

УДК 541.144

О ФОТОЦИКЛИЗАЦИИ СТИЛЬБЕНА
И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ *

М. Шольц, Ф. Дитц и М. Мюльштедт

Дан обзор исследований реакции фотохимической циклизации стильбена, замещенных стильбена, дипиридилэтиленов, арилэтиленов, азосоединений, шиффовых оснований и других родственных соединений. Обсуждены механизм и условия протекания фотореакции для разных соединений. Рассмотрены экспериментальные результаты и возможности теоретического объяснения реакции на основе расчетов методом МО (применительно к вопросу селективности реакции фотоциклизации). Реакция фотоциклизации стильбена, замещенных стильбена, арилэтиленов и дипиридилэтиленов протекает в нейтральных растворах (при $C \leq 10^{-2}$ моль/л) в присутствии окислителей, в частности атмосферного кислорода при облучении УФ светом, и является многостадийной реакцией. Например, для стильбена установлена следующая схема реакции: *транс* → *цис* → дигидроформа фенантрена → фенантрен. Окислителя требует лишь последняя стадия реакции. Азотетинные и азосоединения обычно требуют специальных условий для реакции, которая протекает по более сложному механизму. Высокие выходы реакции позволяют использовать их как препаративные реакции для синтеза конденсированных, полициклических, ароматических углеводов, их замещенных, гетероциклических и некоторых природных соединений.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	93
II. О механизме реакции	94
1. Механизм фотохимической циклизации стильбена	95
2. Механизм фотохимической циклизации азотетинных и азосоединений	99
III. Селективность фотоциклизации	101
1. Экспериментальные результаты	101
2. Теоретическое рассмотрение методом МО	102
IV. Синтез многоядерных ароматических соединений методом фотохимической циклизации	105
1. Условия реакции	105
2. Возможность получения многоядерных ароматических соединений	106
3. Применение фотоциклизации для синтеза природных соединений	107
V. Реакции гетероаналогов стильбена	108
1. Гетероатомы в кольце	108
2. Гетероатомы в мостике	108

I. ВВЕДЕНИЕ

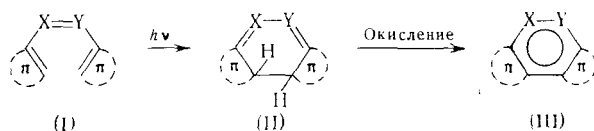
В последние годы интенсивно изучаются органические химические реакции, протекающие с участием фотовозбужденных состояний молекул. Диапазон исследований простирается от препаративной фотохимии и изучения механизмов соответствующих реакций до разработки теоретических проблем возбужденных фотохимических состояний. Едва ли найдется класс соединений, фотохимическое и фотофизическое поведение которого не изучалось. В последние годы появились обширные монографии по проблемам фотохимии¹⁻⁵.

* Ztschr. Chem., 7, 329 (1967). Перев. с немецкого Р. Н. Нурмухаметова.

Хорошо изучено фотохимическое поведение стильбена и его гетероаналогов. Еще в 1934 г. Смакула⁶ наблюдал изменение *цис*-стильбена под действием УФ света. Баклиз⁷ показал, что продуктом этой фотокатализируемой реакции является фенантрен.

С тех пор эта реакция изучалась в большом числе работ, посвященных выяснению механизма реакции, расширению исследований на другие производные стильбена с арильными и гетероциклическими ядрами, а также применению ее для синтеза конденсированных ароматических, гетероциклических и природных соединений.

Рассматриваемая реакция по существу состоит в образовании циклогексadiensового кольца из гексатриеновой системы под действием УФ света. Циклогексadiensовое кольцо затем ароматизируется с помощью окислителя. Это можно пояснить следующей схемой:



В соединениях различных классов в качестве X и Y могут быть следующие атомы и атомные группы: X, Y=CH или CR (этилены); X=N, Y=CH или CR (азометины); X, Y=N (азосоединения).

В формулах (I)—(III) пунктирными окружностями при мостике X—Y символично обозначены сопряженные кольцевые π -системы, которые могут быть моноциклическими или полициклическими ароматическими ядрами или гетероциклами.

Простейшим примером этой реакции является известная реакция фотохимической циклизации *цис*-гексатриена в циклогексadiен^{8,9}, которая протекает при облучении в газовой фазе и отчасти в бензоле с отщеплением H_2 также и в отсутствие окислителей¹⁰.

Пиролиз *цис*-стильбена, приводящий к образованию фенантрена с хорошим выходом, изучен в работах^{11,12}.

В этой статье не рассматриваются фотореакции, которые приводят к образованию пятичленного гетероцикла, например, реакция образования карбазола из дифениламина^{13,14,15} или образование соли бензиндолизиния из соли бензилпиридиния¹⁶. Не проводятся сравнения реакции фотоциклизации стильбена с реакцией превращения [2,2]-метациклофана в 1,2, 6,7-тетрагидропирен¹⁷. Также не обсуждается реакция димеризации стильбенов в циклобутановые соединения¹⁸.

II. О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ

Многие исследователи занимались механизмом фотохимической циклизации стильбена и его гетероаналогов. Исследование механизма этой реакции в первую очередь предполагает выяснение следующих двух вопросов: а) через какие промежуточные стадии протекает реакция и какова стадия, определяющая скорость реакции; б) в каких электронных состояниях (основных, возбужденных) находятся частицы, участвующие в реакции.

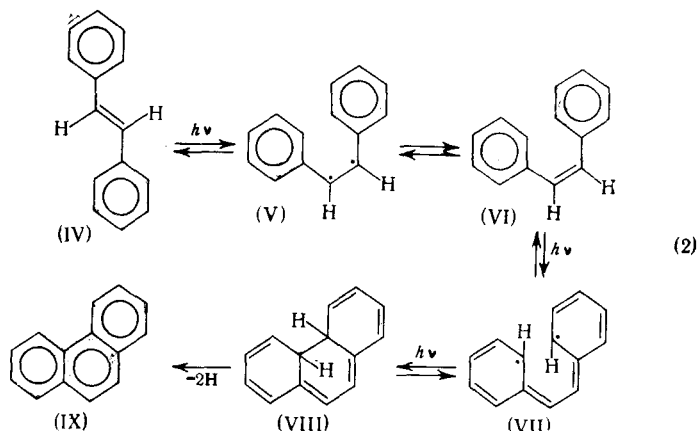
В общем случае вопрос (а) можно выяснить при наличии соответствующего экспериментального материала. Что касается вопроса (б), то правильность исходных предположений также может быть проверена соответствующими экспериментальными данными. Поэтому оба вопроса следует рассматривать одновременно.

1. Механизм фотохимической циклизации стильбена

Механизм реакции зависит от условий реакции. В газовой фазе он принимается иным, нежели в случае разбавленных растворов (например, в бензоле, циклогексане).

а. Циклизация в растворе ($C \leq 10^{-2}$ моль/л)

Основополагающие исследования механизма этой реакции выполнены Мэллори и сотр.^{19–21}. Согласно этим работам принята следующая схема реакции^{20, 22}:



В пользу такого пути реакции приводят следующие аргументы:

а. Фотоциклизации предшествует фотохимически индуцируемая быстрая *транс-цис*-изомеризация стильбена. Начальная скорость образования фенантрена при УФ-облучении *транс*-стильбена равна нулю²³, а для *цис*-стильбена имеет конечную величину. Если *цис*-стильбен (VI) облучать светом с длиной волны 290—310 мкм, появляются лишь следы фенантрена, так как *цис*-стильбен в этой области поглощает мало²⁴. Это показывает, что реакция должна протекать через возбужденное состояние (короткоживущее синглетное состояние) *цис*-формы. Далее происходит циклизация с образованием соединения (VIII), а затем — дегидрирование^{20, 23}.

б. Образование соединений (VIII) или (IX) не наблюдается, если стильбен возбуждается непосредственно в T_1 -состояние путем $T-T$ -переноса энергии от молекулы сенсibilизатора к молекуле стильбена^{20, 25}.

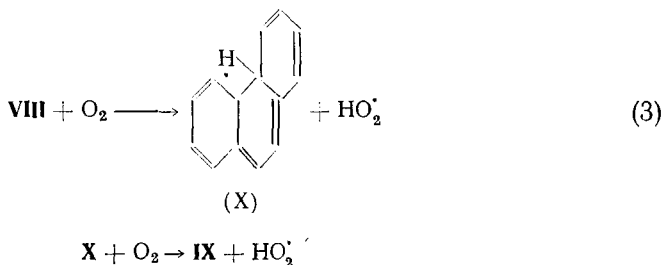
в. Облученный в течение двух минут светом раствор *транс*-стильбена в циклогексане дает положительную реакцию на H_2O_2 . В УФ спектре обнаруживаются полосы поглощения фенантрена. Раствор после облучения имеет желтую окраску, которая быстро исчезает.

Тот же раствор, но обезгаженный, при облучении также мгновенно приобретает желтую окраску. Окраска бледнеет через 2—3 часа. Спектр поглощения и газовая хроматограмма показывают, что в реакционной смеси присутствует только *цис*- и лишь незначительное количество *транс*-стильбена. В спектре желтого раствора наблюдается поглощение при $\lambda_{\text{макс}} = 447$ мкм, которое исчезает при контакте с воздухом, при этом появляется новый максимум с $\lambda = 252$ мкм (β — полоса фенантрена). Полоса поглощения при 447 мкм приписывается²⁴ промежуточному продукту (VIII). Теоретически вычисленный Ферстером²⁶ по методу МО-ССП переход для дегидрофенантрена (VIII) лежит у 440 мкм.

г. Измерения коэффициента экстинкции для полосы 447 мкм облученного раствора при разных температурах (-70° , $\sim 20^\circ$) показали²⁴, что между соединениями (VI) и (VIII) существует равновесие, которое при низких температурах устанавливается быстрее и смещается в сторону VIII.

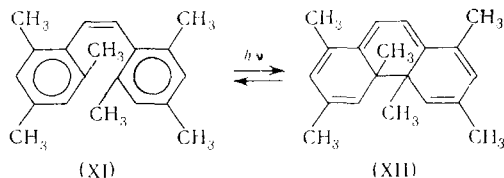
д. Точное пространственное расположение атомов водорода в дигидрофенантрене надежно не установлено из-за отсутствия экспериментальных данных. На основании пространственных представлений о процессе циклизации замещенных 1,3,5-гексатриена²⁷, а также на основании термодинамического рассмотрения считается, что соединение (VIII) является *транс*-4а, 4b-дигидрофенантrenom^{19, 20}. *Транс*-расположение атомов водорода можно ожидать также на основании правил протекания реакций электроциклизации, установленных Вудвардом и Гофманом²⁸. В соответствии с этими правилами фотохимическая циклизация гексатриена является стереоспецифическим процессом встречного вращения («conrotatory») (ср. также²⁹).

е. Последняя ступень реакции, дегидрирование, требует присутствия окислителя. Установлено, что в атмосфере азота протекает исключительно *цис-транс*-изомеризация стильбена¹⁹. Отщепление водорода происходит в результате темновой реакции, которая, согласно Мэллори и сотр.²⁰, осуществляется в две стадии:



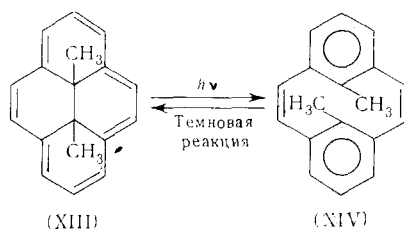
Уравнение (3) является стадией, определяющей скорость всей реакции²¹. Это следует также из исследований фотоциклизации 1,2-дипиридилэтилена в фенантролины³⁰.

Прямое химическое доказательство образования соединения типа промежуточного продукта (VIII) получено Музкатом, Жежо и Фишером³¹. При УФ облучении раствора 1,1', 3,3'; 5,5'-гексаметилстильбена получен красный продукт, которому на основании химических и физических исследований приписывается структура (XII):

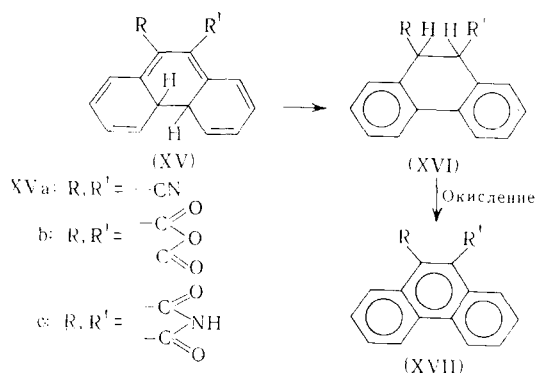


Продукт (XII) фотохимически и термически неустойчив [превращается обратно в производное *цис*-стильбена (XI)], однако устойчив к действию окислителей в противоположность дигидрофенантрено (VII).

Аналогичное соотношение наблюдалось³² между таутомерными формами (XIII) и (XIV):

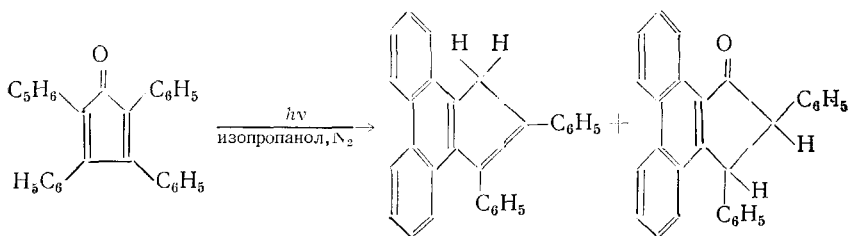


При фотолизе некоторых замещенных стильбена Садженту и Тиммонсу^{33, 34} удалось выделить стабильные 9,10-дигидрофенантрены, которые образуются из нестабильных 4a, 4b-дигидрофенантронов:



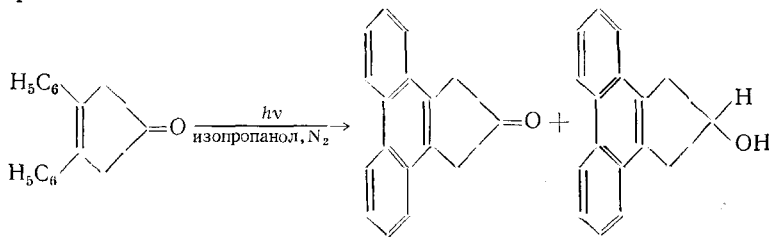
В отсутствие кислорода образуется вещество (XVIa) с почти количественным выходом. Аналогичные явления в случае (VIII) не наблюдались²⁰.

Фотохимическая циклизация тетрафенилциклопентадиенона в атмосфере азота происходит по механизму внутримолекулярного диспропорционирования по следующей схеме³⁵:

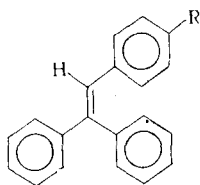


в то время как в присутствии кислорода циклизация не наблюдается.

3,4-Дифенил-3-циклопентанон-1 циклизуется в тех же условиях следующим образом:



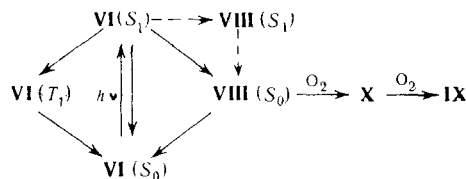
При изучении влияния растворителя на эту реакцию установлено³⁶, что циклизация активируется протонными растворителями (в противоположность образованию фенантрена из стильбена). Циклизация по схеме (2) осуществляется также в случае ряда *o*-, *m*-, *p*- и α -замещенных стильбена^{20, 22}. Однако в случае *p*-CH₃CO—, *p*-N(CH₃)₂—, *m*- и *p*-NO₂-замещенных стильбена реакция не происходит²⁰. Предполагается, что в этих соединениях $n \rightarrow \pi^*$ -переход приводит к возбужденному состоянию с меньшей энергией, в котором распределение электронной плотности не благоприятствует циклизации*. Влияние заместителя на скорость циклизации было изучено на примере замещенных трифенилэтилена²¹. Для всех четырех соединений, представленных формулой (XVIII), квантовый выход реакции в растворах, насыщенных кислородом, всегда выше, чем в растворах, насыщенных воздухом, причем отношение выходов $\Phi_{O_2}/\Phi_{\text{возд}} = 1,27 \pm 0,01$. Относительные квантовые выходы Φ_R/Φ_H не зависят от концентрации кислорода.



где R = H, CH₃, CH₃O, Cl.

Кривая Гамметта, т. е. зависимость $\log [q_R(1-q_H)/q_H(1-q_R)]$ (q — квантовый выход дигидроформы) от констант заместителя σ_m является прямой с отрицательным наклоном. Отсюда ясно, что величина энергии активации реакции зависит от заместителя R. Вычисленная для реакции энергия активации равна примерно 50 ккал/моль (экзотермическая). Поэтому переходное состояние должно быть по энергии близко к S_1^* состоянию формы (XVIII). Отрицательный наклон кривой Гамметта показывает, что под влиянием заместителей электронная плотность смещается от π -электронной системы к образующейся новой σ -связи между атомами углерода.

Далее было показано, что температурная зависимость реакции исключительно мала. Важнейшими электронными состояниями, определяющими электронный механизм реакции, считаются в настоящее время состояния, представленные на следующей схеме^{20, 21}:



где T — триплетное состояние, S — синглетное состояние.

Циклизация осуществляется в первом синглетном возбужденном состоянии *цис*-стильбена. Наиболее вероятный путь ведет к колебательно-возбужденному основному состоянию (VIII). Однако нельзя исключить

* В *p*-N(CH₃)₂-замещенном стильбена не может быть $n \rightarrow \pi^*$ -перехода⁸¹, так как электроны неподеленной пары атома азота сопряжены с π -электронами. Это приводит к значительному перераспределению электронной плотности заряда в молекуле⁸² (прим. перев.)

полностью в качестве промежуточного состояния возбужденное S_1 -состояние (VIII). Реакция VIII (S_0) \rightarrow VI (S_0) может происходить как при УФ облучении, так и в темноте.

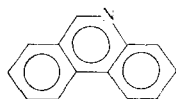
б. Циклизация в газовой фазе

Шринивасан и сотр.^{11, 37} обсуждают отличный от уравнения (2) механизм фотолиза стильбена в газовой фазе (170°, 5 мм рт. ст.). Появление фенантрена и H_2 примерно в одинаковых количествах указывает, что, по всей вероятности, замыкание кольца и выделение H_2 происходит в одном акте, без образования промежуточного продукта (VIII). При добавлении O_2 или NO ход реакции не меняется, тогда как при ступенчатом процессе отщепления водорода можно было бы ожидать изменений. Добавление этилового эфира также не приводит к существенному замедлению реакции.

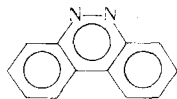
Существующий экспериментальный материал не позволяет, однако, однозначно доказать этот механизм, так как при использованных температурах нельзя исключить термическую циклизацию²⁰.

2. Механизм фотохимической циклизации азометинов и азосоединений

При фотоциклизации бензальанилина и азобензола следует ожидать образование фенантридина³⁸ (XIX) и 3,4-бензциннолина (XX)^{22, 39}:



(XIX)



(XX)

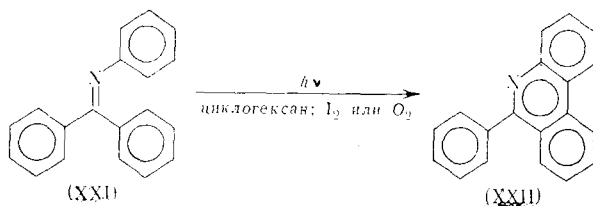
Эти реакции протекают в принципе по тому же механизму, что и фотоциклизация стильбена. Однако они требуют в большинстве случаев специальных условий реакции.

Облучение азобензола или бензальанилина в органических растворителях, таких как бензол, циклогексан и др., не приводит к образованию продуктов (XX) и (XIX)^{20, 22, 40}. Отсутствие реакции объясняется длинноволновым $n \rightarrow \pi^*$ -переходом, который обусловлен неподеленной парой электронов атома азота. Возникающее при этом переходе распределение электронов не благоприятствует циклизации. Фотоциклизацию можно осуществить, если заблокировать неподеленную пару электронов (например, посредством протонирования). Поэтому такая реакция протекает с хорошим выходом^{38, 39, 41} в сильно кислых средах (например, в конц. H_2SO_4). Подходящей средой для циклизации азобензола является²² также система уксусная кислота + $FeCl_3$.

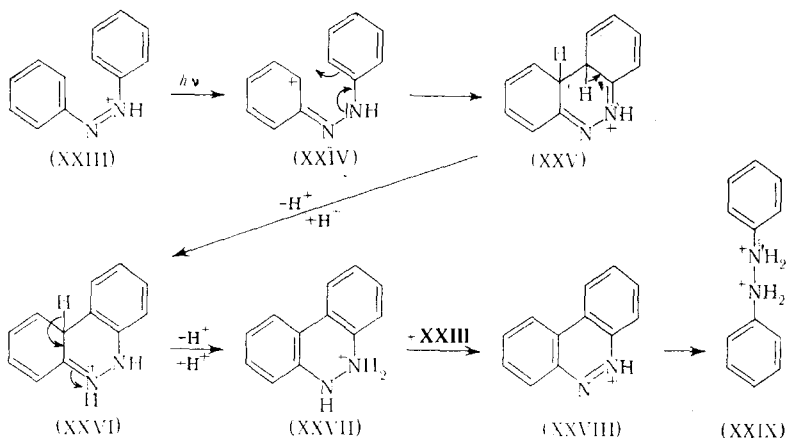
Согласно новым исследованиям, отсутствие фотоциклизации бензальанилина в нейтральном органическом растворе приводит к предположению, что в случае бензальанилина существует такое фотостационарное равновесие между *цис*- и *транс*-формами*, которое неблагоприятно для реакции циклизации⁴². Из бензофенонанила (XXI), в котором два фе-

* Молекулы бензальанилина и других ароматических азометинов в нейтральных растворах обладают неплоской структурой благодаря взаимодействию неподеленной пары электронов атома азота с π -электронами N-фенильного (или арильного) кольца^{81, 83}. Поэтому в таких молекулах не имеет смысла говорить об $n \rightarrow \pi^*$ -переходе и чистых *цис-транс*-конфигурациях. Для азометинов *цис-транс*-изомеры не найдены⁸⁴. (Прим. перев.)

нильных радикала всегда имеют *цис*-расположение, в тех же условиях реакции образуется 9-фенилфенантридин (XXII) с хорошим выходом:

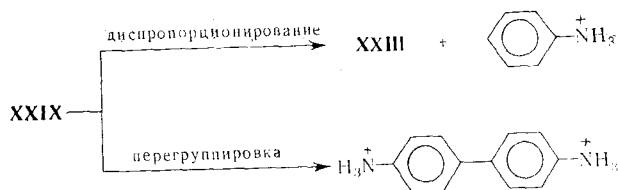


На основании кинетических исследований Бэджер, Дрюер и Льюис⁴³ предложили для циклизации азобензола в продукт (XX) в сильно кислых средах следующий механизм диспропорционирования:



Здесь устанавливается *цис-транс*-равновесие протонированного азобензола, предшествующее циклизации. Циклизация осуществляется в первом синглетном состоянии *цис*-изомера. Определяющей скоростью реакции является, вероятно, стадия XXIV \rightarrow XXV. Последующие быстрые прототропные перегруппировки XXV \rightarrow XXVI и XXVI \rightarrow XXVII заканчиваются окислением. В качестве окислителя выступает присутствующий азобензол, который в сильно кислых растворах является сильным дегидрирующим агентом⁴⁴.

Дальнейшими продуктами реакции являются анилин и бензидин, которые образуются путем диспропорционирования или перегруппировки из гидразобензола в кислой среде:



Уравнения реакции (5) объясняет также, почему обнаруживают неодинаковые количества XXVIII и XXIX.

Влияние заместителей на механизм реакции, представленной уравнением (4), также обсуждалось, однако в этом случае не найдено никакой зависимости между квантовым выходом реакции и константой Гамметта для заместителей. Вообще реакция циклизации замещенных азобензолов протекает медленнее, чем самого азобензола⁴³.

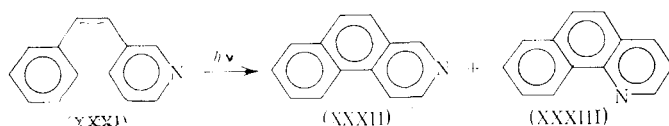
Для циклизации шиффовых оснований следует предположить тот же механизм, что и для азобензола. Наряду с соединением (XIX) образуется примерно такое же количество бензиламина. Квантовый выход при этом заметно меньше, чем в случае реакции азобензола в тех же условиях³⁸.

III. СЕЛЕКТИВНОСТЬ ФОТОЦИКЛИЗАЦИИ

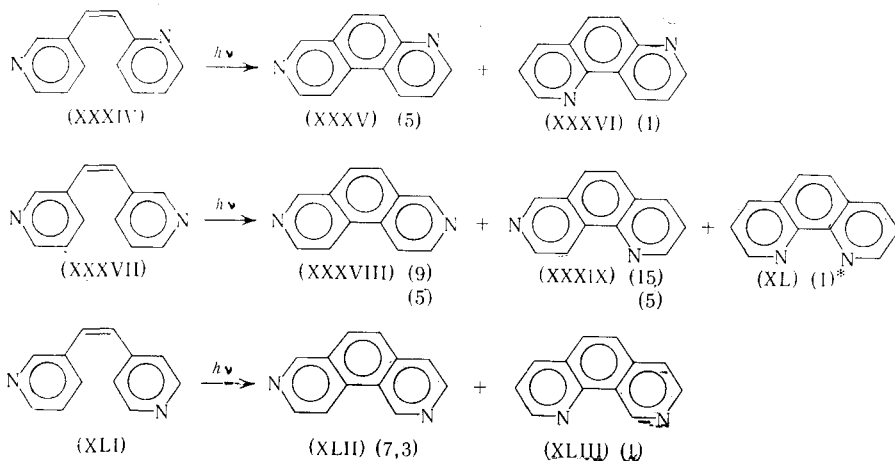
1. Экспериментальные результаты

Селективность направления циклизации производных стильбена с неэквивалентными положениями, по которым может идти реакция, исследована мало. При УФ облучении *m*-замещенных стильбена образуются примерно одинаковые количества 2- и 4-замещенных фенантрена⁴⁵. К аналогичному результату пришли Дулитл и Бредшер⁴⁶. Облучение соли 1-стирил-3-метилпиридиния приводит к образованию смеси солей 1- и 3-метилфенантридиния в примерно одинаковых количествах. Из 3,3'-диметоксильбена образуется²² смесь примерно одинаковых количеств 2,5- и 2,7-диметоксифенантронов с общим выходом 73%. Из исследований Каррузерса и Стюарта²⁷ вытекает, что фотоциклизация *m*-замещенных гетероаналогов стильбена малоселективна. Они получили одинаковые количества 4- и 6-метилнафто-[2,1b]-тиофенов из *m*-метилстирил-2-тиофена.

В молекуле 3-стильбазола имеется два неэквивалентных положения в кольце пиридина, по которым может идти реакция. Из ожидаемых продуктов фотоциклизации Лоадер и сотр.^{47,48} получили бенз(f)-изохинолин (XXXII). Галиацо, Бортолусу и Гауцо⁴⁹ удалось показать, что при длительном облучении наряду с продуктом (XXXII) образуется бензо(h)-хинолин (XXXIII) в соотношении XXXII:XXXIII = 4:1:

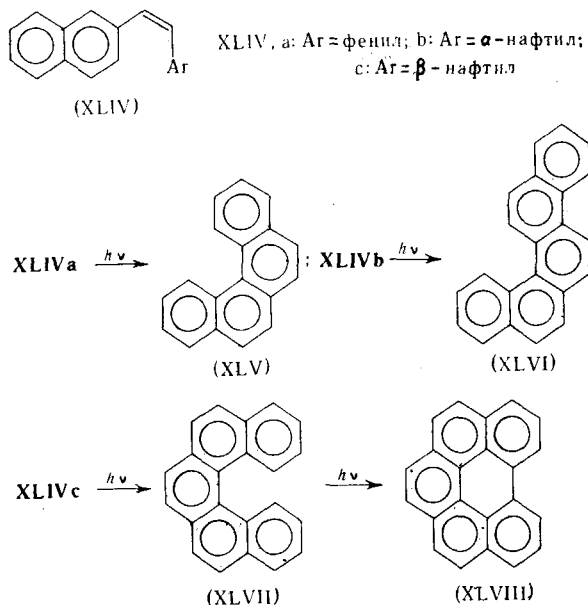


Перкампус и Кассебир³⁰ при циклизации 1,2-дипиридилэтилена нашли, что γ -положение пиридинового кольца более предпочтительно подвергается атаке, нежели α -положение. Циклизацией трех представленных ниже соединений получены следующие изомерные продукты:



* Данные из двух различных источников. Арабские цифры в скобках представляют экспериментально найденные молярные соотношения.

В случае *m*-замещенных азобензола циклизация может происходить по положениям 2 и 6 кольца с заместителем. По стерическим соображениям циклизация по положению 6 представляется предпочтительной. В случае Cl-, I- и COOH-замещенных азобензола получены⁵⁰ 2- и 4-замещенные 3,4-бензциннолина в отношении от 2:1 до 3:1, тогда как в случае NH₂-, NO₂- и COCH₃-замещенных наблюдалось образование только 2-замещенного 3,4-бензциннолина⁵¹. Полная селективность найдена нами⁵² при фотоциклизации 2-нафтилзамещенных этилена (XLIV). В этих случаях реакция идет исключительно по α -положениям нафталина, хотя при этом получают стерически невыгодные продукты.



При данных условиях реакции происходит быстрая дальнейшая циклизация продукта (XLVII) с образованием соединения (XLVIII).

2. Теоретическое рассмотрение методом МО

При наличии неэквивалентных положений, по которым может идти реакция, большой практический интерес представляет вопрос, можно ли на основе расчетов индексов реакционной способности методом МО предсказать ожидаемое направление циклизации. Для первых ориентировочных расчетов удобно использовать простой метод Хюккеля⁵³ (метод МОХ). В качестве индекса реакционной способности мы выбрали в одних случаях индекс свободной валентности F_r^* в первом возбужденном состоянии, в других случаях — энергию локализации радикальных атомов L_{rs}^* или L_{rs}^{**} ⁵².

Эти термины означают:

$$F_r^* = \sqrt{3} - \sum_s P_{rs}^*$$

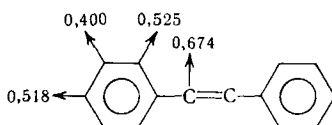
$$L_{rs}^* = M^* - M_{rs}$$

$$L_{rs}^{**} = M^* - M_{rs}^*$$

Здесь P_{rs}^* — порядок π -связи между атомом r и всеми связанными с r атомами s в первом возбужденном состоянии, M^* и M_{rs}^* — энергия π -электронов соответственно стильбена и 4а, 4b-дигидрофенантрена в первом возбужденном состоянии, M_{rs} — энергия π -электронов дигидроформы в основном состоянии.

При вычислениях методом МОХ принимается, что все $\alpha = \alpha_0$ и все $\beta = \beta_0$, если нет специальных оговорок. Все интегралы перекрывания S_{rs} при $r \neq s$ считаются равными нулю, а при $r = s$ S_{rs} равно 1.

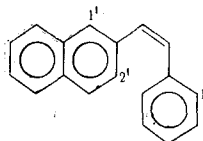
Из значения индексов свободной валентности F_r^* в стильбене следует, что реакция димеризации с образованием тетрафенилциклобутана должна быть более предпочтительной по сравнению с реакцией циклизации с образованием фенантрена:



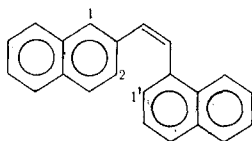
Этот результат находится в согласии с опытом. Циклизация наблюдается прежде всего в сильно разбавленных растворах, когда возможность димеризации значительно уменьшена⁴⁵.

Четко выраженная селективность циклизации в случае соединений (XLIV а—с) тоже может быть объяснена на основе расчета методом МО, причем можно рассматривать как индексы свободной валентности, так и энергии локализации атомов.

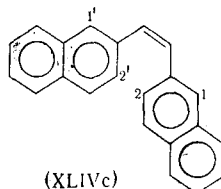
В нижеуказанных формулах дана нумерация положений в кольцах, по которым может идти циклизация:



(XLIVa)

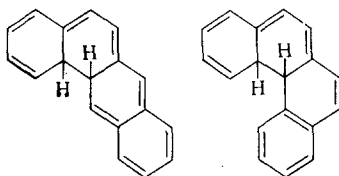


(XLIVb)



(XLIVc)

В качестве модели дигидроформы для расчета M_{rs} , например в случае соединения (XLIVa), следует принять структуры:

 $M_{1,2}$ $M_{1,1'}$

В табл. 1 приведены результаты вычислений методом МО. Из табл. 1 видно, что теоретически реакция циклизации должна идти в основном по α -положениям. Этот результат вытекает из рассмотрения всех трех используемых параметров.

Заметная селективность циклизации, хотя и менее выраженная, найдена экспериментально также в случае 3-стильбазола и некоторых 1,2-дипиридилэтиленов (ср. § 1 гл. II). Табл. 2 содержит вычисленные нами значения индексов, характеризующих реакционную способность этих

ТАБЛИЦА 1

Индексы свободной валентности F_r^* и энергии локализации L_{rs}^* и L_{rs}^{**}

Соединение	Положе- ние r	F_r^*	Положение r, s	L_{rs}^*	L_{rs}^{**}
XLIV a	1	0,504	1,1'	3,114	3,615
	1'	0,667			
	2'	0,450	1,2'	3,472	3,771
XLIV b	1	0,610	1,1'	3,406	
	2	0,455			
	2'	0,493	2,1'	3,472	
XLIV c	1-1'	0,630	1,1'	2,922	2,442
	2-1'	0,452	1,2'	3,281	3,588
			2,2'	3,622	3,713

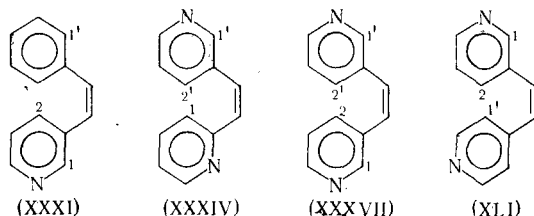
ТАБЛИЦА 2

Индексы свободной валентности F_r^* и энергии локализации L_{rs}^*

Соединение	Положе- ние r	F_r^*	Положе- ние r, s	L_{rs}^*	Соединение	Положе- ние r	F_r^*	Положе- ние r, s	L_{rs}^*
XXXI	1	0,533	—	—	XXXVII	1-1'	0,524	1,1'	3,217
	2	0,531				2-2'	0,531	2,1'	3,243
	1'	0,524						2,2'	3,270
XXXIV	1	0,544	1,1'	3,267	XLI	1	0,537		
	2'	0,527	1,2'	3,244		2	0,526	1,1'	3,24
	1	0,534				1'	0,521	2,1'	3,26

соединений. Нумерация соединений соответствует нумерации нижеприведенных структурных формул. Кулоновский интеграл для атома азота принимается равным $\alpha_N = \alpha_0 + 0,5 \beta_0$.

Как видно из табл. 2, значения индексов реакционной способности различных положений очень близки по величине. При этом разность значений индексов реакционной способности разных положений в гетероциклическом ряду по параметру F_r^* почти на два порядка, а по параметру L_{rs}^* примерно на порядок меньше, чем соответствующие величины для углеводородов, приведенных в табл. 1. Таким образом, в этих случаях нельзя ожидать выраженной селективности.



Для трех изомеров, образующихся при циклизации соединения (XXXVII), следует ожидать на основании значений индекса F_r^* следующее соотношение выходов:



в то время как из значений индекса L_{rs}^* последовательность выходов

изомеров должна быть обратной:



Оба вывода не согласуются с экспериментальными результатами³⁰. Это в некоторой степени справедливо также и для других соединений, приведенных в табл. 2, хотя при этом замечание относится прежде всего к индексу L_{rs}^* .

Из практики применения простого метода МОХ известно, что такие расхождения могут иметь место. Столь малым различиям теоретически рассчитанных индексов, какие представлены в табл. 2, вообще нельзя придавать решающего значения. Более важным результатом, вытекающим из этой таблицы, является вывод, что приведенные в ней соединения не должны обладать сильно выраженной селективностью фотоциклизации и при реакции должны образовываться все возможные изомеры. Однако использованный метод МО не позволяет сделать вывод о соотношении выходов ожидаемых изомеров.

IV. СИНТЕЗ МНОГОЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ

1. Условия реакции

Обычно реакцию фотоциклизации проводят в разбавленных растворах с концентрацией $\leq 10^{-2}$ моль/л, чтобы подавить межмолекулярную фотодимеризацию в циклобутановое соединение.

В качестве растворителей применяются обычные органические растворители, такие как циклогексан, бензол, этанол, уксусная кислота, хлорбензол, диметилформамид, диметилсульфоксид и др.²⁰. Однако выход реакции уменьшается с увеличением полярности растворителя²². В качестве окислителя хорошо проявил себя кислород воздуха в сочетании с небольшим количеством иода^{19, 45}, при этом выход достигает 60—80%. Время облучения составляет от 3 до 20 часов. Реакция в атмосфере воздуха или кислорода без добавки иода требует более продолжительного облучения и дает меньшие выходы сильнее загрязненных продуктов.

Другие окислители, такие как хлорант, Se, S, Te, SeO₂ или Pd/C не дают никакого экспериментального преимущества. Леви и Орчин⁵⁴ нашли, что для реакции фотоциклизации хорошим окислителем является кислород воздуха с добавкой дифенилселенида. При этом превосходные выходы достигаются даже в случае стерически затрудненных фенантронов. При вышеуказанных условиях реакции (иод+кислород воздуха) добавка 0,01 моля CuCl₂ в абсолютном спирте позволяет повысить выход продуктов циклизации примерно на 20—40%⁵⁵.

Особые условия реакции требуются для фотоциклизации 1,2-дифенилзамещенных ароматических соединений, например, превращения *o*-терфенила в трифенилен. При большом количестве иода и длительном облучении получается хороший выход продукта⁵⁶.

Оптимальные условия реакции можно установить, изучая течение реакции с помощью ИК и УФ спектров и тонкослойной хроматографии*.

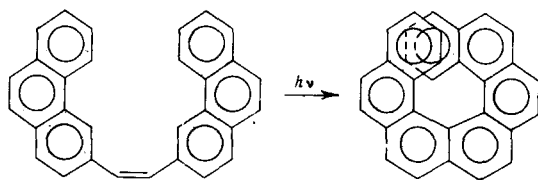
* Многие многоядерные ароматические конденсированные соединения обладают квазилинейчатыми спектрами Шпольского в условиях замороженных кристаллических растворов⁶⁵. Высокая характеристичность таких спектров позволила разработать на их основе спектрально-аналитические методики обнаружения, идентификации и количественного определения малых количеств указанного типа соединений (чувствительность до 10^{-12} моль/л) которые могут быть с успехом использованы для исследования рассматриваемых в обзоре фотохимических реакций. (Прим. перев.).

2. Возможность получения многоядерных ароматических соединений

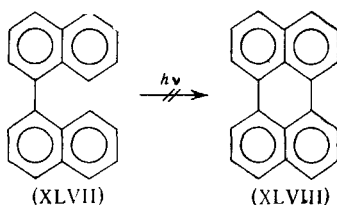
Производные стильбена с заместителями в *o*-, *p*- или α -положениях могут циклизоваться с образованием 1-, 3- и 9-замещенных фенантрена, из *m*-замещенных стильбена получается трудно разделяемая смесь 2- и 4-замещенных фенантрена⁴⁵, 9-фенилфенантрен можно получить из трифенилэтилена⁵⁷.

С помощью фотоциклизации могут быть получены также такие конденсированные ароматические углеводороды как хризен из α -стирилнафталина⁴⁵, бензо[с]-фенантрен из β -стирилнафталина^{52, 57}, пизен из 1,2-ди- α -нафтилэтилена⁵⁷, 5,6-бензхризен из 1-(α -нафтил)-2-(β -нафтил)этилена⁵², 6-метилбензхризен из 1-(9-фенантрен-1-метил)-2-фенилэтилена⁵⁸ и 1,12-бензперилен из 1,2-ди- β -нафтилэтилена⁵².

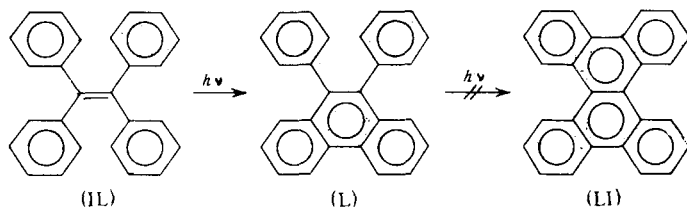
Промежуточный продукт последней реакции — 3,4,5,6-дибензфенантрен мы выделить не смогли. Посредством циклизации 1,2-ди(3-фенантрил)-этилена Фламан-Барбье, Насильски и Мартин⁵⁹ смогли впервые получить гептагелицен:



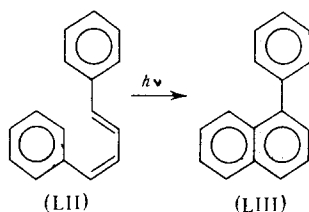
С другой стороны, не удастся осуществить синтез перилена (XLVIII) из α , α' -динафтила (XLVII). Вероятно, в этом случае состояние, аналогичное мезомерному промежуточному состоянию (VII), невозможно²²:



Нам не удалось также после циклизации тетрафенилэтилена (IV) в 9,10-дифенилфенантрен (L) осуществить дальнейшую циклизацию с образованием тетрабензнафталина (LI) (см.²⁰) в условиях, предложенных Харашем и сотр.⁵⁶:



Фотолиз 1,4-дифенилбутадиена-1,3 (LII) приводит к образованию 1-фенилнафталина (LIII) с выходом $\sim 50\%$, фотолиз 1,6-дифенилгекса-триена-1,3,5 дает хризен⁶⁰ с выходом примерно 15—20%:



При облучении 1,3,4,6-тетрафенилгексатриена происходит циклизация и дальнейшая перегруппировка в 1,2,3-тетрафенил-1,4-циклогексадиен⁶¹.

Еще в 1907 г. Штоббе⁶² получил фотолизом ангидрида дибензальянтарной кислоты ангидрид 1-фенилнафталин-2,3-дикарбоновой кислоты с почти количественным выходом. Реакция была распространена на замещенные соединения ($-\text{CH}_3$, OCH_3), она может протекать и как темновая термическая реакция⁶³.

В особых условиях реакции (ср. § I, гл. III) Хараши и сотр.⁵⁶ получили из *o*-терфенила трифенилен, из *o*, *p*-кватерфенила 2-фенилтрифенилен, в то время как 1,3,5-трифенилазулен в реакцию не вступал (три фенильных остатка не могут быть расположены в одной плоскости из-за стерических факторов).

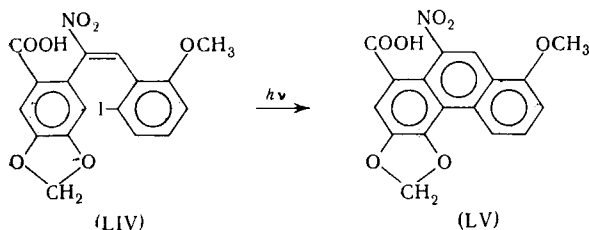
Фотоциклизации также могут быть подвергнуты 1,2-дифенилзамещенные циклоолефины. Так, из 1,2-дифенилциклопентена получен 9,10-циклопентенофенантрен⁴⁵. При облучении 2,3-дифенилфурана образуется [9,10 *b*]-фенантрофуран⁶⁴.

По изменению УФ спектров при фотолизе 1,2,5,6-тетрафенил-1,5-циклооктадиена и 1,2-дифенилциклобутена Уайт и Энхальт⁶⁵ заключили, что при этом происходит замыкание фенантренового кольца.

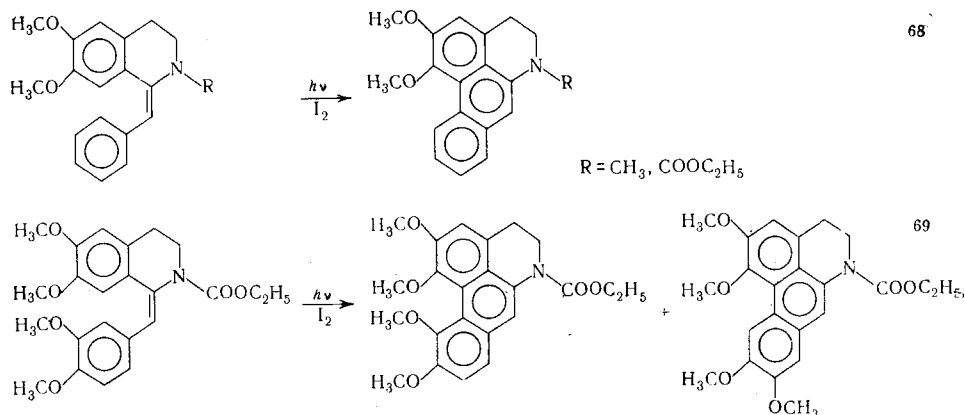
3. Применение фотоциклизации для синтеза природных соединений

С целью синтеза природных соединений Купчан и Вормсер^{66, 67} работали фенантреновый синтез. Фотоциклизацией *o*-иодзамещенных стильбена они получили хорошие выходы продуктов ($>90\%$) за короткое время реакции (2—4 часа), при этом удалось также осуществить циклизацию в случае соединения с нитрогруппой (например получен $\sim 40\%$ -ный выход нитрофенантрена).

Этим методом получен природный опухолевый ингибитор, аристолохияевая (кирказоновая) кислота (LV):



Кава, Хавличек, Линдерт, Шпенглер⁶⁸ и Янг, Ленц и Шани⁶⁹ сообщили одновременно и независимо друг от друга о синтезе дегидроапорфанов, которые представляли собой предварительную ступень синтеза алкалоидов ряда апорфина:



V. РЕАКЦИИ ГЕТЕРОАНАЛОГОВ СТИЛЬБЕНА

1. Гетероатомы в кольце

Условия реакции в этом случае аналогичны рассмотренным в § 1, гл. IV. Производные этилена с пятичленными гетероциклическими заместителями до сих пор удалось циклизовать лишь в тех случаях, когда вместо фенильного имеется тиенильный остаток. Каррузерс и Стюарт^{27, 70} получили с очень хорошим выходом нафто-[2,1 b]-тиофен и 11-тиобензофлуорен из 2-стирилтиофена и 2-стирил-бензо[b]-тиофена соответственно. В случае *o*-метилстирил-2-тиофена наряду с метилзамещенным продуктом циклизации получено также 20% незамещенного нафто-[2,1 b]-тиофена. В случае 2-стирилфурана и 1-метил-1-ферроценил-2-фенилэтилена циклизации мы не наблюдали.

Производные 2-, 3- и 4-стильбазола могут циклизоваться фотохимически с образованием производных бензо-[f]-хинолина, бензо-[f]-изохинолина и бензо-[h]-изохинолина⁴⁷ соответственно.

Гауцо и Галиацо⁷¹ подтвердили этот результат и, кроме того, нашли, что 2-стильбазол, замещенный метильной группой в реакционноспособном положении, превращается в бензо-[f]-хинолин с отщеплением метильной группы. Соли 1-стирилпиридиния циклизуются с хорошим выходом в соли фенантридиния^{46, 72}. Все 6 изомеров 1,2-дипиридилэтилена могут подвергаться фотоциклизации, при этом получаются все 10 изомеров фенантролина. Однако выходы разных изомеров сильно различаются. В качестве побочных продуктов образуются 1,2-дипиридилэтанол, 1,2,3,4-тетрапиридилциклобутан и 9,10-дигидрофенантролин^{30, 73}.

2. Гетероатомы в мостике

а. Условия реакции

Для циклизации азометингов и азобензолов лучше использовать в качестве растворителя конц. H_2SO_4 . В органических растворителях осуществить циклизацию азосоединений обычно не удается, а в случае некоторых азометингов она протекает с неудовлетворительным выходом и осложняется побочными реакциями. Наконец, в случае азобензола с успехом применялась в качестве среды система уксусная кислота + FeCl_3 ²².

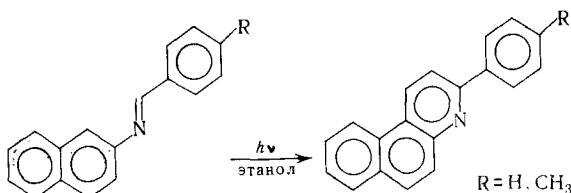
В противоположность производным стильбена, фотолиз рассматриваемых соединений требует значительно более продолжительного облучения (5—300 час.). Вследствие механизма диспропорционирования можно ожидать выход не более 50%^{38, 39}.

6. Примеры применения для синтеза многоядерных гетероциклов

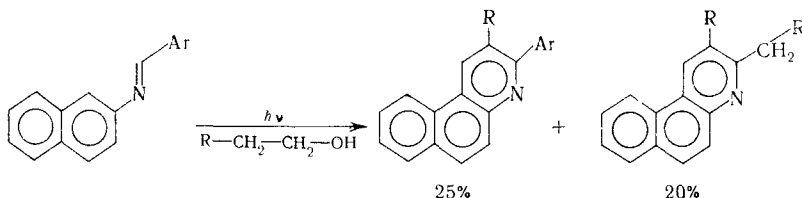
Из бензальанилина в конц. H_2SO_4 можно получить фенантридин с выходом до 40%. Наряду с этим образуется ~35% бензиламина³⁸. Колицанин (6,12-диазахризен) — продукт разложения алкалоида колицантина, был получен из анила 4-формилхинолина в конц. H_2SO_4 ⁷⁴ с 53%-ным выходом.

В спиртовом растворе удастся циклизовать шиффовы основания, полученные из 1-нафталальдегида и 1-нафтиламина, при этом выход дибензо [с, i]-фенантридина составляет 40%⁷⁵. Бензофенонанил может циклизоваться в циклогексане с образованием 9-фенилфенантридина⁴².

Напротив, при облучении шиффовых оснований из бензальдегида и 2-нафтиламина в этиловом спирте Шеннон, Зильберман и Стернхем⁷⁶ получили 2-фенил-5,6-бензохинолин:

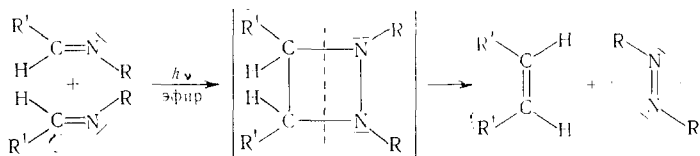


В ходе реакции встраивается фрагмент C_2 , вероятно из ацетальдегида, образующегося при фотоокислении этанола. При применении высших первичных спиртов выделены два продукта⁷⁷:



где $CH(CH_3)_2$, $n-C_4H_9$; $Ar-C_6H_5$; $o-CH_3OC_6H_4$; $p-NO_2C_6H_4$; $o-Cl-C_6H_4$.

При фотолизе *p*-диметиламинобензальанилина в эфирном растворе образуется наряду с 15% 9-диметиламинофенантридина также 35% *транс*-азобензола и 25% *цис*-4,4'-бис-(диметиламино)-стильбена⁷⁸. Образование обоих побочных продуктов указывает на вероятное образование в реакционной смеси 1,2-дiazетина в качестве промежуточного продукта:



где $R=C_6H_4$; $R'=p-(CH_3)_2N-C_6H_4$.

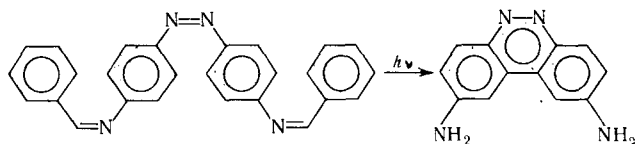
По фотоциклизации азобензола имеется ряд экспериментальных исследований^{22, 39, 41, 43, 50, 51, 79, 80}.

Фотолиз азобензола в конц. H_2SO_4 приводит к образованию 9,10-фенантролина с 48%-ным выходом^{39, 79}. В то время как 2-фенилазонафталин, 1,1'-, 1,2- и 2,2'-азонафталины в этих условиях не циклизируются, из 1-фенилазонафталина в кислых растворах получают нафто-[1,2с]-циннолин⁸⁰.

В эту реакцию могут вступать 2-, 3- и 4-замещенные азобензола^{50, 80}. При облучении 2-замещенных азобензола ($\text{X}=\text{CH}_3$, Cl, I, COOH) наряду с 4-замещенным 9,10-фенантролином получен незамещенный 9,10-фенантролин. Помимо описанных реакций отщепления наблюдалась также миграция группы CH_3 . Так, из 2,4,6-триметилазобензола получается 1,2,4-триметил-бензо-[с]-циннолин^{43, 50}, а 4-фенилазобензол циклизуется в 2-фенилбензол[с]-циннолин.

Для 4-замещенных азобензола с группами $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ или $-\text{OSN}_3$ циклизация не наблюдается или идет очень медленно.

Однако при фотохимическом циклодегидрировании 4-бензальамино- и 4,4'-бис-бензальаминоазобензола получаются с высоким выходом (80%) 3-амино- и 3,6-диамино-9,10-фенантролин⁵¹:



Попытки осуществить циклизацию азоксибензолов оказались безуспешными³⁹.

* * *

Производные стильбена при УФ облучении в разбавленных растворах циклизируются с образованием производных фенантрена.

Нами обсужден механизм, условия и применимость этой реакции для синтеза конденсированных ароматических углеводородов и природных соединений. Сопоставляются экспериментальные данные и расчеты методом МО в связи с проблемой селективности фотоциклизации.

Глубоко аналогичные соотношения можно наблюдать также в ряду гетероаналогов стильбена. В то время как соединения с гетероатомами в цикле могут вступать в реакцию в тех же условиях, что и производные стильбена, азометины и азосоединения зачастую требуют особых условий реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Шёнберг, Препаративная органическая фотохимия, ИЛ, М., 1963.
2. Н. Турро, Молекулярная фотохимия, «Мир», М., 1967.
3. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», М., 1968.
4. Сборник *Advances in Photochemistry*, Bd. 1—4, London, 1963—1966.
- 5.* А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, «Наука», Ленинград, 1967.
6. A. Smakula, *Ztschr. physik. Chem., Abt. B.*, **25**, 90 (1934).
7. R. E. Buckles, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1040 (1955).
8. R. Srinivasan, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1039 (1963).
9. G. F. Fonken, *Tetrahedron Letters*, **1962**, 549.
10. R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2806 (1961).
11. R. Srinivasan, J. C. Powers, *J. Chem. Phys.*, **39**, 580, 582 (1963).
12. N. D. Zelinskii, J. N. Titz, *Ber.*, **62**, 2869 (1929).
13. M. Zander, W. H. Franke, *Chem. Ber.*, **99**, 2449 (1966).

* Ссылки, помеченные звездочкой, добавлены переводчиком.

14. K.—H. Grellman, G. M. Shermann, H. Linschitz, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1881 (1963).
15. H. Linschitz, K.—H. Grellmann, J. Am. Chem. Soc., **86**, 303 (1964).
16. A. Fozard, C. K. Bradsher, Tetrahedron Letters, **1966**, 3341.
17. T. Sato, E. Yamada, Y. Okamura, T. Amada, K. Hata, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1049 (1965).
18. G. Ciamician, P. Silber, Ber., **35**, 4128 (1902).
19. F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon, L. L. Lindquist, M. L. Savitz, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4361 (1962).
20. F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon, Там же, **86**, 3094 (1964).
21. F. B. Mallory, J. T. Gordon, C. S. Wood, Там же, **85**, 828 (1963).
22. P. Hugelshofer, J. Kalvoda, K. Schaffner, Helv. chim. acta, **43**, 1322 (1960).
23. H. Stegemeyer, Naturforsch., **17b**, 153 (1962).
24. W. M. Moore, D. D. Morgan, F. R. Stermitz, J. Am. Chem. Soc., **85**, 830 (1963).
25. G. S. Hammond, I. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt, C. Dalton, Там же, **86**, 3197 (1964).
26. L. S. Forster, Theoret. chem. acta, **5**, 81 (1966).
27. W. Carruthers, H. N. M. Stewart, J. Chem. Soc., **1965**, 6221.
28. R. B. Woodward, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., **87**, 395 (1965).
29. K. Fukui, Tetrahedron Letters, **1965**, 2009.
30. H. H. Perkampus, G. Kassebeer, Lieb. Ann. Chem., **696**, 1 (1966).
31. K. A. Muszkat, D. Gegiou, E. Fischer, Chem. Commun., **1965**, 447.
32. H. R. Blattmann, D. Mevche, E. Heilbronner, R. J. Molynaux, V. Boelkeheide, J. Am. Chem. Soc., **87**, 130 (1965).
33. M. V. Sargent, C. J. Timmons, Там же, **85**, 2186 (1963).
34. M. V. Sargent, C. J. Timmons, J. Chem. Soc., Suppl. 1, **1964**, 5544.
35. N. Thosima, J. Moritani, Tetrahedron Letters, **1967**, 357.
36. J. Moritani, N. Thosima, Там же, **1967**, 467.
37. F. J. Watson, R. Srinivasan, J. C. Powers, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1355 (1963).
38. M. G. Badger, C. P. Joshua, G. E. Lewis, Tetrahedron Letters, **1964**, 3711.
39. G. E. Lewis, Там же, **1960**, 12.
40. G. Zimmermann, L. Chow, U. Paik, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3528 (1958).
41. G. E. Lewis, J. Org. Chem., **25**, 2193 (1960).
42. F. B. Mallory, C. S. Wood, Tetrahedron Letters, **1965**, 2643.
43. M. G. Badger, R. J. Drewier, G. E. Lewis, Austral. J. Chem., **19**, 643 (1966).
44. A. H. Несмеянов, Р. В. Головня, ДАН, **133**, 1337 (1960).
45. C. S. Wood, F. B. Mallory, J. Org. Chem., **29**, 3373 (1964).
46. R. E. Doolittle, C. K. Bradsher, Там же, **31**, 2616 (1966).
47. C. E. Loader, M. V. Sargent, C. J. Timmons, Chem. Commun., **1965**, 127.
48. C. E. Loader, C. J. Timmons, J. Chem. Soc., **1966**, 1078.
49. G. Galiazzo, P. Bortolus, G. Gauzzo, Tetrahedron Letters, **1966**, 3717.
50. M. G. Badger, R. J. Drewier, G. E. Lewis, Austral. J. Chem., **17**, 1036 (1964).
51. M. G. Badger, R. J. Drewier, G. E. Lewis, Там же, **18**, 1639 (1965).
52. M. Scholz, M. Mühlstädt, F. Dietz, Tetrahedron Letters, **1967**, 665.
53. А. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, «Мир», М., 1961.
54. E. J. Lewi, M. Orchin, J. Org. Chem., **31**, 4302 (1966).
55. D. J. Collins, J. J. Hobbs, Chem. a. Ind., **85**, 1725 (1965).
56. H. Kharasch, T. G. Alston, H. B. Lewis, W. Wolf, Chem. Commun., **1965**, 242.
57. F. B. Mallory, C. S. Wood, Org. Syntheses, **45**, 91 (1966).
58. W. Carruthers, Chem. Commun., **1966**, 548.
59. M. Flammang-Barbieux, J. Nasielski, R. H. Martin, Tetrahedron Letters, **1967**, 743.
60. G. F. Fonken, Chem. a. Ind., **83**, 1327 (1962).
61. R. J. Theis, R. E. Dessy, J. Org. Chem., **31**, 4248 (1966).
62. H. Stobbe, Ber., **40**, 3372 (1907).
63. F. G. Baddar, L. S. El-Assal, M. Grindy, J. Chem. Soc., **1948**, 1270.
64. A. Padwa, R. Hartmann, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3759 (1966).
65. E. H. White, J. P. Anhalt, Tetrahedron Letters, **1965**, 3937.
66. S. M. Kupchan, H. C. Wormser, Там же, **1965**, 359.
67. S. M. Kupchan, H. C. Wormser, J. Org. Chem., **30**, 3792 (1965).
68. C. P. Cava, S. C. Havlicek, A. Lindert, R. J. Spangler, Tetrahedron Letters, **1966**, 2937.
69. N. C. Yang, R. G. Lenz, A. Shani, Там же, **1966**, 2941.
70. W. Carruthers, H. N. M. Stewart, Там же, **1965**, 301.
71. P. Bartulus, G. Gauzzo, G. Galiazzo, Там же, **1966**, 239.

72. R. E. Doolittle, C. K. Bradscher, *Chem. a. Ind.*, **85**, 1631 (1965).
73. H. H. Perkampus, P. Senger, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **67**, 876 (1963).
74. V. M. Clark, A. Sox, *Tetrahedron*, **22**, 3421 (1966).
75. M. P. Cava, R. H. Schlesinger, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 2109.
76. J. S. Shannon, H. Silbermann, S. Sternhell, Там же, **1964**, 659.
77. P. J. Collin, H. Silbermann, S. Sternhell, G. Suguwoz, Там же, **1965**, 2063.
78. S. Seales, R. A. Clasen, Там же, **1965**, 1627.
79. M. G. Badger, R. J. Drewier, G. E. Lewis, *Austral. J. Chem.*, **16**, 1042 (1963).
80. M. G. Badger, N. C. Jamieson, G. E. Lewis, Там же, **18**, 190 (1965).
- 81.* Р. Н. Нурмухаметов, *Усп. химии*, **36**, 1629 (1967).
- 82.* J. N. Murrell, *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*, N. Y., London, 1963.
- 83.* В. А. Изманльский, Е. А. Смирнов, *ЖОХ*, **26**, 3389 (1956).
- 84.* J. Schulze, F. Gerson, J. N. Murrell, E. Heilbronner, *Helv. chim. acta*, **44**, 428 (1961).
- 85.* Э. В. Шпольский, *Усп. физ. наук*, **68**, 51 (1959); **77**, 321 (1962); **80**, 255 (1963).

Институт органической химии
Карл-Маркс Университета, Лейпциг
