УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXXVII 1968 г. Вып. 4

УДК 547.313

# РЕАКЦИЯ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ В РЯДУ ОЛЕФИНОВ

*Г. Кёбрих*

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . . 608
II. Классификация реакций элиминирования . . . . . 608
А. Элиминирование водорода и группы, содержащей гетеро-атом . . . 609
1. Элиминирование при помощи кислородных оснований . . . . 609
2. Элиминирование при помощи амидов щелочных металлов . . . 612
3. Элиминирование при помощи органических соединений щелочных металлов . . . . . 612
Б. Элиминирование при помощи металлов . . . . . 615
1. Элиминирование галоидов . . . . . 615
2. Расщепление эфиров . . . . . 616
В. Реакции фрагментации . . . . . 617
1. Реакции фрагментации у производных акриловой кислоты . . . 617
2. Другие реакции фрагментации . . . . . 619
Г. Термолитические и фотолитические реакции . . . . . 620
1. Ретродиеновые реакции . . . . . 620
2. Расщепление ацетилированных метиленфосфоранов . . . . . 621
3. Элиминирование CO, $CO_2$ и $N_2$ из ненасыщенных циклических соединений . . . . . 622
4. Замыкание кольца путем 1,4-элиминирования . . . . . 623
5. Распад циклооктатетраена . . . . . 623
Д. Реакции напряженных циклоалкинов . . . . . 623
III. Механизм реакций . . . . . 625
А. β-Элиминирование . . . . . 625
1. Механизм *E*1 . . . . . 626
2. Механизм *E*1*cB* и *E*2 . . . . . 627
Б. Металлированные галогенолефины как промежуточные продукты . . 629
В. α-Элиминирование . . . . . 632
1. Перегруппировка Фрича — Буттенберга — Вихеля . . . . . 632
2. α-Элиминирование, проходящее через образование карбенов . . . 641

## I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции элиминирования в ряду олефинов обычно приводят к ацетиленам и являются главным методом синтеза данного класса веществ. Реакции этого типа известны свыше ста лет и стали предметом многих исследований. За последние годы был опубликован ряд обзоров, в которых собраны результаты, достигнутые в этой области, в частности касающиеся получения и свойств ацетиленов[1-4]. Целью данной статьи является рассмотрение способов проведения реакций элиминирования в ряду олефинов, так как за последнее время они получили большое распространение, и описание того, что известно на сегодняшний день по поводу механизмов этих реакций, в первую очередь тех из них, которые инициируются основаниями.

## II. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

Методы элиминирования заместителей от олефиновых углеводородов можно разделить на две главные группы: первая из них — элиминиро-

* G. Köbrich, Angew. chem. Internat. Ed., **1965**, стр. 49, перев. с англ. Э. И. Кан и В. А. Дубовицкого.

вание, под действием оснований или металлов — включает в себя дегидрогалогенирование, как наиболее важную стадию, вторая — эндотермическое элиминирование, например, ретродиеновые реакции. В этой статье, в которой, естественно, не может быть дан обзор всей литературы, сначала будут рассматриваться реакции β-элиминирования. В этих реакциях остатки X и Y элиминируют от разных атомов углерода в соответствии с уравнением (а):

$$X-\overset{|}{\underset{|}{C}}=C-Y \rightarrow -C\equiv C- + X + Y \qquad (а)$$

Этим же путем инициируется и α-элиминирование, если X и Y находятся у одного и того же атома углерода; случаи такого рода элиминирования будут рассмотрены в разделе IIIB *.

## А. Элиминирование водорода и группы, содержащей гетеро-атом

Многие реакции при действии основания идут с удалением протона от олефина [уравнение (а), Y=H] и гетеро-атома (например галоген), или группы, содержащей гетеро-атом. Так как природа основания имеет важное значение, то этот раздел составлен в соответствии с тем, какие основания применялись.

### *1. Элиминирование при помощи кислородных оснований*

Реакции галогенсодержащих олефинов с кислородными основаниями, такими, как гидроокиси щелочных металлов или алкоголяты, представляют собой основной способ получения ацетиленов. Первый замещенный ацетилен, а именно метилацетилен, был получен этим способом из бромпропена [5]. Дигалоидалканы более легко доступны и поэтому чаще применяются на практике, однако и здесь галогенэтилены встречаются как промежуточные соединения. Продолжая исследования [6, 7], Глазер применил этот метод к галоидпроизводным стирола и коричной кислоты [8]. Им было найдено, что элиминирование галоидоводорода легко проходит в спиртовом растворе KOH [см. уравнение (б)] и приводит, например, к гладкому превращению β-хлорстирола или β-бромстирола в фенилацетилен [8, 9]; *цис-* или *транс*-хлорстильбенов [10, 11] и бромстильбенов [12] в дифенилацетилен (толан). Бромистый винил [13] и его алкильные гомологи [14] реагируют с этилатом натрия при 100°, давая соответствующие алкины; выходы уменьшаются с увеличением длины цепи:

$$H_5C_6-CH=C(R)X \xrightarrow[120-140^\circ]{KOH/C_2H_5OH} H_5C_6-C\equiv C-R \qquad (б)$$

где R=H, $C_6H_5$. Этим путем могут быть также получены моногалогенацетилены, например бром и хлорфенилацетилены из α,β- или β,β-ди-

* Индексы α- и β- в данном обзоре употребляются для обозначения олефиновых атомов углерода в соответствии с обычным их употреблением в литературе. Это обозначение различно в тех случаях, когда оно применяется или для обозначения механизмов реакции, или для того, чтобы охарактеризовать продукты. Таким образом, α-атом углерода в стиролах является тем самым атомом, от которого отщепляется фенильная группа, хотя в акриловых кислотах (включая коричные кислоты) он находится рядом с карбоксильной группой. С точки зрения механизма реакции α-атом углерода является именно тем атомом, от которого освобождается катион (особенно протон); анион, который освобождается одновременно с этим, затем может быть удален от соседнего (т. е. β) углеродного атома («β-элиминирование»), или от того же (т. е. α) углеродного атома («α-элиминирование»).

бром- или дихлорстирола [9], и хлорацетилен из 1,2-дихлорэтилена, причем *цис*-изомер реагирует почти в 20 раз быстрее, чем *транс*-изомер [15].

Некоторые интересные дигалоидпроизводные ацетилена не могут быть получены этим методом. При нагревании со спиртовым раствором KOH трихлорэтилен не дает ожидаемого дихлорацетилена; помимо дихлорвинилэтилового эфира, единственным полученным продуктом оказывается монохлорацетилен [16]. Трибромэтилен реагирует аналогично.

Применение «мокрого» процесса ограничено далее тем, что монозамещенные ацетилены изомеризуются в присутствии основания с миграцией тройной связи вдоль цепи, давая двузамещенные ацетилены, которые термодинамически более устойчивы [1, 17]. Одним из примеров этого является полная перегруппировка неустойчивого соединения — микомицина (1) в его устойчивый изомер (2) с концевой метильной группой обработкой 0,1 *N* KOH при комнатной температуре [18]:

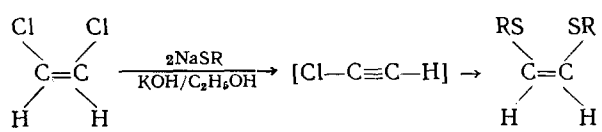
$$\underset{(1)}{HC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH{=}C{=}CH{-}(CH{=}CH)_2{-}CH_2{-}COOH} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{(2)}{H_3C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}(CH{=}CH)_2{-}CH_2{-}COOH}$$

Кроме того, возможны конкурирующие реакции замещения и побочные реакции, возникающие в результате легкоидущего нуклеофильного замещения первоначально образующихся ацетиленовых производных. Так например, β-хлорстирол дает не только фенилацетилен в соответствии с уравнением (б), но и β-стирилэтиловый эфир [9] и даже, при более жестких условиях, и фенилацетальдегид [19]. Главными продуктами реакции хлористого винила с алкоголятами щелочных металлов и соответствующими спиртами в автоклаве при 80—100° являются виниловые эфиры. Тот факт, что при этом образовался ацетилен, что количество его со временем уменьшалось и не было никаких других продуктов, кроме виниловых эфиров, наводит на мысль, что ацетилен был промежуточным продуктом. Это наблюдение привело к открытию катализируемого основаниями винилирования спиртов [20] (см. уравнение (в)):

$$CH_2{=}CHCl \xrightarrow[\rightarrow ROH,\ -NaCl]{NaOR} HC{\equiv}CH \xrightarrow[ROH]{NaOR} CH_2{=}CHOR \qquad (в)$$

Реакция замещения многих галоидопроизводных олефинов арил- или алкилсульфидами также протекает только в присутствии каталитических количеств гидроокиси или алкоголята щелочного металла. Формально двойное замещение *цис*-дихлорэтилена приводит в соответствии с уравнением (г) к *цис*-1,2-ди(арилтио)-этиленам с очень высокими выходами [21—25]:



(г)

Исходя из того, что необходимо присутствие щелочи, что хлорацетилен реагирует с тиолятами, давая тот же продукт, и что скорость реакции зависит от концентрации щелочи, а не от концентрации тиолята [26, 27], следует считать, что это — многоступенчатый процесс элиминирования-присоединения, у которого первой ступенью, определяющей скорость реакции, является дегидрогалогенирование с образованием хлорацетилена. Существенно, что *транс*-дихлорэтилен не удовлетворяет

стерическим условиям для энергетически выгодного *транс*-элиминирования HCl и оказывается в этих условиях инертным.

Элиминирование галоидоводорода представляет, таким образом, как практический, так и теоретический интерес как первая ступень в механизме элиминирования-присоединения,— одном из, по крайней мере, трех механизмов, известных в настоящее время для нуклеофильного замещения олефинов.

Присоединения нуклеофильных реагентов к первоначально образовавшимся ацетиленам можно часто избежать, если газообразный галоген — олефин пропускать над нагретым едким кали. Применение этого метода к хлористому стиролу приводит только к фенилацетилену[9]; аналогично этому (3) дает 3,3,3-трифторпропин[28]:

$$CF_3{-}CH{=}(3)CHX \rightarrow CF_3{-}C{\equiv}C{-}H$$

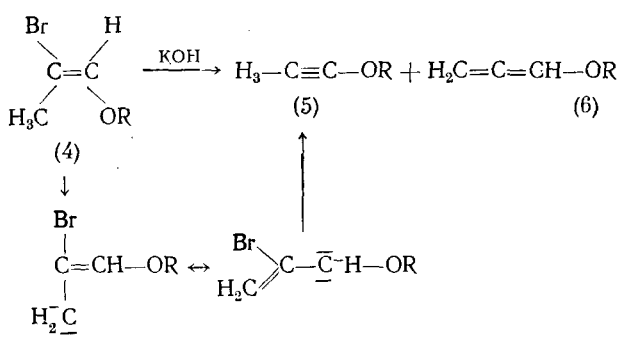
Этим методом был впервые получен дихлорацетилен из трихлорэтилена[29–31]:

$$Cl_2C{=}CHCl \xrightarrow[130^\circ]{KOH} Cl{-}C{\equiv}C{-}Cl$$

«Сухой» процесс является первым практическим способом получения алкиниловых эфиров из β-галогенвиниловых эфиров, которые чрезвычайно легко реагируют с нуклеофильными реагентами[4, 32], хотя выходы при этом бывают умеренные[33]:

$$R{-}CCl{=}CH{-}OR' \xrightarrow{KOH} R{-}C{\equiv}C{-}OR'$$

Другие способы включают перегонку галогенэтилена с KOH под уменьшенным давлением или прикапывание в расплавленную щелочь при 200°[34]. Главным недостатком всех кислородных оснований все же остается следующее: элиминирование протекает гладко только в том случае, когда водород и галоид могут быть удалены из *транс*-положения. Так, например (4), реагирует с KOH гораздо менее гладко, чем его геометрический изомер и дает смесь аллена (6) и алкинилового эфира (5)[35, 36]. Возможно, что это реакция, которая формально выглядит как β-элиминирование из олефина, на самом деле протекает с уходом протона из аллильного положения по отношению к эфирному атому кислорода [см. уравнение (д)]:

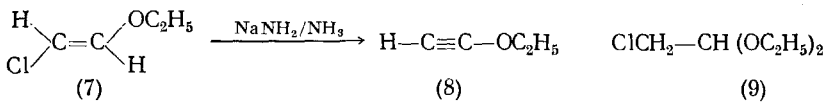



(д)

С другой стороны, *цис*-элиминирование хлористого водорода из *транс*-хлорстильбена при высокой температуре на поверхностях окислов, очевидно, по стерическим причинам[37] протекает значительно легче, чем *транс*-элиминирование из *цис*-изомера. До сих пор неизвестно, являются ли эти реакции свободно-радикальными или ионными.

### 2. *Элиминирование при помощи амидов щелочных металлов*

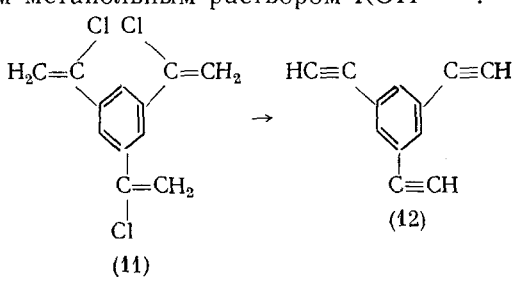
Принципиальная возможность применения более реакционноспособных амидов щелочных металлов взамен алкоголятов была известна давно. Так, например, различные арилированные или алкилированные хлор- и бром-олефины превращаются в соответствующие ацетилены при помощи амида натрия в очищенном минеральном масле между 110 и 180° [38–40]. Хотя теоретически амид натрия может присоединиться к первоначально образовавшемуся алкину [41, 42], что используется при винилировании аминов [20], однако применение этого реагента в жидком аммиаке приобрело большое препаративное значение главным образом потому, что в его присутствии галоидоводород легко отщепляется даже из *цис*-положения производных этилена. Так например, не только *цис*-β-хлорвинилэтиловый эфир, но также его *транс*-изомер (7) превращается в этинилэтиловый эфир (8) [41, 42]:




Это же самое соединение образуется также из (9), причем хлорвиниловый эфир является промежуточным продуктом, поэтому легко получить (8) [43, 44]. Для *цис*-элиминирования применение жидкого аммиака намного лучше, чем применение апротонных растворителей. HBr отщепляется из *транс*-формы (10) при обработке амидом натрия в жидком аммиаке, но не в диоксане, при 77°. *Цис*-изомер реагирует и в том и в другом растворителе [45]:

$$\underset{(10)}{Br—CH=CH—CH_2NH—C_4H_9} \rightarrow H—C\equiv C—CH_2NH—C_4H_9$$

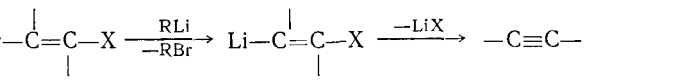
Оба галоидных атома *транс*-дихлорэтилена могут быть обменены на меркапто-группы в жидком аммиаке [46], так как предшествующее этому элиминирование HCl с образованием хлористого ацетилена происходит легко [47]. Этот метод может быть применен для получения различных этинилтиофенов в мягких условиях [48]. Аналогичным образом фенилацетилен получается из α-хлорстирола [49], а 1,3,5-триэтинилбензол (12) может быть получен с 60%-ным выходом из (11), который не реагирует с кипящим метанольным раствором KOH [50, 51]:




### 3. *Элиминирование при помощи органических соединений щелочных металлов*

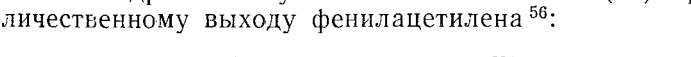
Металлоорганические соединения, особенно органические соединения щелочных металлов, наиболее применимы в реакциях элиминирования рассматриваемого типа. Они являются очень сильными основаниями и

отщепляют HX от таких веществ, которые плохо или совсем не реагируют с более слабыми основаниями. В то же самое время их нуклеофильный характер относительно слаб, и хотя последующее присоединение к образовавшемуся алкину может быть достигнуто в некоторых случаях[52, 53], обычно оно возможно только с галогенацетиленами. Наконец, помимо дегидрогалогенирования литийорганические соединения могут также осуществить дегалоидирование в соответствии с уравнением (е) в очень мягких условиях, благодаря их способности к реакциям обмена галоида на металл[54, 55]:



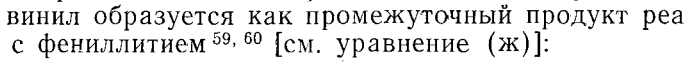
(е)

β-Хлорстирол реагирует с двумя молями как фениллития[56], так и бутиллития[57, 58] в эфире при комнатной температуре; эта реакция сильно экзотермична. Гидролиз полученной литиевой соли (13) приводит к почти количественному выходу фенилацетилена[56]:



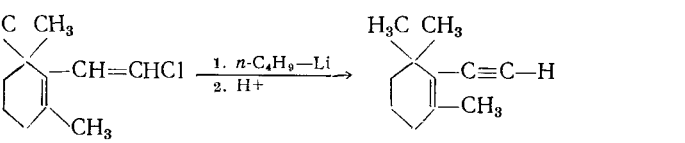
(13)

Аналогично из бромистого или хлористого винила получают ацетилен. Хлористый винил образуется как промежуточный продукт реакции 1,2-дихлорэтана с фениллитием[59, 60] [см. уравнение (ж)]:



(ж)

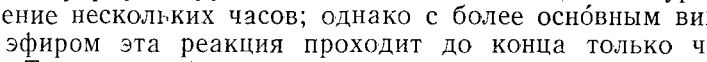
С другой стороны, для того чтобы достигнуть гладкого дегидрохлорирования 1,3,3-триметил-2-(β-хлорвинил)-циклогексена (14) следует применять *n*-бутиллитий, который является более реакционноспособным; получившийся продукт 2-этинил-1,3,3-триметилциклогексен (15) легко полимеризуется[61]:



(14) (15)

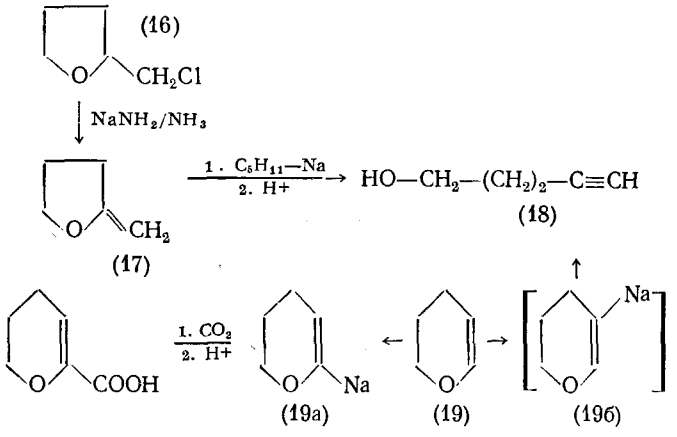
Что касается механизма этой реакции, то важно, что, в противоположность β-хлорстиролу, β-хлор-β-метилстирол не реагирует до конца с фениллитием, даже когда реакция продолжается несколько дней, а образуются смолообразные продукты[62] (ср. раздел III, Б).

Виниловые эфиры могут также расщепляться фениллитием при комнатной температуре[59, 60]. Такое элиминирование, давая ацетилены и алкоголят лития, протекает медленнее, чем дегидрогалогенирование. Винилфениловый эфир реагирует полностью в соответствии с уравнением (з) в течение нескольких часов; однако с более основным винилизобутиловым эфиром эта реакция проходит до конца только через несколько дней. Таким же образом, кольцо α-метилентетрагидрофурана (17) раскрывается при действии амилнатрия, давая 1-пентин-5-ол (18)[63, 64]:



(з)

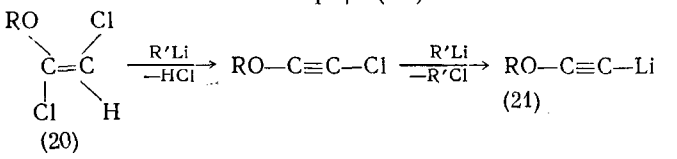
где $R=C_6H_5$, $i$-$C_4H_9$. Амилнатрий может также быть применен для металлирования любого из олефиновых водородов в дигидропиран (19). α-Натриевое соединение (19а) устойчиво при этих условиях реакции и может быть определено, например, путем образования продукта карбоксилирования с $CO_2$, в то время как β-натриевое соединение (19б) образует соединение с открытой цепью (18), которое может быть также получено из 3-бромдигидропирана путем обмена галоида на металл с $n$-бутиллитием [63, 64]:



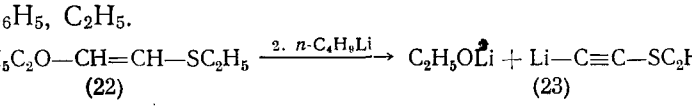

2-Метилентетрагидрофуран (17) получается при обработке (16) амидом натрия в жидком аммиаке и также превращается в (18) при этих же условиях [65].

Когда имеет место конкуренция между галоидной и эфирной функциями, то, как и следовало ожидать, предпочтительно отщепляется галоген, даже когда может происходить элиминирование алкоксида путем энергетически более выгодного *транс*-β-элиминирования. Так например, 1,2-дихлорвиниловые эфиры (20) превращаются при действии литийорганических соединений в хлорэтиниловые эфиры, которые затем обменивают галоид на металл, образуя ацетилениды лития (21) [66].

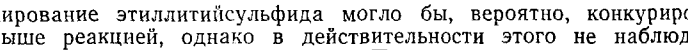
1-Этокси-2-тиоэтоксиэтилен (22) с двумя молями $n$-бутиллития превращается в этилат лития и тиоэфир (23) [67]:




где $R=C_6H_5$, $C_2H_5$.




Элиминирование этиллитийсульфида могло бы, вероятно, конкурировать с приведенной выше реакцией, однако в действительности этого не наблюдалось: диэтоксиэтилен не реагирует в этих условиях. Подвижность атома водорода при атоме углерода, к которому присоединена тиоэфирная группа, больше, чем подвижность другого атома водорода, так как карбанион (23а) стабилизирован благодаря резонансу с $d$-орбитой атома серы.




Так как депротонирование представляет собой наиболее медленную стадию реакции в эфире (ср. раздел III, Б), то элиминирование этоксигруппы может быть удовлетворительно объяснено как β-элиминирование. α-Элиминирование, которое также возможно, привело бы к отщеплению тиолята, что не происходит в действительности [67].

Тиовиниловые эфиры, однако, могут быть также расщеплены при помощи литийорганических соединений. Так, например, литиевая соль тиофенола отщепляется из (24) при взаимодействии с *n*-бутиллитием в эфире, даже при 0° [67, 68]. Так как эти вещества получаются в виде литиевых солей, то обратная реакция тормозится,

$$\underset{(24)}{H_5C_6S{-}CH{=}CH{-}SC_6H_5} \xrightarrow[0^\circ;\ в\ H_5C_2{-}O{-}C_2H_5]{n\text{-}C_4H_9Li} H_5C_6S{-}C{\equiv}C{-}Li + H_5C_6S{-}Li$$

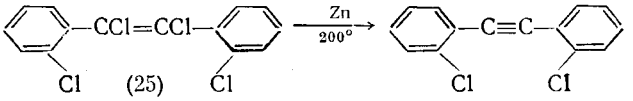
фениллитийсульфид нерастворим и, таким образом, ацетиленид, несущий отрицательный заряд, благодаря образованию аниона подвергается нуклеофильной атаке лишь с большим трудом. Для того чтобы в ходе работы избежать рекомбинации, следует нерастворимую часть отфильтровать или проалкилировать [68].

## Б. Элиминирование при помощи металлов

### *1. Элиминирование галоидов*

Элиминирование двух атомов галоида, находящихся у олефиновых атомов углерода, при помощи металлов в отсутствие растворителя является классическим способом получения ацетиленов, однако этот способ лишь в редких случаях имеет практическое значение.

Тем не менее α,β-дибромстирол при нагревании с цинковой пылью дает фенилацетилен с выходом ~50% [9]; аналогичным образом (25) превращается в *бис-о*-хлорфенилацетилен при 200° [69], в то время как дифенилдихлорстильбен не реагирует с натрием в отсутствие растворителя, даже при 190° [70].




Дегалогенирование, особенно такое, которое осуществляется при помощи электроположительных металлов, протекает гладко в соответствующих растворителях. Толандибромид (26) и винильное соединение (27) легко дебромируются цинковой пылью в ацетоне [71]:

$$\underset{(26)}{C_6H_5{-}CBr{=}CBr{-}C_6H_5} \quad \underset{(27)}{C_6H_5{-}CBr{=}CBr{-}CBr{=}CBr{-}C_6H_5}$$

Ацетилендикарбоновые эфиры получаются с хорошими выходами как из дибромфумаратов, так и из более медленно реагирующих дибромалеатов при нагревании их с цинком во влажном эфире при 60—70° [72]. Цинковая пыль особенно эффективна в спирте; так, например, (28) превращается в перфтор-2-бутин с 90%-ным выходом [73, 74]:

$$\underset{(28)}{CF_3{-}CBr{=}CBr{-}CF_3} \rightarrow CF_3{-}C{\equiv}C{-}CF_3$$

Применение цинкового порошка в спирте приводит к восстановительному дегалогенированию, во всех тех случаях, когда ожидаемым продуктом является галогенированный ацетилен. Тетрабромэтилен дает смесь ацетилена и бромацетилена вместо ожидаемого дибромацетилена [9]. Так например, диацетилен и триацетилен могут быть получены из перхлорбутадиена [75] и перхлоргексатриена [76], соответственно, в том случае, если продукты отгоняются продолжительное время во избежание восстановления до олефина [см. реакцию (и)]:

$$Cl_2C\,[{=}CCl{-}CCl]_n{=}CCl_2 \xrightarrow{Zn/C_2H_5OH} H{-}C\,[{\equiv}C{-}C]_n{\equiv}C{-}H \qquad (и)$$

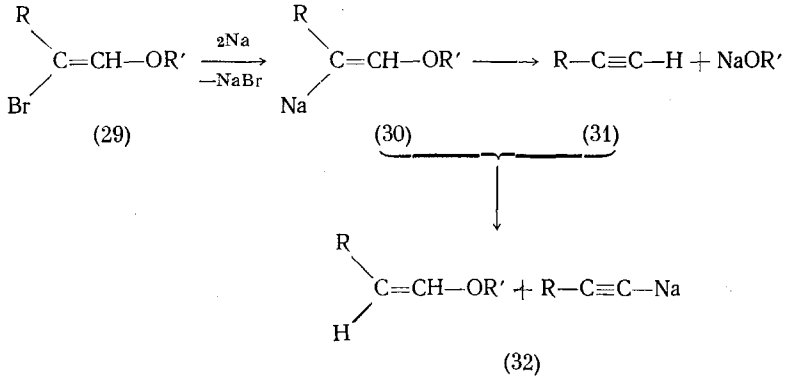
где $n = 1;\ 2$.

Дегалогенирование металлическим натрием в эфире протекает очень гладко: например, различные α,β-дихлорстиролы, содержащие заместители в ядре, превращаются в соответствующие арилацетилены[77]. Образование соединения Гриньяра до стадии элиминирования при применении менее реакционноспособного реактива магния может быть с успехом проведено в тетрагидрофуране[78]. Этим способом из 1-фтор-1,2-дибромэтилена получается монофторацетилен[79] с 80%-ным выходом, как показано в уравнении (к):

$$FCBr{=}CHBr \xrightarrow[65^\circ]{Mg/ТГФ} F{-}C{\equiv}C{-}H \qquad (к)$$

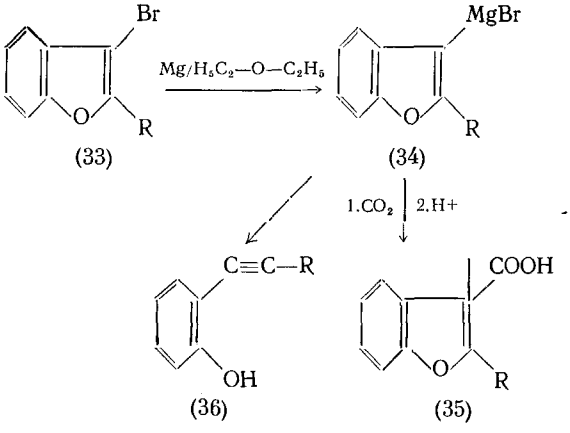
## 2. *Расщепление эфиров*

β-Галогенвинильные эфиры реагируют по той же схеме, как это показано в уравнении (к). Так например, реакция β-замещенных β-бромвиниловых эфиров (29) с натриевым порошком в апротонных растворителях, с последующим гидролизом, дает ожидаемый ацетилен (31), как это показано в уравнении (л); однако получение (31) сопровождается образованием дегалогенированного эфира (32), так как промежуточный продукт (30), очевидно, способен путем металлирования превратить уже образовавшийся ацетилен (31) в ацетиленид натрия[80].




(л)

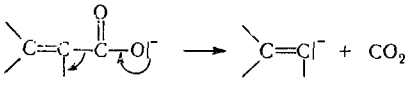
3-Бромбензофуран и его 2-метильное производное[82,83] реагирует в эфире даже с магнием; после карбоксилирования обнаружены только следы карбоновой кислоты (35), которую можно было получить из взятого соединения Гриньяра (34), а главными продуктами реакции были *о*-алкинилфенолы (36):



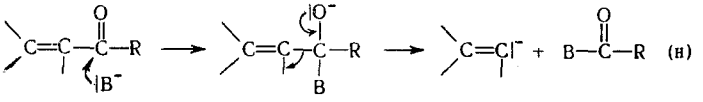

где R=H, $CH_3$.

## В. Реакции фрагментации

Известно, что карбанионы встречаются не только в реакциях депротонирования и обмена галоида на металл, но также в виде промежуточных продуктов декарбоксилирования в щелочной среде [см. уравнение (м)] и при катализированном основаниями расщеплении эфиров и кетонов [84, 85] [см. уравнение (н)].




(м)

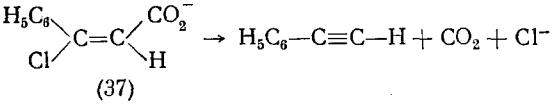



(н)

Элиминирование происходит, если соседний атом углерода несет уходящую группу; такие реакции называются фрагментацией.

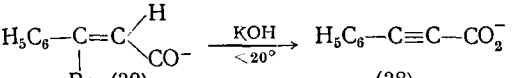
### *1. Реакции фрагментации у производных акриловой кислоты*

Примеры фрагментации для непредельных карбоновых кислот упоминались в литературе. Так например, когда калиевую соль β-хлор-*цис*-коричной кислоты (37) нагревают до 120° в течение 5 час. в концентрированном водном растворе, то она полностью превращается в фенилацетилен [86]; фенилацетилен образуется также, когда с водяным паром из слабощелочного раствора отгоняется свободная кислота [87]:



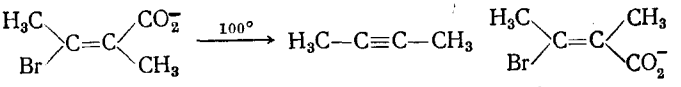

(37)

Заранее нельзя было считать, что реакция β-хлор-*транс*-коричной кислоты в щелочной среде является фрагментацией. Тот или иной механизм может включать в себя элиминирование галоидоводорода, с образованием фенилпропиоловой кислоты (38), которая чрезвычайно легко декарбоксилируется [9]. Дегидробромирование β-бром-*транс*-коричной кислоты (39) под действием водной щелочи происходит фактически даже ниже 20° [88]:



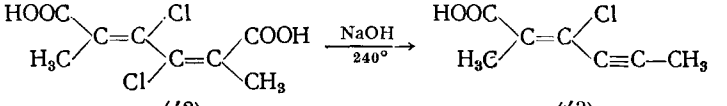

(39) (38)

Таким образом, реакция идет в одном направлении лишь в тех случаях, когда при α-углеродном атоме нет атомов водорода или когда реакция идет в нейтральной среде. Эти предпосылки удовлетворяются у двух геометрических изомеров 2-бром-3-карбокси-2-бутена. Из них соль ангеликовой кислоты (40) реагирует на умеренное нагревание при 100° в воде; соль тиглиновой кислоты (41) в этих условиях не реагирует [89]:



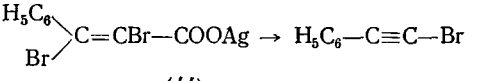

(40) (41)

Здесь очевидна предпочтительность *транс*-элиминирования, так же как и в реакции изомерных β-бромкоричных кислот. β-Бром-*цис*-коричная кислота претерпевает фрагментацию почти в 100 раз быстрее, чем ее стереоизомер (39) и, следовательно, вероятно, по другому механизму (ср. разд. III, А, 1) [90]. Конфигурация (42) была приписана на том основании, что при нагревании до 240° с NaOH (42) превращается в ацетиленовое производное (43) [91]:



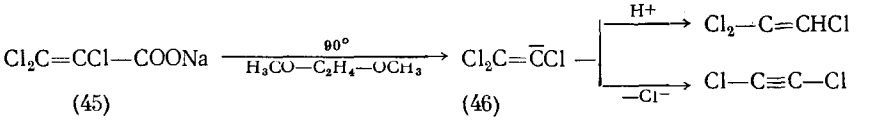

(42) (43)

Серебряная соль α,β-дибромкоричной кислоты (44) разлагается при нагревании до 120—140° [9] и дает 1-бром-2-фенилацетилен:




(44)

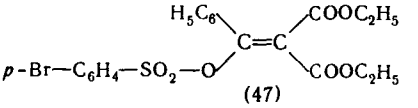
Аналогичным образом, перхлоракрилат натрия (45) декарбоксилируется при продолжительном нагревании при 90° в диметиловом эфире этиленгликоля; продуктами реакции являются дихлорацетилен и трихлорацетилен, так как промежуточный карбанион (46) может быть стабилизирован либо путем захвата протона, либо элиминированием хлорида [92]:



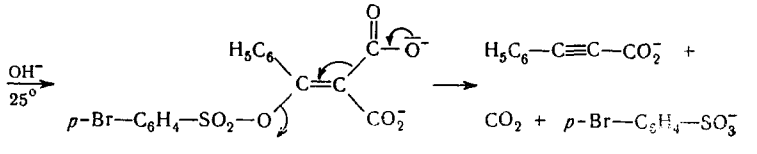

(45) (46)

Карбанион (46) может быть прохлорирован перхлорпропеном или выделен в виде своего ацетильного производного после обработки уксусным ангидридом [92].

Легко отщепляющиеся группы облегчают фрагментацию. Так, например, соединение (47), которое может быть получено из диэтилбензоилмалоната и *p*-бромбензолсульфохлорида, распадается до пропиоловой кислоты, *p*-бромбензолсульфоновой кислоты и двуокиси углерода при стоянии в течение 12 час. при комнатной температуре с 0,2 *N* NaOH в водном диоксане [93, 94].



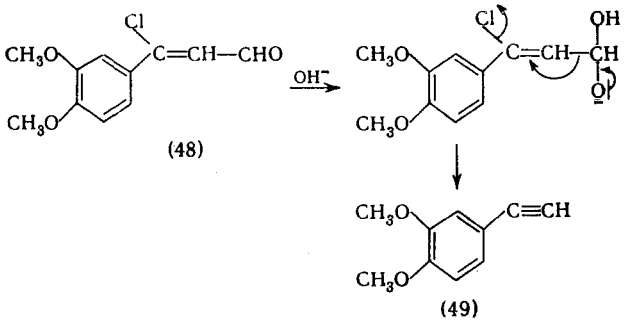

(47)



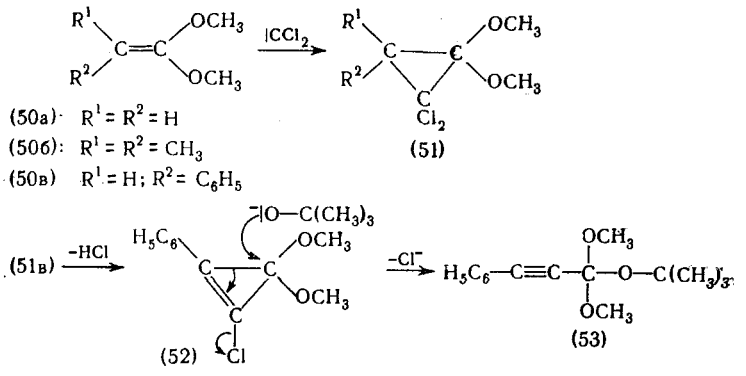
Эта фрагментация интересна как модельная реакция для объяснения механизма биосинтеза ацетиленовых производных[95, 96] — процесса, который до сих пор не был выяснен. Расщепление протекает in vitro, только когда енольная двойная связь сопряжена с другой ненасыщенной группировкой, однако, ацетиленовые синтезы in vivo не имеют таких ограничений.

### 2. *Другие реакции фрагментации*

До сих пор было известно несколько примеров фрагментации олефинов, инициированной основанием в соответствии с уравнением (н). β-Хлор-3,4-диметоксикоричный альдегид (48) реагирует со щелочью, давая 3,4-диметоксифенилацетилен (49) с выходом ~80%. 4-Монометоксипроизводное и соединение без заместителя в ядре реагируют аналогичным образом[97]:




Другая интересная реакция, относящаяся к этой группе,— это «циклопропанизация» ацеталей кетенов с дихлоркарбеном, полученным in situ из хлороформа и *трет.*-бутилата калия[98]. В то время как (50а) и (50б) дают ожидаемые циклопропановые спирты (51а) и (51б) с хорошим выходом, реакция (50в) при тех же условиях дает помимо других продуктов ~20% смешанного ортоэфира (53). Первоначально образовавшийся трехчленный цикл (51в) содержит кислый водородный атом у атома углерода, несущего фенильную группу, и реагирует с избытком бутилата с элиминированием HCl, давая циклопропеновое производное (52). Эта очень напряженная система разлагается под действием щелочи с элиминированием хлорида, давая продукт (53):



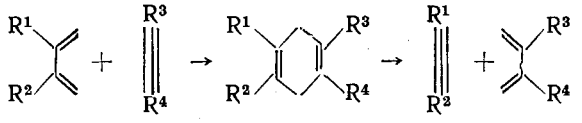
Правильность этого механизма подтверждается тем, что ацетиленовое производное, аналогичное (53), образуется также из (51а), но не из (51б), которое не может образовать циклопропеновое производное, не претерпевая перегруппировку[98].

## Г. Термолитические и фотолитические реакции

Эндотермическое расщепление наблюдается главным образом в случае циклических олефинов и часто имеет практическое значение. Движущей силой элиминирования является напряженность кольца (например в бициклических соединениях), возможность образования ароматической системы или образование газов с низкой свободной энергией (например азот или двуокись углерода).

### *1. Ретродиеновые реакции*

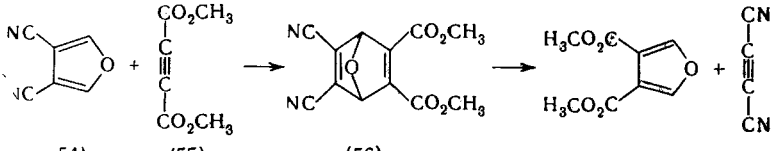
Обращение принципиально обратимого диенового синтеза может, кроме тривиального случая — образования исходных продуктов — привести к распаду, при котором разрываются связи С—С внутри бывшей диеновой компоненты аддукта[99]. Если диенофил является ацетиленовым производным, то его заместители обмениваются в конечном продукте на заместители, находящиеся в положениях 2 и 3 диена [см. уравнение (о)]:




(о)

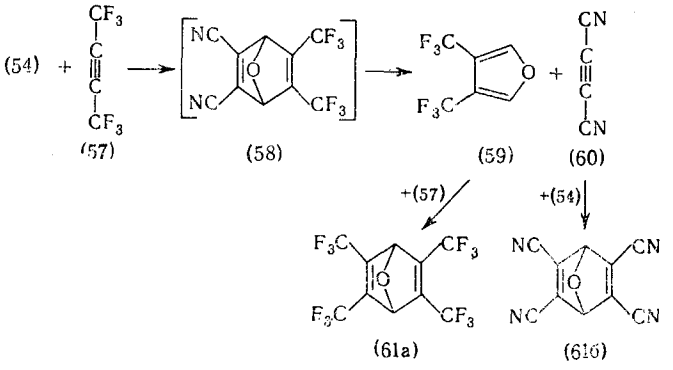
Таким образом, когда соединение (56), которое может быть получено из 3,4-дицианфурана (54) и диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты (55), нагревают до 175—180°, оно дает исключительно диметиловый эфир фуран-3,4-дикарбоновой кислоты и дицианэтин.

Эта реакция протекает даже более легко, без выделения промежуточного аддукта (56), если (54) и (55) кипятить в ксилоле или мезитилене[100].

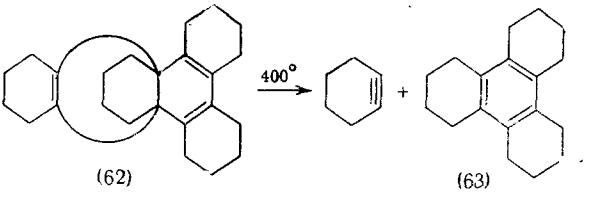



54) (55) (56)

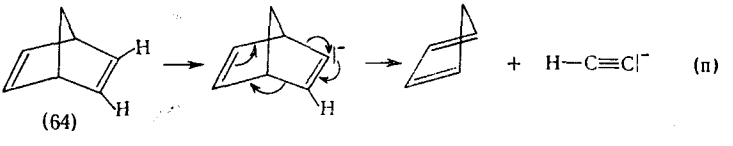
Реакция Дильса — Альдера (54) с перфтор-2-бутином (57) идет сложнее[101]. Она протекает только при 160° и дает только симметричные продукты (61а) и (61б) с выходами 30—35% соответственно. Первоначальный аддукт (58), очевидно, неустойчив в этих условиях и претерпевает ретродиеновую реакцию, давая вещества (59) и (60) с заместителями, находящимися в *транс*-положении; они в свою очередь реагируют избирательно с исходными веществами, давая энергетически выгодные симметричные продукты.




Если может образоваться ароматическое соединение, то даже сильно напряженный и, следовательно, богатый энергией циклоалкин может быть элиминирован в жестких условиях. Так например, по Виттигу, циклобутеновое кольцо полициклического соединения (62) раскрывается при 400°, образуя циклогексин и додекагидротрифенилен (63) с 29%-ным выходом [102–104].

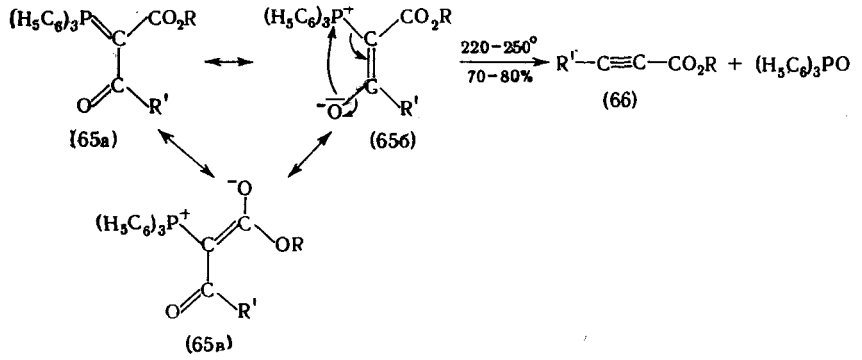



Реакция амилнатрия и бицикло-[2,2,1]-гептадиена (64) [105] с последующим карбоксилированием дает ацетилен и (димерную) циклопентадиенкарбоновую кислоту; формально это можно рассматривать как результат ретродиеновой реакции. Так как металлирование *n*-бутиллитием приводит к замещению только винильного водорода [106–108], то можно считать, что реакция с амилнатрием также ведет сперва к введению металла у винильного углеродного атома, с последующим расщеплением, как это указывается в уравнении (п).

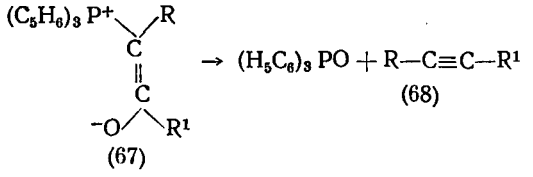



## 2. *Расщепление ацетилированных метиленфосфоранов*

Ацилалкоксикарбонилметилентрифенилфосфораны (65а) — (65в), которые могут быть получены путем ацилирования алкоксикарбонилметиленфосфоранов, стабилизированы за счет резонанса, однако при 220—250° они разрушаются, давая с хорошими выходами окись трифенилфосфина и соответствующие пропиоловые эфиры (66) [109]:



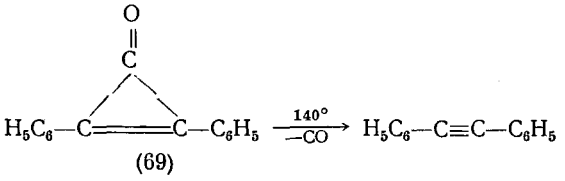

На основе резонансных формул (65а) и (65б) эта реакция может рассматриваться как внутримолекулярный синтез Виттига. Подобно последнему, она обычно применяется в практике, так как все бетаины (67), в которых ни R, ни R′ не являются водородом, а один или оба фенилы или любая другая электроноакцепторная группа, дают хорошие и очень хорошие выходы дизамещенных ацетиленов (68) [110, 111]:



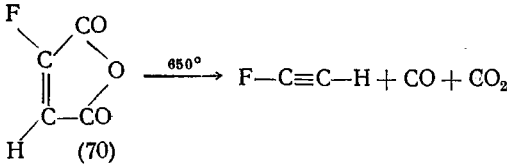

Когда R=—C≡C—R″, этим методом можно получить также диацетилены [112].

### 3. Элиминирование CO, $CO_2$ и $N_2$ из ненасыщенных циклических соединений

Известно, что CO легко элиминирует из бициклических соединений с карбонильным мостиком; аналогичным образом CO может отщепляться и от более напряженного дифенилциклопропенона (69) при 140°, давая с умеренным выходом дифенилацетилен [113]:

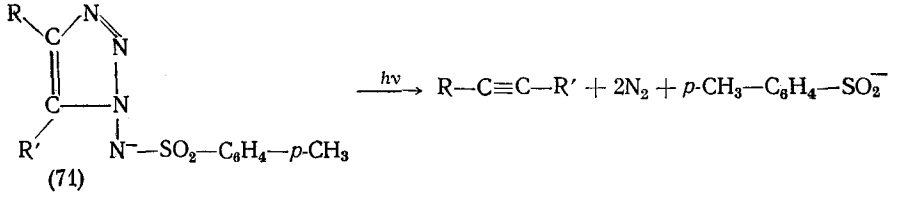



Пиролиз в вакууме (5—7 *мм*) фтормалеинового ангидрида (70) дает с прекрасным выходом фторацетилен, который легко претерпевает тримеризацию; фактически это соединение впервые и было получено таким образом [114]:



Соли щелочных металлов N-(*p*-толуолсульфонамидо)триазолов (71) при фотолитическом элиминировании образуют соли сульфиновой кислоты, азот и ацетилены (когда $R=R'=C_6H_5$) с выходом 85% [115].

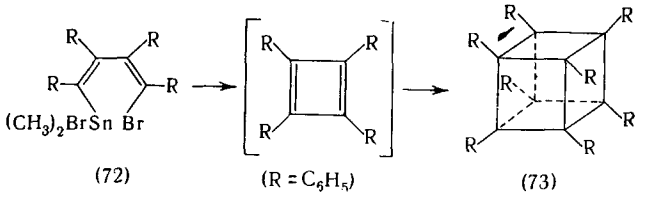
Этот метод особенно ценен для получения циклоалкинов с малыми кольцами в мягких условиях:




### 4. *Замыкание кольца путем 1,4-элиминирования*

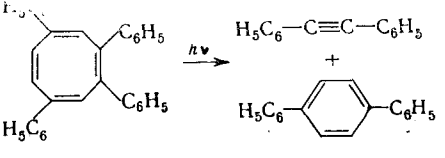
Интересное 1,4-элиминирование наблюдается с *цис*-диеном (72). При термолизе это соединение выделяет двубромистое диметилолово, образуя октафенилкубан (73), вероятно, через тетрафенилциклобутадиен [116]. Полагают, что образование производных трициклооктадиена, которое наблюдается при реакциях димеризации циклобутадиенов [102–104, 119], подавляется в этой реакции в пользу образования (73) при возрастании числа фенильных групп.

Недавно было показано [117, 118], что октафенилциклооктатетраен образуется не из (73), а из (72).




### 5. *Распад циклооктатетраена*

Циклооктатетраен может расщепляться на ацетилен и бензол как при обычном фотолизе, так и в присутствии ртути [120, 121]. 1,2,4,6-Тетрафенильное производное превращается в этих же условиях в дифенилацетилен и *p*-терфенил, с применением гептана в качестве растворителя; при этом образуется промежуточный продукт неизвестного строения [122].

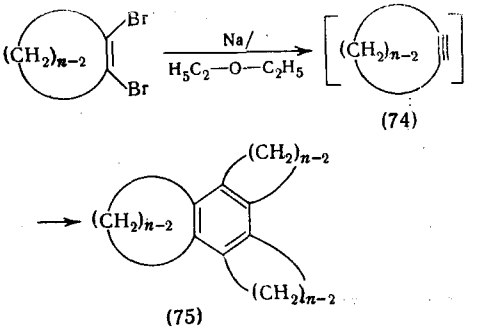



## Д. Реакции напряженных циклоалкинов

Благодаря влиянию заместителей ацетилены, получаемые из олефинов при β-элиминировании, часто обладают повышенной реакционной способностью, что приводит к дальнейшим реакциям присоединения (см. раздел II, А). Это особенно справедливо для системы с малыми циклами, содержащими тройную связь. Изучение атомных моделей показывает, что самым малым циклом, содержащим четыре углеродных атома, вовлеченных в *sp*-гибридизацию и свободным от напряжения,

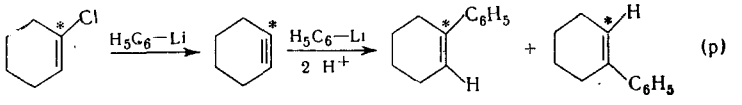
является циклононин. Циклы меньшего размера обладают бо́льшим запасом энергии вследствие деформации связей и поэтому более реакционноспособны [123, 124].

Помимо окисления дигидразонов циклоалкандионов, главными методами получения циклоалкинов являются реакции элиминирования, рассмотренные в разделе II, А и II, Б в применении к соответствующим циклоалкенам. Первые опыты в этом направлении начались в конце прошлого и начале этого столетия, но сначала были безуспешными [125]. Фаворский с сотрудниками [126, 127] из возможности получения циклических тримеров (75) путем обработки дигалоидциклоалкенов натрием в эфире сделал вывод о промежуточном образовании мономерных соединений (74) ($n=5$, 6 или 7), которые, однако, не были выделены.




Так обстояло дело до 1933 г., когда путем дегидробромирования соответствующих бромолефинов со спиртовым раствором КОН при 180° были синтезированы первые циклоалкины с 15 и 17 атомами углерода в кольце, и было установлено, что их химическое поведение аналогично поведению ацетиленов с открытой цепью [128]. Циклононин мог быть получен или при нагревании 1-хлорциклононена с КОН [129], или при окислении дигидразона циклононадиона [130]; циклооктин также мог быть получен последним способом [131] или при действии амидов щелочных металлов на 1-хлорциклооктен в жидком аммиаке [132].

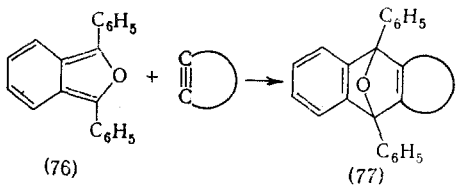
1-Фенилциклогексен, который получается реакцией 1-хлорциклогексена с фениллитием в эфире [59, 60], и 1-фенилциклопентен — аналогично из 1-хлорциклопентена [133], оба, вероятно, получены через симметричные промежуточные соединения — циклогексин и циклопентин, соответственно, так как если атом углерода в исходном продукте был заменен на $^{14}C$, то в конечном продукте фенильный заместитель был найден у обоих углеродных олефиновых атомов почти в одинаковом соотношении [134] [см. уравнение (р)]



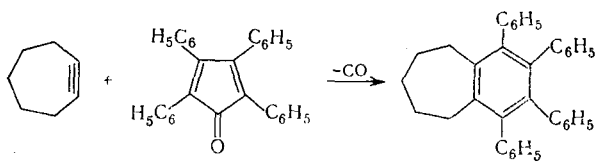

Другими способами получения циклогексина являются: реакция фторциклогексена с $n$-бутиллитием и образование соединения Гриньяра из 1,2-дибромциклогексена [135]; эти реакции могут быть использованы для получения семи- и пятичленных циклов [132, 135].

При помощи изящного метода, обнаруживающего промежуточные циклоалкины, они были уловлены 1,3-дифенилбензофураном (76) в виде (77) или другими диенами [102–104, 123, 124, 132, 135]; одновременно эта реакция дает качественную информацию о сроке жизни таких промежуточ-

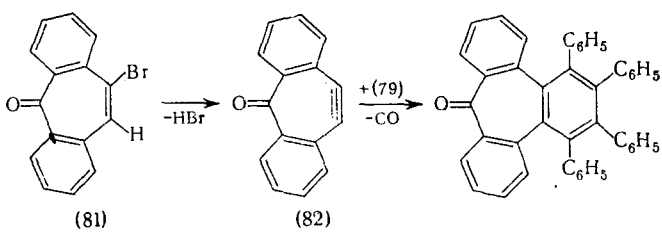
ных продуктов, который уменьшается с уменьшением величины цепи, что отражается на уменьшающихся выходах аддукта.




Недавно было показано, что циклогептин (78) при воздействии диенов устойчив в течение нескольких минут при комнатной температуре. Он был получен[115] из тиазольного производного (71), [R+R′= =(—$CH_2$)$_5$] (см. раздел II, Д, 3) и превращен в 2,3,4,5-тетрафенилбензоциклогептен (80) при обработке тетрафенилциклопентадиеноном (79) с умеренным выходом даже после завершения фотолиза.




Элиминирование HBr из бромдибензотропона при обработке *трет.*-бутилатом калия в эфире дает производное циклогептина (82), которое может быть уловлено фураном или тетрациклоном[136–138]




На скорость элиминирования бромистого водорода сильно влияет катионная активация олефинового атома водорода карбонильной группой. Если сравнивать (81) с соответствующим диметилацеталем и аналогичным сульфоном [(81), $C(OCH_3)_2$ или $SO_2$ вместо C=O], то константы скорости уменьшаются в 150 раз в случае ацеталя и увеличиваются по крайней мере в 1000 раз в случае сульфона.

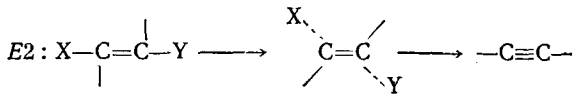
Здесь, так же как и при элиминировании из производных фурана и тиофена, можно проводить аналогию с химией бензола[139–142].

## III. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ

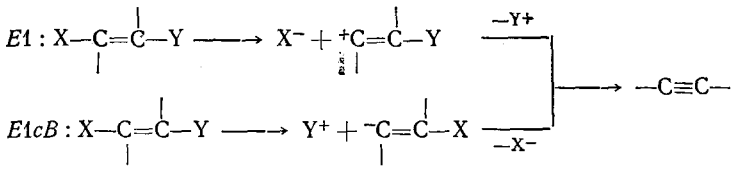
### А. β-Элиминирование

По Ингольду[143], β-элиминирование может происходить либо в одну (*E*2), либо в две (*E*1) стадии. Механизм *E*2 — это синхронный процесс, в ходе которого элиминирование заместителей X и Y от двух соседних атомов углерода и образование между атомами π-связи происходят

одновременно; все четыре атома, участвующие в реакции, лежат в одной плоскости, и по причинам, не имеющим еще удовлетворительного объяснения[144], X и Y всегда находятся в *транс*-положении относительно друг друга.




Двухстадийное элиминирование — это или первоначальный отрыв аниона $X^-$ с образованием иона карбония (механизм *E*1) или первоначальный отрыв катиона $Y^+$ с образованием карбаниона (механизм *E*1*cB*).

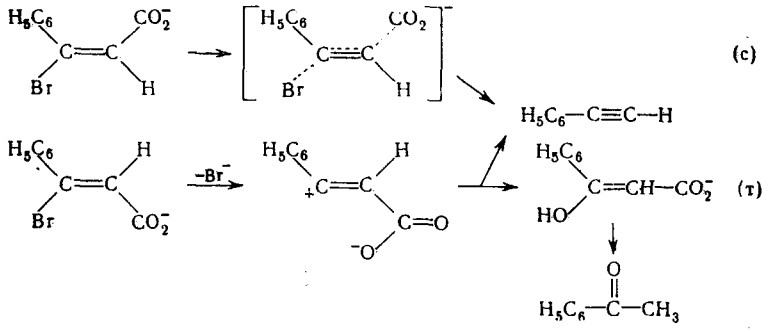



Эти три механизма *E*2, *E*1 и *E*1*cB* — крайние возможности для широкого круга реакций; факторы, определяющие, какой механизм выбрать, подробно были обсуждены ранее для насыщенных соединений[145] на основании большого количества экспериментальных данных.

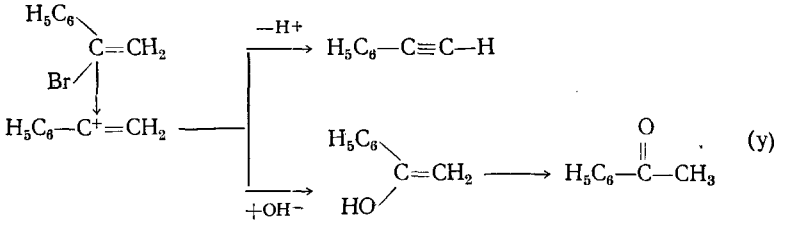
Исследования механизма β-элиминирования из олефинов относительно редки. Из-за бо́льшей электроотрицательности $sp^2$-гибридизованного атома углерода по сравнению с $sp^3$-гибридизованным атомом углерода[146] в принципе можно предположить, что олефиновые атомы углерода могут принимать отрицательный заряд более легко, чем насыщенный атом углерода, однако положительный заряд они могут принимать значительно менее легко. Следовательно, хотя *E*1 реакции, так же как и $S_N1$, включающие промежуточное образование иона карбония, обычны для насыщенных соединений, они менее вероятны для олефинов. И, наоборот, инициируемое основаниями элиминирование, которое для насыщенных соединений протекает по механизму *E*2 и только в исключительных случаях по механизму *E*1*cB*[147, 148], очевидно, происходит более легко через стадию образования карбаниона в случае олефинов, даже если соблюдены стерические условия для протекания реакции по механизму *E*2.

### 1. Механизм *E*1

Способность к фрагментации производных акриловой кислоты, в которых галоген находится в *транс*-положении к карбоксильной группе (часть II, B, 1), дает возможность предположить, что расщепление проходит по механизму *E*2, как показывает уравнение (с). β-Бром-*транс*-коричная кислота декарбоксилируется с большим трудом, в качестве побочного продукта в этой реакции выделяется ацетофенон[90]. Это согласуется с предположением о первоначальной мономолекулярной реакции, заключающейся в образовании иона карбония, который претерпевает быстрое превращение в продукты, описанные в работе[90] [см. уравнение (т)]:




По-видимому, этот механизм осуществляется вследствие достаточной сольватирующей способности среды, так же как и вследствие отрицательного заряда карбоксильной группы, который способствует стабилизации иона карбония. Отрицательный заряд на карбоксильной группе, однако, не имеет решающего значения, как можно видеть из факта сольволиза α-бромстирола в водно-спиртовой среде при 100° [149]. Помимо ацетофенона, продукты реакции содержат 20% фенилацетилена образование которого может исключить дегидробромирование, катализируемое основаниями. Поэтому и здесь разветвление путей реакции, вероятно, начинается с первоначального образования иона карбония, как показано в уравнении (у):




Как и следовало ожидать, образованию иона карбония способствуют электронодонорные группы в пара-положении к фенильному кольцу (стабилизация положительного заряда); пара-аминогруппа ускоряет реакцию в $10^8$ раз по сравнению со скоростью реакции исходного соединения; и, наоборот, сольволиз подавляется электроноакцепторной нитрогруппой [149].

## 2. *Механизм E1cB и E2*

Чтобы ознакомиться с реакциями, протекающими по этим механизмам и рассматриваемыми в этом обзоре, следует рассмотреть простейший и наиболее важный тип реакций — дегидрогалогенирование олефинов под действием оснований. Оба механизма включают бимолекулярные реакции первого порядка как относительно субстрата, так и основания. Могут быть высказаны следующие утверждения.

1. При использовании кислородсодержащих оснований *транс*-элиминирование всегда проходит гораздо быстрее, чем *цис*-элиминирование. Помимо ранее приведенных примеров (часть II, А, 1), следует упомянуть, что дегидрохлорирование *транс*-хлорстильбена под влиянием NaOH в этаноле проходит примерно в 400 раз быстрее, чем в случае *цис*-изомера [150] *.

2. Если стадия разрыва связи углерод — галоген определяет скорость реакции, то скорость элиминирования в сравнимых условиях уменьшается в ряду I>Br>Cl>F в соответствии с увеличением энергии связи.

* Как показал Михаэль [151], *транс*-элиминирование предпочтительно, поскольку при присоединении к ацетиленам, особенно катализируемом основаниями, всегда получают *транс*-аддукт [152, 153].

Так, *транс*-элиминирование галоидводорода из *цис*-1,2-дииодэтилена под действием метилата натрия при 60° проходит быстрее в $10^2$ и $10^5$, чем для дибром- и дихлорсоединений, соответственно [154].

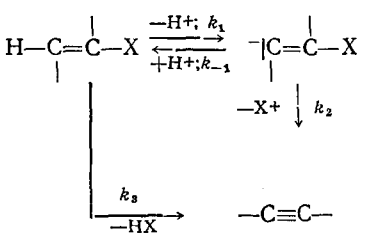
3. Чем более кислым делается протон, под действием электроноакцепторных заместителей, тем легче он отщепляется под действием оснований; влияние заместителя максимально в том случае, когда заместитель находится у того же атома углерода, что и отщепляющийся водородный атом. Например, дегидробромирование *цис*-β-бромстирола в системе NaOH/изопропиловый спирт при 43° протекает в 1200 раз медленнее, чем дегидробромирование пара-нитро-*цис*-β-бромстирола [155–156].

4. Если у атома углерода кроме группы X имеется также электроноакцепторный заместитель, элиминирование затормаживается, так как этот заместитель делает более положительным тот углеродный атом, к которому он присоединен, и препятствует возникновению связывающей пары.

Возникает вопрос, когда же реакция идет по механизму *E*2, а когда по механизму *E*1*cB*? Ввиду того, что в общем-то очевидно преимущественное положение синхронного процесса, имеется тенденция классифицировать все бимолекулярные элиминирования a priori как *E*2-реакции всякий раз, когда карбанион не может быть обнаружен в промежуточных стадиях реакции. Строго говоря, карбанион может быть обнаружен только тогда, когда можно выделить соответствующее металлоорганическое соединение и измерить скорость его разложения.

В принципе, изменяя параметры 1—4, механизм *E*1*cB* можно было бы предпочесть в тех случаях, когда галоген образует прочную связь с атомом углерода, и α- и β-углеродные атомы обладают электроноакцепторными заместителями. Эти условия наилучшим образом соблюдены в трифторэтилене, литиевое производное которого (как потенциальный карбанион) может быть получено в растворе [157] и вполне устойчиво в эфире при —70° [158]. Если образующийся в виде промежуточного продукта карбанион не может быть выделен, его присутствие можно обнаружить введением в реакционную среду реагентов, способных конкурировать со стадией элиминирования. Простейший случай — обратимость депротонирования — исследуется проведением реакции в присутствии донора дейтерия, затем элиминирование прерывают и субстрат проверяют на присутствие дейтерия. Аналогичное исследование может быть проведено с дейтерированным субстратом в присутствии донора протонов.

Присутствие карбаниона в качестве промежуточного продукта делает вероятным прохождение реакции по механизму *E*1*c B*; возможно, что элиминирование тем не менее происходит как синхронный процесс, и что кислотно-основное равновесие ($k_1 \rightleftarrows k_1$), показанное уравнением (ф), представляет собой обратимую побочную реакцию:




Ранее была обсуждена возможность того, что энергия переходного состояния при $E_2$ механизме элиминирования могла быть меньше, чем энергия стадии элиминирования из карбаниона ($k_3 > k_2$) [159].

Дополнительным критерием двухстадийного процесса являются кинетические измерения: дейтерированное вещество должно претерпевать элиминирование в дейтерированной среде примерно с той же скоростью, что и недейтерированное вещество в соответствующем протонном растворителе, так как изотопный эффект может проявляться только в незначительном смещении предварительного равновесия $k_1 \rightleftarrows k_1$, которое, в свою очередь, приводит к незначительному изменению стационарной концентрации карбаниона. Но это не может иметь значительного влияния на стадию, определяющую скорость элиминирования.

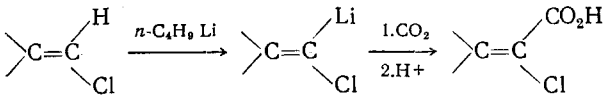
Конкурирующие опыты также дают информацию о конфигурационной устойчивости промежуточно образующегося карбаниона, так как, если происходит обращение конфигурации, то вновь получаемое исходное вещество оказывается смесью *цис*- и *транс*-изомеров, в том случае, если у каждого из двух олефиновых углеродных атомов различные заместители [154, 160–163].

Очевидно, что все олефины, имеющие водород и галоген у одного и того же ненасыщенного атома углерода, могут претерпевать катализируемый основаниями дейтерообмен, как и было показано для бромстирола, 1,2-дигалогенэтиленов [161] и 1,1-дифенил-2-хлорэтилена [165]. Скорость, с которой происходит дейтерообмен для *цис*-дихлорэтилена и *цис*-дибромэтилена в присутствии метилата натрия в $D_2O$, примерно одинакова, а скорость дейтерирования *транс*-соединений уменьшается с уменьшением кислотности атомов водорода, т. е.: CHCl=CHCl>CHBr=CHBr>CHI=CHI.

В ходе этой реакции происходит изомеризация бромолефинов, но не хлоролефинов. Найдено, что изотопный эффект $k_h/k_d$ для *цис*-дибромэтилена при 35,4° равен 1,03; это очень небольшая величина [164]. По-видимому, *транс*-элиминирование происходит в соответствии с механизмом *E1cB*. Можно предположить, что этот механизм осуществляется при элиминировании HCl из трихлорэтилена, который дейтерируется в щелочной среде [166]. Промежуточно образующийся трихлорвиниланион может быть выделен в виде ртутной соли при обработке раствора цианидом ртути [16]. Этот же метод может быть применен к *транс*-дихлорэтилену, но не к его *цис*-изомеру [167]. Трихлорвиниланион может быть получен как промежуточный продукт и при декарбоксилировании солей перхлоракриловой кислоты [92] (часть II, В, 1).

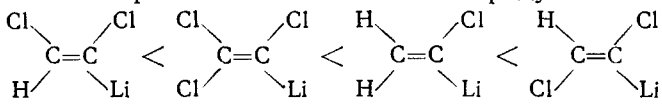
## Б. Металлированные галогеноолефины как промежуточные продукты

Карбанионы хлорэтилена, которые до сих пор упоминались только как промежуточные продукты, могут быть получены в растворе в виде литиевых производных при металлировании хлорэтилена *n*-бутиллитием в тетрагидрофуране при достаточно низких температурах. Карбоксилирование и подкисление [см. уравнение (х)] приводят к получению хлоракриловых кислот, ожидаемых от (83б) до (83д) с выходами 80—100% [168].



(х)

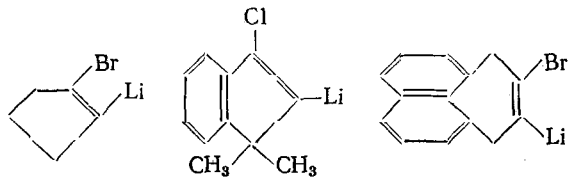
Устойчивость карбанионов повышается в ряду:



(83а) (83б) (83в) (83г)

Следует отметить, что в более неустойчивых соединениях атом металла находится в *транс*-положении по отношению к атому галогена. Очевидно, *транс*-β-элиминирование происходит с бо́льшей легкостью, чем возможные в этих случаях *цис*-β- или -α-элиминирования [168].

Несколько пятичленных циклических олефинов, например (84), (85) и (86):




(84) (85) (86)

устойчивы некоторое время даже при комнатной температуре, так как элиминированию галогенида лития препятствует чрезвычайно высокое напряжение в кольце циклопентана, который должен получиться в результате элиминирования (часть II, Д) [169, 171]. Тот факт, что хлористый винил, например, депротонируется по замещенному галогеном атому углерода под действием *n*-бутиллития, в тетрагидрофуране повышает вероятность того, что эта реакция, так же как и другие дегидрогалогенизации, вызванные сильными основаниями в эфирах и формально рассматриваемые как α-элиминирование, протекает через стадию β-металлирования. Основываясь на данных своей работы по β-бромстиролу, Кристол выдвинул это предположение, наряду с наблюдением, что некоторые дегидрогалогенизации, идущие под действием литийорганических соединений или амидов щелочных металлов, описанные в литературе, протекают очень легко в тех случаях, когда атом углерода, связанный с атомом галогена, одновременно имеет и водородный атом [172]. Это явление иллюстрируется [62] тем, что β-метил-β-хлорстирол только частично реагирует с фениллитием в эфире даже в течение нескольких дней, в то время как β-хлорстирол реагирует в этих же условиях мгновенно (часть II, А, 3).

1,1-Дифенилхлорэтилен также реагирует быстрее с фениллитием, чем любой из двух изомерных хлорстильбенов [150], очевидно из-за того, что атом водорода в нем более кислый. α-Металлические производные не могут быть обнаружены в слабо полярном эфире, потому что в данном случае депротонирование является медленной и поэтому определяющей скорость реакции стадией, за которой следует быстро протекающее элиминирование. С другой стороны, в более полярном тетрагидрофуране скорость необратимого удаления протонов может быть повышена посредством металлоорганического основания, таким образом, депротонирование происходит быстрее чем элиминирование (см. ниже).

В литературе описан ряд случаев, когда *транс*-элиминирование галоидоводорода под действием сильных оснований не более предпочтительно, чем *цис*-элиминирование, и иногда происходит даже медленнее. Эти примеры сведены в таблицу (ср. часть II, А, 3). Изомеризация, предшествующая элиминированию, может возникать, если скорости приблизительно равны, но этого не происходит [160–163]. Вследствие стабильности в ряду (83а) — (83г) нет причин предполагать, что в этих случаях нарушена обоснованность правила, согласно которому предпочтительным является отщепление двух заместителей, находящихся в *транс*-положении у соседних атомов углерода.

Таким образом, скорости реакции должны зависеть от разностей в кислотностях олефиновых атомов водорода, от стерических факторов и

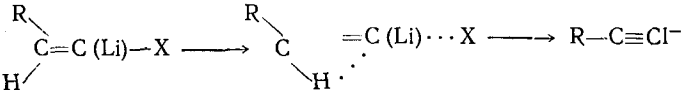
*ТАБЛИЦА*

**Относительные скорости дегидрогалогенизации стереоизомерных олефинов под действием сильных оснований**

| Вещество | Основание/растворитель | $k_{цис}/k_{транс}$* | Ссылки на литературу |
|---|---|---|---|
| $C_6H_5—CH=CBr—C_6H_5$ | Пиперидид лития/диэтиловый эфир | 1,7 | 175 |
| $C_6H_5—CH=CCl—C_6H_5$ | Фениллитий/диэтиловый эфир | 23 | 150 |
| $C_6H_5—CH=CHBr$ | Фениллитий/ди-*n*-бутиловый эфир | 6 | 172 |
| | Фениллитий/диэтиловый эфир | 2 | 172 |
| | α-Пиперидиллитий/диэтиловый эфир | 1,3 | 175 |
| $C_6H_5—CH=CHCl$ | Фениллитий/диэтиловый эфир | 9,9 | 173 |
| $ClCH=CHCl$ | Метиллитий/диэтиловый эфир | 0,8 | 176 |

* Здесь *цис-* и *транс-* указывают на относительное расположение атомов водорода и галогена в веществе.

влияния растворителя.



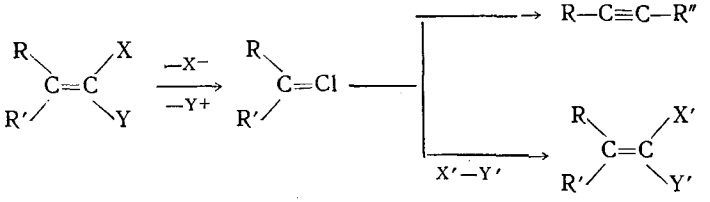

(86а) (86б) (ц)

Интересная задача, хотя еще не полностью решенная: как α-металлированное вещество (86а), обладающее атомом водорода в β-положении, превращается в конечный продукт элиминирования, а именно анионизированное ацетиленовое производное (86б). В случае хлористого винила [168] и β-хлорстирола [173] не происходит образования карбена как продукта α-элиминирования [см. уравнение (ч)]. Опыты, проведенные в работе [173], показали, что фенилацетилен не возникает в качестве промежуточного продукта при дегидрохлорировании β-хлорстирола с использованием фениллития в эфире. В соответствии с этим β-атом водорода отщепляется основанием [либо (86а), либо избытком реагента], так как он еще связан с β-атомом углерода. Этот процесс может проходить на промежуточной стадии, где, по аналогии с перегруппировкой Фритча — Буттенберга — Вихеля (см. следующую часть), атом водорода расположен между двумя олефиновыми атомами углерода [см. уравнение (ц)], тем самым способствуя удалению галогена [168]; или же основание может воздействовать непосредственно на металлированное соединение (86а) [173].

В (86а) атом металла способствует отрицательной поляризации олефина. Это затрудняет депротонирование β-атома углерода, но облегчает отщепление галогена от α-атома углерода. По-видимому, протон становится достаточно подвижным тогда, когда происходит частичное отщепление атома галогена, причем возникает (относительная) положительная поляризация оставшейся части молекулы. Механизм дегидрогалогенизации веществ типа R—CH=CHX под действием литийорганических соединений есть крайний случай α-элиминирования и представляет собой β-элиминирование по механизму *E*1.

### В. α-Элиминирование

α-Элиминирование характеризуется тем, что обе отщепляющиеся группы X и Y связаны с одним и тем же атомом углерода. Методы отщепления такие же, как и при β-элиминировании. Однако, в противоположность последнему, α-элиминирование не приводит непосредственно к устойчивым продуктам, а вместо этого, как можно предположить, образуется органический остаток с секстетом электронов [см. уравнение (ч)], который затем может быть стабилизирован вторичными реакциями, такими как присоединение соответствующих реагентов или перегруппировкой в ацетилен.

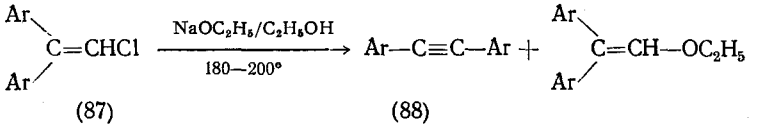



(ч)

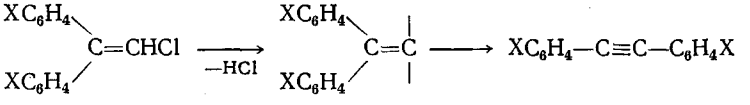
#### 1. *Перегруппировка Фрича — Буттенберга — Вихеля*

##### а. *Область применения и ограничения*

В 1894 г. при исследовании 1,1-диарил-2-хлорэтиленов (87) [177–180] Фрич, Буттенберг и Вихель обнаружили, что как исходное соединение, так и его различные пара-замещенные производные превращаются в дифенилацетилены при реакции с этилатом натрия в этиловом спирте при 180—200°. Кроме того, в результате замещения образуются виниловые эфиры с выходами, зависящими от ароматического остатка. Так, только 9% ацетилена (88) получают из (87), когда $Ar=C_6H_5$, однако выход (88) повышается до 85%, когда $Ar=p\text{-}CH_3—C_6H_4$. Положения заместителей в ароматическом ядре остаются неизменными во время перегруппировки, т. е. связи, которые рвутся, и связи, которые вновь возникают, относятся к одному и тому же ароматическому атому углерода.




Эта перегруппировка представлена в уравнении (ш) [177–179]:



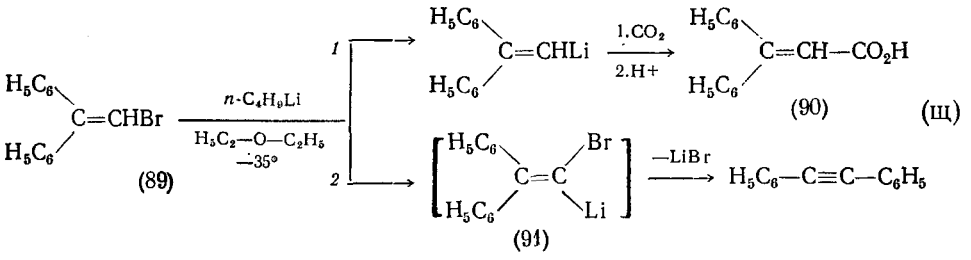

(ш)

Взаимодействие между расплавом KOH и 1,1-дифенил-2-бромэтиленом также приводит к получению с большим выходом дифенилацетилена [181]; α-метил-β-бромстирол в аналогичных условиях превращается в фенилметилацетилен, причем в качестве промежуточного продукта предполагают образование 1-фенилциклопропена [182].

Дифенилацетилены могут быть получены в очень мягких условиях с выходами 90—95% при действии на соответствующие хлор-[183] или бромолефины[184] амидов щелочных металлов в жидком аммиаке.

1,1-Дифенил-2,2-дихлорэтилен также дает дифенилацетилен в реакции с мелкораздробленным натрием в бензоле[185] или с фениллитием в эфире[186], с другой стороны, с амидом натрия или с бензгидрилкалием в жидком аммиаке в основном получены продукты замещения[186].

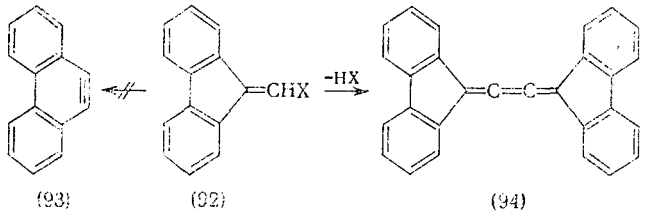
α-Элиминирование из диарилгалогенэтиленов, инициированное литийорганическими соединениями, впервые исследовано Кертином.




1,1-Дифенил-2-бромэтилен (89) легко реагирует с *n*-бутиллитием в эфире при —35°; последующее карбоксилирование приводит к примерно равным количествам дифенилацетилена и фенилкоричной кислоты (90), из-за конкуренции между депротонированием и обменом металл — галоген [см. уравнение (щ)]. Литиевое производное, свободное от галогена, устойчиво и поэтому может быть подвергнуто карбоксилированию, в то время как предполагаемый промежуточный продукт (91) — первая ступень металлирования — мгновенно превращается в толан с выделением LiBr[187].

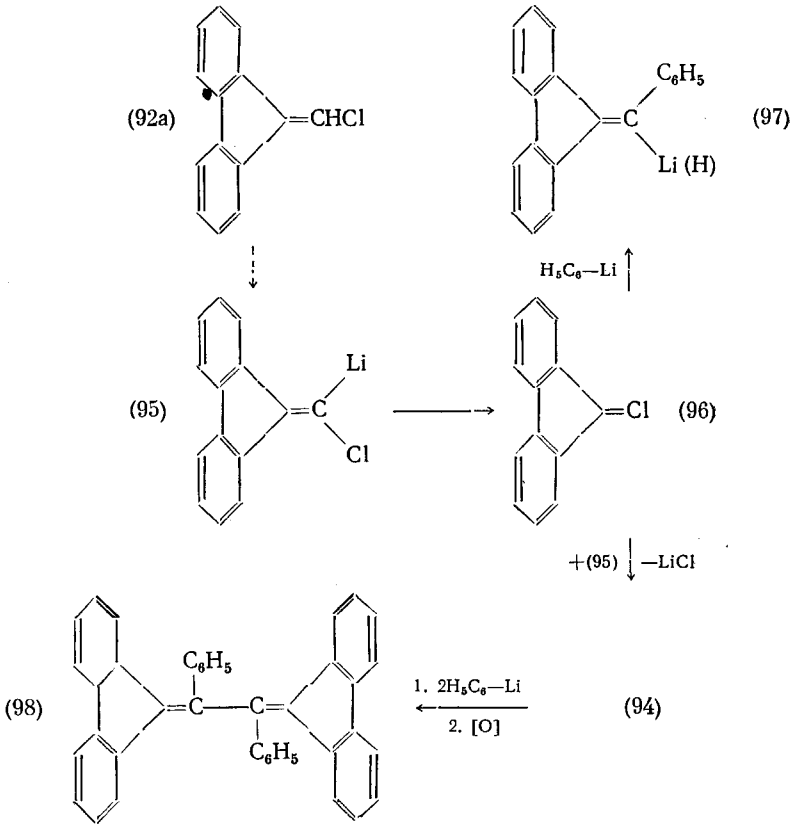
В соответствии с правилом Виттига, замена брома в (89) на хлор приводит к преобладанию металлирования (2); замена брома на иод ведет к преобладанию обмена металл — галоген (1). Кроме того, ход реакции зависит от литийорганического соединения, солевого эффекта и влияния заместителей в фениле[187, 188]. Взаимодействие 1,1-дифенил-2,2-дибромэтилена с фениллитием идет только по второму пути (обмен металл — галоген)[188].

Степень влияния арильных заместителей на торможение перегруппировки Фрича — Буттенберга — Вихеля была независимо исследована в работах[188, 189]. Перегруппировка 9-галогенметиленфлуорена (92) могла бы привести к сильно напряженному 9,10-дегидрофенантрену (93); однако реакция (92), X=Br, с амидом калия в жидком аммиаке приводит с выходом 95% к кумуленовому соединению (94), которое описано в литературе[190] и является также основным продуктом в реакции (92) с фениллитием в эфире при —35°[188]:

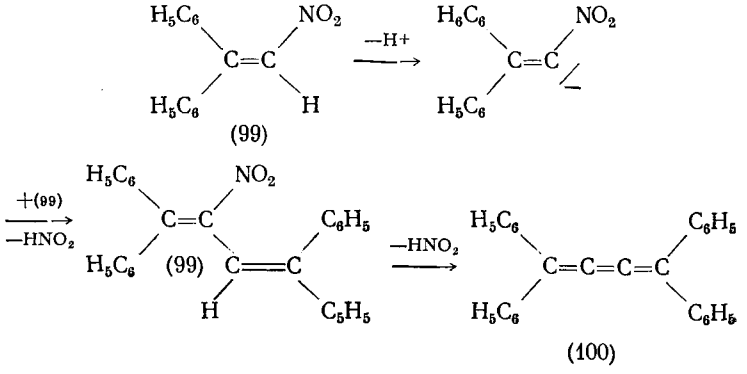



Взаимодействие 9-хлорметиленфлуорена (92а) с фениллитием приводит к 1,4-*бис-о,о'*-бифенилилбутатриена (94) с 18%-ным выходом наряду с примерно равным количеством 9-бензилиденфлуорена (97) и

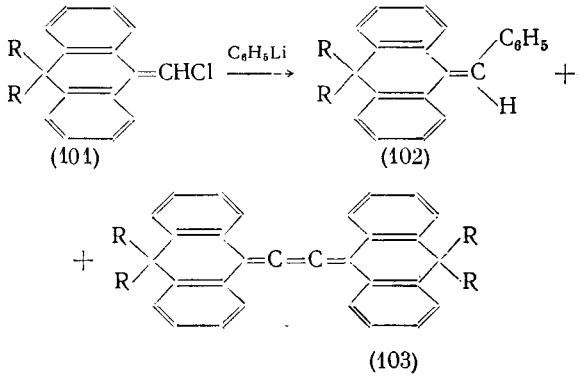
углеводорода с предполагаемой структурой (98); (98) может возникать при присоединении двух молекул фениллития к (94) с последующим окислением. Предполагают, что образование кумуленового производного (94) и бензилиденфлуорена (97) обусловлено карбеном (96) [189, 190], который может присоединять фениллитий или (95), постулированный как промежуточный продукт.



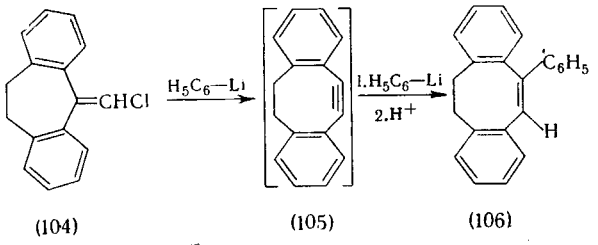

1,4-*Бис-о,о'*-бифенилилбутатриен (94) мог бы быть получен и другим путем, например, аналогично образованию тетрафенилбутатриена (100) из 1,1-дифенил-2-нитроэтилена (99) в реакции с *трет*.-бутилатом калия. Этот путь легко можно понять без дополнительных комментариев [191], рассмотрев уравнение (α)



Фениллитий реагирует с 10,10-диалкил-9-хлорметилен-9,10-дигидроантраценом (101), образуя углеводороды (102) и (103), которые, по-видимому, возникают тем же путем, что (94) и (97) из (92а) [188].

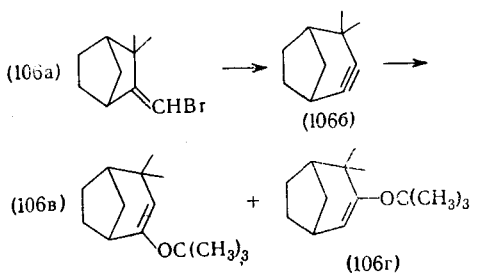



С другой стороны, семичленное циклическое соединение (104) не дает кумуленового производного, единственным идентифицированным продуктом реакции является 3-фенилдибензо[*a*, *e*]-циклоокта-1,3,5-триен (106), выход 23%.



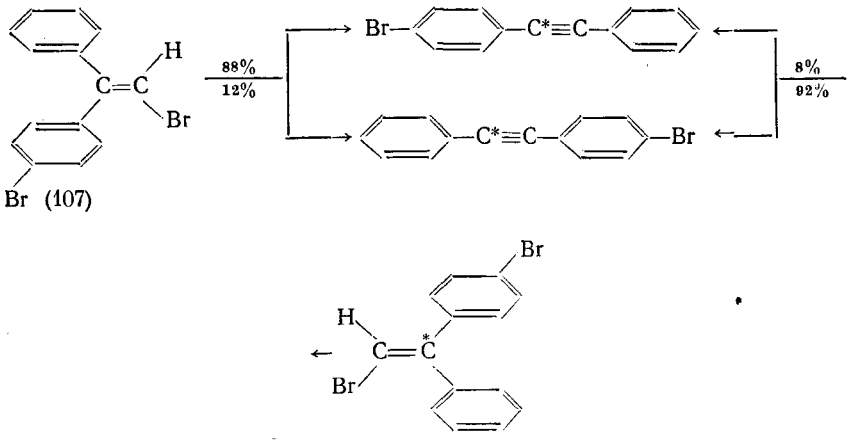

По-видимому, эта система достаточно гибка, чтобы могла произойти перегруппировка Фрича — Буттенберга — Вихеля. Дибензо[*a*, *e*]-циклоокта-1,5-диен-3-ин (105), предполагаемый на первой стадии реакции, чрезвычайно реакционноспособен из-за напряжения в кольце (часть II, Д) и присоединяет фениллитий по тройной связи [188].

Не описаны β-диалкилированные галогенолефины, претерпевающие перегруппировку Фрича — Буттенберга — Вихеля. Исключением является бициклический 10-бромкамфен (106а), который дает с высоким выходом смесь изомерных эфиров (106в) и (106г) при действии *трет.*-бутилата калия в толуоле; реакция идет с расширением цикла, по-видимому, через стадию (106б), [192]:



### б. *Механизм*

Из экспериментальных данных, приведенных выше, может показаться, что α-элиминирование проходит через стадию образования карбена, который в дальнейшем либо претерпевает перегруппировку Фрича — Буттенберга — Вихеля, либо стабилизируется реакциями присоединения. Однако из ряда наблюдений следует, что образования карбенов в ходе перегруппировок не происходит. Так, неизвестны типичные реакции карбенов, такие как присоединение по кратным связям (например, к дифенилацетилену, возникающему во время реакции или к специально добавленным олефинам) или реакции внедрения [193–195]. Показано также, что эта перегруппировка стереоспецифична. Так, например, главным продуктом, выделенным при 36-часовом нагревании *транс*-(2-$^{14}$C) — 2-(*p*-бромфенил)-2-фенилвинилбромида (107) с *трет*.-бутилатом калия в *трет*.-бутиловом спирте, был *p*-бромдифенилацетилен, в котором меченый атом углерода связан с остатком бромфенила, в то время как *цис*-изомер (108) дает тот же самый продукт, но меченый атом углерода связан с фенильным радикалом [196].

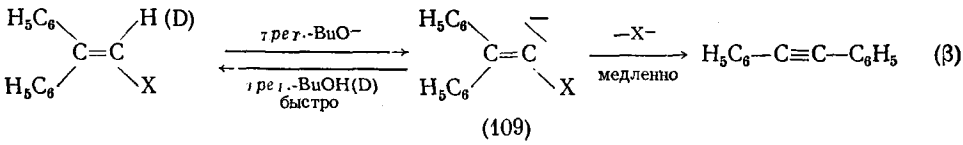



При перегруппировке в присутствии *n*-бутиллития в эфире подобные вышеописанным соединения обладают аналогичным в главных чертах поведением [174]. Следовательно, так как реакция стереоспецифична, она не может быть обусловлена образованием карбена, который обладает осью симметрии в направлении олефиновой связи.

Та же изотопная методика была использована для того, чтобы показать, что при α-элиминировании из 1-фенил-2-бромэтилена под действием глюконата натрия главным образом, мигрирует анизильная группа [197]. Этот факт был подтвержден и другими методами. Но этот эксперимент все же неоднозначен, так как, очевидно, еще не проверено, не могла ли произойти частичная изомеризация вещества (которая вполне возможна при высоких температурах) перед элиминированием, тем самым просто имитируя нормальный ход мигрирования.

Механизмы элиминирования в системе алкоголят — спирт и в системе алкиллитий — эфир значительно отличаются друг от друга. Кинетические измерения в системе *трет*.-бутилат калия — *трет*.-бутиловый спирт обнаружили изотопный обмен между олефиновым атомом водорода дифенилгалогенэтиленов и О-дейтерированными растворителями, причем дейтерообмен проходит быстрее чем перегруппировка [165]. Поэтому можно предположить (с ограничениями, изложенными выше, часть III, А, 2), что перегруппировке предшествует установление кислотно-основного равновесия [уравнение (β)] и что в перегруппировку

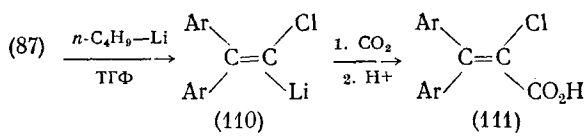
фактически вступает карбанион (109) [165]:




Влияние атома галогена на скорость перегруппировки при 95° понижается в ряду Br>I≫Cl; противоположное влияние прочности связи и кислотности винильного атома водорода приводит к оптимальным условиям реакции в случае наличия брома в исходном соединении [165].

С другой стороны, определяющей скорость стадией в реакции диарилгалогенэтиленов с бутиллитием в эфире является депротонирование [187], что доказано более низкой скоростью реакции дейтерированных этиленов и тем фактом, что не может быть выделен виниллитий в виде промежуточного продукта реакции. Следовательно, невозможно сказать определенно, образуется ли фактически анион (109) [уравнение (β)] или соответствующее литийорганическое соединение в данном растворителе, или реакция представляет собой многоцентровой процесс с одновременным депротонированием, элиминированием галогена и миграцией арильного остатка [150].

Как уже указывалось выше, металлирование можно легко ускорить, используя *n*-бутиллитий в более полярном растворителе — тетрагидрофуране. Поэтому могут быть получены и охарактеризованы в виде продуктов карбоксилирования (111) галогеновинильные литиевые соединения (110) [198].

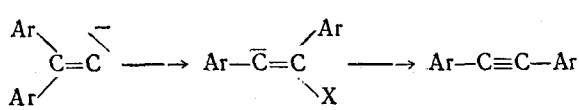



Хлористый литий элиминирует при нагревании, приводя к соответствующим диарилацетиленам; это убедительно доказывает, что перегруппировка происходит в потенциальном карбанионе [198].

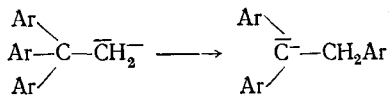
Подведем итог: перегруппировка Фрича — Буттенберга — Вихеля происходит в винильном анионе, а не через образование карбена; однако она в значительной степени стереоспецифична, группа, находящаяся в *транс*-положении относительно галогена, мигрирует к соседнему атому углерода; перегруппировка протекает внутримолекулярно, так как не были выделены симметричные ацетилены в тех случаях, когда исходные вещества содержали различные замещенные бензольные кольца; природа атома галогена оказывает решающее влияние на скорость перегруппировки.

На основании этих фактов возможны два механизма перегруппировки.

1. Мигрирующая арильная группа перемещается к анионному винильному атому углерода, несущему атом галогена, путем внутримолекулярного нуклеофильного ароматического замещения; это приводит к перемещению отрицательного заряда к соседнему атому углерода. Вторичная реакция состоит в элиминировании галогена [см. уравнение (γ)]



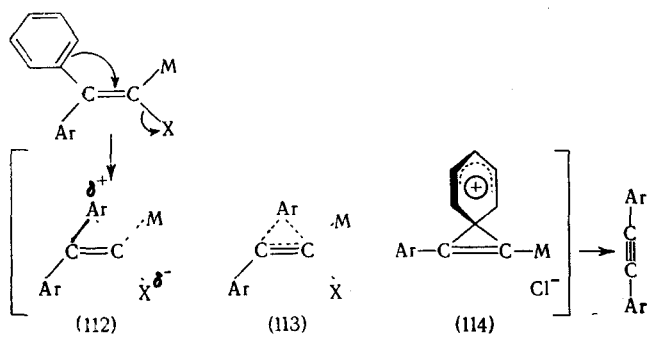
Некоторая аналогия возникает с перегруппировкой 1,1,1-триарилэтиланионов [перегруппировка Гровенстейна — Циммермана, см. уравнение (δ)] [199–201], хотя движущая сила этой изомеризации, а именно — большая стабильность возникающего карбаниона — вряд ли может играть роль в реакции (γ) *:




(δ)

Кроме того, на основании отмеченного уже влияния галогена, необходимо сделать невероятное предположение, что элиминирование галогена из перегруппированного аниона является стадией, определяющей скорость реакции.

2. Галоген отщепляется от аниона с одновременной миграцией арильного радикала, возможно, через образование промежуточных состояний (112)—(114) (M=металл), которые отличаются только тем, насколько далеко прошли разрыв и образование связей и формирование электронного дублета.




Механизм такого типа был предложен Бофнер-Баем в 1955 г. [196]. Этот механизм требует, чтобы в переходном состоянии на фенильном радикале был частичный положительный заряд, в то время как по механизму *1* на нем отрицательный заряд.

Вопрос о правильности какого-либо механизма может быть убедительно разрешен при помощи введения заместителя в фенильный радикал: перегруппировка по механизму *2* должна была бы ускоряться электронодонорными заместителями в орто- или пара-положении, а перегруппировка по механизму *1* должна была бы замедляться этими заместителями. В подтверждение механизма *2* найдено, например, что соединение (110), $Ar=C_6H_5$, по крайней мере на 83% возвращается неизмененным через 1 час при —72°, в то время как по крайней мере 91% его пара-метокси-производного, $Ar=p\text{-}CH_3O—C_6H_4$, перегруппировывается в тех же условиях. Кроме того, 88% (110), $Ar=p\text{-}Cl—C_6H_4$ остается неизмененным при —45°, а незамещенное (110) $Ar=C_6H_5$ в сравнимых условиях полностью разлагается [198, 202].

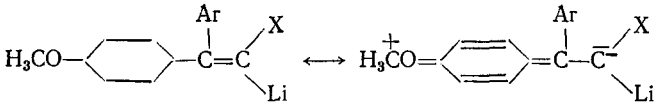
Механизм *2* подтвержден также кинетическими измерениями различных замещенных в фенильном кольце диарилгалогенэтиленов в системах *трет.*-бутилат-*трет.*-бутиловый спирт [203] и этилат — этиловый спирт [204, 205] при повышенных температурах. Однако в данном случае

* Эта перегруппировка [199–201] не всегда протекает внутримолекулярно. С помощью дейтерообмена можно показать, что фенильный заместитель делает заметно кислым атом водорода у олефинового атома углерода. Это можно объяснить тем, что олефиновый и бензольный атомы углерода имеют одну и ту же гибридизацию [164].

следует принимать во внимание возможность появления побочных реакций и тот факт, что заместители в фенильном ядре сильно влияют на кислотность винильных протонов[187, 198, 202] и, следовательно, через первоначальное кислотно-основное равновесие [уравнение (β)], на равновесную концентрацию винильных анионов.

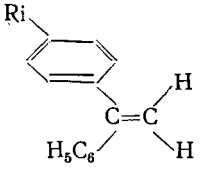
Все представленные пока экспериментальные данные указывают на то, что арил мигрирует со своей электронной парой к соседнему карбаниону. Отрицательный заряд на олефиновом атоме углерода, очевидно, удовлетворяет условиям легкого элиминирования галогена.

Степень, с которой мигрирующий арил способствует элиминированию в плане синартетического ускорения, еще неизвестна. Бо́льшая склонность пара-метоксифенил-производного (110) претерпевать перегруппировку по сравнению с незамещенным производным может быть объяснена не только более сильным эффектом соседней группы этого заместителя по сравнению с фенильной группой; который действительно очень вероятен, но также тем, что он придает дополнительный отрицательный заряд α-углеродному атому в результате резонанса (115а)↔(115б), который показывает, что это соединение металлируется труднее, чем незамещенное[198, 202]



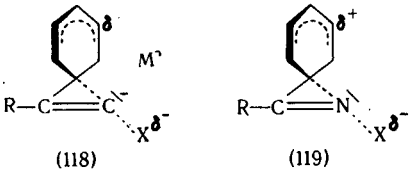

(115 а) (115 б)

Тот факт, что соединение (116) перегруппировывается более медленно[202] и что в системе этилат — этанол (117) перегруппировывается быстрее[206], чем соответствующие стерео-изомеры, может быть обусловлен активным участием мигрирующего арильного радикала в выделении галогена




(116) : R=X=Cl
(117) : R=$OCH_3$; X=Br

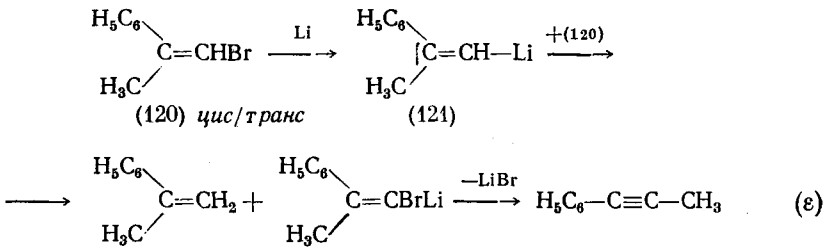
Если бы электромерный эффект [мезомеризм (115а)↔(115б)] был решающим фактором, следовало бы ожидать противоположного результата. Влияние соседней группы было бы слабее, чем в первой стадии перегруппировки Бекмана или Чапмена (формально их можно сравнивать с рассматриваемым случаем[196]), где образуется ион фенония в качестве промежуточного продукта[207], так как группа $X^-$, по-видимому, более легко отходит от карбаниона (118), чем от незаряженного атома азота в (119):




(118) (119)

## в. *Частные случаи перегруппировки*

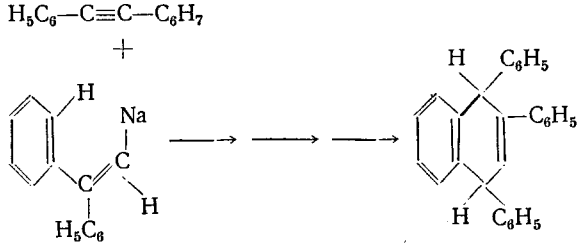
Получение дизамещенных ацетиленов в результате перегруппировки изредка наблюдалось также при действии щелочных металлов на галоидированные этилены с α-водородным атомом. Например, (120) реагирует с металлическим литием в эфире, давая эквимолекулярные количества метилфенилацетилена и α-метилстирола[208]. Можно предположить, что вследствие разницы в кислотности между галоидированным и негалоидированным олефинами, первоначально получающееся литиевое производное (121) реагирует с исходным (120), затем идёт перегруппировка Фрича — Буттенберга — Вихеля (схема ε).




(ε)

Олефины и ацетилены, выделенные в виде побочных продуктов в реакции β-галогенстиролов [182] или 1-галогенпропенов с металлами, по-видимому, образуются аналогичным способом, хотя в настоящее время нельзя сделать определенный вывод из-за наличия в них β-водородного атома и возможности предположить другой механизм для разложения реактива Гриньяра [209].

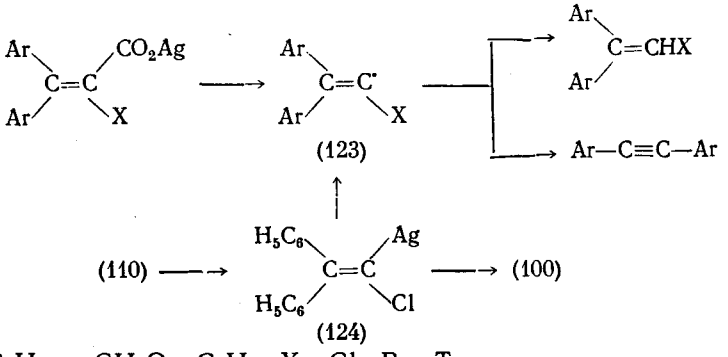
1,2,4-Трифенил-1,4-дигидронафталин (122) получен при взаимодействии 1,1-дифенил-2-бромэтилена с натрием в эфире [210]. Можно предположить, что в данном случае образование нового кольца обусловлено действием натриевого производного на толан, полученный аналогично фенилметилацетилену по уравнению (ε).




(122)

В этой связи внимание привлекает образование 1,2,3-трифенилнафталина при действии лития на толан; эту реакцию интересно сравнить с вышеупомянутой с точки зрения циклизации [211, 212].

Перестройка углеродного скелета также наблюдалась при термораспаде калиевых и серебряных солей α-галогено-β-арилкоричной кислоты [213]. Термораспад калиевых солей происходит через образование карбаниона [ср. (109)], а серебряных, по-видимому, через образование свободного радикала (123) [уравнение (ζ)], который частично превращается в этилен, поглощая водород, но который главным образом элиминирует галоген, давая ацетилены.



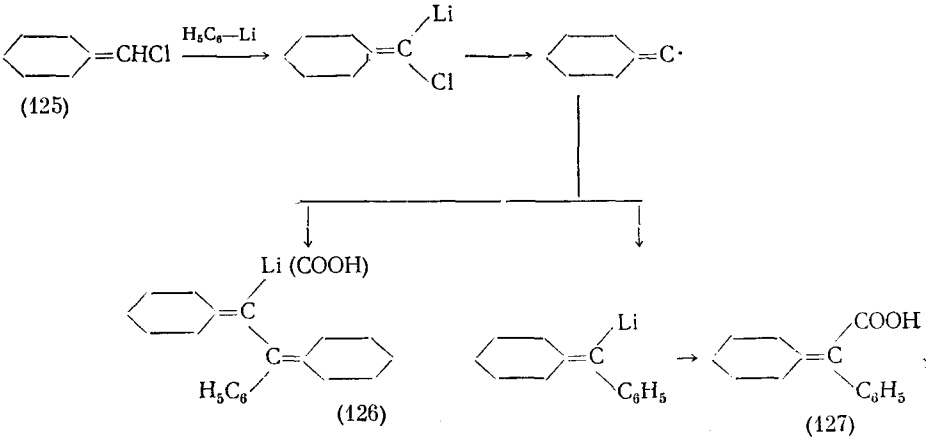

(ζ)

где Ar=$C_6H_5$, $p$-$CH_3O$—$C_6H_4$, X=Cl, Br. Те же самые вещества были получены при разложении серебряного производного (124), которое,

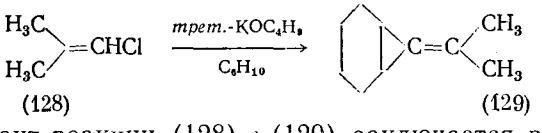
в свою очередь, получается в реакции обмена между алкенилом лития (110) с AgCl при низких температурах, кроме того, также можно выделить до 40% тетрафенилбутатриена (100) [214].

### 2. *α-Элиминирование, происходящее через образование карбенов*

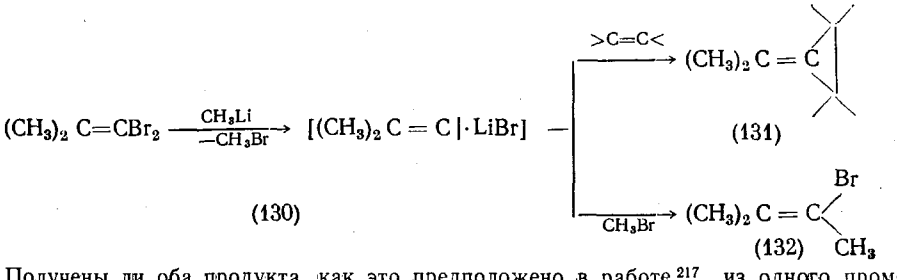
До сих пор не было примеров перегруппировки β,β-диалкилгалогенэтиленов в диалкилацетилены, за исключением упомянутых в части III, B, 1a. Как и в случае веществ с арильными радикалами, эти реакции проходят, по-видимому, через промежуточное образование карбенов. Взаимодействие хлорметиленциклогексана (125) с фениллитием в эфире и последующее карбоксилирование приводит к кислотам (126) и (127) [215].




Соединение (129) может быть получено с 8%-ным выходом из 1-хлоризобутилена (128) и *трет.*-бутилата калия в кипящем тетрагидрофуране в присутствии циклогексана [216].



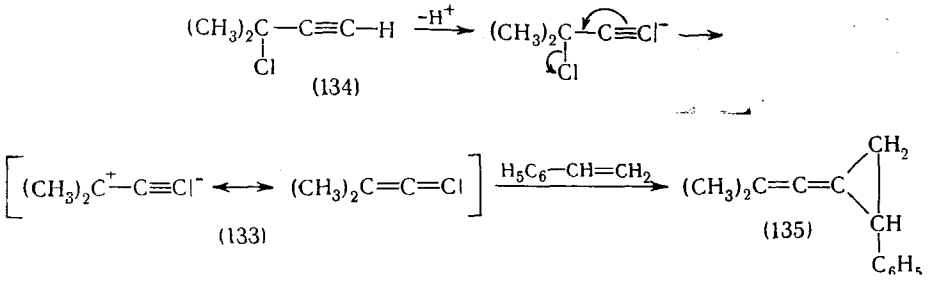

Другой вариант реакции (128)→(129) заключается в использовании обмена галоген — металл между 1,1-диметил-2,2-дибромэтиленом и метиллитием; с олефинами, в частности с виниловыми эфирами, иногда с хорошими выходами; обмен всегда сопровождается образованием бромтриметилэтилена (132) и идет количественно, в основном давая циклопропан.



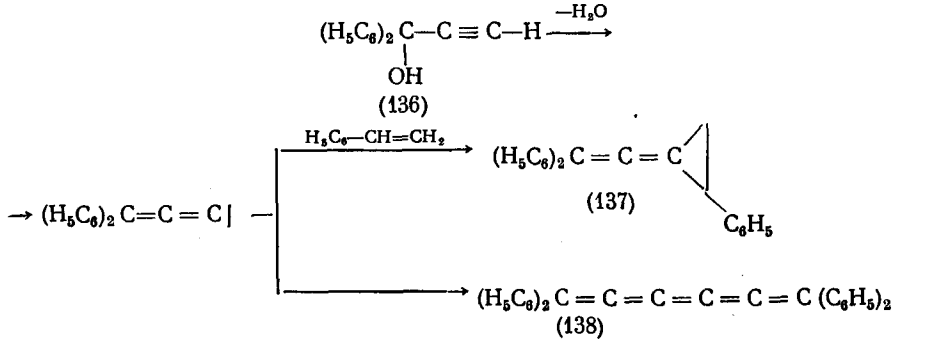

Получены ли оба продукта, как это предположено в работе [217], из одного промежуточного, который должен, следовательно, обладать как электрофильными, так и нуклеофильными свойствами, еще не установлено, так как возможен и другой механизм для образования (132).

Независимо от теоретических возражений, которые можно привести против возникновения карбенов в реакциях металлоорганических соединений[218–219], реакции карбенов, такие как присоединение по двойным связям, происходят при α-элиминировании из олефинов, как известно в настоящее время, только в тех случаях, когда невозможна изомеризация путем миграции β-заместителя (H или арильной группы). Кроме того, для алифатических[220, 221] и, в частности, для циклопропильных соединений[222–228] преобладают 1,2-сдвиги, и эти реакции часто можно проще объяснить наличием промежуточного металлоорганического соединения.

Образованию карбена способствуют гетерозаместители, как например, в случае галоформов, которые допускают резонансную стабилизацию электронного секстета ($X-\overset{|}{\underset{|}{C}} \leftrightarrow {}^{+}X=\overset{|}{\underset{|}{C}}^{-}$)[229]. Среди олефинов подобная стабилизация возможна в случае алленкарбенов. По-видимому, это объясняет легкость образования (133) путем γ-элиминирования при обработке 3-хлор-3-метилбутина-1 (134) основаниями[230, 231]; (133) может быть выделен с 48%-ным выходом после обработки стиролом в виде циклопропанового производного (135)[232–234].




Тот же самый продукт был получен из изомерного (134) 1,1-диметил-3-хлораллена в реакции с *трет*.-бутилатом калия в присутствии стирола[235]. Аналогично вышеизложенному аддукт (137) был получен при взаимодействии (136) с уксусным ангидридом и KOH в абсолютном эфире в присутствии стирола[232–234]; в отсутствие стирола получен димер — тетрафенилгексапентаен (138)[236].




## ЛИТЕРАТУРА

1. T. L. Jacobs, Org. Reactions, 5, 1 (1949).
2. F. Bohlmann, Angew. Chem., **69**, 82 (1957).
3. W. Franke, W. Ziegenbein, H. Meister, Там же, **72**, 391 (1960).
4. J. F. Arens, Advances in Organic Chemistry. Interscience Publishers, N. Y., 1960, vol. II, p. 121.
5. V. Sawitsch, C. r., **52**, 399 (1861).
6. O. Overbeck, Lieb. Ann., **140**, 39 (1866).
7. См. М. Г. Кучеров, Ber., **14**, 1532 (1881).
8. C. Glaser, Lieb. Ann., **154**, 137 (1870).

9. J. V. Nef, Там же, **308**, 264 (1899).
10. Н. Н. Зинин, Там же, **149**, 374 (1869).
11. J. J. Sudborough, J. Chem. Soc., **71**, 218 (1897).
12. J. Wislicenus, F. Seeler, Ber., **28**, 2693 (1895).
13. М. Мясников, Lieb. Ann., **118**, 330 (1861).
14. J. Loevenich, J. Losen, A. Dierichs, Ber., **60**, 950 (1927).
15. G. Chavanne, Bull. Soc. chim. Belg., **28**, 234 (1914); C., **1914**, II, 1144.
16. K. A. Hoffman, H. Kirmreuther, Ber., **41**, 314 (1908).
17. А. Е. Фаворский, ЖРФХО, **19**, 414 (1887); С., **1887**, 1539.
18. W. D. Celmer, I. A. Solomons, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1870 (1952).
19. C. Forrer, Ber., **17**, 982 (1884).
20. W. Reppe и др., Lieb. Ann., **601**. 81 (1956).
21. E. Fromm, H. Benzinger, F. Schäfer, Lieb. Ann., **394**, 325 (1912).
22. E. Fromm, E. Siebert, Ber., **55**, 1014 (1922).
23. W. E. Truce, R. J. McManimie, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5745 (1954).
24. W. E. Parham, J. Heberling, Там же, **77**, 1175 (1955).
25. H. J. Backer, J. Strating, Rec. trav. chim., **73**, 565 (1954).
26. W. E. Truce, M. M. Boudakian, R. F. Haine, R. J. McManimie, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2743 (1956).
27. J. Flynn, V. V. Badiger, W. E. Truce, J. Org. Chem., **28**, 2298 (1963).
28. H. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1951**, 2495.
29. E. Ott, W. Ottemeyer, K. Packendorff, Ber., **63**, 1941 (1930).
30. E. Ott, K. Packendorff, Там же, **64**, 1324 (1931).
31. E. Ott, Там же, **75**, 1517 (1942).
32. M. Slimmer, Ber., **36**, 289 (1903).
33. T. L. Jacobs, W. R. Scott, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5497 (1953).
34. F. Krafft, L. Reuter, Ber., 25, 2243 (1892).
35. J. F. Arens, Rec. trav. chim., **74**, 271 (1955).
36. J. R. Nooi, J. E. Arens, Там же, **78**, 284 (1959).
37. P. Andréu, E. Schmitz, H. Noller, Angew. Chem., **76**, 184 (1964). Angew. Chem. intern. Ed., **3**, 135 (1964).
38. M. Bourguel, Ann. Chemie (10), 3, 191, 325 (1925). C. r., **176**, 751 (1923).
39. L. Meunier, E. Desparmet, Bull. Soc. chim. France, [4], **1**, 342 (1907).
40. A. Willemart, Там же, [4], **45**, 644 (1929).
41. E. Ott, G. Dittus, Ber., **76**, 80 (1943).
42. H. G. Viehe, Angew. Chem., **75**, 638 (1963). Angew. Chem. intern. Ed., **2**, 447 (1963).
43. G. Eglinton, E. R. H. Jones, B. L. Shaw, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1954**, 1860.
44. E. R. H. Jones, G. Eglinton, M. C. Whiting, B. L. Shaw, Org. Synth., **34**, 46, (1954).
45. A. T. Bottini, B. J. King, J. M. Lucas, J. Org. Chem., **27**, 3688 (1962).
46. H. J. Boonstra, J. F. Arens, Rec. trav. chim., **79**, 866 (1960).
47. H. G. Viehe, Ber., **92**, 1270 (1959).
48. A. Vaitiekunas, F. F. Nord, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1764 (1953). J. Org. Chem., **19**, 902 (1954).
49. W. Hübel, R. Merényi, Angew. Chem., **74**, 781 (1962); Angew. Chem. internat. (1934).
50. W. Hübel, R. Merényi, Angew. Chem., **74**, 781 (1962); Angew. Chem. internat. Ed., **2**, 42 (1963).
51. М. С. Шварцберг, И. Л. Котляревский, А. А. Верещагина, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1836.
52. K. Ziegler, H. Dislich, Ber., **90**, 1107 (1957).
53. J. E. Mulvaney, Z. G. Gardlund, S. L. Gardlung, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3897 (1963).
54. G. Wittig, Naturwiss., **30**, 696 (1942).
55. R. G. Jones, H. Gilman, Org. Reactions, **6**, 339 (1951).
56. G. Wittig, H. Witt, Ber., **74**, 1474 (1941).
57. H. Gilman, W. Langham, F. W. Moore, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2327 (1940).
58. H. Gilman, A. H. Haubein, Там же, **67**, 1420 (1945).
59. G. Wittig, G. Harborth, Ber., **77**, 306 (1944).
60. G. Wittig, W. Böll, K.-H. Krück, Ber., **95**, 2514 (1962).
61. G. Köbrich, Angew. Chem., **74**, 33 (1962); Angew. Chem. intern. Ed., **1**, 51 (1962).
62. G. Wittig, G. Harborth, Ber., **77**, 315 (1944).
63. R. Paul, S. Tschelitchev, Bull. Soc. chim. France, **1952**, 808.
64. M. Schlosser, Angew. Chem., **76**, 124 (1964); Angew. Chem. intern. Ed., **3**, 287 (1964).
65. G. Elginton, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1952**, 2873.
66. J. Normant, Bull. Soc. chim. France, **1963**, 1876.

67. W. E. Parham, R. F. Motter, G. L. O. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3386 (1959).
68. W. E. Parham, P. L. Stright, Там же, **78**, 4783 (1956).
69. F. Fox, Ber., **26**, 653 (1893).
70. A. H. Gill, Ber., **26**, 649 (1893).
71. F. Straus, Lieb. Ann., **342**, 190 (1905).
72. A. Michael, J. prakt. Chem., (2) **46**, 209 (1892); **52**, 344 (1895).
73. A. L. Henne, W. G. Finnegan, J. Am. Chem. Soc., **71**, 298 (1949).
74. R. N. Haszeldine, J. Chem Soc., **1952**, 2504.
75. A. Roedig, A. Kling, Lieb. Ann., **580**, 20 (1953).
76. A. Roedig, G. Voss, E. Kuchinke, Там же, **580**, 24 (1953).
77. F. Kunckell, K. Eras, Ber., **36**, 915 (1903).
78. См. ссылки, данные в работе H. Normant, см. [4], стр. 1.
79. H. G. Viehe, E. Franchimont, Ber., **95**, 319 (1962).
80. J. Ficini, H. Normant, C. r., **237**, 731 (1953).
81. R. Reichstein, J. Baud, Helv. chim. acta, **20**, 892 (1937).
82. A. Gabert, H. Normant, C. r., **235**, 1407 (1952).
83. J. C. Montaigne, H. Normant, Там же, **235**, 1656 (1952).
84. G. Köbrich, Angew. Chem., **74**, 453 (1962); Angew. Chem. intern. Ed., **1**, 382 (1962).
85. D. J. Cram, Chem. Eng. News, **41**, № 33, 92 (1963).
86. Mulliken Ph. D. Thesis, Universität Leipzig, 1890 (См. Beilsteins Handb. org. chem., Vol. IX, p. 595).
87. Stockmeier, Ph. D. Thesis, Universität Erlangen, 1893 (См. Beilsteins Handb. org. Chem., Vol. IX, p. 598).
88. A. Michael, Ber., **34**, 4215 (1901).
89. J. Wislicenus, M. Henze, Lieb. Ann., **313**, 243 (1900).
90. C. A. Grob, Bull. Soc. chim. France, **1960**, 1360; Angew. Chem., **73**, 758 (1961); Gazetta, **92**, 902 (1962).
91. G. O. Schenck, W. Hartmann, R. Steinmetz, Chem. Ber., **96**, 498 (1963).
92. W. M. Wagner, L. Vriesman, H. Klosterziel, A. F. Bickel, Rec. trav. chim., **82**, 517 (1963).
93. J. Fleming, J. Harley-Mason, Proc. Chem. Soc., **1961**, 245; J. Chem. Soc., **1963**, 4771.
94. J. C. Craig, M. Moyle, J. Chem. Soc., **1963**, 5356.
95. E. R. H. Jones, Chem. Eng. News, **39**, № 12, 46 (1961).
96. F. Bohlmann, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe, **14**, 1 (1957).
97. K. Bodendorf, P. Kloss, Angew. Chem., **75**, 139 (1963); Angew. Chem. intern. Ed., **2**, 98 (1963).
98. S. M. McElvain, P. L. Weyna, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2579 (1959).
99. O. Diels, K. Alder, Ber., **62**, 2337 (1929).
100. C. D. Weis, J. Org. Chem., **27**, 3520 (1962).
101. C. D. Weis, Там же, **27**, 3693 (1962).
102. G. Wittig, U. Mayer, Ber., **96**, 342 (1963).
103. G. Wittig, J. Weinlich (неопубликованные данные).
104. G. Wittig, Pure Appl. Chem., **7**, 173 (1963).
105. R. A. Finnegan, R. S. McNees, Tetrahedron Letters, **1962**, 755.
106. G. Wittig, E. Hahn, Angew. Chem., **72**, 781 (1960).
107. G. Wittig, J. Otten, Tetrahedron Letters, **1963**, 601.
108. A. Streitwieser, R. A. Caldwell, J. Org. Chem., **27**, 3360 (1962).
109. G. Märkl, Ber., **94**, 3005 (1961).
110. S. T. D. Gough, S. Trippett, J. Chem. Soc., **1962**, 2333;
111. S. Trippett, D. M. Walker, Там же, **1959**, 3874.
112. S. T. D. Gough, S. Trippett, Там же, **1964**, 543.
113. R. Breslow, R. Haynie, J. Mirra, J. Am. Chem. Soc., **81**, 247 (1959).
114. W. J. Middleton, W. H. Sharkey, Там же, **81**, 803 (1959).
115. F. G. Willey, Angew. Chem., **76**, 144 (1964); Angew. Chem. intern. Ed., **3**, 138 (1964).
116. H. H. Freedman, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2195 (1961).
117. H. P. Throndsen, P. J. Wheatley, H. Zeiss, Proc. Chem. Soc., **1964**, 357.
118. G. S. Pawley, W. N. Lipscomb, H. H. Freedman, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4725 (1964).
119. Обзор, R. Criegee, Angew. Chem., **74**, 703 (1962); Angew. Chem. intern. Ed., **1**, 519 (1962).
120. I. Tanaka, M. Akuda, J. Chem. Phys., **22**, 1780 (1954).
121. H. Yamazaki, S. Shida, Там же, **24**, 1278 (1956).
122. R. L. Stern, E. H. White, 141st Meeting Amer. Chem. Soc., 1962, Abstracts of Papers; см. L. O. Chapman, Advances in Photochemistry, Interscience, N. Y., 1962, Vol. 1, p. 394.
123. Обзор G. Wittig, Angew. Chem., **74**, 479 (1962); Angew. Chem. intern. Ed., **1**, 415 (1962).

124. G. Wittig, A. Krebs, Ber., **94**, 3260 (1961).
125. В. В. Марковников, J. prakt. Chem., (2) **49**, 430 (1894); Lieb. Ann., **327**, 67 (1903).
126. A. Favorsky, W. Boshovsky, Lieb. Ann., **390**, 122 (1912).
127. A. Favorsky, M. F. Chestakovsky, N. A. Domnine, Bull. Soc. chim. France, **1936**, 1727.
128. L. Ruzicka, M. Hürbin, H. A. Boeckenoogen, Helv. chim. acta, **16**, 498 (1933).
129. A. T. Blomquist, L. H. Liu, J. C. Bohrer, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3643 (1952).
130. V. Prelog, K. Schenker, W. Küng, Helv. chim. acta, **36**, 471 (1953).
131. A. T. Blomquist, L. H. Liu, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2153 (1953).
132. G. Wittig, R. Pohlke, Ber., **94**, 3276 (1961).
133. J. D. Roberts, F. Scardiglia, Tetrahedron, **1**, 343 (1957).
134. L. K. Montgomery, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4750 (1960).
135. C. Wittig, U. Mayer, Ber., **96**, 329 (1963).
136. W. Tochtermann, Angew. Chem., **74**, 432 (1962); Angew. Chem. internat. Ed., **1**, 403 (1962).
137. W. Tochtermann, K. Öppenländer, U. Walter, Ber., **97**, 1318 (1964); Angew. Chem., **76**, 612 (1964).
138. W. Tochtermann (частное сообщение).
139. Обзор, G. Wittig, см. [123]; Angew. Chem., **69**, 245 (1957).
140. R. Huisgen, J. Sauer, Там же, **72**, 91 (1960).
141. R. Huisgen, в книге H. Zeiss, Organometallic Chemistry. Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1960, p. 36.
142. H. Heaney, Chem. Rev., **62**, 81 (1962).
143. C. K. Ingold, Structure, Mechanism in Organic Chemistry, G. Bell, Sons Ltd. London, 1953, p. 420.
144. См. J. Csapilla, Chimia, **18**, 37 (1964).
145. J. F. Bunnett, Angew. Chem., **74**, 731 (1962); Angew. Chem. intern. Ed., **1**, 225 (1962).
146. C. A. Coulson, Valence, Clarendon Press, Oxford, 1958, p. 206.
147. E. S. Gould, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Henry Holt, N. Y., 1959, p. 472.
148. J. Hine, Physical Organic Chem., 2nd Edit., McGraw-Hill, N. Y., 1962, Chapt. 8.
149. C. A. Grob, G. Cseh, Helv. chim. acta, **47**, 194 (1964).
150. S. J. Cristol, R. S. Bly, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4027 (1961).
151. A. Michael, J. prakt. Chem., [2] **52**, 344 (1895).
152. S. I. Miller, J. Am. Chem. Soc., **78**, 6091 (1956).
153. W. E. Truce, M. M. Boudakian, R. F. Heine, R. J. McManimie, Там же, **78**, 2742 (1956) и последующие статьи.
154. S. I. Miller, W. P. Noyes, Там же, **74**, 629 (1952).
155. A. T. Dann, A. Howard, W. Davies, J. Chem. Soc., **1928**, 605.
156. S. J. Cristol, W. P. Norris, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3005 (1954).
157. D. Seyferth, D. E. Welch, G. Raab, Там же, **84**, 4266 (1962).
158. P. Tarrant, P. Johncock, J. Savory, J. Org. Chem., **28**, 839 (1963).
159. R. Breslow, Tetrahedron Letters, **1964**, 399.
160. D. Y. Curtin, W. J. Koehl, J Am. Chem. Soc., **84**, 1967 (1962).
161. R. L. Letsinger, Angew. Chem., **70**, 151 (1958).
162. D. Seyferth, Progr. inorg. Chem., **3**, 129 (1962).
163. H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, в книге H. Zeiss, Organometallic Chemistry, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1960, p. 88.
164. S. I. Miller, W. G. Lee, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6313 (1959).
165. J. G. Pritchard, A. A. Bothner-By, J. Phys. Chem., **64**, 1271 (1960).
166. T. J. Houser, R. B. Bernstein, R. G. Miekka, J. C. Angus, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6201 (1955).
167. M. Fitz-Gibbon, J. Chem. Soc., **1938**, 1218.
168. G. Köbrich, K. Flory, Tetrahedron Letters, **1964**, 1137.
169. G. Wittig, H. Heyn, Ber., **97**, 1609 (1964).
170. J. Weinlich, Ph. D. Thesis, Universität Heidelberg, 1964.
171. K. Rasheed, Ph. D. Thesis, Universität Heidelberg, 1964.
172. S. J. Cristol, R. F. Helmreich, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5034 (1955).
173. M. Schlosser, V. Ladenberger, Tetrahedron Letters, **1964**, 1945.
174. D. Y. Curtin, E. W. Flynn, R. F. Nystrom, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4599 (1958).
175. W. Mack, K. Herbig, неопубликованные данные, приведенные в работе R. Hisgen, J. Sauer, Angew Chem., **72**, 91 (1960), p. 102.
176. H. G. Viehe, Ber., **92**, 1950 (1959).
177. P. Fritsch, Lieb. Ann., **279**, 319 (1894).
178. W. P. Buttenberg, Там же, **279**, 324 (1894).

179. H. Wiechell, Там же, **279**, 337 (1894).
180. V. Franzen, Chemiker-Ztg., **82**, 220 (1958). Краткий обзор результатов, опубликованных до 1958 г.
181. P. Lipp, Ber., **56**, 567 (1923).
182. M. Tiffeneau, C. R. hebd. Séances Acad. Sci., **135**, 1346 (1902).
183. G. H. Coleman, R. D. Maxwell, J. Am. Chem. Soc., **56**, 132 (1934).
184. G. H. Coleman, W. H. Holst, R. D. Maxwell, Там же, **58**, 2310 (1936).
195. E. Chinoporoc, Chem. Rev., **63**, 235 (1963).
186. F. B. Kirby, W. G. Konfron, C. R. Hauser, J. Org. Chem., **28**, 2176 (1963).
187. D. Y. Curtin, E. W. Flynn, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4714 (1959).
188. D. Y. Curtin, W. H. Richardson, Там же, **81**, 4719 (1959).
189. C. R. Hauser, D. Lednicer, J. Org. Chem., **22**, 1248 (1957).
190. R. Kuhn, G. Platzer, Ber., **73**, 1410 (1940).
191. W. M. Jones, C. D. Broaddus. J. Org. Chem., **26**, 2316 (1961).
192. J. Wolinsky, Там же, **26**, 704 (1961).
193. W. Kirmse, Angew. Chem., **73**, 161 (1961); Progress in Organic Chemistry, Butterworth, London, 1964, Vol. 6, p. 164.
194. P. Miginias. Bull. Soc. chim. France, **1962**, 2000.
195. E. Chinoporoc, Chem. Rev., **63**, 235 (1963).
196. A. A. Bothner-By, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3293 (1955).
197. W. Tadros, A. B. Sakla, M. S. Ishak, E. R. Armanious, J. Chem. Soc., **1963**, 4218.
198. G. Köbrich, H. Trapp. Naturforsch., **18b**, 1125 (1963).
199. H. E. Zimmermann, A. Zweig, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1196 (1961).
200. E. Grovenstein, L. P. Williams, Там же, **83**, 412, 3537 (1961).
201. E. Grovenstein, G. Wentworth, Там же, **85**, 3305 (1963).
202. G. Köbrich, H. Trapp, I. Hornke, Tetrahedron Letters, **1964**, 1131.
203. W. M. Jones, R. Damico, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2273 (1963).
204. P. Beltrame, S. Carra, Gazz., **91**, 889 (1961).
205. P. Beltrame, G. Favini, Там же, **93**, 757 (1963).
206. M. Simonetta, S. Carra, Tetrahedron **7**, 19, Suppl. 2, 467 (1963).
207. P. A. S. Smith в кн. P. de Mayo, Molecular Rearrangements, Interscience Publishers, New York — London, 1963, Vol. 1, p. 483.
208. D. Y. Curtin, J. W. Crump, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1922 (1958).
209. H. Normant, см. [4], стр. 7.
210. O. Blum, Ber., **62**, 881 (1929).
211. F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. U. Matternas, D. S. Lehmann, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5099 (1960).
212. E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, Там же, **83**, 4406 (1961).
213. G. Köbrich, H. Fröhlich, Angew. Chem., **76**, 495 (1964); Angew. Chem. intern. Ed., **3**, 455 (1964).
214. G. Köbrich, H. Fröhlich, W. Drischel (неопубликованные данные).
215. H. Günther, A. A. Bothner-By, Ber., **96**, 3112 (1963).
216. M. Tanabe, R. A. Walsh, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3522 (1963).
217. H. D. Hartzler, Там же, **86**, 526 (1964).
218. G. L. Closs, L. E. Closs, Там же, **85**, 99 (1963).
219. H. Hoberg, Lieb. Ann., **656**, 1 (1962).
220. W. Kirmse, B.-G. v. Bülow, Ber., **96**, 3323 (1963).
221. W. Kirmse, B. Graf v. Wedel, Angew. Chem., **75**, 672 (1963); Angew. Chem. intern. Ed., **2**, 481 (1963).
222. W. v. E. Doering, P. M. La Flamme, Tetrahedron, **2**, 75 (1958).
223. W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merritt, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2019 (1963).
224. W. R Moore, H. R. Ward, J. Org. Chem., **27**, 4179 (1962); **25**, 2073 (1960).
225. W. M. Jones, M. H. Grasley, W. S. Brey, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2754 (1963).
226. W. M. Jones, Там же, **82**, 6200 (1960).
227. L. Skatteböl, Chem. a. Ind., **1962**, 2146; Tetrahedron Letters, **1961**, 167.
228. T. J. Logan, Tetrahedron Letters, **1961**, 173.
229. J. Hine, S. J. Ehrenson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 824 (1958).
230. G. F. Hennion, D. E. Maloney, Там же, **73**, 4735 (1951).
231. G. F. Hennion, K. W. Nelson, Там же, **79**, 2124 (1957a).
232. H. D. Hartzler, Там же, **81**, 2024 (1959); **83**, 4990, 4997 (1961).
233. V. J. Shiner, J. W. Wilson, Там же, **84**, 2402 (1962).
234. F. Serratosa, Tetrahedron Letters, **1964**, 895.
235. H. D. Hartzler, J. Org. Chem., **29**, 1311 (1964).
236. P. Cadiot, Ann. Chimie, **13**, 1, 214 (1956).

Институт органической химии
Гейдельбергского университета