкается второй, меньший по размерам цикл. Примером превращения первого рода является равновесие между палюстровой кислотой (**XXXI**) и триеном (**XXXII**), устанавливающееся при освещении⁷⁴ (см. также^{26, 75-81}):



Превращение второго рода имеет место при освещении УФ светом 1,2,3,4,9,10-гексагидрофталина (XXXIII); последний при этом изомеризуется в трициклический углеводород (XXXIV). Нагревание XXXIV до 150° приводит к регенерации XXXIII⁷⁷ (ср. выше, превращение IV → III, а также^{82, 83}):

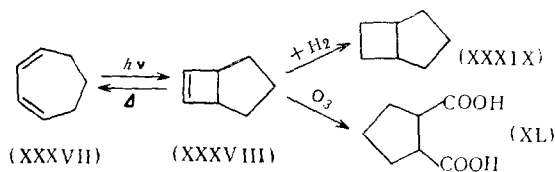


Весьма интересна обратимая изомеризация квадрицикло-[2,2,1,0^{2,6}, 0^{3,5}]-гептана (XXXV) в норборнадиен (XXXVI)⁸⁴⁻⁸⁷:



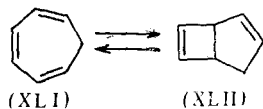
Успешному течению этой изомеризации способствует существование взаимодействия между 2 и 6,3 и 5 углеродными атомами возбужденной молекулы норборнадиена⁸⁸.

Циклогептадиен-1,3 (XXXVII) при УФ освещении превращается в бицикло-[3, 2, 0]-гептен-6 (XXXVIII), строение которого доказано исчерпывающим образом (см. схему). При нагревании фотоизомера (XXXVIII) до 400° происходит обратное превращение XXXVIII → XXXVII⁸⁹:



Аналогичную обратимую фотоизомеризацию испытывают некоторые производные циклогептадиена⁹⁰⁻⁹³.

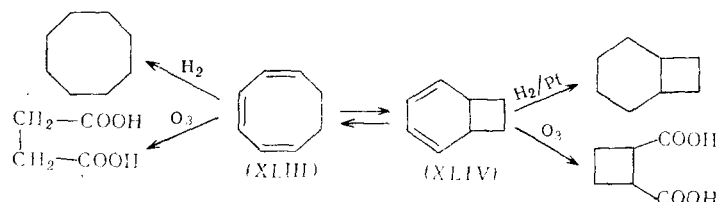
Циклогептатриен или тропилиден (XLI) под действием света изомеризуется в бицикло-[3,2,0]-гептадиен-2,6 (XLII)⁸⁹; подобным образом ведут себя и производные тропилидена^{30, 94-96}. При повышенной температуре бициклический изомер (XLII) превращается в тропилиден:



Среди циклических полиенов весьма распространена реакция так называемого внутрициклического диенового синтеза⁹⁷, когда одна двойная связь играет роль диенофила, а две другие — сопряженной диеновой системы. Полученные в результате этой реакции бициклические «аддукты», в свою очередь, могут претерпевать ретродиеновый распад, возвращаясь к исходному соединению. При этом нередки случаи, когда обе названные реакции циклополиенов осуществляются в одних и тех же условиях.

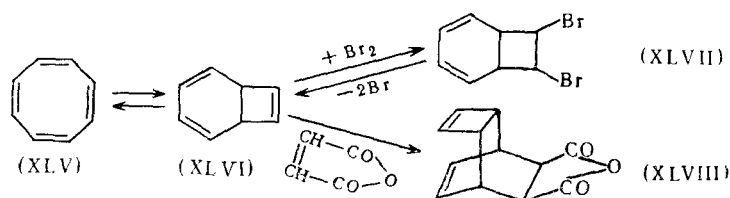
В результате этого два валентно-изомерных соединения оказываются в состоянии таутомерного равновесия.

Наиболее ярким примером валентной таутомерии при внутрициклическом диеновом синтезе и распаде является равновесие между бицикло-[4,2,0]-октадиеном-2,4 (XLIV) и циклооктатриеном-1,3,5 (XLIII), устанавливающееся при 100° ⁹⁷⁻¹⁰¹. Положению равновесия отвечают концентрации 15% бициклического и 85% моноциклического таутомера. Оба таутомера могут быть получены в чистом виде, строение их доказано безупречно (см. схему); каждый из таутомеров при нагревании до 100° дает одну и ту же смесь XLIII+XLIV:



Энергия активации превращения XLIII \rightarrow XLIV составляет 27,1 ккал/моль¹⁰².

Примером сильно смещенного равновесия является система циклооктатетраен (XLV) — бицикло-[4,2,0]-октатриен (XLVI):



Уже давно было известно¹⁰⁴⁻¹⁰⁹, что циклооктатетраен проявляет двойственную реакционную способность. Так, если гидрирование XLV приводит к образованию циклооктана, то в реакциях галогенирования и диенового синтеза XLV дает производные XLVII и XLVIII соответственно, образования которых следовало бы ожидать, исходя из таутомерного бициклооктатриена (XLVI). Однако до последнего времени не удавалось привести надежных доказательств в пользу действительного существования этого таутомера. В 1964 г. была изучена¹¹⁰ кинетика реакции диенового синтеза циклооктатетраса с рядом диенофилов различной активности. Результаты, полученные авторами, позволили им сделать вывод о том, что между циклооктатетрасом и бициклооктатриеном действительно существует валентная таутомерия, однако концентрация бициклической формы составляет всего $\sim 0,01\%$. Тем не менее именно эта форма определяет течение реакции диенового синтеза.

Позднее Фогелю с сотрудниками удалось получить бицикло-[4,2,0]-октатриен (XLVI) в чистом виде¹¹¹ при отщеплении брома от дибромиды (XLVII) с помощью динатрового производного фенаנתрена при -78° . Строение полученного таким путем углеводорода (XLVI) было подтверждено рядом химических и спектральных данных. Углеводород (XLVI) при комнатной температуре самопроизвольно изомеризуется в XLV. Энергия активации изомеризации составляет 18,7 ккал/моль.

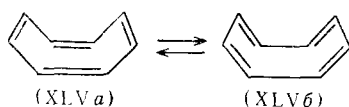
Известны производные бицикло-[4,2,0]-октатриена, устойчивые при комнатной температуре^{112, 113}. Некоторые из них при облучении испы-

тывают валентную изомеризацию в соответствующие производные трицикло [4,2,0,0^{2,5}]-октадиена (XLIX), например¹⁰³:



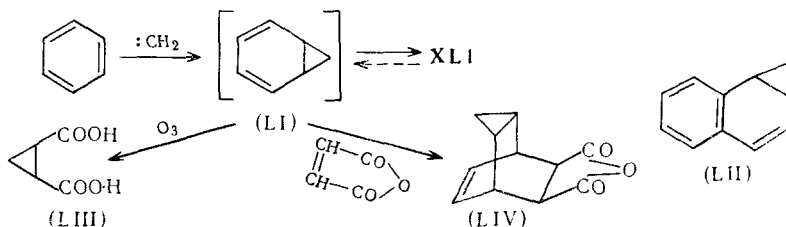
(см. также¹¹²⁻¹¹⁴). Нагревание XLIX до 200° приводит к регенерации L.

Недавно была исследована зависимость спектра ЯМР циклооктатетраена от температуры¹¹⁵. Результаты этого исследования привели Анега и сотрудников к заключению, что существует быстрое перемещение простых и двойных связей внутри кольца циклооктатетраена:



Преобразование XLVa \rightleftharpoons XLVb не приводит к образованию нового соединения; это пример так называемой вырожденной валентной таутомерии. Вырожденная валентная таутомерия едва ли может быть обнаружена химическим путем, тем не менее она реально существует. Ниже будут приведены другие примеры таутомерии этого вида. Энергия активации превращения XLVa \rightleftharpoons XLVb составляет 12 ккал/моль.

Неразрешенным до сих пор остается вопрос о существовании валентной таутомерии в системе тропилиден (XLI) — норкарадиен (LI)^{116, 117}. Незамещенный норкарадиен должен был бы образовываться при действии метилена на бензол, подобно тому как в аналогичной реакции с нафталином получается бензнорадиен (LII)¹¹⁸:

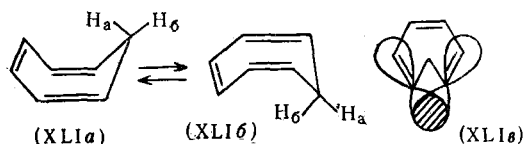


Однако при разложении диазометана в бензоле, вместо норкарадиена был получен тропилиден¹¹⁹. Этот факт можно было бы объяснить изомеризацией в момент образования норкарадиена в тропилиден.

Далее было замечено, что тропилиден обладает некоторыми аномальными свойствами: в реакциях окисления и в диеновом синтезе он дает продукты соответственно LIII и LIV, содержащие трехчленные кольца¹²⁰⁻¹²³. Было выдвинуто два возможных объяснения результатов этих реакций¹²⁰: либо под действием реагента вначале происходит изомеризация тропилидена в норкарадиен, который затем реагирует нормальным образом, либо исходный тропилиден и в отсутствие реагента содержит в себе примесь норкарадиена, с которым он находится в состоянии валентной таутомерии. До сих пор обнаружить присутствие или промежуточное образование норкарадиена в перечисленных выше реакциях не удалось.

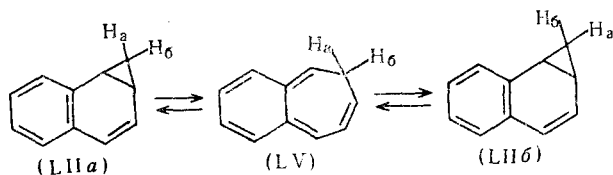
Спектральные данные ^{123–128} говорят о том, что если равновесие двух форм и существует, то оно должно быть почти нацело сдвинуто в сторону тропилидена: концентрация бициклического таутомера во всяком случае не превышает 0,01%. Преобладание тропилидена вполне объяснимо: по приблизительным подсчетам этот углеводород должен быть примерно на 12 ккал/моль более устойчив, чем норкарадиен ¹²⁹.

Исследование спектра ЯМР тропилидена при разных температурах ^{125, 126, 130}, а также рентгеноструктурные исследования **XLI** и некоторых его кристаллических производных ^{131, 132} показали, что этот углеводород представляет собой неплоскую молекулу, имеющую форму ванны, с альтернирующими простыми и двойными связями. Уже при комнатной температуре тропилиден испытывает инверсию кольца **XLIa** ↔ **XLIb**:



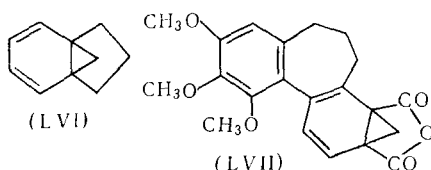
Форма кольца в этом соединении такова, что π-электроны 1 и 6 углеродных атомов частично перекрываются под «ванной», создавая своеобразную «половинную» π-связь (**XLIc**) ¹³². Существование такой связи могло бы объяснить двойственную реакционную способность тропилидена (реакции с переносом реакционного центра), однако существование валентной таутомерии между квазиароматическим **XLI** и норкарадиеном считается в принципе возможным ¹³³. Понятно, что при незначительной концентрации бициклического таутомера его обнаружение представляет собой нелегкую задачу.

Упомянутый выше бензноркарадиен (**LII**) при обычных условиях оказывается устойчивым. Это, по-видимому, объясняется тем, что валентно-изомерный бензциклогептатриен (**LV**) обладает повышенным запасом энергии из-за образования орто-хиноидной структуры ¹³⁴:

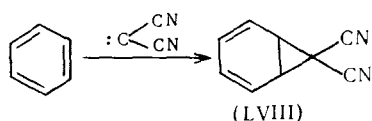


Тем не менее, при температуре порядка 150–180° в спектре ЯМР бензноркарадиена наблюдается изменение положения сигналов протонов метиленовой группы. Этот факт, по мнению Фогеля, Вендиша и Рота ^{135, 136}, свидетельствует о том, что при повышенной температуре наступает равновесие *экзо*- и *эндо*-форм бензноркарадиена (**LIIa**) и (**LIIb**), причем промежуточно образуется **LV**. На основании температурной зависимости величин химических сдвигов H_a и H_b была вычислена энергия активации превращения **LII** → **LV**. Она составляет 19,4 ккал/моль.

Производные норкарадиена, вполне устойчивые к изомеризации в соответствующие производные тропилидена, можно получить, связав 1 и 6 углеродные атомы норкарадиена трехатомным мостиком, как, например, в **LVI** ¹⁵ или в **LVII** ¹³⁷ (ср. ¹³³):

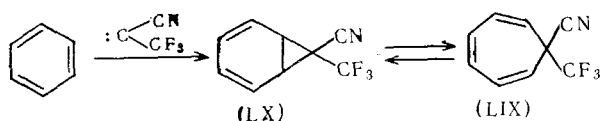


В последнее время было найдено¹³⁹, что введение двух нитрильных групп к седьмому углеродному атому норкарadiens также делает эту систему стабильной. Синтез 7,7-дицианоноркарadiens (LVIII) показан на схеме:



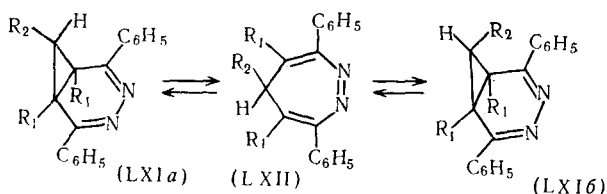
Строение LVIII доказано с помощью спектров поглощения в УФ области, спектров ЯМР и химическими методами.

В отличие от LVIII: 7-циано-7-трифторметилциклогептатриен (LIX), полученный при реакции соответствующего карбена с бензолом, при комнатной температуре находится в равновесии с 7,7-дизамещенным норкарadiensом (LX)¹⁴⁰:



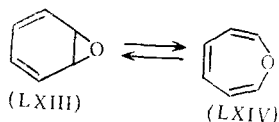
Получение устойчивых производных норкарadiens и существование валентной таутомерии между LII и LV, LIX и LX являются известным подтверждением гипотезы о валентной таутомерии в системе норкарadiens — тропилиден.

В 1963 г. Майером были получены азотсодержащие аналоги норкарadiens (LXI)¹⁴¹, и впоследствии^{142, 143} удалось показать существование таутомерного равновесия между LXI ($R_1=H$, $R_2=CH_3$) и моноциклической формой LXII. Концентрация последней, однако, настолько мала, что соединение (LXII) не может быть обнаружено ни химическими, ни спектроскопическими методами. О существовании равновесия $LXI \rightleftharpoons LXII$ можно судить лишь на основании *экзо/эндо*-перехода метильной группы $LXI\alpha \rightleftharpoons LXI\beta$, находящейся в седьмом положении, что было установлено с помощью ЯМР спектроскопии:

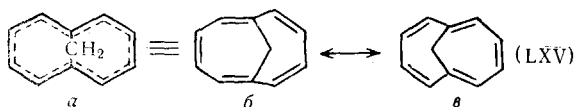


Валентная таутомерия, аналогичная превращению $LXI \rightleftharpoons LXII$, описана также^{144, 145} в ряду трехчленных гетероциклов: положение сигналов ЯМР и спектр поглощения в УФ области окиси бензола (LXIII)

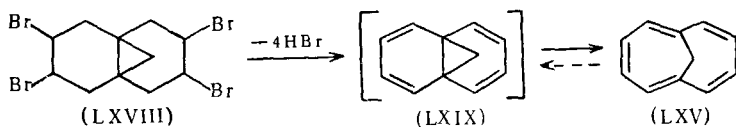
говорят о том, что это соединение находится в состоянии подвижного равновесия с оксепином (LXIV) (ср.¹⁴⁶):



Способность норкарадиена испытывать самопроизвольную валентную изомеризацию с раскрытием трехчленного кольца была использована Фогелем и Ротом¹⁴⁷ (см. также¹⁴⁶) для синтеза 1,6-метаноциклодекапентаена (LXV). Этот углеводород представляет интерес в связи с тем, что он содержит 10 π -электронов и по правилу Хюккеля должен обладать ароматическим характером*. В этом случае строение его следовало бы передать формулой (LXVa) с делокализованными двойными связями или, пользуясь терминологией теории резонанса,— суперпозицией двух структур LXV (α и β):



Синтез LXV осуществлен по схеме:

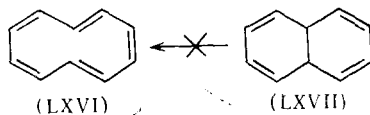


При действии щелочи на тетрабромид (LXVIII) должен был бы получиться 9,10-метано-9,10-дигидронафталин (LXIX). Этот углеводород, однако, содержит неустойчивую норкарадиеновую группировку, поэтому можно было ожидать, что он в момент образования изомеризуется в LXV. Кроме того, следовало считаться с возможностью образования равновесной смеси обоих соединений.

Спектр поглощения продукта реакции в УФ области и спектр ЯМР этого вещества свидетельствуют против структуры LXIX. Наличие кольцевого тока в молекуле¹⁴⁷ и химические свойства продукта реакции (его склонность к реакциям замещения¹⁵¹) как будто указывают на его ароматический характер. Однако возможность быстрой обратимой валентной таутомерии $LXIX \rightleftharpoons LXV$ полностью не исключена.

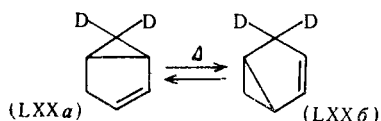
Склонность норкарадиена и родственных структур к изомеризации в тропилиден и его производные, объясняется^{2,3} напряжением трехчленного кольца: энергия разрыва C—C-связи циклопропана на 19 ккал/моль меньше, чем энергия разрыва простой связи в этане (81 ккал/моль). Дополнительное снижение энергии C₁—C₆-связи в норкарадиене по сравне-

* Попытки получения незамещенного циклодекапентаена (LXVI) валентной изомеризацией 9,10-дигидронафталина (LXVII) не увенчались успехом¹⁴⁸⁻¹⁵⁰:

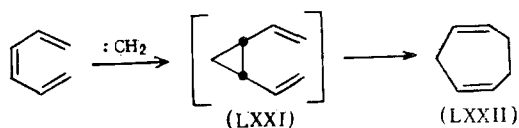


нию с предельными углеводородами достигается тем, что после разрыва этой связи образуются два, способных к сопряжению, следовательно, относительно стабильных аллильных радикала. Это понижает энергию C_1-C_6 -связи еще на $2 \cdot 22$ ккал/моль (где 22 ккал/моль есть энергия стабилизации одного аллильного радикала). В итоге энергия активации изомеризации норкарадиена в тропилиден составляет всего ~ 20 ккал/моль^{3, 135}.

Благоприятное сочетание трехчленного кольца и двойной связи приводит к тому, что валентная изомеризация соединений, содержащих винилциклопропановую группировку, оказывается очень распространенной^{31, 76, 83, 152-155}. Интересный пример изомеризации этого вида³ мы имеем в случае 6,6-дидейтеро-бицикло-[4,1,0]-гексена-2 (LXXa), который при нагревании до 225° превращается в 2,2-дидейтеро-бицикло-[4,1,0]-гексен-3 (LXXб). В данном случае мы замечаем, что превращение имеет место только благодаря тому, что один из углеродных атомов исходной молекулы помечен дейтерием; изомеризация является вырожденной. Спектр ЯМР позволяет различить исходную молекулу (LXXa) от смеси валентных изомеров (LXXa) и (LXXб), полученной после нагревания:

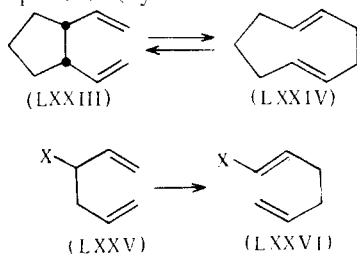


С еще большей легкостью происходит валентная изомеризация соединений, содержащих две двойные связи при трехчленном кольце^{118, 156-165}, например, изомеризация 1,2-дивинилциклопропана (LXXI) в циклопентадиен-1,4 (LXXII)^{3, 33}; *цис*-изомер этого углеводорода превращается в LXXII уже в момент своего образования из гексатриена и метилена при -40° :



В большинстве случаев превращение оказывается необратимым вследствие большой разницы в свободной энергии у начального и конечного соединений. Эта разница уменьшается при переходе от дивинилциклопропана к дивинилциклобутану³³, а у дивинилциклопентана (LXXIII) запас свободной энергии оказывается даже несколько меньшим, чем у валентно-изомерного циклононадиена (LXXIV). Фогель и сотрудники нашли¹⁹¹, что при 200° между LXXIII и LXXIV существует динамическое равновесие. Положению равновесия отвечают концентрации 95% дивинилциклопентадиена и 5% циклононадиена.

Валентная изомеризация дивинилциклоалканов является частным случаем хорошо изученной термической изомеризации 1,5-диенов так называемой перегруппировки Коупа^{166, 167} LXXV—LXXVI:

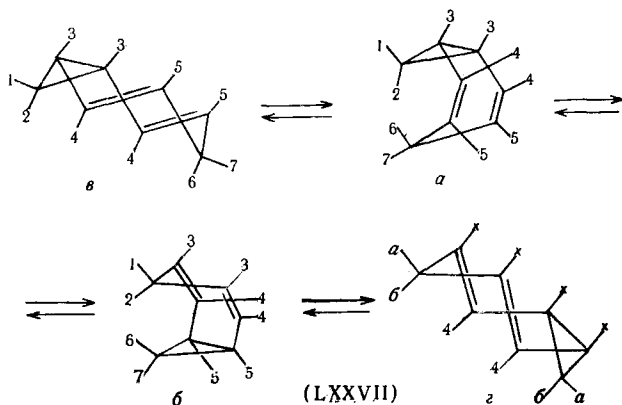


Известно^{2,3}, что в ходе этого превращения не образуется ни ионных, ни радикальных промежуточных соединений; реакция осуществляется через циклическое переходное состояние, в котором старые связи разрываются и новые образуются одновременно. В процессе реакции не наблюдается миграции атомов или атомных групп; перегруппировка Коупа — типичный пример валентного превращения. Однако в соответствии с определением перегруппировок и изомеризаций (см. стр. 1327), реакции, о которых идет речь, следует называть не перегруппировками, а изомеризациями. Изомеризации Коупа посвящено несколько обзорных статей^{2-4, 33, 168}, поэтому здесь мы ограничимся лишь ссылкой на некоторые новые примеры валентных превращений этого типа^{52, 53, 169-173}.

Особое место среди обратимых валентных изомеризаций занимает валентная таутомерия гомотропилидена, или бицикло-[5,1,0]-октадиена-2,5-LXXXVII и соединений, содержащих группировку гомотропилидена. Отличительной чертой этих превращений является то, что они вырождены (начальная и конечная стадии превращения неразличимы) и что они осуществляются с очень большой скоростью. Заключение о том, что таутомерия действительно имеет место, сделано на том основании, что спектры ЯМР гомотропилидена и его производных с изменением температуры испытывают обратимые изменения, при постоянстве спектров поглощения веществ в ИК области.

При -50° в спектре ЯМР гомотропилидена^{3, 168, 180} обнаруживаются сигналы, по своему положению и интенсивности отвечающие семи типам протонов гомотропилидена (см. рисунок). При этой температуре скорость валентной таутомерии гомотропилидена относительно мала.

При повышении температуры взаимные превращения LXXXVIIa: LXXXVIIb ускоряются. Таутомерия ведет к перемене местами протонов H_1 и H_7 , H_2 и H_6 , H_3 и H_5 . При условии очень быстрых взаимных переходов ($+180^\circ$) полупериод жизни каждого таутомера не превышает $1/250$ сек. протоны H_1 и H_7 становятся неразличимыми в спектре ЯМР и дают один сигнал типа $2H_a$. Аналогично H_2 и H_6 образуют один сигнал $2H_b$. Быстрые взаимные превращения $2H_3$ и $2H_5$ приводят к одному новому сигналу $4H_c$. И лишь сигнал $2H_4$ сохраняет свое положение, отвечающее двум различным протонам. Таким образом, с точки зрения ЯМР спектроскопии достаточно быстрая валентная таутомерия гомотропилидена приводит от соединения с 7 типами протонов к соединению с 4 типами протонов.

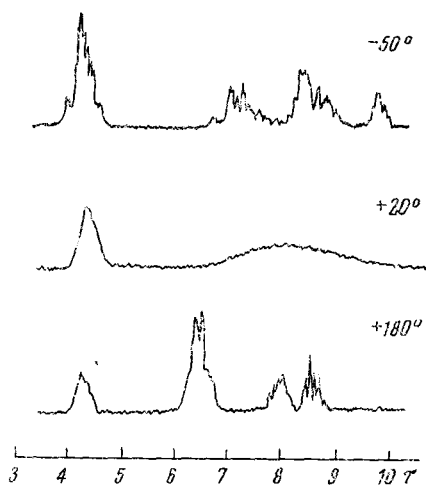


В результате существования быстрой вырожденной валентной таутомерии одна структурная формула не отвечает более строению гомотропилидена в течение длительного отрезка времени. Гомотропилиден принадлежит к группе соединений с так называемой флуктуирующей структурой¹⁸⁰.

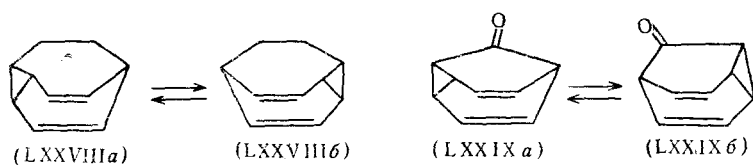
Теперь известно уже немало соединений, имеющих флуктуирующую структуру. Это — трицикло-[3,3,2,0^{4,6}]-декаднен-2,7 (LXXVIII)¹⁸¹, трицикло-[3,3,1,0^{2,8}]-нонаднен-3,6-он-9 или барбаралон (LXXIX)¹⁸², трицикло-[3,3,2,0^{1,8}]-декатриен-2,5,9 или бульвален (LXXX)^{181, 183-185}, а также некоторые их производные¹⁸⁶⁻¹⁹⁰.

Если гомотропилиден мог существовать в двух формах, цисоидной (LXXXVIIa) и трансоидной (LXXXVIIb), причем изомеризация осуществлялась лишь через цисоидную форму¹⁸⁰, то при переходе к барбаралону и бульвалену невыгодная трансоидная конформация молекулы исключается и можно ожидать еще более легкого течения валентной изомеризации. Встает вопрос о том, не достигается ли при этом тот предел, за которым две отдельные классические структурные формулы перестают отвечать двум отдельным минимумам потенциальной энергии (каждый со своим набором колебательных уровней) и превращаются в две пограничные структуры, отображающие строение одного и того же соединения. В этом случае понятие таутомерии должно было бы слиться с понятием мезомерии.

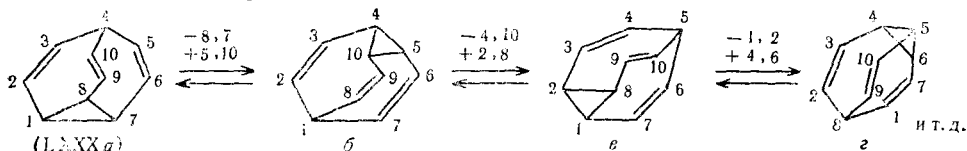
Исследование спектра ЯМР барбаралона показало, что этот кетон при температуре -60° существует в виде двух таутомеров. При более высокой температуре в спектре отражаются некоторые промежуточные положения протонов, занимаемые при быстром переходе от одного таутомера к другому. Энергия активации валентно-таутомерного превращения барбаралона составляет всего 8,1 ккал/моль.



ЯМР спектр гомотропилидена



Бульвален (LXXX), предсказанный в 1961 г. Дерингом¹⁶⁸ и в 1963 г. синтезированный Шредером^{183, 184}, в соответствии с ожидаемым, имеет в спектре ЯМР при 100° всего один сигнал. Это значит, что при данной температуре в результате очень быстрых валентно-таутомерных превращений все протоны и, следовательно, все углеродные атомы молекулы становятся как бы равноценными. Можно показать, что путем последовательных изомеризаций Коупа, связанных с разрывом любой из трех C—C-связей трехчленного кольца (молекула имеет ось симметрии третьего порядка), каждый атом углерода может занять место любого другого атома, например:



Было подсчитано, что существует более миллиона различных взаимных расположений углеродных атомов в бульвалене, и все эти комбинации (пермутации¹⁸⁶) осуществляются в молекуле за очень короткий промежуток времени, сравнимый с периодом релаксации ядерных спинов протонов, связанных с этими углеродными атомами. Таким образом, углеродные атомы бульвалена находятся не в «фиксированном» положении, а движутся с относительно большой скоростью по «поверхности» молекулы¹⁶⁸. Эти перемещения атомов, однако, не ведут к изменению структуры вещества.

Следует отметить, что большая скорость валентно-таутомерных превращений бульвалена не должна, однако, рассматриваться как свидетельство того, что все 1 209 600 взаимопревращающихся таутомеров, возможных для бульвалена, могут быть получены один из другого с одинаковой скоростью, поскольку превращение одного в другой является многостадийным¹⁸³ (например, превращение **LXXXa** в **LXXXg**).

Вопрос о том, является ли бульвален равновесной смесью огромного числа быстро превращающихся валентных изомеров или индивидуальным соединением, представляющим собой резонансный гибрид ряда электронных структур, решается с помощью теории групп, из которой следует, что 10 точек не могут расположиться на поверхности шара так, чтобы получилась полностью симметричная в трех измерениях геометрическая фигура. Совершенно очевидно, что только при таком построении бульвален имел бы 10 действительно равноценных углеродных атомов. Так как такое построение невозможно, то, следовательно, бульвален и при повышенной температуре представляет собой смесь 1,2 миллиона неправильных многогранников, быстро превращающихся один в другой. Минимуму энергии этой системы отвечает не одно среднее состояние, а 1,2 миллиона одинаковых по энергии (вырожденных), но разделенных между собой энергетическим барьером (11,8 ккал/моль¹⁸⁵) состояний. Другими словами, в случае бульвалена мы также имеем дело с валентной таутомерией, а не с мезомерией.

Число примеров обратимой валентной изомеризации в последнее время так сильно возросло, что все примеры трудно привести в одном обзоре. Однако и сказанного вполне достаточно, чтобы привлечь внимание химиков к этому новому интересному виду изомерных превращений*.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. A. Grob, P. Schiess, *Angew. Chem.*, **70**, 502 (1958).
2. E. Vogel, Там же, **74**, 829 (1962).
3. W. v. E. Doering, W. R. Roth, Там же, **75**, 27 (1963).
4. *Molecular rearrangements*, N. Y., 1963, v. 1, ch. 4, p. 11.
5. E. E. v. Tamelen, S. P. Pappas, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3297 (1963).
6. D. Seebach, *Angew. Chem.*, **77**, 119 (1965).
7. O. L. Chapman, H. G. Smith, R. W. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 803 (1963).
8. M. Stiles, U. Bueckhardt, Там же, **86**, 3396 (1964).
9. E. H. White, H. C. Dunathan, Там же, **86**, 453 (1964).
10. H. Tanida, J. Hata, I. Matsui, I. Tanaka, *J. Org. Chem.*, **30**, 2259 (1965).
11. K. F. Bangert, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 905 (1964).
12. G. F. Fonken, W. Moran, *Chem. a. Ind.*, **1963**, 1841.
13. K. F. Bangert, V. Boekelheide, Там же, **1963**, 1121.
14. T. J. Katz, P. J. Garrat, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5194 (1964).
15. E. Vogel, W. Wiedermann, H. Kiefer, W. F. Harrison, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 673.
16. W. R. Roth, B. Peltzer, *Angew. Chem.*, **76**, 378 (1964).

* В связи со 100-летним юбилеем формулы бензола Кекуле в международном издании *Angew. Chem.* появились обзоры¹⁹²⁻¹⁹⁴, посвященные некоторым видам обратимой валентной изомеризации.

17. J. Zirner, S. Winstein, *Proc. chem. soc.*, **1964**, 235.
18. O. L. Chapman, G. W. Borden, R. W. King, B. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2669 (1964).
19. W. C. Herndon, L. L. Lowry, *Там же*, **86**, 1922 (1964).
20. H. Prinzbach и др., *Angew. Chem.*, **77**, 454 (1965).
21. S. F. Chapell III, R. F. Clark, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 1198.
22. J. W. H. Wattney, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3715 (1963).
23. P. J. Kropp, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2647.
24. R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3432 (1962).
25. S. Masamune, N. T. Castelluci, *Angew. Chem.*, **76**, 569 (1964).
26. R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3982 (1962).
27. L. A. Paquette, *Там же*, **86**, 500 (1964).
28. H. Prinzbach, W. Eberbach, G. von Vech, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **4**, 436 (1965).
29. O. L. Chapman, E. D. Hoganson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 498 (1964).
30. O. A. Neumüller, H. J. Kuhn, G. O. Schenk, F. Santavy, *Lieb. Ann.*, **674**, 122 (1964).
31. C. A. Wellington, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1671 (1962).
32. D. E. Applequist, R. Searle, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1389 (1964).
33. E. Vogel, K.-H. Ott, K. Gajek, *Lieb. Ann.*, **644**, 172 (1961).
34. R. Criegee, D. Seepach, R. E. Winter, B. Børretzen, H.-A. Brune, *Chem. Ber.*, **98**, 2339 (1965).
35. E. N. Marvel, G. Caple, B. Schatz, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 385.
36. D. S. Glass, J. W. H. Wattney, S. Winstein, *Там же*, **1965**, 377.
37. E. Vogel, W. Grimme, E. Dinne, *Там же*, **1965**, 391.
38. R. Huisgen, H. Seidel, *Там же*, **1964**, 3381.
39. H. H. Freedman, G. A. Doorakian, V. R. Sandel, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3019 (1965).
40. Х. Ингольд, в сб. *Электронная теория в органической химии*, ред. В. С. Малиновский, Л.—ОНТИ, 1936, стр. 173.
41. A. Kekulé, *Ann. d. Chem. und Pharm.*, **162**, 86 (1872).
42. H. Wieland, *Ber.*, **53**, 1318 (1920).
43. H. Wieland, *Ber.*, **55**, 1806 (1922).
44. В. В. Разумовский, Вопросы строения и реакционной способности органических соединений, Труды ЛЭИС, вып. 8 (45), гл. 6, Л., 1956.
45. В. В. Разумовский, *ЖОХ*, **88**, 1693 (1964).
46. Х. Ингольд, *Механизм реакций и строение органических соединений*. М., ИЛ, 1959.
47. В. Хюккель, *Теоретические основы органической химии*, М., ИЛ, 1955, т. 1, стр. 298.
48. Д. Крам, Дж. Хэммонд, *Органическая химия*, М., Изд. «Мир», 1964, стр. 451.
49. К. Ненцеску, *Органическая химия*, М., ИЛ, 1962, т. I, стр. 450.
50. О. А. Реутов, *Теоретические проблемы органической химии*, М., Изд. МГУ, 1961, стр. 538.
51. Т. И. Темникова, *Курс теоретических основ органической химии*, Л., ГНТИ ХЛ, 1962, стр. 496.
52. C. A. Grob, P. W. Schies, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 558 (1964).
53. C. A. Grob, H. Link, P. W. Schiess, *Там же*, **46**, 483 (1963).
54. R. Criegee, F. Zanker, *Angew. Chem.*, **76**, 716 (1964).
55. E. E. Tamelen, S. P. Pappas, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3789 (1962).
56. W. A. Gibbons, H. Fischer, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 43.
57. C. Hoogzand, W. Hübel, *Там же*, **1961**, 637.
58. K. E. Wilzbach, L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2307 (1964).
59. A. W. Burgstahler, Ping Lu Chien, *Там же*, **86**, 2949 (1964).
60. L. Kaplan, K. E. Wilzbach, W. C. Brown, Shii Shu Yang, *Там же*, **87**, 675 (1965).
61. A. W. Burgstahler, Ping Lu Chien, M. O. Abdel-Rahman, *Там же*, **86**, 5281 (1964).
62. E. M. Arnett, J. M. Bollinger, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3803.
63. E. C. Taylor, W. Pandler, J. Kuntz, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2967 (1961).
64. E. J. Corey, J. Streith, *Там же*, **86**, 950 (1964).
65. E. F. Ullman, *Там же*, **85**, 3529 (1963).
66. E. F. Ullman, J. E. Mills, *Там же*, **84**, 1315 (1962).
67. E. F. Ullman, W. A. Henderson, мл., *Там же*, **86**, 5050 (1964).
68. J. M. Dunston, P. Yates, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 505.
69. J. J. Delpuech, *Bull. soc. chim. France*, **1964**, 2697.
70. P. Diehl, H. A. Christ, F. B. Mallory, *Helv. chim. Acta*, **45**, 504 (1962).
71. G. Englert, *Ztschr. Electrochem.*, **65**, 854 (1961).
72. S. Sarel, J. Rivlin, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 821.

73. П. де Майо, в сб. Успехи органической химии, ред. Р. А. Рафаэль и др., М., Изд. «Мир», 1964, стр. 368.
74. W. G. Dauben, R. M. Coates, J. Org. Chem., **29**, 2761 (1964).
75. W. G. Dauben, R. M. Coates, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2490 (1964).
76. H. Prinzbach, H. Hagemann, Angew. Chem., **76**, 600 (1964).
77. G. J. Fonken, K. Mehratra, Chem. a. Ind., **1964**, 1025.
78. G. J. Fonken, Tetrahedron Letters, **1962**, 549.
79. E. Vogel, Angew. Chem. Intern. Ed., **2**, 1 (1963).
80. K. E. Lewis, H. Steiner, J. Chem. Soc., **1964**, 3080.
81. R. L. Autrey и др., Proc. chem. soc., **1959**, 55.
82. W. G. Dauben, G. J. Fonken, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4066 (1959).
83. H. Prinzbach, H. Hagemann, J. H. Hartenstein, P. Kitzing, Chem. Ber., **98**, 2201 (1965).
84. G. S. Hammond, N. J. Turro, A. Fischer, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4674 (1961).
85. G. S. Hammond и др., Там же, **86**, 2532 (1964).
86. W. G. Dauben, R. L. Cargill, Tetrahedron, **15**, 197 (1961).
87. H. M. Frey, J. Chem. Soc., **1964**, 365.
88. C. F. Wilcox, S. Winstein, W. G. McMillan, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5450 (1960).
89. W. G. Dauben, R. L. Cargill, Tetrahedron, **12**, 186 (1961).
90. G. Büchi, E. M. Burgess, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4333 (1960).
91. O. L. Chapman, D. J. Pasto, G. W. Borden, A. A. Grinwald, Там же, **84**, 1220 (1962).
92. O. L. Chapman, D. J. Pasto, Chem. a. Ind., **1961**, 53.
93. D. I. Schuster, M. J. Nash, M. L. Kantor, Tetrahedron Letters, **1964**, 1375.
94. R. Gruve, W. Wulf, Chem. Ber., **84**, 621 (1951).
95. E. J. Forbes, J. Chem. Soc., **1955**, 3865.
96. O. L. Chapman, G. W. Borden, Proc. chem. soc., **1963**, 221.
97. K. Alder, H. A. Dorfman, Chem. Ber., **87**, 1492 (1954).
98. A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp, E. R. Trumbull, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4867 (1952).
99. E. Vogel, O. Roos, K.-H. Disch, Angew. Chem., **73**, 342 (1961).
100. E. Vogel, O. Roos, K.-H. Disch, Lieb. Ann., **653**, 55 (1962).
101. W. Ziegenbein, Angew. Chem., **77**, 42 (1965).
102. R. Huisgen, F. Mietsch, G. Boche, Там же, **77**, 353 (1965).
103. M. Avram, I. G. Dumlescu, D. Dinn, G. Matescu, C. D. Nenitzescu, Tetrahedron, **19**, 309 (1963).
104. W. Reppel и др., Lieb. Ann., **560**, 1 (1948).
105. S. L. Friess, V. Bockelheide, J. Am. Chem. Soc., **71**, 4145 (1949).
106. E. H. White, R. L. Stern, Tetrahedron Letters, **1964**, 193.
107. K. Ziegler, H. Wilms, Lieb. Ann., **567**, 1 (1950).
108. M. Avram, и др., Там же, **636**, 174 (1961).
109. Р. А. Рафаэль, в сб. Небензoidные ароматические соединения, ред. Грилберг, М., ИЛ, 1963, гл. 8.
110. R. Huisgen, F. Mietzsch, Angew. Chem., **76**, 36 (1964).
111. E. Vogel, H. Kiefer, W. R. Roth, Там же, **76**, 432 (1964).
112. G. Wittig, J. Weinlich, Chem. Ber., **98**, 471 (1965).
113. R. Criegee, W.-D. Wirth, W. Engel, H. A. Brune, Там же, **96**, 2230 (1963).
114. C. E. Keller, G. F. Emerson, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1388 (1965).
115. F. A. L. Anet и др., J. Am. Chem. Soc., **87**, 2862 (1965).
116. R. Darms, Dissertation, Zürich, 1963.
117. W. Wiedermann, Dissertation, Köln, 1963.
118. W. v. E. Doering, M. J. Goldstein, Tetrahedron, **5**, 53 (1959).
119. W. v. E. Doering, L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc., **73**, 828 (1951).
120. K. Alder, G. Jacobs, Chem. Ber., **86**, 1528 (1953).
121. G. Juppe, A. P. Wolf, J. Am. Chem. Soc., **83**, 337 (1961).
122. E. J. Corey, H. J. Burke, Там же, **76**, 5257 (1954).
123. E. J. Corey и др., Там же, **78**, 180 (1956).
124. E. J. Corey и др., Там же, **77**, 4941 (1955).
125. C. La Lau, Spectrochem. Acta, **19**, 1559 (1963).
126. F. A. L. Anet, J. Am. Chem. Soc., **86**, 458 (1964).
127. F. R. Jensen, L. A. Smith, Там же, **86**, 956 (1964).
128. M. V. Evans, R. C. Lord, Там же, **82**, 1876 (1960).
129. K. N. Klump, J. P. Chezick, Там же, **85**, 130 (1963).
130. M. Traetteberg, Там же, **86**, 4265 (1964).
131. J. D. Davis, P. Pauling, Helv. Chim. Acta, **43**, 2188 (1960).
132. R. E. Davis, A. Tulinsky, Tetrahedron Letters, **1962**, 839.
133. K. Conrow, M. E. H. Howden, D. Davis, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1929 (1963).
134. R. Huisgen, G. Juppe, Chem. Ber., **94**, 2332 (1961).

135. E. Vogel, D. Wendisch, W. R. Roth, *Angew. Chem.*, **76**, 432 (1964).
136. E. Vogel, D. Wendisch, W. R. Roth, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **3**, 443 (1964).
137. J. Schreiber, W. Leimgruber, M. Pesaro, P. Schudel, T. Threllfall, A. Eshenmoser, *Helv. Chim. Acta*, **44**, 540 (1961).
138. L. H. Knox, E. Velarde, A. D. Cross, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2533 (1963).
139. E. Ciganek, Там же, **87**, 652 (1965).
140. E. Ciganek, Там же, **87**, 1149 (1965).
141. G. Maier, *Angew. Chem.*, **75**, 920 (1963).
142. G. Maier, *Chem. Ber.*, **98**, 2438 (1965).
143. G. Maier, Там же, **98**, 2446 (1965).
144. E. Vogel, W. A. Boell, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 609.
145. E. Vogel, R. Schubart, W. A. Boell, *Angew. Chem.*, **76**, 535 (1964).
146. E. Vogel, M. Biskup, W. W. Pretzer, W. A. Böll, Там же, **76**, 785 (1964).
147. E. Vogel, H. D. Roth, Там же, **76**, 145 (1964).
148. J. J. Bloomfield, W. T. Quinlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2738 (1964).
149. E. E. v. Tamelen, B. Pappas, Там же, **85**, 3296 (1963).
150. E. Vogel, W. Meckel, W. Grimme, *Angew. Chem.*, **76**, 786 (1964).
151. E. Vogel, W. A. Böll, Там же, **76**, 784 (1964).
152. W. v. E. Doering, J. B. Lambert, *Tetrahedron*, **19**, 1989 (1963).
153. C. G. Overberger, A. E. Borchert, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1007 (1960).
154. H. G. Viehe, R. Merényi, J. F. M. Oth, J. R. Senders, P. Valange, *Angew. Chem.*, **76**, 922 (1964).
155. J. R. Ellis, H. M. Frey, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 221.
156. E. L. Stogryn, S. J. Brois, *J. Org. Chem.*, **30**, 88 (1965).
157. R. A. Braun, *J. Org. Chem.*, **28**, 1383 (1963).
158. J. Meinwald, C. Wahlмл., *Chem. a. Ind.*, **1965**, 425.
159. P. K. Freeman, D. G. Kuper, Там же, **1965**, 424.
160. E. Vogel, R. Erb, G. Lenz, A. A. Bothner-By, *Lieb. Ann.*, **682**, 1 (1965).
161. R. Erb, Dissertation, Köln, 1963.
162. H. A. Staab, F. Vögtle, *Chem. Ber.*, **98**, 2701 (1965).
163. C. Cupas, W. E. Watts, P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Letters*, **36**, 2503 (1964).
164. E. Vogel, R. Erb, *Angew. Chem.*, **74**, 76 (1962).
165. E. L. Stogryn, M. H. Gianni, A. J. Passanante, *J. Org. Chem.*, **29**, 1275 (1964).
166. A. C. Cope, E. M. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 441 (1940).
167. G. R. Aldridge, G. W. Murphy, Там же, **73**, 1158 (1951).
168. В. Дёринг, *Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева*, **1962**, 308.
169. J. A. Berson, M. Jones мл., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5017 (1964).
170. J. A. Berson, J. J. Gajewski, Там же, **86**, 5019 (1964).
171. G. Wilke, *Angew. Chem.*, **75**, 10 (1963).
172. H. Minato, K. Takeda, Там же, **76**, 789 (1964).
173. P. Heimbach, Там же, **76**, 859 (1964).
174. W. v. E. Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron*, **18**, 67 (1962).
175. C. Walling, M. Naiman, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2628 (1962).
176. H. R. Blattmann и др., Там же, **87**, 130 (1965).
177. G. S. Hammond, C. D. DeBoer, Там же, **86**, 899 (1964).
178. D. J. Trecker, J. P. Henry, Там же, **86**, 902 (1964).
179. W. R. Roth, *Lieb. Ann.*, **671**, 10 (1964).
180. W. v. E. Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron*, **19**, 715 (1963).
181. R. Merényi, J. F. M. Oth, G. Schröder, *Chem. Ber.*, **97**, 3150 (1964).
182. J. B. Lambert, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1901.
183. G. Schröder, *Angew. Chem.*, **75**, 722 (1963).
184. G. Schröder, *Chem. Ber.*, **97**, 3140 (1964).
185. M. Saunders, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1699.
186. G. Schröder, *Chem. Ber.*, **97**, 3131 (1964).
187. J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen, G. Schröder, *Chem. Ber.*, **98**, 3385 (1965).
188. G. Schröder, R. Merényi, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.*, **76**, 607 (1964).
189. G. N. Schranzer, P. Gockner, R. Merényi, Там же, **76**, 498 (1964).
190. G. Schröder, Там же, **77**, 682 (1965).
191. E. Vogel, W. Grimme, E. Dinné, Там же, **75**, 1103 (1963).
192. E. E. v. Tamelen, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **4**, 738 (1965).
193. G. Schröder, J. F. M. Oth, R. Merényi, Там же, **4**, 752 (1965).
194. H. G. Viehe, Там же, **4**, 746 (1965).