

УДК 543.871

НАПРЯЖЕННАЯ ДВОЙНАЯ СВЯЗЬ

Н. С. Зефирова и В. И. Соколов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	243
II. Типы напряжения двойной связи	244
1. Деформации в плоскости двойной связи	244
2. Деформации двойной связи с выводом заместителей из плоскости	246
III. Оценка напряженности двойной связи	247
IV. Физические свойства напряженной двойной связи	250
1. Спектры ЯМР	251
2. ИК спектры	253
3. УФ спектры и другие свойства	255
V. Химические свойства напряженных олефинов	256
1. Реакции присоединения	257
2. Комплексообразование	262
3. Реакции замещения у двойной связи	263

I. ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о зависимости свойств соединений от деформации угла между связями в настоящее время изучается чрезвычайно интенсивно как теоретически, так и экспериментально; успешно осуществлен синтез таких напряженных соединений, как бициклобутан¹, дифенилтетраэдран², кубан³ и др. Соединения с искаженными валентными углами характеризуются повышенным содержанием внутренней энергии, что приводит к изменению физических и химических свойств. Так, общеизвестна далеко идущая аналогия в свойствах производных циклопропана и олефинов.

Термин «напряжение», введенный Байером⁴ в 1885 г., не раскрывает смысла обозначаемых процессов, вероятно, весьма различных по характеру. Обычно под ним понимают искажение валентных углов и связанные с этим деформации молекул. Ввиду того, что углы между орбиталями* атома углерода в различных состояниях гибридизации различны, появляется возможность представить некоторые изменения валентных углов как результат регибридизации. Впервые такого рода идею применили в 1949 г. Уолш⁵, а также Коулсон и Моффитт⁶ для объяснения строения циклопропана. Теперь эта точка зрения получила широкое распространение.

Особый интерес представляет напряженная двойная связь. Как известно, все заместители при двойной связи находятся в одной плоскости с олефиновыми углеродами, и за нормальный угол $C=C-X$ принимается угол 120° (угол между орбиталями sp^2 -гибризованного атома углерода⁷). Отклонение от этой геометрии требует затраты энергии, и внутренняя энергия молекул, содержащих такой фрагмент, будет повышена. В реальных соединениях угол $C=C-X$ практически всегда отличается

* Этот термин употреблен в соответствии с рекомендацией Второго совещания по квантовой химии (г. Вильнюс, 1962 г.).

от 120° , хотя бы в силу нарушения идеальности за счет различной длины связей⁸ (в этилене $117^\circ 30'$), однако отклонение обоих валентных углов у двойной связи на 5° вызывает повышение энергии всего на 1 ккал/моль. Поскольку понятие напряжения главным образом качественное, мы будем называть «напряженной» такую двойную связь, где отклонение от «идеальной» геометрии столь велико, что начинает сказываться на физических и химических свойствах соединений, содержащих этот фрагмент.

В последние годы в литературе появилось много оригинальных работ, посвященных напряженной двойной связи. Однако в целом этот вопрос не рассматривался, и настоящий обзор имеет целью восполнить существующий пробел.

II. ТИПЫ НАПРЯЖЕНИЯ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

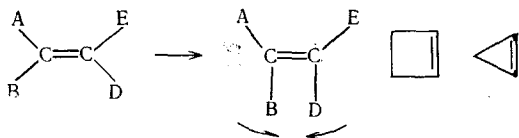
С формальной точки зрения уменьшение валентного угла между двумя связями тетрагонального атома будет приводить к тому, что атом становится «олефиноподобным»; двойную связь, по теории Байера, можно рассматривать также как двучленный цикл (такое описание двойной связи существует и в настоящее время, хотя оно менее распространено, чем σ , π -способ^{8, 9, 10}).

В отличие от тетраэдрического атома, напряжение двойной связи может осуществляться различными способами, неэквивалентными в смысле вызываемой регбридизации олефиновых атомов углерода, которые поэтому будут рассмотрены отдельно.

Если двойная связь имеет четыре заместителя А, В, D, E, то все типы напряжения двойной связи можно разделить на две группы: происходящие в плоскости ABDE и происходящие с выводом какого-либо заместителя из этой плоскости.

1. Деформации в плоскости двойной связи

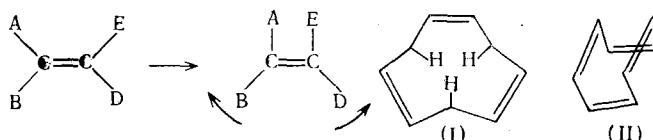
Искажение валентных углов в плоскости двойной связи (ABDE), в свою очередь, может осуществляться несколькими способами. Одной из таких возможностей является уменьшение валентных углов, за счет сближения групп В и D, находящихся в *цис*-положении («цисоидное напряжение сжатия»):



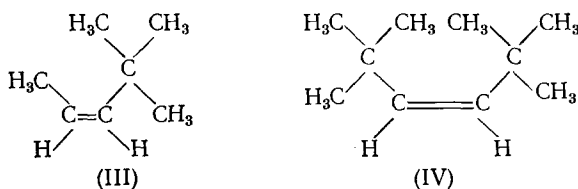
Такое напряжение реализуется, например, в циклоолефинах с малой величиной цикла — в циклобутене или циклопропене. Эти примеры показывают, что искажение валентных углов (рассматривая эту величину формально) могут достигать очень большой величины. Так, отклонение валентного угла $C=C-C$ от нормального значения в циклобутене¹¹ составляет $26^\circ 06'$, а в циклопропене¹² $55^\circ 24'$. С точки зрения структурной теории цисоидное напряжение сжатия должно приводить ко все более «ацетиленовому» характеру двойной связи; это, по-видимому, предвидел еще Байер⁴. В настоящее время принимается, что такое напряжение должно приводить к регбридизации олефиновых атомов с увеличением *s*-характера в *экзо*-связях цикла ($C-H$ -связях незамещенных моноциклических олефинов) и увеличению *p*-характера *эндо*-связей $C-C$.

Интересно, что и с точки зрения модели циклопропена, данной Уолшем⁵, также должна наблюдаться определенная аналогия в свойствах ацетиленов и циклопропена. На эту аналогию в свойствах напряженных олефинов с цисоидным напряжением сжатия и ацетиленов мы будем обращать внимание при дальнейшем рассмотрении.

Другим типом напряжения является увеличение валентных углов за счет отталкивания групп В и D, находящихся в *цис*-положении («цисоидное напряжение отталкивания»):



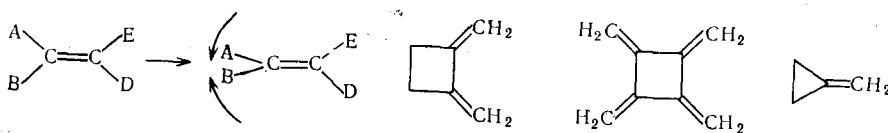
Казалось бы, что такой тип напряжения должен был бы реализоваться в макроциклических олефинах. Однако последние являются неплоскими и значения валентных углов обычно близки к нормальным. Тем не менее уже для циклогексена^{13, 14} угол $C=C-C$ составляет 122° , то есть имеет место небольшое увеличение валентного угла. На увеличение валентного угла и, таким образом, на напряженность двойной связи влияет трансаннулярное отталкивание атомов водорода в циклических олефинах. Так, например, угол $C=C-C$ в *цис*, *цис*, *цис*-циклононатриене¹⁵⁻¹⁷ (I) равен 124° , что обусловлено отталкиванием несвязанных атомов водорода. Цисоидное напряжение отталкивания имеет место также в циклооктатетраене (II), где угол $C=C-C$ составляет $126^\circ 46'$ ¹⁸. Цисоидное увеличение валентных углов может иметь место и в нециклических соединениях. Примером такого типа могут служить *цис*-метил-*трет*-бутилэтилен (III)¹⁹ и *цис*-ди-*трет*-бутилэтилен (IV)^{19, 20}:



Хотя данных по валентным углам для соединений (III) и (IV) в литературе нет, однако, результаты измерения теплот гидрирования (см. ниже) с несомненностью указывают на сильное напряжение двойной связи в III и особенно в IV.

В случае цисоидного напряжения отталкивания также должна происходить регибризация с увеличением *s*-характера *эндо*-связей и увеличением *p*-характера *экзо*-связей (для соединений I—IV это C—H-связи) и, таким образом, изменения в характере связей обратны наблюдающимся для цисоидного напряжения сжатия.

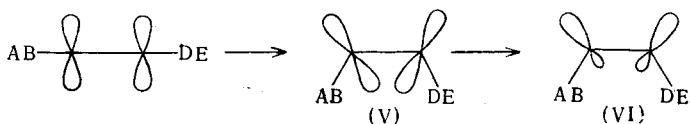
Далее, может иметь место «одностороннее напряжение сжатия» двойной связи в плоскости ABDE за счет сближения групп А и В.



Этот тип напряжения реализуется, например, в молекулах диметиленциклобутана²¹, тетраметиленциклобутана²² и метиленциклопропана²³. Очевидно, что может существовать также и напряжение отталкивания такого типа при наличии двух объемистых групп у одного атома углерода двойной связи.

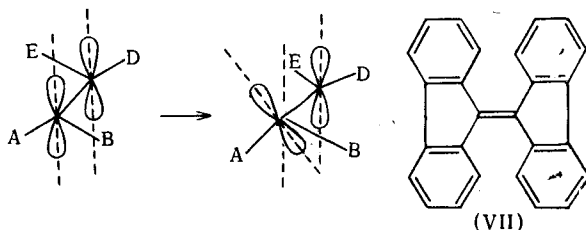
2. Деформации двойной связи с выводом заместителей из плоскости

Напряжение двойной связи с выводом заместителей из плоскости ABDE также может осуществляться различными путями. Так, возможно напряжение двойной связи с выводом всех четырех заместителей под плоскость двойной связи («внеплоскостное напряжение»):



При этом должен происходить переход V→VI (ср.²⁴). Это обусловлено стремлением олефинового атома углерода при таком искажении валентных углов осуществить переход из sp^2 -гибридного состояния в sp^3 -гибридное состояние. Однако примеры такого типа соединений, по-видимому, до сих пор неизвестны. Следует также отметить, что такое напряжение двойной связи в известной мере аналогично связи в соединениях типа дегидробензола²⁵.

Другим типом напряжения двойной связи с выводом заместителей из плоскости двойной связи является «торзионное напряжение» (крутильное):



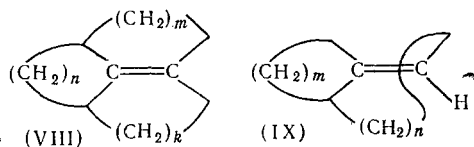
Поворот относительно двойной связи влечет за собой уменьшение степени перекрывания p -электронов, которая приблизительно пропорциональна квадрату косинуса угла поворота^{7, 26}. В качестве примера соединения, где осуществляется торзионное напряжение, можно привести дибифениленэтилен (VII); поворот в данном случае обусловлен отталкиванием несвязанных атомов водорода в пери-положениях. Торзионное напряжение, согласно Румменсу²⁷, не может быть скомпенсировано регибридизацией.

Следует отметить, что торзионное напряжение в гораздо большей степени повышает энергию основного состояния, чем возбужденного. Это можно проиллюстрировать данными расчета Коулсона и Джейкобса²⁸, согласно которому порядок двойной связи для стильбена в основном состоянии равен 1,820, а в первом возбужденном состоянии только 1,436, и, таким образом, разница в энергиях этих состояний с увеличением торзионного напряжения должна уменьшаться. Для основного N-состояния в этилене поворот на 90° требует затраты 61 ккал/моль^{29, 30}.

Таким образом, напряжение двойной связи может осуществляться различным образом и иногда трудно определить, к какому типу напряже-

ния следует отнести данный конкретный случай. В этом отношении интересен пример *транс*-циклооктена. В ранних работах принималось, что фрагмент двойной связи в этом соединении является плоским и напряжение молекулы обусловлено отклонением валентных углов от нормальных значений³¹. Однако в последующих работах на основании изучения дипольного момента, ИК спектра²⁴, а также разделения на оптические антиподы *транс*-циклооктена^{32, 33} принимается, что в этом соединении имеется торзионное напряжение и угол поворота оценен³⁴ в $17 \pm 5^\circ$.

Кроме того, в сложных полициклических системах возможны случаи, когда одновременно будут комбинироваться несколько типов напряжения двойной связи, как, например, в гипотетических структурах VIII и IX:



III. ОЦЕНКА НАПРЯЖЕННОСТИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

На многочисленных примерах расчета конформаций циклических соединений³⁵⁻⁴⁰ и сольволитической реакционной способности^{39, 40} было показано, что деформация угла между связями не локализуется, а распределяется по другим углам, так что в целом система приходит к минимуму энергии. Поэтому, несомненно, что деформация угла при двойной связи повлечет за собой определенную деформацию остальных углов. Однако приближенно можно рассматривать общее напряжение как сумму различных типов напряжения [углового, растяжения связей, торзион-

ТАБЛИЦА 1

Оценка напряженности двойной связи в некоторых циклоолефинах

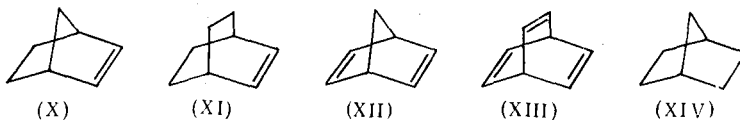
Величина цикла	Избыточное напряжение циклоалкана? $E_{\text{напр.}}$, ккал/моль	$\Delta H_{\text{гидр.}}$ ккал/моль	Избыточное напряжение циклоолефина $E_{\text{напр.}}$, ккал/моль	Угол $C=C-C$ в циклоолефине	Напряженность двойной связи ($E_{\text{напр. дв. связи}}$), ккал/моль	
					рассчитано из: величины угла по уравнению (1)	термохимических данных
C_3	27,6	53,9 ⁴⁶	54,3	$64^\circ 36'$ ¹²	107,4	45,1
C_4	26,2	—	—	$93^\circ 54'$ ¹¹	23,8	—
C_5	6,1*	26,9 ⁵⁸	5,9	$111^\circ 30'$ ⁶⁰	2,5	2,3
C_6	0	27,1 ⁴³	0	$122^\circ 30'$ ¹⁴	0,2	0
C_7	6,4	25,9 ⁴³	5,2	—	—	0,7
C_8	9,9	23,0 ⁵⁹	5,8	—	—	—
		32,2 ⁵⁹	15,0	—	—	9,2
C_9	12,9	23,6 ⁵⁹	9,4	—	—	—
		26,5 ⁵⁹	12,3	—	—	2,9
C_{10}	12	20,7 ⁵⁹	6,6	—	—	—
		24,0 ⁵⁹	8,9	—	—	3,3
(норборнан) XIV	13	33,1 ⁴³	19	109° ⁵⁵	4,2	больше 6

* Рассчитано из $\Delta H_{\text{обр.}}^0$, принимая $E_{C-H}=98,7$ ккал/моль и $E_{C-C}=82,6$ ккал/моль¹⁵.

ного (питцеровского), взаимодействия несвязанных атомов^{41]} и поэтому в благоприятных случаях можно говорить об оценке напряженности собственно двойной связи.

Экспериментально напряженность можно оценить из термохимических данных⁴². Так, из сравнения отрицательной теплоты гидрирования циклогексена, равной 27,1 ккал/моль⁴³, с отрицательной теплотой гидрирования *цис*- и *транс*-бутенов-2, равной 28,5 и 27,5 ккал/моль⁴⁴ соответственно, следует, что двойная связь в циклогексене является ненапряженной. Данные по теплотам гидрирования циклоолефинов приведены в табл. 1. При сравнении этих данных следует учитывать, что они могут быть получены при различных условиях; однако ошибка не превышает 1 ккал/моль^{42, 45}.

В случае соединений, имеющих цисоидное напряжение сжатия, отрицательная теплота гидрирования увеличивается с уменьшением цикла и достигает максимального значения у циклопропена⁴⁶ (53,9 ккал/моль). Двойная связь в бициклических мостиковых системах также является напряженной. Как видно из табл. 1, отрицательная теплота гидрирования норборнена (X) достигает значительной величины. Аналогичным образом — $\Delta H_{\text{гидр}}$ для бицикло-[2,2,2]-октена⁴³ (XI) равна 28,25 ккал/моль,



первой двойной связи норборнадиена⁴³ (XII) — 35 ккал/моль, а первой двойной связи баррелена⁴⁷ (XIII) — даже 37,6 ккал/моль.

Соединения с цисоидным напряжением отталкивания также могут иметь значительное напряжение. Так, отрицательная теплота гидрирования *цис*-метил-*трет*-бутилэтилена (III) равна 30,8 ккал/моль, а *цис*-ди-*трет*-бутилэтилена¹⁹ (IV) — 36,2 ккал/моль. Отрицательная теплота гидрирования *транс*-изомеров этих олефинов равна 26,5 и 26,87 ккал/моль соответственно, то есть имеет значения, близкие для ненапряженной двойной связи.

Однако прямое сравнение теплот гидрирования не всегда можно использовать для оценки напряженности двойной связи. Действительно, теплота гидрирования есть величина, характеризующая изменение теплового содержания в олефине по сравнению с парафином, то есть является разностью в теплотах образования парафина и олефина. Поэтому теплота гидрирования зависит не только от напряженности двойной связи, но и от напряженности предельного углеводорода, получающегося при гидрировании: чем больше его напряженность, тем больше его теплота образования и тем меньше отрицательная теплота гидрирования. Это ярко видно на примере теплот гидрирования циклооктена, циклононена и циклодецена (табл. 1). Уменьшение отрицательной теплоты гидрирования обусловлено в этом случае напряженностью соответствующих циклопарафинов³¹. Аналогичным образом отрицательная теплота гидрирования циклопентена меньше, чем циклогексена, несмотря на то, что деформация двойной связи при переходе от циклогексена к циклопентену увеличивается; это объясняется тем, что напряженность циклопентана больше, чем напряженность циклогексана⁴⁸. Избыточная напряженность циклопарафинов по сравнению с ненапряженным циклогексаном также приведена в табл. 1. Поэтому оценить напряженность двойной связи непосредственно из теплот гидрирования можно в том случае, если пре-

дельный углеводород не напряжен. Так, из вышеприведенных данных следует, что напряженность двойной связи в III составляет 4,3 ккал/моль, а в IV — 9,9 ккал/моль. Если пренебречь напряженностью циклопарафина, то можно оценить минимальную границу напряженности двойной связи. Так, напряженность двойной связи в норборнене должна быть не менее 6 ккал/моль, а в транс-циклооктене — не менее 5,1 ккал/моль.

Можно также оценить верхнюю границу величины напряженности двойной связи другим образом. Общая напряженность циклоолефина по сравнению с циклогексеном равна ⁴⁵:

$$E_{\text{напр.}}(\text{олефина}) = \Delta H_{\text{гидр.}}(\text{олефина}) - [\Delta H_{\text{гидр.}}(\text{циклогексана})] + E_{\text{напр.}}(\text{парафина})$$

Рассчитанные при этих условиях значения приведены в табл. 1. Суммарное напряжение олефина [$E_{\text{напр.}}$ (олефина)] по сравнению с циклогексеном включает как избыточное напряжение двойной связи, так и других групп. Напряженность двойной связи можно оценить из данных по избыточной напряженности парафина, приходящейся на одну СН_2 -группу. Если принять, что эта величина остается постоянной и для олефина, то напряженность двойной связи можно вычислить как:

$$E_{\text{напр.}}(\text{дв. связи}) = E_{\text{напр.}}(\text{олефина}) - [(n - 2) E_{\text{СН}_2}(\text{парафина})]$$

Данные для циклопропена, циклопентена и циклогептена, рассчитанные таким путем, приведены в табл. 1. Очевидно, что полученные данные оценивают верхнюю границу напряженности двойной связи. Очевидно также, что такой расчет в случае *цис*-циклооктена и высших циклоолефинов даст несколько неопределенные результаты, так как напряжение на одну СН_2 -группу в циклопарафине существенно выше, чем в *цис*-циклоолефине из-за трансаннулярного отталкивания атомов водорода.

Наконец, напряженность двойной связи в *транс*-циклоолефинах можно грубо оценить из сравнения теплот гидрирования *цис*- и *транс*-изомеров. Для *транс*-циклооктена такое сравнение дает величину 9,2 ккал/моль.

Энергию, которую необходимо затратить на отклонение валентного угла от нормального значения, можно рассчитать ^{8, 49} по уравнению:

$$E = \frac{1}{2} k \alpha^2 \quad (1)$$

где k — силовая константа изгиба и α — величина отклонения угла от нормального значения. В литературе известно большое количество полуэмпирических расчетов энергии напряжения и устойчивых конформаций циклопарафинов ³⁵⁻³⁸. Уравнение (1) применимо и к расчету конформаций и напряжения в циклоолефинах. Следует отметить, что обычно силовая константа угла $\text{С}=\text{С}-\text{Х}$ больше, чем $\text{С}-\text{С}-\text{Х}$ ^{49, 50}, что говорит о большей трудности деформации угла sp^2 -гибридного атома. Именно таким образом была рассчитана конформация циклогексена ^{13, 14}. Мы рассчитали энергию напряжения двойной связи для некоторых циклоолефинов; полученные данные и величины угла $\text{С}=\text{С}-\text{С}$ приведены в табл. 1. Силовая константа изгиба угла $\text{С}=\text{С}-\text{С}$ принята $0,8 \cdot 10^{-11}$ эрг/радиан², то есть близкой к силовой константе $\text{С}-\text{С}-\text{С}$ в циклобутане ⁵¹ (обоснование такого выбора см. ⁴⁹).

Критическое рассмотрение границ применимости данного метода в случае циклопарафинов ⁴⁹ показывает, что если в случае циклобутана еще имеется более или менее удовлетворительное согласие с опытом, то в случае циклопропана такой расчет приводит к очень сильно завышенному значению энергии напряжения и, таким образом, этот метод при-

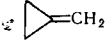
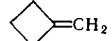
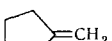
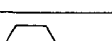
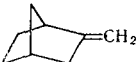
меним лишь к малым, или во всяком случае, средним значениям деформации валентного угла. В случае сильной деформации угла, когда происходит образование «банановых» связей⁵¹⁻⁵⁴, данный метод расчета не применим. Данные табл. 1 показывают, что это справедливо и для двойной связи. Расчет молекулы циклопропена¹² показывает, что хотя формально угол между связями в метиленовой группе циклопропена равен $50^{\circ}48'$, угол между орбиталями равен $105^{\circ}35'$ и, таким образом, здесь также реализуются «банановые» связи. Из табл. 1 видно также, что величина угла 109° для норборнена, полученная расчетным путем^{55, 56}, несколько завышена, и двойная связь должна иметь большее напряжение. Этот вывод подтверждается также спектроскопическими данными (см. ниже).

Применение уравнения (1) к *цис*-ди-трет-бутилэтилену (IV) с учетом величины напряженности двойной связи позволяет вычислить угол $C=C-C$ в этом соединении, который получается равным 136° .

Наконец, опубликованы данные по теплотам гидрирования некоторых соединений с односторонним напряжением сжатия (табл. 2). Из этих

ТАБЛИЦА 2

Свойства углеводородов с односторонним напряжением двойной связи

Вещество	$-\Delta H_{\text{гидр.}}$ ккал/моль ⁶¹	Частоты в ИК спектре, cm^{-1}		$K_{\text{раи.}}$ Ag ⁺ -комплексов в этиленглико- ле ^{64, 40^{\circ}} , л/моль
		группы $C=CH_2$ в олефинах ^{62, 63}	группы $C=O$ в соответствующих кетонах ⁶²	
	—	1730	1815	—
	29,4	1679	1788	5,8
	26,9	1657	1746	4,0
	27,8	1651	1715	6,0
	—	1665 ⁶⁴	1751 ⁶⁵	4,3

величин видно, что напряженность двойной связи в метиленикциклобутане не менее $1,6$ ккал/моль, хотя очевидно, что эта величина существенно занижена вследствие сильного отталкивания несвязанных атомов водорода и метильной группы в метиленикциклобутане. Тем не менее напряженность этой связи меньше, чем можно было ожидать, судя по величине валентных углов в этом соединении.

IV. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПРЯЖЕННОЙ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

С формальной точки зрения уменьшение угла между связями тетрагонального атома углерода приводит к тому, что этот атом становится все более «олефиноподобным». Это, по-видимому, предполагал еще Байер: не случайно вопросы теории напряжения были рассмотрены им в статье, посвященной неопределенным соединениям⁴. Так же как и для цик-

лопарафинов можно формально рассчитать «напряжение» при образовании двойной и тройной связи^{4, 10}.

Аналогичным образом цисоидное напряжение сжатия должно приводить к «ацетиленовому характеру» этой связи и, как уже говорилось выше, должна существовать аналогия олефинов, имеющих цисоидное напряжение сжатия, с ацетиленами. Такая аналогия, несомненно, должна проявляться в физических свойствах олефинов такого типа. Однако, как уже упоминалось выше, различные виды напряжения двойной связи могут быть неэквивалентными с точки зрения возможности компенсации напряжения за счет регибридизации и, следовательно, напряженные олефины могут иметь существенно различные закономерности в физических свойствах.

1. Спектры ЯМР

Как уже было сказано, для соединений с цисоидным напряжением сжатия должно иметь место увеличение *s*-характера *экзо*-связей. За последние годы широко распространенной стала оценка доли *s*-характера связи С—Н по величине константы спин-спинового взаимодействия *J* (¹³С—Н). Простое соотношение было предложено в 1959 г.^{67, 68}:

$$\% S = \frac{J(^{13}\text{C}-\text{H})}{5} \quad (2)$$

Значение *J* (¹³С—Н) для углерод-водородной связи *sp*³-гибридизованного атома лежит около 125 *гц* (125 *гц* для метана⁶⁷, 123 *гц* для циклогексана⁶⁷), для ацетиленовых соединений около 250 *гц* (248 *гц* для метилацетилена⁶⁷, 251 *гц* для фенилацетилена⁶⁷). Для ненапряженных олефинов *J* (¹³С—Н) лежит в области 157 *гц* (157 *гц* для этилена⁶⁹, 159 *гц* для бензола⁶⁹, 155 *гц* для циклооктатетраена⁶⁹).

ТАБЛИЦА 3

Некоторые спектроскопические характеристики циклоолефинов

Размер цикла	Спектры ЯМР			ИК спектр, см ⁻¹			λ _{max} фенольных производных, <i>мк</i>	
	<i>J</i> (¹³ С—Н), <i>гц</i>		хим.-сдвиг олефиновых протонов в τ ⁶²	С—Н колебания в циклоолефине		С=С колебания	типа XXV по данным ^{98,99}	типа XXVI по данным ¹⁰⁰
	С—Н в циклоалкене	=С—Н в циклоалкене		ν _{С—Н} ^S	ν _{С—Н} ^{AS}			
C ₃	161 ⁹³	(220) ^{***}	2,99	3076 ⁶²	—	1641 ⁶²	—	308, 317 ^{****}
C ₄	134 ⁹⁴	170 ⁹⁶	4,03	3060 ⁸³	(3019) ^{**}	1570 ⁸³	—	297, 307
C ₅	128 ⁶⁷	160 ⁶⁹	4,40	3060 ⁸⁵ 3045 ⁹⁷	(3039) ^{**}	1615 ⁶³	254	272
C ₆	124 ^{94,95}	157 ⁶⁹	4,41	3024 ⁶²	3067 ⁶²	1654 ⁶³	248	253
C ₇	123 ⁹⁴	—	4,29	3020 ⁶²	3059 ⁶²	1650 ⁶²	247	254
C ₈	—	—	4,44	3010 ²⁴	—	1664 ²⁴	—	—
			—	3016 ⁶²	3053 ⁶²	1648 ⁶²	—	—
(Норборнан) (XIV)	122 ⁹⁴ (135) [*]	174 ⁶⁹	4,06	3000 ²⁴ 3070 ⁹⁷	—	1658 ²⁴ 1568 ⁹⁷	262	—

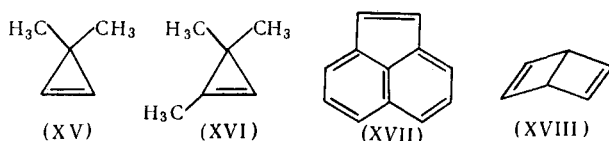
* Значение для протонов при C₁ и C₄ в норборнадиене⁹⁴ (XII).

** Получено расчетным путем^{83,85}.

*** Для 3,3-диметилциклопропена⁸⁸ (XV).

**** Для 3-метил-1, 2-дифенилциклопропена-1 (XXVII).

Данные по $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ некоторых циклоалканов и циклоалкенов приведены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что с увеличением диэдрального напряжения сжатия происходит увеличение $J(^{13}\text{C}-\text{H})$, что можно связать с увеличением s -характера связи $=\text{C}-\text{H}$ с напряжением двойной связи. Данные о $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ циклопропена отсутствуют; однако для 3,3-диметилциклопропена ⁷⁰ (XV).



и 2,3,3-триметилциклопропена ⁷⁰ (XVI) эти величины равны 220 и 218 *гц* соответственно, и, таким образом, гибридизация атомов углерода двойной связи в них существенно отличается от гибридизации в этилене. Эта же константа для норборнена ⁶⁹ (X) (174 *гц*), норборнадиена ⁷¹ (XII) (168 *гц*) и аценафтилена ⁶⁹ (XVII) (178 *гц*) показывает также, что двойная связь в них является напряженной. Возможно что именно большое напряжение двойной связи в аценафтилене обуславливает высокое значение теплоты полимеризации (24,0 ккал/моль) этого соединения ⁴⁵.

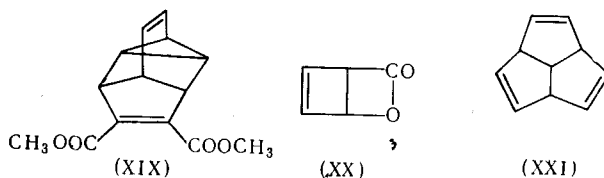
Заметим, что простое уравнение дает для $\text{C}-\text{H}$ связи sp^2 -гибридного атома величину $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ 166,5 *гц*. Тем не менее для многих соединений указанным образом была рассчитана доля s -характера. Такая практика была подвергнута критике ^{72, 73}. Удалось показать, что в некоторых случаях (например, для галоидопроизводных), другие факторы оказывают преобладающее влияние ⁷⁴. По-видимому, только при сравнении сходно построенных соединений возможно сделать достаточно надежные выводы на основе изменений $J(^{13}\text{C}-\text{H})$, если они достаточно велики. Здесь необходимо сказать следующее. До сих пор $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ практически всегда определялись из протонных спектров. Барк и Лаутербур ⁷⁵ сравнили значения, полученные из спектров протонных и ¹³C для ряда циклоалканов, и нашли некоторые расхождения (наибольшее — для циклодекана: 8 *гц*). Весьма интересно, что проведенный ими расчет подтвердил, что наблюдаемые значения $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ в углеродных и протонных спектрах отклоняются в разные стороны от некоторого заданного значения, принятого за истинное. Совершенно неясно, как обстоит дело в случае олефинов, поэтому необходима осторожность в интерпретации данных, пожалуй, кроме XV и XVI.

Можно дать и другое объяснение такому расхождению в величинах $J(^{13}\text{C}-\text{H})$. Из работ Мислоу ^{8, 76} известно, что s -характер связи можно выразить через «гибридизационный параметр» связи λ_i^2 , так что:

$$\% S = \frac{100}{1 + \lambda_i^2} \quad (3)$$

В то же время λ_i^2 можно легко рассчитать, если известна геометрия молекулы. Такой расчет для этилена (принимая σ , π -модель) дает для λ^2 $\text{C}-\text{H}$ -связи величину 2,2, а для λ^2 σ -связи $\text{C}=\text{C}$ 1,7. Отсюда комбинируя уравнения (2) и (3), получаем для $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ величину 156 *гц*, практически точно совпадающую с экспериментальной. Таким образом, в простых олефинах $\text{C}-\text{H}$ -связи имеют несколько увеличенный p -характер (в случае этилена $sp^{2.2}$) по сравнению с требуемым для sp^2 -гибридного атома.

Увеличение *s*-характера связи =C—H должно отразиться и на значениях химического сдвига олефинового протона. При этом уменьшается экранирование протона и наблюдается смещение сигналов в сторону слабого поля. Данные по химсдвигам приведены в табл. 3. Сдвиг сигналов олефиновых протонов с увеличением цисоидного напряжения наблюдался на довольно большом числе примеров. Так τ олефиновых протонов равно: для баррелена⁷⁷ (XIII) 3,36; для бицикло-[2,2,0]-гексадиена⁷⁸ (XVIII) 3,45; диэфира⁷⁹ (XIX) — 3,47; лактона 3-оксициклобутенкарбонной-4-кислоты⁸⁰ (XX) — 3,27:



2. ИК спектры

В области =C—H колебаний незамещенные циклоолефины имеют две частоты, соответствующие симметричным и несимметричным колебаниям⁸¹ (ν_{C-H}^s и ν_{C-H}^{as}), которые приведены в табл. 3. Следует сказать, что сделанное в некоторых работах^{62,82} отнесение наблюдающейся в спектре циклобутена частоты 3126 см^{-1} к колебаниям ν_{C-H}^{as} является неверным; эта частота легко интерпретируется как обертоны колебаний C=C-связи⁸³. Это же справедливо для норборнена и его некоторых функциональных производных⁸⁴. Расчет ИК спектра циклобутена показал, что частота колебания ν_{C-H}^{as} должна быть равной 3019 см^{-1} , то есть меньше, чем частота колебаний ν_{C-H}^s (3061 см^{-1})⁸³.

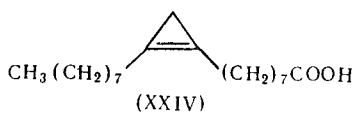
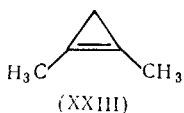
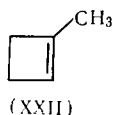
Для сравнения можно указать, что частота колебаний ν_{C-H}^s для *цис*-бутена-2 равна 3023 см^{-1} по данным⁶² и 3034 см^{-1} по данным⁸⁵. Для связи $\equiv C-H$ характерна полоса поглощения около 3300 см^{-1} ⁸¹. Из данных табл. 3 видно, что частота колебаний ν_{C-H}^s систематически увеличивается с уменьшением цикла и, следовательно, с увеличением напряженности двойной связи.

Частота валентных колебаний C=C-связи ненапряженных олефинов лежит около $1650-1660\text{ см}^{-1}$ (1658 см^{-1} у *цис*-бутена-2⁶²), данные для циклоолефинов приведены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что с уменьшением цикла эта полоса сдвигается вначале в область меньших частот у циклопентена и циклобутена и далее частота снова увеличивается в случае циклопропена. Такое явление справедливо и для других соединений. Так, как уже указывалось выше, двойная связь в циклононатриене (I) является почти ненапряженной. ($E_{\text{напр}}$ одной двойной связи согласно уравнению (I) составляет $0,56\text{ ккал/моль}$), что подтверждается наличием частоты 1641 см^{-1} ¹⁵. Однако в близком по своей геометрии к I трихинаcene⁸⁶ (XXI) напряженность возрастает. Это также проявляется и в ИК спектре XXI, где имеются частоты 3050 и 1613 см^{-1} .

Сравнение данных по частотам C=C валентных колебаний показывает, что двойная связь норборнена имеет, примерно, такое же напряжение, как двойная связь циклобутена. Наличие частоты в области $1550-1575\text{ см}^{-1}$ позволяет легко идентифицировать двойную связь в производных этого типа⁸⁴.

Такое неожиданное уменьшение частоты С=С-связи объяснялось уменьшением ее силовой константы^{62, 82}. Однако проведенный Свердловым и Крайновым⁸³ расчет ИК спектра циклобутена показал, что можно использовать нормальное значение силовой константы. Частота С=С-связи (при одинаковом типе замещения) зависит от угла С=С—С. Коэффициент кинематического взаимодействия связи С=С и С—С пропорционален косинусу угла между этими связями. Для *цис*-бутена-2 этот коэффициент равен $-0,064$, для циклопентена $-0,946$ и для циклобутена $-0,009$; таким образом в этом ряду уменьшается взаимодействие координат $Q(\text{C}=\text{C})$ и $Q(\text{C}-\text{C})$, что приводит к уменьшению частоты С=С-связи. С этой точки зрения повышение данной частоты в циклопропене закономерно, так как коэффициент в этом случае равен $0,054$.

Интересно также рассмотреть влияние степени замещения двойной связи на частоту С=С колебаний. Для ненапряженных олефинов переход от *цис*-дизамещенной двойной связи к тризамещенной вызывает изменение частоты (в сторону увеличения) с 1650 до $1670-1680 \text{ см}^{-1}$, то есть Δ_1 равно $20-30 \text{ см}^{-1}$, а к тетразамещенной — с 1650 до $1680-1690 \text{ см}^{-1}$, то есть Δ_2 равно $30-40 \text{ см}^{-1}$. Между тем в случае производных норборнена Δ_1 составляет $60-65 \text{ см}^{-1}$, а Δ_2 $86-90 \text{ см}^{-1}$ ⁸⁴, то есть имеет место значительное увеличение частоты в зависимости от степени ее замещенности с увеличением ее напряжения. Аналогично, из данных по ИК спектру 1-метилциклобутена⁸⁷ (XXII) следует, что Δ_1 (по сравнению с циклобутеном) равно 70 см^{-1}



Особенно ярко эта закономерность проявляется для производных циклопропена. Для 1,3,3-триметилциклопропена⁸⁸ (XVI) (1768 см^{-1}) 1,2-диметилциклопропена⁸⁹ (XXIII) (1898 см^{-1}) и стеркуловой кислоты⁹⁰ (XXIV) (1865 см^{-1}) Δ_1 равно 118 см^{-1} , Δ_2 равно $224-257 \text{ см}^{-1}$.

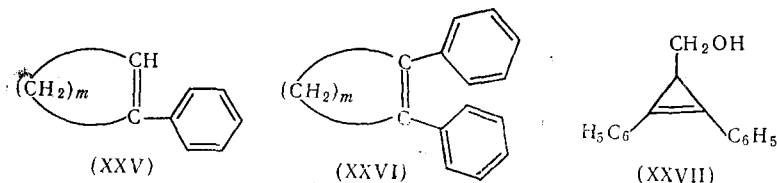
Особого рассмотрения заслуживает спектр *транс*-циклооктена²⁴ (табл. 3). Для сравнения можно указать, что в ИК спектре *цис*-октена-4 присутствуют частоты 3010 и 1650 см^{-1} , а *транс*-октена-4 3027 и 1670 см^{-1} . Из табл. 3 видно, что в ИК спектре *транс*-циклооктена проявляется уменьшение частоты колебаний $\nu_{\text{C}-\text{H}}^s$, хотя это соединение является сильно напряженным. Такое явление Аллингер²⁴ объяснил тем, что в *транс*-циклооктене реализуется торзионное напряжение. Наличие дипольного момента (вследствие торзионного напряжения) объясняет появление частоты С=С колебаний в ИК спектре *транс*-циклооктена, тогда как для обычных симметричных *транс*-олефинов она запрещена и наблюдается в спектрах КР.

Таким образом, при различных типах напряжений двойной связи в ИК спектре могут проявляться различные закономерности. Это можно также проиллюстрировать на соединениях с односторонним напряжением сжатия двойной связи, данные ИК спектров которых приведены в табл. 2. В этой же таблице приведены частоты С=О группы в соответствующих кетонах. Из табл. 2 видно, что частота С=СН₂-связи возрастает с уменьшением размера цикла, то есть в соответствии с направлением регибридизации. Аналогичным образом изменяются частоты карбонильной группы в соответствующих кетонах. Для сравнения укажем, что окись углерода⁹¹ имеет полосу поглощения при 2143 см^{-1} , а полоса поглощения карбонильной группы в кетене⁹² составляет 2151 см^{-1} в газовой фазе.

С другой стороны, в олефинах с односторонним напряжением отталивания в соответствии с изменением в гибридизации частота $C=C$ -связи уменьшается от 1661 см^{-1} в 1,1-метилэтилэтилене до 1644 см^{-1} в 1,1-метилизопропилэтилене и 1638 см^{-1} в 1,1-метил-*трет.*-бутилэтилене²⁷.

3. УФ спектры и другие свойства

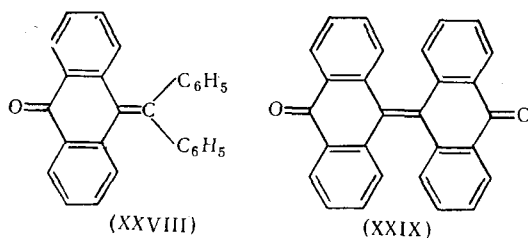
Опубликованы немногочисленные данные по УФ спектрам некоторых простых циклоалкенов^{62, 101}, однако из них трудно сделать какие-либо определенные выводы.



Закономерности, касающиеся положения полос поглощения каких-либо функциональных производных, где хромофорная группа сопряжена с двойной связью, также не многочисленны. Так, в табл. 3 приведены значения максимумов поглощения фенольных производных циклоолефинов типа **XXV** и **XXVI**, эти данные показывают, что имеется определенный сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область с увеличением напряженности двойной связи. В литературе указывалось на закономерность в УФ спектре непредельных дикарбоновых кислот^{102, 103}, однако имеющиеся данные являются неполными и не дают возможности сделать определенные выводы.

Особый интерес представляет рассмотрение УФ спектров олефинов с торзионным напряжением двойной связи. Как уже было сказано, поворот относительно оси, проходящей через атомы углерода двойной связи, вызывает сближение в энергетических уровнях основного и возбужденного состояний. Это видно из рис. 1, где схематически изображены кривые потенциальной энергии для основного синглетного (*N*) и триплетного (*T*) состояний, а также возбужденного синглетного состояния (*V*) для этилена; очевидно что для тех олефинов, у которых имеются *цис*- и *транс*-изомеры, кривые типа изображенных на рис. 1 должны быть несимметричными.

Полоса поглощения в УФ области обычных олефинов обусловлена $N \rightarrow V$ переходом. Для ненапряженного олефина такой переход на рис. 1 обозначен как n_1 . Если двойная связь в основном состоянии торзионно напряжена и повернута на угол ϕ_1 , то максимум поглощения в УФ спектре такого олефина будет обусловлен переходом n_2 . Отсюда видно, что в случае торзионного напряжения в УФ спектре должен наблюдаться bathochromic сдвиг. Особенно подробно это было изучено на примере дибифениленэтилена (**VII**)¹⁰⁴:



Как показали Итон и Лин¹⁰⁵, Δ^2 -*цис*-циклооктенон при облучении УФ светом гладко изомеризуется в Δ^2 -*транс*-циклооктенон. Именно таким путем эти авторы¹⁰⁶, а также Кори с сотрудниками¹⁰⁷ получили чрезвычайно напряженный *транс*-циклогептенон, хотя *транс*-циклогептен до сих пор не выделен¹⁰⁸.

Для соединений с торзионным напряжением возможно еще одно очень интересное явление, а именно термохромия. Одна из возможных интерпретаций этого явления была дана Граббом и Кистяковским¹⁰⁹ на примере дифенилметиленаантра (XXVIII), биантра (XXIX) и их ана-

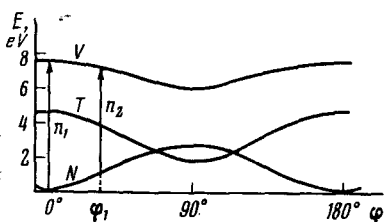


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии в зависимости от угла поворота двойной связи в этилене по данным^{29, 30}

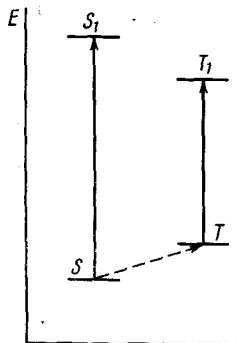


Рис. 2. Схема электронных переходов в соединениях типа XXVIII по данным¹⁰⁹

логов. Упрощенное объяснение этого явления можно дать на основании рассмотрения рис. 1 и 2. Торзионное напряжение в системах типа XXVIII настолько повышает энергию основного синглетного уровня, что становится возможным термическое возбуждение молекул до нижнего триплетного уровня (рис. 1 и 2). Поэтому в спектре поглощения такого соединения становятся возможными триплет-триплетные переходы (рис. 2). Если возбужденный триплетный уровень лежит ниже возбужденного синглетного состояния, то будет наблюдаться сдвиг в длинноволновую область спектра. В случае дифенилметиленаантра (XXVIII) нагревание вызывает изменение окраски из желтой в красную, причем переход окраски с изменением температуры полностью обратим.

Такое объяснение термохромии подтверждено квантово-механическими расчетами¹¹⁰, а также изучением зависимости парамагнетизма от температуры. Более строгое и детальное рассмотрение термохромии, а также другие точки зрения по этому вопросу даны в работах^{111, 112}.

В работе Хойтинка¹¹³ показано, что потенциал полувольты при полярографическом восстановлении дибифениленэтилена (VII) лежит между экспериментально найденными потенциалами для систем с плоским и перпендикулярным расположением ароматических колец.

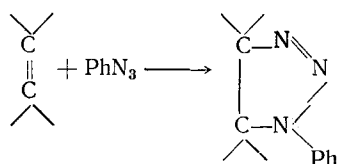
V. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПРЯЖЕННЫХ ОЛЕФИНОВ

Напряженность двойной связи ярко проявляется не только в физических, но и в химических свойствах олефинов. Такие соединения обычно характеризуются большими скоростями реакций, свойственных и обычным олефинам. Однако наибольший интерес представляют реакции, присутствующие только в напряженных олефинах, а также изменение стереохимии реакций под влиянием молекулярного напряжения; они и будут рассмотрены в настоящей главе.

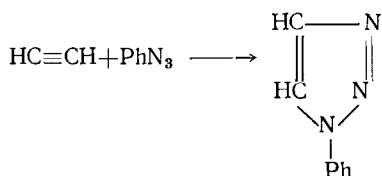
1. Реакции присоединения

Присоединение по двойной связи сопровождается изменением гибридизации атомов углерода из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние. При этом валентный угол уменьшается от 120° до $109,5^\circ$. Поэтому, согласно концепции I -напряжения¹¹⁴, присоединение легко должно протекать для соединений с *цис*оидным напряжением сжатия, односторонним напряжением сжатия и внеплоскостным напряжением. Очень реакционноспособны должны быть также соединения с торзионным напряжением из-за уменьшения степени перекрывания p -электронов. О склонности к присоединению можно грубо судить по величине теплоты гидрирования. Особенно легко напряженные олефины реагируют по молекулярному механизму с образованием циклических многоцентровых переходных состояний. Наиболее характерными из такого рода реакций являются 1,3-диполярное присоединение и диеновый синтез.

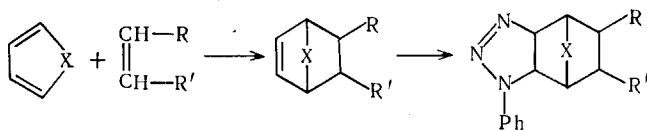
Широко известной специфической реакцией напряженных олефинов является взаимодействие с фенилазидом, приводящее к триазиолинам:



Эта реакция была подробно исследована в работах Альдера и Штейна^{115, 116} и широко применяется в настоящее время как своеобразный «тест» на напряженную двойную связь. Ненапряженные олефины, не содержащие электроноакцепторных групп, не вступают в эту реакцию или вступают с большим трудом. Ацетилен, по данным Димрота и Фестера¹¹⁷, реагирует с фенилазидом с образованием фенилтриазола:



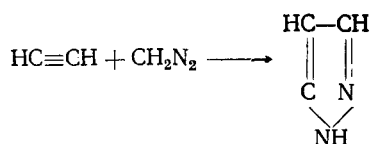
Особенно широко эту реакцию использовали для идентификации аддуктов диенового синтеза в ряду циклопентадиена и фурана, поскольку образующиеся производные норборнена и 7-оксабицикло-[2,2,1]-гептена содержат напряженную двойную связь¹¹⁸⁻¹²⁰:



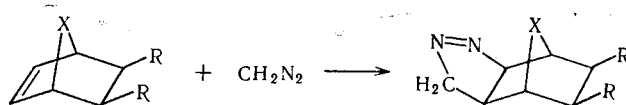
где $X = \text{CH}_2$; O.

Транс-циклооктен чрезвычайно бурно реагирует с фенилазидом, тогда как присоединение к *цис*-изомеру осуществляется только при стоянии в течение нескольких недель¹²¹. *Транс*-циклононен и *транс*-циклодецен также реагируют с фенилазидом¹²²⁻¹²⁴, тогда как *цис*-изомеры не реагируют (ранее ошибочно считалось, что *транс*-циклодецен не дает фенилтриазиолинового производного).

Диазометан обычно не присоединяется по двойной связи, не содержащей электроноакцепторных заместителей¹²⁵. Однако, как показал Пехман¹²⁶, ацетилен легко реагирует с диазометаном с образованием пиразола:

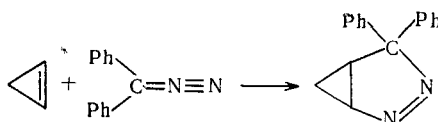


Учитывая аналогию в свойствах ацетиленов и олефинов с цисоидным напряжением сжатия, можно было ожидать, что последние также будут реагировать с диазометаном. И действительно, Зефи́ровым, Кадзюаскасом и Юрьевым было показано, что норборнен, а также производные 7-оксабицикло-[2,2,1]-гептена легко присоединяют диазометан с образованием соответствующих Δ^2 -пиразолинов^{127, 128}:

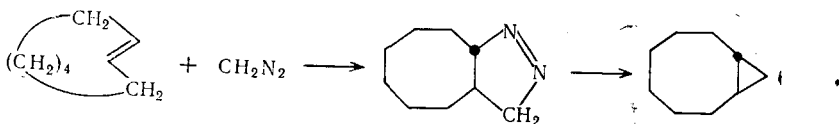


где $\text{X} = \text{CH}_2$; O.

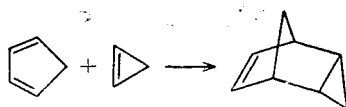
Пауль, Ланге и Каусмани нашли¹²⁹, что циклобутен также легко присоединяет диазометан, однако циклопентен реагирует с трудом; а циклогексен практически не реагирует (выход 2%). Как определили Виберг и Бартлей¹³⁰, циклопропен легко реагирует с дифенилдиазометаном по схеме:



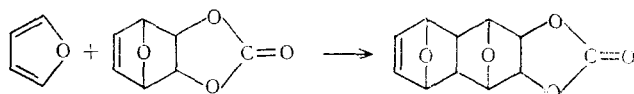
Транс-циклооктен также реагирует с диазометаном с образованием пиразолина, который при действии УФ света легко превращается в *транс*-бицикло-[6,1,0]-нонан¹³¹:



Олефины с цисоидным напряжением двойной связи легко вступают в реакцию диенового синтеза. Так, например, циклопентадиен реагирует с циклопропеном при 0°¹³⁰; тогда как реакция с этиленом требует повышенной температуры и давления¹³²:



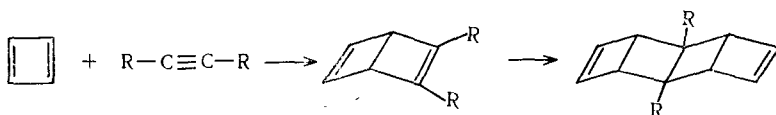
Напряженные олефины такого типа вступают в диеновый синтез даже с малореакционноспособными диенами. Как отмечалось в ряде работ^{133, 134}, фуран в силу своей ароматической природы является малореакционноспособным диеном и реагирует только с очень активными диенофилами, типа малеинового ангидрида, эфиров ацетилендикарбоновой кислоты и фумаронитрила. Реакция диенового синтеза фурана с диенофилами, не содержащими электроакцепторных групп, протекает в очень жестких условиях и с малым выходом (5% в случае этилена¹³⁵) или вообще не имеет места. Однако фуран довольно гладко реагирует с бициклическими олефинами, имеющими напряженную двойную связь¹³⁶:



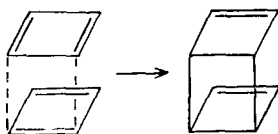
В настоящее время диеновый синтез с фураном часто используют для идентификации неустойчивых напряженных олефинов, как например, *транс*-циклогептена¹⁰⁸, бензциклобутадиена¹³⁷, *транс*-циклооктена¹⁰³, *транс*-циклогептенена¹⁰⁶. Отметим, что соединения типа дегидробензола также обычно идентифицируются получением аддукта с фураном¹³⁸.

Транс-циклооктен также легко вступает в диеновый синтез. Как показали Циглер и сотрудники^{124, 139}, реакция этого соединения с гексахлорциклопентадиеном легко протекает при 0°, тогда как *цис*-изомер реагирует только при нагревании до 100°. Интересно, что *цис-транс*-циклооктадиен-1,5 легко присоединяет только один моль гексахлорциклопентадиена; второй моль присоединяется только при нагревании.

Для напряженных олефинов также легко протекают реакции циклоприсоединения. Так, например, циклобутадиен реагирует с производными ацетилена с образованием производных «дьюаровского бензола»¹⁴⁰ и далее с образованием своеобразных полициклобутановых производных, названных «птеродактилодиенами»¹⁴¹:

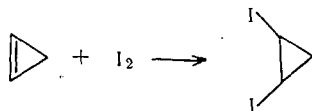


Однако реакции циклобутадиена, вообще говоря, можно трактовать двояко: как простое циклоприсоединение и как реакцию Дильса — Альдера. Образование при димеризации циклобутадиена только *син*-димера¹⁴⁰ говорит в пользу второго предположения (так должно действовать правило Альдера «максимального накопления двойных связей»):

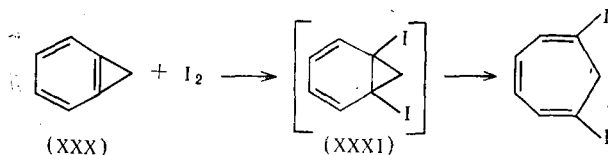


Оба возможных димера — *син*- и *анти*- получили в чистом виде Неницеску с сотрудниками^{142, 143} дегалогенированием дихлорциклобутена.

Иодирование олефинов в обычных условиях, как правило, является обратимой реакцией; хорошо известно, что иодид-анион является хорошим 1,2-дегалогенирующим агентом¹⁴⁴. Поэтому 1,2-диiodиды получают фотохимическим низкотемпературным иодированием олефинов¹⁴⁵. Однако циклопропен присоединяет иод при обычных условиях в растворе четыреххлористого углерода¹³⁰:



Отметим, что ацетилен в этих условиях также присоединяет один моль иода¹⁴⁶. В 1965 г. Фогель с сотрудниками¹⁴⁷ получил чрезвычайно напряженный углеводород — бензциклопропен (XXX) (замещенная система такого типа была получена ранее¹⁴⁸), который проявляет необычную для ароматических соединений реакционную способность. В частности, XXX присоединяет иод в растворе четыреххлористого углерода, причем наряду с *o*-иодбензилиодидом образуется 1,6-диiodциклогептатриен. Его образование авторы объясняют присоединением иода по «циклопропеновой» двойной связи с промежуточным образованием диiodида (XXXI), который далее претерпевает перегруппировку Коупа¹⁴⁹:



В ИК спектре XXX присутствует интенсивная полоса 1666 cm^{-1} , происхождение которой не вполне ясно; заметим еще, что для метиленовой группы в XXX J ($^{13}\text{C}-\text{H}$) равно 178 ± 2 гц .

ТАБЛИЦА 4

Относительные скорости присоединения и комплексообразования для простых циклоолефинов

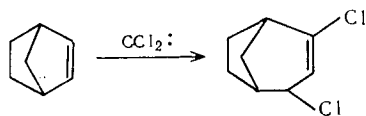
Величина цикла	Относительная скорость присоединения				Относительная константа комплексообразования	
	динмида	диизоамилборана	гексахлорциклопентадиена	диэтилалюминийгидрида	в воде 25° 58' 153	в этиленгликоле 40° 88
C ₃				47	8,5 · 10 ⁴ **	
C ₄				9		
C ₅	15,5	107	22,5	1	6,3	2,0
C ₆	1	1	1	1	1	1
C ₇	12,1	550 *	30	16	1,2	3,4
C ₈	17	2046 *	75	21	0,27	4,0
						280
C ₉	5,7		15	6,5		
C ₁₀	0,85		0,9	0,8		
Норборнен	450				14,4	17

* По данным¹⁵¹** По данным¹³⁰

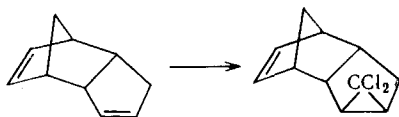
В настоящее время кинетически изучены реакции присоединения к циклическим олефинам диэтилалюминийгидрида¹²⁴, гексахлорциклопентадиена¹²⁴, а также восстановление диизоамилбораном¹⁵⁰ и диимидом¹⁵¹; эти данные приведены в табл. 4. Из табл. 4 видно, что с увеличением цисоидного напряжения скорость присоединения увеличивается. Однако наблюдается также увеличение скорости для средних циклоолефинов с максимумом у циклооктена, хотя эти олефины не имеют напряженной двойной связи.

Гарбиш¹⁵² разработал расчетную схему пространственных взаимодействий в циклоолефинах, которую с успехом применил для рассмотрения таутомерных превращений в оксиметиленкетонах. Применение такого типа расчета к реакции восстановления диимидом позволило удовлетворительно рассчитать величины скорости реакции¹⁵¹. Успех обусловлен тем, что полярные эффекты в реакции восстановления диимидом очень малы, и скорость присоединения определяется энергией, которую необходимо затратить на изменение геометрии молекулы так, чтобы образовалось плоское переходное состояние («стереоторзионный контроль»).

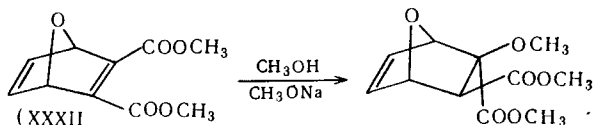
Может создаться впечатление, что увеличение молекулярного напряжения во всех случаях ускоряет реакции присоединения. Однако это не так. Установлено, что норборнен весьма неохотно реагирует с дихлоркарбеном¹⁵⁴, причем образуется продукт перегруппировки дихлорциклопропана:



Относительная инертность норборненовой связи ясно видна на примере дихлорциклопентадиена, из которого легко получается моноаддукт по циклопентеновой двойной связи¹⁵⁵:

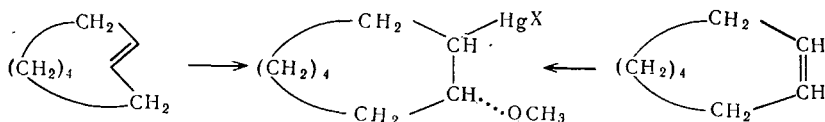


Причина замедления карбеноидной реакции неизвестна. Заметим, однако, что почти все «нормально» ускоряющиеся реакции имеют характер *электрофильного* присоединения, что касается карбенов, то нельзя исключить и нуклеофильный механизм. Нуклеофильное присоединение по напряженной двойной связи почти не исследовалось. Так, в работе Зефинова, Юрьева и сотрудников¹⁵⁶ было показано, что нуклеофильное присоединение метанола к диэфиру (XXXII) протекает нормальным образом без гомоаллильного участия второй двойной связи:



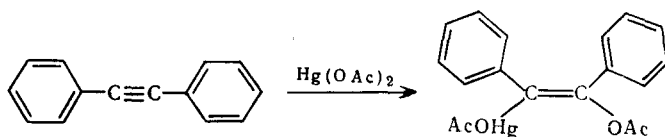
Наконец следует остановиться еще на стереохимическом аспекте реакций присоединения к напряженным олефинам. В работах ряда исследователей было показано, что присоединение солей ртути к таким олефи-

нам как норборнен¹⁵⁷⁻¹⁶⁰ или производные 7-оксабицикло-[2,2,1]-гептена протекает как *цис*-присоединение, тогда как оксимеркурирование ненатяженных олефинов является *транс*-присоединением. В качестве одной из причин аномального *цис*-присоединения указывалось на напряженность двойной связи в тех олефинах, где протекает аномальное *цис*-присоединение¹⁶⁰. И действительно, как было показано Соколовым, Троицкой и Реутовым¹⁶¹, оксимеркурирование *транс*-циклооктена протекает как *цис*-, а *цис*-циклооктена — как нормальное *транс*-присоединение:



Как показано Бюрнелем^{30, 162}, реакции *транс*-присоединения по двойной и тройной связи легче протекают в скрученной конформации. В то же время такое переходное состояние трудно достижимо в жестких натяженных олефинах, и в случае слабых электрофильных агентов, возможно, может иметь место протекание реакции по какому-либо молекулярному механизму.

В этой связи нам представляется интересным отметить, что ацетоксимеркурирование толана, как показано Несмеяновым, Борисовым с сотрудниками и Дрефалем, также протекает как *цис*-присоединение по схеме¹⁶³⁻¹⁶⁵:



С диметилацетиленом реакция идет неоднозначно¹⁶⁶.

Учитывая аналогию в свойствах ацетиленов и олефинов, имеющих цисоидное напряжение сжатия, следует сказать, что в тех случаях, когда имеет место аномальное стереохимическое протекание реакции присоединения по двойной связи, целесообразно также исследовать стереохимию присоединения этого реагента по тройной связи, которая вообще довольно мало изучена.

2. Комплексообразование

Как показал Лукас^{167, 168}, олефины способны образовывать ряд комплексов с ионами тяжелых металлов и, в частности, с ионами серебра. Комплексы такого типа образуются за счет перекрывания свободной *s*-орбитали иона металла и π -связи олефина; дополнительная стабилизация может быть обусловлена за счет перекрывания заполненных *d*-орбиталей металла и разрыхляющей π -орбитали олефина^{6, 169, 170}.

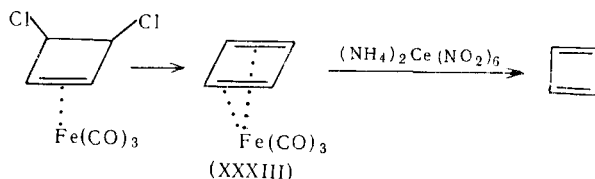
Наиболее изучены комплексы иона серебра с олефинами; константы нестойкости для олефинов с односторонним напряжением сжатия приведены в табл. 2, а для олефинов с цисоидным напряжением сжатия в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что в водных растворах имеет место небольшой, но определенный эффект повышения устойчивости комплекса с увеличением напряженности двойной связи. Особенно устойчивы комплексы

в случае циклопропена, а также *транс*-циклоолефинов. Так, например, *транс*-циклооктен извлекается из пентана водным раствором азотнокислого серебра, что используют для препаративного отделения его от *цис*-изомера¹⁷¹. Из данных, полученных методом газо-жидкостной хроматографии на этиленгликоле с добавкой азотнокислого серебра⁶⁶ (табл. 4) видно, что закономерности в этом случае несколько иные, а именно *цис*-циклооктен дает существенно более устойчивый комплекс, чем циклогексен. Обращает на себя внимание большая устойчивость комплекса с норборненом и чрезвычайно большая — для комплекса с *транс*-циклооктеном.

В случае олефинов с односторонним напряжением сжатия (табл. 2) не наблюдается корреляции устойчивости комплекса с напряженностью двойной связи.

Комплексообразование часто применяют для выделения неустойчивых олефинов. В этом отношении интересна история многолетних попыток синтеза циклобутадиена, сыгравшего важную роль в теории ароматичности¹⁷². Особенно интенсивные работы велись в течение последних 10 лет в лабораториях Неницеску^{142, 173} и Криге¹⁷⁴. Основной идеей была стабилизация циклобутадиена за счет образования π -комплекса с металлом. При этом удалось получить комплекс тетраметилциклобутадиена с хлористым никелем¹⁷⁴. Лишь в 1965 г. циклобутадиен был синтезирован группой Петтита^{140, 175} при окислительном разложении его железозакарбонильного соединения (XXXIII), которое обладает свойствами ароматической системы:

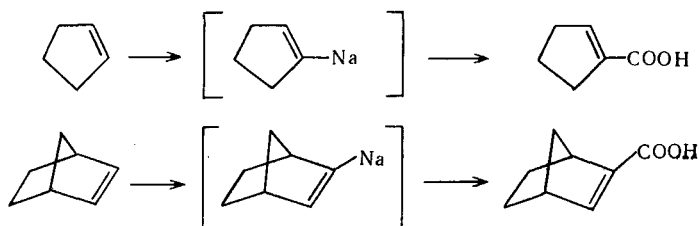


Согласно расчету, произведенному в 1965 г. Дьюаром и Глейхером¹⁷⁶, основное состояние для циклобутадиена должно быть синглетным, а его неустойчивость должна объясняться значительным угловым напряжением.

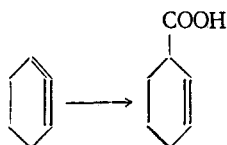
3. Реакции замещения у двойной связи

Увеличение *s*-характера связи С—Н для олефинов с *цис*-оидным напряжением сжатия приводит к увеличению кислотности атомов водорода аналогично тому, как это происходит при переходе от этана к этилену и далее к ацетилену. Повышенная кислотность атомов водорода в производных циклопропена была отмечена в ряде работ^{88, 130}. Однако наиболее убедительные данные были получены Шредером¹⁷⁷ при изучении катализируемого основаниями дейтерообмена у циклических олефинов. При этом оказалось, что *трет*-бутилацетилен и триметилциклопропен легко обменивают водород при кратной связи уже при -20° , причем отношение констант скоростей обмена для этих соединений составляет 1 : 5000. Другие циклоолефины обменивают водород в существенно более жестких условиях. Так бицикло-[3,2,0]-гептен слабо обменивает водород уже при 110° и хорошо при 139° ; циклопентен обменивает водород при 160° , а *цис*- и *транс*-ди-*трет*-бутилэтилены не обменивают водород при 190° . Норборнен обменивает водород быстрее, чем циклопентен.

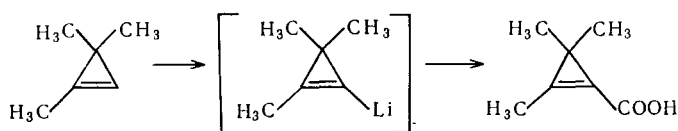
Водород при двойной связи циклоолефинов можно заместить на металл. Так например, при действии амилнатрия на норборнен или циклопентен происходит образование натрийорганического производного циклоолефина^{178, 179}, которое было идентифицировано превращением в кислоту по схеме:



В то же время циклогексен в этих условиях дает β, γ -непредельную кислоту¹⁸⁰:



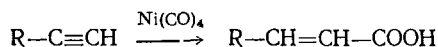
Аналогичным образом, как показали Клосс и Клосс⁸⁸, триметилциклопропен легко металлируется бутиллитием:



Триметилциклопропен реагирует с этилмагнийбромидом так же как соединения, содержащие подвижный атом водорода, то есть с образованием этана¹⁸¹. Интересно, что триметилциклопропен образует довольно устойчивое медное производное; однако его строение пока не установлено¹⁸¹.

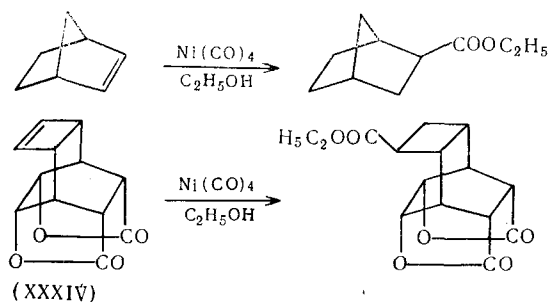
Следует сказать, что увеличение s -характера *экзо*-связи в олефинах такого типа приводит к тому, что их электроноакцепторный эффект больше, чем у ненапряженных олефинов. Как показали Клосс и Клосс¹⁸², константа диссоциации триметилциклопропенкарбоновой кислоты в 4,5 раза больше, чем *цис*-кротоновой кислоты.

В заключение следует остановиться на реакции взаимодействия непредельных соединений с карбонилем никеля. Как показал Реппе¹⁸³, эта реакция гладко протекает с производными ацетилена, имеющими атом водорода при тройной связи, с образованием кислот:



Обычные олефины вступают в эту реакцию с трудом и, например, циклогексен дает циклогексенкарбоновую кислоту только в очень жестких условиях. В то же время, как показали Куксон и другие¹⁸⁴, норбор-

нен, а также аддукт **XXXIV** легко реагируют с карбонилем никеля по схеме:



Такое течение реакции авторы объяснили напряженностью двойной связи в данных соединениях.

* * *

Приведенный выше материал показал, что напряженные олефины обладают качественными особенностями, проявляющимися как в физических, так и в химических свойствах. Наиболее хорошо изучены олефины с цисоидным напряжением сжатия двойной связи. В благоприятных случаях оказалось возможным вычислить напряженность циклоолефинов и даже рассчитать константы скорости присоединения по двойной связи.

Однако многие вопросы еще остаются малоизученными и неясными; особенно это касается олефинов с другими типами напряжения двойной связи. Отсутствует детальное квантово-механическое рассмотрение проблемы напряженной двойной связи. До сих пор остается неясным, насколько химически эквивалентны различные типы напряженной двойной связи. Особенно интересными в этом отношении должны быть олефины с внеплоскостным напряжением, так как помимо легкости протекания реакций присоединения, жесткая структура некоторых циклоолефинов такого типа должна предопределять *цис*-присоединение любых реагентов. Несомненно, что изучение напряженных циклоолефинов может привести к открытию принципиально новых реакций, а также к более глубокому пониманию стереохимических аспектов уже известных реакций присоединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Wiberg, G. Lampman, R. Ciula, D. Konnor, P. Schertler, J. Lavaniush, *Tetrahedron*, **21**, 2749 (1965).
2. S. Masamune, M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4190 (1965).
3. P. Eaton, T. Cole, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3157 (1964).
4. A. Bayer, *Ber.*, **18**, 2269 (1885).
5. A. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 179 (1949).
6. C. Coulson, W. Moffitt, *Phyl. Mag.*, **40**, 1 (1949).
7. Ч. Коулсон, Валентность, «Мир», М., 1965.
8. K. Mislow, *Introduction to Stereochemistry*, W. Benjamin Inc. N. Y., Amsterdam, 1965.
9. F. Hirshfeld, *Israel J. of Chem.*, **2**, 87 (1964).
10. А. П. Терентьев, В. М. Потопов, *Основы стереохимии*. «Химия», М. Л., 1964, стр. 107.
11. E. Goldish, K. Hedberg, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2714 (1956).
12. P. Kasai, R. Myers, D. Eggers, K. Wiberg, *J. Chem. Phys.*, **30**, 512 (1959).
13. E. Corey, R. Sneen, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2505 (1955).
14. P. Bucourt, *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 1262.
15. P. Radlich, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 344 (1963).

16. K. Untch, Там же, **85**, 345 (1963).
17. W. Roth, W. Bang, P. Goebel, R. Sass, R. Turner, A. Yu, Там же, **86**, 3178 (1964).
18. O. Bastiansen, L. Hedberg, K. Hedberg, J. Chem. Phys., **27**, 1311 (1957).
19. R. Turner, D. Nettleton, M. Regelman, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1430 (1958).
20. G. Hennion, T. Vanigan, Там же, **68**, 1202 (1946).
21. W. Huntsman, H. Writers, Там же, **85**, 3308 (1963).
22. G. Griffin, L. Peterson, Там же, **85**, 2668 (1963).
23. B. Anderson, J. Org. Chem., **27**, 2720 (1962).
24. N. Allinger, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1953 (1958).
25. J. Roberts, D. Semenow, H. Simmons, L. Carlsmith, Там же, **78**, 601 (1956).
26. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит, «Мир», М., 1965.
27. F. Rummens, Rec. trav. chim., **84**, 5 (1965).
28. C. Coulson, J. Jacobs, J. Chem. Soc., **1949**, 1983.
29. R. Mulliken, C. Roothaan, Chem. revs, **41**, 219 (1947).
30. L. Burnell, Tetrahedron, **21**, 49 (1965).
31. В. Прелог, в сб. Перспективы развития органической химии, ИЛ, М. 1959.
32. A. Core, C. Howell, A. Knowles, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3190 (1962).
33. A. Core, C. Ganellin, H. Johnson, T. Van Auken, H. Winkler, Там же, **85**, 3276 (1963).
34. A. Moscowitz, K. Mislow, Там же, **84**, 4605 (1962).
35. C. Wilcox, Там же, **82**, 414 (1960).
36. K. Wiberg, Там же, **87**, 1070 (1965).
37. J. Hendrickson, Там же, **86**, 4854 (1964).
38. J. Hendrickson, Там же, **84**, 3355 (1962).
39. P. Schleyer, R. Nicholas, Там же, **83**, 2700 (1961).
40. P. Schleyer, Там же, **86**, 1854 (1964).
41. A. Dreiding, Angew. Chem., **76**, 501 (1964).
42. Р. Тернер, в сб. Теоретическая органическая химия, ИЛ, М., 1963, стр. 89.
43. R. Turner, W. Meador, R. Winkler, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4116 (1957).
44. F. Rossini, K. Pitzer, R. Arnett, R. Braun, C. Pimentel, Selected values of physical and thermodynamical properties of hydrocarbons and related compounds, Carnegie Press, Pittsburg, 1953.
45. К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, «Мир», М., 1964.
46. K. Wiberg, W. Bartley, F. Lossing, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3981 (1962).
47. R. Turner, Там же, **86**, 3586 (1964).
48. J. Conn, G. Kistiakowsky, E. Smith, Там же, **61**, 1868 (1939).
49. Ф. Уэстхеймер, в сб. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 529.
50. G. Herzberg, Infra-Red and Raman Spectra, van Nostrand, N. Y., 1945.
51. J. Dunitz, V. Schomaker, J. Chem. Phys., **20**, 1703 (1952).
52. C. Coulson, T. Goodwin, J. Chem. Soc., **1962**, 2851, **1963**, 3161.
53. A. Veillard, G. Del Re, Theoret. chim. Acta, **2**, 55 (1964).
54. M. Randić, Z. Maksic, Там же, **3**, 59 (1965).
55. W. Woods, R. Carboni, J. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5653 (1956).
56. Б. А. Арбузов, А. Н. Верещагин, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 1004.
57. S. Kaarsemaker, J. Corps, Rec. trav. Chim., **71**, 261 (1952).
58. J. Traupham, M. Sehnert, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4025 (1956).
59. R. Turner, W. Meador, Там же, **79**, 4133 (1957).
60. G. Rathjens, J. Chem. Phys., **36**, 2401 (1962).
61. R. Turner, R. Gaerner, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1424 (1958).
62. K. Wiberg, B. Nist, Там же, **83**, 1226 (1961).
63. В. Т. Александян, X. E. Стерлин, А. А. Мельников, А. Ф. Платэ, Изв. АН СССР, сер. физ., **22**, 1073 (1958).
64. H. Krieger, Suom. kem., **B38**, 136 (1962).
65. R. Zbinden, H. Hall, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2115 (1960).
66. M. Muhs, F. Weiss, Там же, **84**, 4697 (1962).
67. N. Muller, D. Pritchard, J. Chem. Phys., **31**, 1471 (1959).
68. J. Shooley, Там же, **31**, 1427 (1959).
69. P. Laszlo, P. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1171 (1964).
70. G. Closs, Proc. Chem. Soc., **1962**, 152.
71. P. Laszlo, P. Schleyer, Z. Am. Chem. Soc., **85**, 2017 (1963).
72. G. Karabatsos, E. Orzech, Там же, **86**, 3574 (1964).
73. N. Muller, J. Chem. Phys., **42**, 4309 (1965).
74. D. Grant, W. M. Litchman, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3994 (1965).
75. J. Burke, P. Lauterbur, Там же, **86**, 1870 (1964).
76. K. Mislow, Tetrahedron Letters, **1964**, 1415.

77. H. Zimmerman, R. Paufler, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1515 (1960).
78. E. Van Tameleп, S. Pappas, Там же, **85**, 3297 (1963).
79. H. Zimmerman, G. Grunewald, Там же, **86**, 1434 (1964).
80. E. Corey, J. Streith, Там же, **86**, 950 (1964).
81. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», М., 1965.
82. R. Lord, P. Walker, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2518 (1954).
83. Л. М. Свердлов, Е. П. Крайнов, Опт. и спектроск., **13**, 169 (1962).
84. Е. В. Соболев, В. А. Миронов, Т. М. Фадеева, Изв. АН СССР, ОХН, **1965**, 1357.
85. Л. М. Свердлов, Е. П. Крайнов, Опт. и спектроск., **6**, 334 (1959).
86. R. Woodward, T. Fukunaga, R. Kelly, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3162 (1964).
87. I. Shabtai, E. Gil-Av, J. Org. Chem., **84**, 4605 (1962).
88. G. Closs, L. Closs, J. Am. Chem. Soc., **85**, 99 (1963).
89. W. Doering, T. Mole, Tetrahedron, **10**, 65 (1960).
90. P. Faure, J. Smith, J. Chem. Soc., **1956**, 1818.
91. Сб. Химия металлоорганических соединений. под ред. Цейсса, ИЛ, 1964.
92. W. Arendale, W. Fletcher, J. Chem. Phys., **26**, 793 (1957).
93. D. Patel, M. Howder, J. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3218 (1963).
94. C. Foote, Tetrahedron Letters, **1963**, 579.
95. N. Muller, D. Pritchard, J. Chem. Phys., **31**, 768 (1959).
96. S. Borčić, J. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1056 (1965).
97. P. Schleyer, Там же, **80**, 1700 (1958).
98. G. Baddelye, J. Chadwick, H. Taylor, J. Chem. Soc., **1956**, 451.
99. D. Kleinfelter, P. Schleyer, J. Org. Chem., **26**, 3740 (1961).
100. E. White, J. Anhalt, Tetrahedron Letters, **1965**, 3937.
101. K. Stich, G. Rutzler, T. Reichstein, Helv. chim. Acta, **42**, 1480 (1959).
102. I. Wren, J. Chem. Soc., **1956**, 2208.
103. F. Kipping, J. Wren, Там же, **1957**, 1733.
104. E. Bergmann, G. Berthier, A. Pullman, B. Pullman, Bull. Soc. chim. France, **17**, 1079 (1950).
105. P. Eaton, K. Lin, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2087 (1964).
106. P. Eaton, K. Lin, Там же, **87**, 2052 (1965).
107. E. Corey, F. Carey, R. Winter, Там же, **87**, 935 (1965).
108. E. Corey, M. Tada, R. La Mahieu, L. Libit, Там же, **87**, 2051 (1965).
109. W. Grubb G. Kistiakowsky, Там же, **72**, 419 (1950).
110. S. Matlow, J. Chem. Phys., **23**, 152 (1955).
111. R. Woodward, E. Wasserman, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5007 (1959).
112. J. Day, Chem. Revs., **63**, 65 (1963).
113. G. Hoijtink, Rec. trav. Chim., **74**, 1525 (1955).
114. Я. Л. Гольдфарб, Л. И. Беленький, Усп. химии, **29**, 470 (1960).
115. K. Alder, G. Stein, Lieb. Ann., **485**, 211 (1931).
116. K. Alder, G. Stein, Там же, **501**, 1 (1933).
117. O. Dimroth, G. Tester, Ber., **43**, 2219 (1910).
118. K. Alder, W. Gunzl, K. Wolff, Ber., **93**, 809 (1960).
119. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, ЖОХ, **29**, 2954 (1959).
120. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, Р. А. Иванова, ЖОХ, **33**, 3512 (1963).
121. K. Ziegler, H. Wilms, Lieb. Ann., **567**, 1 (1949).
122. A. Blomquist, R. Burg, A. Sucsy, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3634 (1952).
123. A. Blomquist, L. Liu, J. Bohrer, Там же, **74**, 3643 (1952).
124. K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kuhlhorn, J. Schneider, Lieb. Ann., **589**, 122 (1954).
125. Сб. Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфильда, т. 5, ИЛ, М., 1961, стр. 58.
126. H. Pechmann, Ber., **31**, 2950 (1898).
127. П. П. Кадзюскас, Канд. дисс. Автореферат, МГУ, М., 1965.
128. Н. С. Зефирова, П. П. Кадзюскас, Ю. К. Юрьев, ЖОХ, **36**, 23 (1966).
129. H. Paul, J. Lange, A. Kausmann, Ber., **98**, 1789 (1965).
130. K. Wiberg, K. Bartley, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6375 (1960).
131. A. Core, J. Hecht, Там же, **85**, 1780 (1963).
132. K. Josef, L. Butz, Там же, **63**, 3350 (1941).
133. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, М. Х. Миначева, ЖОХ, **30**, 3214 (1960).
134. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, А. А. Штейнман, ЖОХ, **33**, 1150 (1963).
135. W. Nudenberg, L. Butz, J. Am. Chem. Soc., **66**, 307 (1944).
136. M. Newman, R. Addog, Там же, **77**, 3789 (1955).
137. M. Cava, M. Mitchell, Там же, **81**, 5409 (1959).
138. G. Wittig, H. Harle, Lieb. Ann., **623**, 17 (1959).
139. K. Ziegler, H. Froitzheim-Kuhlhorn, Там же, **589**, 157 (1954).

140. L. Watts, J. D. Fitzpatrick, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3253 (1965).
141. R. Pettit, *Chem. Eng. News*, **43**, N 34, 38 (1965).
142. M. Avram, I. Danulescu, E. Marica, G. Matelscu, E. Sliam, C. Nenitzescu, *Ber.*, **97**, 382 (1964).
143. M. Avram, H. Fritz, H. Keller, C. Kreiter, J. Matelscu, F. McOmie, N. Sheppard, C. Nenitzescu, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1611.
144. D. Vanthorpe, *Elimination Reaction*, Amsterdam, Elsevier, 1963.
145. P. Skell, R. Pavlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2956 (1964).
146. H. Biltz, *Ber.*, **30**, 1207 (1897).
147. E. Vogel, W. Grimme, S. Korte, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3625.
148. R. Anet, F. Anet, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 525 (1964).
149. В. Деринг, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 308 (1962).
150. H. Brown, A. Moerikofer, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3417 (1961); **85**, 2063 (1963).
151. E. Garbisch, S. Schilderout, D. Patterson, C. Sprecher, Там же, **87**, 2932 (1965).
152. E. Garbisch, Там же, **87**, 505 (1965).
153. I. Traunham, J. Olechowski, Там же, **81**, 571 (1959).
154. R. De Selms, C. M. Combs, *J. Org. Chem.*, **28**, 2206 (1963).
155. L. Ghosez, P. Zaroché, L. Bastens, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3745.
156. Н. С. Зефи́ров, Ю. К. Юрьев, Л. П. Приказчикова, М. Ш. Быховская, ЖОХ, **33**, 2153 (1963).
157. T. Traylor, A. Baker, *Tetrahedron Letters*, **1959**, 14.
158. T. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 244 (1964).
159. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефи́ров, Л. П. Приказчикова, ЖОХ, **33**, 1793 (1963).
160. Н. С. Зефи́ров, *Усп. химии*, **34**, 1272 (1965).
161. В. И. Соколов, Л. Л. Троицкая, О. А. Реутов, ДАН, **166**, 142 (1966).
162. L. Burnell, *Tetrahedron*, **20**, 2403 (1964).
163. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, В. Д. Вильчевская, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1954**, 1008.
164. G. Drefahl, G. Haublein, *Angew. Chem.*, **70**, 166 (1958).
165. А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, И. С. Савельева, М. А. Осипова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 1249.
166. G. Drefahl, D. Lorenz, *J. prakt. Chem.*, **24**, 106 (1964).
167. H. Lucas, F. Gerper, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3102 (1939).
168. A. Comyns, H. Lucas, Там же, **79**, 4339 (1957).
169. M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. France*, **18**, C71 (1951).
170. M. Bennett, *Chem. Rev.*, **62**, 611 (1962).
171. A. Core, R. Pike, C. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3212 (1953).
172. У. Бейкер, Д. Мак-Оми, *Небензондные ароматические соединения*, гл. 2, ИЛ, М., 1963.
173. M. Avram, G. Mateescu, Y. Danulescu, E. Marica, C. Nenitzescu, *Tetrahedron Letters*, **1961**, 21.
174. R. Criegee, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **1**, 519 (1962).
175. J. Fitzpatrick, L. Watts, G. Emerson, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3255 (1965).
176. M. J. S. Dewar, G. Gleicher, Там же, **87**, 3255 (1965).
177. G. Schroder, *Ber.*, **96**, 3178 (1963).
178. R. Finnegan, R. McNeese, *J. Org. Chem.*, **29**, 3234, 3241 (1964).
179. R. Finnegan, W. Mueller, R. McNeese, *J. Organomet. Chem.*, **4**, 261 (1965).
180. A. Morton, R. Finnegan, *J. Polymer Sci.*, **38**, 19 (1959).
181. О. А. Несмеянова, Т. Ю. Рудашевская, М. Ю. Лукина, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1965**, 1510.
182. G. Closs, L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1003 (1961).
183. W. Reppe, H. Kroger, *Lieb. Ann.*, **582**, 38 (1953).
184. C. Bird, R. Cookson, J. Hudes, R. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 410.

МГУ им. М. В. Ломоносова,
Каф. орг. химии, Москва
Ин-т элементоорганических соединений
АН СССР, Москва