

УДК 547.02 : 547.235 : 547.717 : 543.422

О СТРОЕНИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ
И ИХ ИЗОМЕРОВ

О. П. Студзинский и И. К. Коробицына

В статье изложены современные представления о тонкой электронной структуре алифатических диазосоединений, полученные на основе экспериментальных данных (ИК-, УФ-, ПМР-спектроскопии), а также с помощью квантово-механических расчетов по методу МО-ЛКАО. Эти представления позволяют объяснить многие химические свойства диазоалканов, а иногда дают возможность и предсказать их. Кроме «классических» алифатических диазосоединений рассматриваются структура и свойства их изомеров — линейных (N-изоцианамин) и циклических (диазирины).

Библиография 99 наименований.

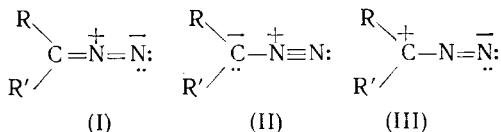
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1754
II. Тонкая электронная структура алифатических диазосоединений	1755
III. Изомеры алифатических диазосоединений	1764

I. ВВЕДЕНИЕ

С момента выхода в свет последних больших обзорных статей¹ и монографий^{2,3}, посвященных строению и свойствам диазоалканов, прошло около 10 лет. За это время появилось значительное количество работ о тонкой структуре алифатических диазосоединений и их изомеров. В настоящей статье сделана попытка обобщить эти новые данные, имеющие существенное значение для теоретической органической химии. Литература собрана по 1969 год включительно.

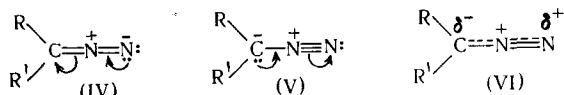
Вопрос о строении алифатических диазосоединений возник вскоре после их открытия Курциусом в 1883 г.⁴⁻¹⁰. Лишь через 50 лет Берш^{11,12} физическими, а позднее Клаузиус¹³ химическими методами доказали линейное строение диазосоединений. В 1920—1930 гг. строение диазоалканов было предложено изображать формулами (I), (II), (III)¹⁴⁻¹⁸:



Обычно при обсуждении строения CN_2 -группы диазоалканов в основном состоянии пользуются лишь формулами (I) и (II) с координационными связями $\text{N}\rightleftharpoons\text{N}$ и $\text{C}\leftarrow\text{N}$ соответственно. Это вызвано тем, что формуле (III) соответствует менее стабильное молекулярное состояние по сравнению с (I) и (II), так как в ней меньше ковалентных связей и заряды удалены на большее расстояние².

Измеренные Бершем электронографическим методом межъядерные расстояния в диазометане показали, что найденные межъядерные расстояния не согласуются с вычисленными для этих формул по правилу адди-

тивности ковалентных радиусов, даже с внесением поправок на заряженность атомов^{19,20}. Значения экспериментально найденных межатомных расстояний лежат между значениями, вычисленными для структур (I) и (II). Это отклонение объясняется выравниванием электронной плотности в связях CN и NN. Связи CN и NN являются нецелочисленными: связь CN — промежуточная между двойной и простой, а NN — между двойной и тройной. Отрицательный заряд CN₂-группы в действительности распределен между α-углеродным и β-азотным атомами, что можно выразить формулами (IV), (V), (VI)²



Наиболее правильным способом изображения диазоалканов является совокупность граничных формул (I) и (II), взятых с определенным вкладом каждой в резонансный гибрид. Однако отчасти из-за незнания величин этих вкладов, отчасти для простоты пользуются только одной из них. Несколько более строгими являются формулы (IV)—(VI).

Некоторые данные о распределении электронной плотности в молекулах диазоалканов можно получить на основании изучения их химических свойств. Во многих реакциях диазоалканы проявляют нуклеофильный характер, так как углеродный и N_β-атомы CN₂-группы заряжены отрицательно, а положительно заряженный N_α-атом уже обладает максимумом ковалентности и не может быть источником электрофильной активности².

Из приведенных соображений следует, что нуклеофильные свойства диазоалканов ослабляются с введением электроноакцепторных заместителей (например, карбонильной или карбалкоксигруппы), при этом термо- и кислотостабильность диазосоединений повышаются, введение же электронодонорных заместителей (например, алкильных групп) увеличивает нуклеофильность диазоалканов, одновременно снижая их устойчивость.

Детально эти вопросы изложены в обзорных статьях Хьюзена¹ и монографиях Дьяконова² и Цоллингера³.

Более тщательное изучение тонкой структуры диазоалканов, выяснение вопроса о распределении электронной плотности в алифатических диазосоединениях, стало возможным лишь благодаря применению спектроскопических и квантово-механических методов исследований.

II. ТОНКАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

1. Диазоуглеводороды и диазокарбонильные соединения (изучение строения спектральными методами)

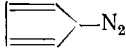
В структурах (I) и (II) у α-углеродного атома и у заместителей R и R' создается различная электронная плотность, и, следовательно, химический сдвиг протонов у C_α-атома или у заместителей при нем будет различным в зависимости от преобладания той или иной формы. При этом следует ожидать, что чем больше вклад структуры (II), т. е. чем больше отрицательный заряд на C_α, тем больше будет величина химического сдвига протонов (в τ-шкале), и наоборот.

В 1964 г. Ледвик и Фридрих²¹ измерили спектры ПМР ряда диазосоединений и интерпретировали полученные результаты. В табл. 1 при-

ведены величины химических сдвигов протонов у α -, β -, γ -углеродных атомов и протонов ароматических колец заместителей.

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, химический сдвиг протонов у диазометана значительно больше, чем у алленов, олефинов и альдегидов²¹, что говорит об увеличении экранирования метиленовых протонов и, следовательно, о большем вкладе карбанионной структуры (II) по сравнению со структурой (I).

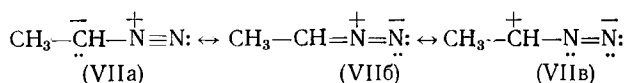
ТАБЛИЦА 1
Химические сдвиги протонов в диазоалканах²¹

Диазосоединение	Химический сдвиг протонов в τ -шкале (м. д.)*	Сложность сигнала
CH_2N_2	α 6,92	
CH_3CHN_2	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ 6,78} \\ \beta \text{ 8,30} \end{array} \right.$	Дублет
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHN}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ 5,42} \\ \beta \text{ 6,71} \\ \gamma \text{ 8,93} \end{array} \right.$	Мультиплет Квартет Триплет
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OOCCHN}_2$	α 5,04	
$\text{CH}_3\text{OOCCHN}_2$	α 5,04	
	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ 3,38} \\ \beta \text{ 4,14} \end{array} \right.$	Квартет Квартет
PhCHN_2	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ 5,42} \\ \text{Ar} \text{ 3,10} \end{array} \right.$	Мультиплет
Ph_2CN_2	Ar 2,74	Синглет

* Рабочая частота прибора 40 мсц, использовались растворители: четыреххлористый углерод, хлористый метил и трифтортрихлоретан. Влияние растворителя на величину химического сдвига незначительно.

Аналогичных взглядов придерживается и Костер²², тщательно изучивший спектр ПМР диазометана в различных растворителях. Правда, при этом не исключено, что подобное увеличение экранирования α -протонов в диазометане и его алкилзамещенных производных может отчасти объясняться и диамагнитной анизотропией диазогруппы, аналогично тому, как это имеет место в случае ацетиленов и нитрилов^{23, 24}.

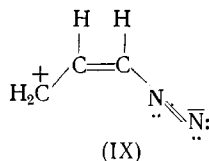
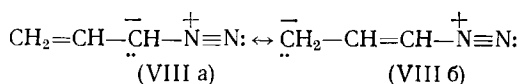
Химический сдвиг α -протонов диазоэтана близок по величине сдвигу протонов в диазометане и поэтому диазоэтан лучше описывается формулой (VIIa):



Одна из граничных структур (VIIв), видимо, совсем не осуществляется, так как сколько-нибудь значительный вклад ее в резонансный гибрид привел бы к деэкранированию β -протонов, а найденная величина их химического сдвига является нормальной для метильной группы, соединенной с ненасыщенной системой.

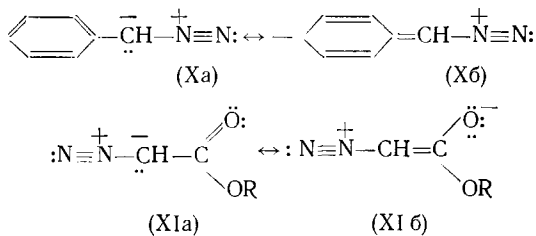
Из всех протонов винилдиазометана наибольший химический сдвиг (τ 8,93 м. д.) имеют протоны при γ -углеродном атоме. Этот факт аналогичен увеличению экранирования карбанионных метиленовых протонов в

аллилмагниггалогенидах²⁵⁻²⁷:

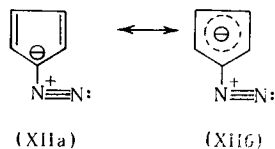


Из соотношения величин химических сдвигов α -, β - и γ -протонов можно было бы заключить, что структура (VIIIб), имеющая наиболее карбанионный характер при γ -углеродном атоме, вносит самый значительный вклад в реальное состояние молекулы. Однако подходить к подобной интерпретации ПМР-спектров винилдiazометана следует с осторожностью, так как столь значительное экранирование λ -метиленовых протонов возможно и в том случае, если винилдiazометан существует в *цис*-форме (IX); при этом предполагается, что экранирующий эффект NN-связи подобен эффекту C=C- и C=O-связей²⁸.

Величины химических сдвигов α -протонов фенилдiazометана и diaзоуксусного эфира также свидетельствуют о большем вкладе карбанионной структуры (II) по сравнению с (I); при этом карбанионные формы (Ха) и (XIa) этих diaзосоединений могут дополнительно стабилизироваться переносом отрицательного заряда с α -углеродного атома на фенильную или карбалкоксигруппу (Xб и XIб).



В случае diaзоциклопентадиена химический сдвиг β -кольцевого протона подобен сдвигу протона в циклопентадиениллитий, на основании



чего можно считать, что diaзоциклопентадиен (XII) обладает почти полностью карбанионным характером в кольце, придающим ему свойства небензонадной ароматической системы^{29, 30}.

Таким образом, карбанионный и нуклеофильный характер diaзоалканов, о котором судят на основании их химических свойств, находится в соответствии с качественными данными ПМР-спектроскопии.

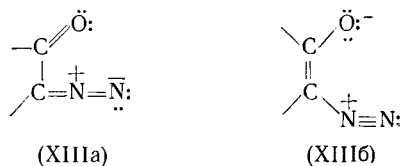
* Недавно появилось сообщение³¹ о другом алифатическом diaзосоединении, являющемся также представителем небензонадной ароматической системы — diaзоциклонона-тетраене. Свойства его изучаются.

Необходимо подчеркнуть, что употребляемые термины «карбанионный» характер и «карбанионная» структура не следует понимать только как распределение отрицательного заряда CN_2 -группы на α -углеродном атоме (что может в действительности осуществляться только в диазометане). Их следует понимать более широко — как распределение основной доли отрицательного заряда на α -углеродном атоме, и на связанных с ним заместителях, что осуществляется во всех производных диазометана.

Как следует из изложенного, метод ПМР-спектроскопии применяется, главным образом, для исследования электронной структуры диазосоединений, имеющих атомы водорода или углеводородные группы, непосредственно связанные с α -углеродным атомом. В случае же α -диазокарбонильных и, особенно, α -диазо- β,β' -дикарбонильных соединений, интерпретация данных ПМР-спектроскопии затруднительна, поэтому для исследования структуры этих диазосоединений широко используется метод ИК-спектроскопии.

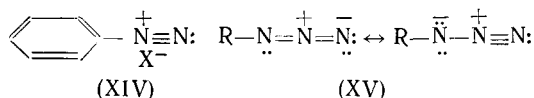
α -Диазокарбонильные и α -диазо- β,β' -дикарбонильные соединения занимают несколько особое место среди алифатических диазосоединений. Они обладают рядом необычных для диазоалканов свойств: большей устойчивостью к действию кислот и нагреванию, отсутствием в ряде случаев реакции на карбонильную группу и способностью отдельных представителей образовывать соединения, близкие по характеру ароматическим солям диазония³².

Для алифатических диазокарбонильных соединений были предложены две граничные структуры, за которыми в литературе укрепились названия «диазооксидной» (XIIIa) и «диазоангидридной» (XIIIб)³²:



Оценка вкладов этих структур в резонансный гибрид делается, исходя из тех соображений, что переход от структуры (XIIIa) к (XIIIб) вызовет соответствующие изменения в ИК-спектре. Вследствие уменьшения двоевязанности в карбонильной группе следует ожидать сдвига полосы поглощения в длинноволновую область по сравнению с обычной кето (или карбалдоксо) группой. Диазогруппа от системы кумулированных связей в (XIIIa) перейдет в (XIIIб) к NN-тройной связи диазониевой структуры, что в ИК-спектре должно вызвать сдвиг полосы поглощения NN-валентных колебаний в коротковолновую область по сравнению с диазоуглеводородами. Эти сдвиги полос поглощения CO- и NN-валентных колебаний и служат характеристикой вкладов структур (XIIIa) и (XIIIб) в реальное состояние молекулы^{32–37}.

Чтобы выявить область, в которой могут находиться полосы поглощения диазогруппы в диазокарбонильных соединениях, рассмотрим ароматические соли диазония (XIV) и азиды (XV).



Реальное состояние соли диазония, с полным основанием, выражается структурой (XIV), и диазогруппа поглощает в области $2200\text{—}2300\text{ см}^{-1}$; поглощение же азидов (XV), где вклады обеих структур примерно равны, наблюдается в области $2100\text{—}2160\text{ см}^{-1}$ ^{38,39}.

Таким образом, диазогруппа в диазочарбонильных соединениях должна поглощать в области $2000\text{--}2300\text{ см}^{-1}$. Чем больше в этих границах сдвиг в высокочастотную область, тем больше вклад структуры (XIIIб) в резонансный гибрид, а чем больше сдвиг в низкочастотную область, тем больше участие структуры (XIIIа) (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Окраска алифатических диазосоединений и частоты полос поглощения диазогруппы ^{32—37, 40—42}

Диазосоединение	$\nu_{N_2}, \text{ см}^{-1}$	Окраска
Циклические дикарбонильные диазосоединения	2150—2190	Бесцветные
$R'-CO-CN_2-CO-R$	2140—2160	Бесцветные, желтые
$R-CO-CN_2-R'$ (линейные и циклические)	2080—2130	Зеленовато-желтые
Диазоуглеводороды	2020—2120	Зеленовато-желтые, красные

Естественно, что доля диазоангидридной структуры особенно велика в тех соединениях, где переход в диазооксидную форму по тем или иным причинам невозможен; примером может служить 5-диазоурацил (ν_{N_2} , 2190 см^{-1}) ³².

Поглощение СО-группы в диазочарбонильных соединениях следует ожидать в области от 1720 см^{-1} (поглощение карбонила в обычных кетонах) до 1600 см^{-1} (поглощение карбонила в енолизированных β-дикарбонильных соединениях, обладающих внутримолекулярной водородной связью) ³². Чем больше сдвиг в низкочастотную область, тем больше участие СО-группы в образовании структуры (XIIIб), и наоборот (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

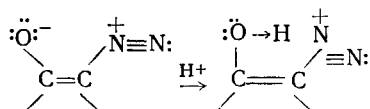
Поглощение СО-группы в карбонильных и диазочарбонильных соединениях ³²

Диазочарбонильное соединение	$\nu_{C=O}$ в диазочарбонильных соединениях, см^{-1}	$\nu_{C=O}$ в карбонильных соединениях, см^{-1}
$R-CN_2-CO-R'$	1640—1670	1705—1725
$R-CN_2-COOR'$	1670—1720	1735—1750
$R-CN_2-CH_2-COOR'$	1735—1750	1735—1750
$H-CN_2-CO-R'$	1620—1630	1705—1725
$H-CN_2-COOR'$	1690	1735—1750

Оказалось ^{33,34}, что не только величина смещения полосы поглощения NN-валентных колебаний, но и величина молярной интегральной абсорбции этой полосы поглощения может служить критерием участия граничных форм (XIIIа) и (XIIIб) в резонансном гибриде. Чем больше участие диазоангидридной формы (XIIIб), и чем больше, следовательно, сдвиг в высокочастотную область NN-валентных колебаний, тем меньше молярная интегральная абсорбция этой полосы. Так, например, для диазодикарбонильных соединений с повышенным участием диазоангидридной формы она в 1,5—2 раза меньше, чем для монокарбонил-диазосоединений, и составляет, соответственно $(3,2\text{--}4,1) \cdot 10^{-4}\text{ мол}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ для первых и $(4,6\text{--}5,2) \cdot 10^{-4}\text{ мол}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ для вторых ^{33—35}.

Структура диазочарбонильных соединений тем ближе к диазониевой, чем больше рядом с диазогруппой находится карбонильных групп. При этом в ряду алифатических диазосоединений растет их устойчивость; так,

диазокетоны, имеющие обычно желтую или зеленовато-желтую окраску, медленно разлагаются уксусной и бензойной кислотами и довольно быстро минеральными кислотами. Диазодикарбонильные соединения значительно устойчивее к действию кислот. Часто они способны растворяться в концентрированной соляной кислоте, а при разбавлении водой выделяться неизмененными. Разлагаются они концентрированными кислотами только при нагревании. Это объясняется тем, что у диазодикарбонильных соединений, обладающих весьма высоким вкладом структуры (XIIIб), протон присоединяется к сильно электроотрицательному атому кислорода, а не к α -углеродному атому (форма XIIIа) с образованием нестабильного диазониевого иона:



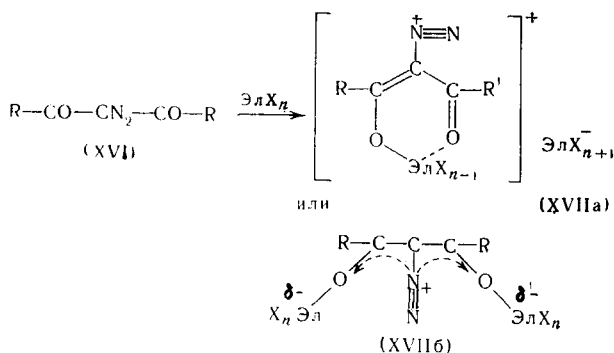
Поэтому, чем больше участие структуры (XIIIб), тем устойчивее диазодикарбонильное соединение к действию кислоты³².

Все изложенное справедливо для α -диазодикарбонильных соединений; карбонильная группы в β -положении к диазогруппе никакого участия в образовании диазоангидридной структуры не принимает (см. табл. 3).

Доля структуры (XIIIб) в реальном состоянии молекулы растет при наличии рядом с карбонильной или диазогруппой электроакцепторных заместителей (галогена, карбонильной или карбалькоксигруппы) и падает при введении электронодонорных групп (например, алкильных радикалов), что подтверждается спектральными и химическими свойствами в ряду диазодикарбонильных соединений³²⁻³⁵.

Увеличением вклада более стабильной диазониевой структуры (XIIIб) объясняется и уменьшение квантового выхода фотолиза диазосоединений при переходе от диазоуглеводородов к диазодикарбонильным соединениям⁴³ (табл. 4).

Существуют также производные алифатических диазосоединений, структура которых весьма близка к структуре солей диазония; это аддукты диазодикарбонильных соединений с кислотами Льюиса (XVIIа) или (XVIIб)⁴⁴⁻⁴⁸:



где ЭлX_n — кислота Льюиса.

Образование этих бесцветных кристаллических соединений происходит за счет присоединения кислоты Льюиса по кислородному атому,

благодаря чему наблюдается дополнительное оттягивание отрицательного заряда с углеродного атома CN_2 -группы, и структура приобретает характер ароматической соли диазония. Об этом свидетельствует смещение полосы поглощения диазогруппы аддукта в область $2180\text{--}2240\text{ см}^{-1}$ по сравнению с исходными диазодикарбонильными соединениями (XVI) ($2130\text{--}2150\text{ см}^{-1}$).

Таким образом, α -диазодикарбонильные и особенно, α -диазо- β , β' -дикарбонильные соединения по своим химическим свойствам и спектральным характеристикам занимают промежуточное место между диазоуглеводородами и ароматическими солями диазония. В эту же область попадает и группа весьма интересных соединений *o*- и *p*-хинондиазиды и *p*-имидхинондиазиды⁴⁹, рассмотрение которых не входит в задачу нашей работы.

Рассмотренные в настоящем разделе спектральные характеристики алифатических диазосоединений позволяют с достаточным основанием считать, что наибольший вклад в реальное состояние этих соединений вносит либо карбанионная форма, либо близкая ей диазоантидидная (в случае диазодикарбонильных соединений). Однако следует подчеркнуть, что эти выводы носят чисто качественный характер, между тем как давно назрела необходимость рассмотрения структуры диазосоединений и с количественной стороны*.

2. Расчеты алифатических диазосоединений по методу МО-ЛКАО

Расчету π -электронной структуры диазоалканов по методу МО-ЛКАО посвящены работы Шустера и Полянского⁵⁰ и Симона⁵¹. Авторами были найдены значения π -электронной энергии, энергии делокализации, величины порядков связей и зарядов на атомах. На этой основе сделаны попытки установить, насколько расчетные данные согласуются с экспериментальными и какую дополнительную информацию о структуре и свойствах алифатических диазосоединений можно получить с их помощью.

В качестве критериев относительной устойчивости диазоалканов к действию кислот и нагреванию оказывается возможным использовать величины их энергий делокализации (E_D) и комбинационной энергии (E_K)⁵⁰. Последняя рассматривается как энергетический вклад при построении диазосоединений из π -электронной системы CN_2 -группы и π -электронных систем заместителей. В табл. 5 приводятся значения E_D и E_K для ряда диазоалканов.

Как видно из табл. 5, с понижением устойчивости к действию кислот и нагреванию в ряду диазоэтан, диазоэтан, диметилдиазоэтан² параллельно падает и E_D этих соединений. Однако при переходе от диазоэтана и его алкилзамещенных производных к диазоалканам, у которых заместители наряду с индуктивным проявляют и эффект сопряжения, E_D теряет роль хорошего критерия стабильности диазосоединений, вступая в противоречие с экспериментальными данными.

Для этих диазоалканов с целью объяснения их различной устойчивости к действию кислот лучше пользоваться значениями E_K : рост устой-

* Для количественной оценки вкладов диазониевой и диазоуглеводородной структуры в резонансный гибрид диазосоединений Фаар пытался использовать разность частот NN-валентных колебаний диазогруппы и молекулярного азота ($\nu_{\text{NN}} 2331\text{ см}^{-1}$). Чем меньше эта разность, тем ближе структура к диазониевой; чем больше, тем ближе к диазоуглеводородной. Соответственно меняются и химические свойства этих соединений (частное сообщение).

ТАБЛИЦА 5

Величины энергии делокализации (E_D), комбинационной энергии (E_K) и потери энергии делокализации ($E_D^* - E_D$) диазоалканов^{50, 51}

Дiazосоединение	E_D, β	E_K, β	$ E_D^* - E_D , \beta$
CH_2N_2	0,7674	—	1,8946
CH_3CHN_2	0,6981	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CN}_2$	0,6588	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCHN}_2$	1,5702	0,5106	1,207
$\text{CH}_3\text{COCHN}_2$	1,4284	0,5406	—
PhCOCHN_2	—	—	1,1458
PhCHN_2	3,3298	0,6240	—
Ph_2CN_2	5,3193	0,5519	1,1160
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C})_2\text{CN}_2$	2,3154	1,5480	—
$\text{N}_2\text{CHCO}-(\text{CH}_2)_2-\text{COCHN}_2$	—	—	1,1190
Диазофлуорен	6,3709	1,2201	—
Диазодиклопентадиен	2,8653	1,6258	—

чивости diaзосоединений к кислотам в большинстве случаев совпадает с ростом их E_K . Как видно из табл. 5, только дифетилдiazометан, который на самом деле устойчивее фенилдiazометана, выпадает из этого ряда. Авторы объясняют это тем, что угол вращения обеих фенильных групп относительно плоскости diaзогруппы для удобства расчета выбирался произвольно.

Если учесть, что diaзоалканы — нуклеофильные реагенты, реакционная способность которых без учета стерических и некоторых других

ТАБЛИЦА 6

R	CH_3	C_6H_5	$p\text{-(CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$
$\Delta H_{\pi}, \beta$	-0,2463	+0,3831	+0,4056

факторов, в первом приближении должна определяться локализацией отрицательного заряда в CN_2 -группе, то должна осуществляться общая тенденция: падение реакционной способности diaзоалканов с ростом E_D и E_K . Действительно, в ряду

diazометана и его алкилзамещенных производных рост нуклеофильной активности сопровождается уменьшением E_D ; то же происходит в ряду diaзосоединений, заместители у которых вступают в сопряжение с diaзогруппой, в отношении E_K .

Другим критерием реакционной способности diaзосоединений, предложенным Симоном⁵¹, является величина потери делокализационной энергии ($E_D^* - E_D$). Ее значение характеризуют уменьшение E_D при переходе от основного состояния молекулы к активированному комплексу, в котором сопряжение по разрываемой CN -связи ослабляется.

По мнению авторов⁵¹, использование величины $E_D^* - E_D$ целесообразно только для характеристики адиабатических реакций, т. е. реакций, в которых образующийся радикал находится в синглетном состоянии. Если же реакция неадиабатична, т. е. происходит изменение электронного спина в активированном комплексе с последующим образованием триплетного основного состояния, этот критерий не будет правомочен.

В табл. 5 приведены данные по величинам $E_D^* - E_D$; в общем (за исключением diaзометана) наблюдается рост термо-фотолитической стабильности diaзоалканов с ростом величины $E_D^* - E_D$.

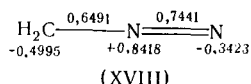
Шустер и Полянский⁵⁰ определили π -электронную долю энтальпии реакции распада диазониевых катионов (ΔH_π), характеризующую изменение π -электронной энергии при переходе от катиона диазония к карбокатиону и азоту: $RN_2^+ \rightarrow R^+ + N_2$. Результаты приведены в табл. 6.

Приведенные данные показывают, что катион фенилдиазония стабильнее катиона метилдиазония на величину 0,63β.

Такое квантово-механическое рассмотрение диазосоединений позволяет решить многие вопросы, и, в частности, вопрос о структуре простейшего представителя этого класса — диазометана.

Величина дипольного момента диазометана ($\mu = 1,5D$) не позволяет дать однозначного ответа относительно вкладов двух форм (I и II) в реальное состояние молекулы⁵². Найденная из данных масс-спектрокопии величина энергии диссоциации диазометана по CN-связи невелика (1,9 эв)⁵³ и ближе к энергии простой, чем двойной связи, т. е. это говорит о преобладании структуры (II). Приведенные выше (стр. 1756) результаты изучения ПМР-спектров диазометана также подтверждают его карбанионную структуру.

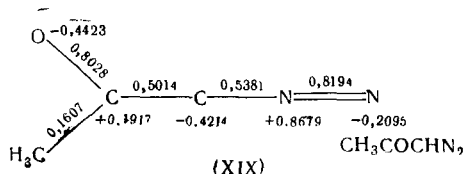
Молекулярная диаграмма диазометана (XVIII), рассчитанная в работе Шустера и Полянского⁵⁰, также подтверждает большой вклад карбанионной структуры, о чем можно судить по величинам отрицательных зарядов на α -углеродном и β -азотном атомах и по величинам порядков связей:



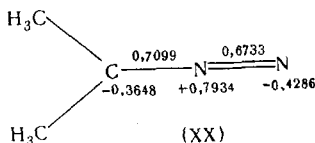
Молекулярные диаграммы других диазосоединений⁵⁰ также подтверждают ранее экспериментально установленный их карбанионный характер и находятся в хорошем согласии с качественными данными их ПМР-спектров.

Данные ПМР-спектров позволяли предположить перенос части отрицательного заряда с α -углеродного атома CN_2 -группы на связанные с ним заместители. Это допущение находится в согласии с молекулярными диаграммами фенил- и дифенилдиазометана, диазоуксусного эфира и др., а также с их химическим поведением (например, в реакциях с кетонами и α -дикетонами^{54–58}).

Диаграммы диазокарбонильных соединений подтверждают также значительное преобладание диазоангидридной структуры над диазооксидной, что проявляется в переносе отрицательного заряда с диазогруппы на карбонильный кислородный атом и увеличении порядка связи C—C между карбонилем и диазогруппой примерно до полутора единиц (см. например, XIX):

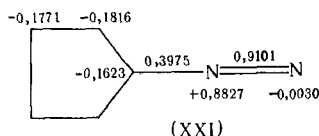


Из расчетных данных следует, что только в случае диметилдиазометана, у которого две метильные группы обладают значительным $+I$ эффектом, вклад карбанионной структуры несколько меньше, чем некарбанионной структуры (XX):



Во всех остальных случаях основной вклад вносит карбанионная форма с делокализацией отрицательного заряда на α -углеродном атоме и связанных с ним заместителях.

Известно, что диазоциклопентадиен очень устойчив, он не вступает в типичные для диазоалканов реакции, однако способен к электрофильному замещению. Эти свойства находятся в соответствии с его высокой E_k ; из молекулярной диаграммы (XXI) следует:



что электрофильное замещение должно происходить преимущественно в положении 2,5; однако различие зарядов в этих положениях по сравнению с положениями 3,4 не очень велико. При нитровании диазоциклопентадиена образуются α - и β -нитродиазоциклопентадиены в соотношении 3:2.

До последнего времени считалось, что α -атом азота в диазосоединениях является передатчиком электронной плотности, но сам не меняет величины заряда. Из расчетных данных⁵⁰ следует, что это, видимо, не совсем справедливо, и величина положительного заряда на α -азотном атоме, хотя и не очень сильно, но все же меняется (см., например, молекулярные диаграммы XVIII—XXI).

Приведенные данные показывают, что качественное описание структуры алифатических диазосоединений, сделанное на основании изучения их ПМР- и ИК-спектров, получило и количественное подтверждение при применении к диазосоединениям расчетных квантово-механических методов. В совокупности экспериментальные и расчетные методы дают возможность достаточно точно описать тонкую структуру алифатических диазосоединений, которая объясняет их поведение в химических превращениях, а иногда и дает возможность его предсказать.

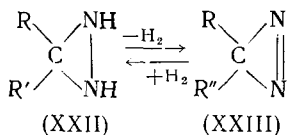
III. ИЗОМЕРЫ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

1. Циклические изомеры (дизаирины)

Циклические изомеры диазоалканов — дизаирины — были открыты в 1960—1961 гг., независимо друг от друга Паулсеном⁵⁹ и Шмитцем и Оме⁶⁰. Открытие этого нового класса соединений было в высшей степени неожиданным, ибо, как известно, в старых работах^{7,61} циклические структуры обсуждались в качестве альтернативных структур алифатических диазосоединений, но никогда не предполагалось, что циклические изомеры могут существовать как отдельный класс соединений.

Оказалось, однако, что часто легче получить более устойчивые циклические, нежели менее стабильные линейные диазосоединения. Обычный

способ получения диазиринов (XXIII) — окисление диазиридинов (XXII).



Химия диазиринов развивается очень быстро, и их структура была установлена через год после открытия. Синтез, строение и свойства диазиринов изложены подробно в монографии Шмитца⁶², поэтому мы рассмотрим их весьма кратко.

Из микроволновых спектров диазирина были определены его длины связей: 1,48 Å (C—N) и 1,23 Å (N=N). Дипольный момент диазирина, равный 1,59D, весьма близок к дипольному моменту диазометана (см. стр. 1763)^{63–65}.

ПМР-спектр диазирина в четыреххлористом углероде имеет синглет при τ 9,60 м. д. Сигнал протонов при углеродном атоме цикла находится в относительно высоком поле, что указывает на наличие напряженного трехчленного цикла⁶⁶.

На примере пентаметилендиазирина с помощью метода меченых атомов была доказана эквивалентность обоих атомов азота⁶⁷.

В УФ-спектре диазирины имеют максимум поглощения при 340 нм, что близко к поглощению азометана ($\lambda_{\text{макс}}$ 343 нм) и резко отличается от поглощения изомерных соединений — диазометана ($\lambda_{\text{макс}}$ 412 нм) и N-изоцианамина ($\lambda_{\text{макс}}$ 247 нм)^{68,69}.

В ИК-спектрах вместо полосы поглощения линейной диазогруппы в области 2000—2200 см⁻¹ наблюдается полоса поглощения азогруппы при 1580—1600 см⁻¹.

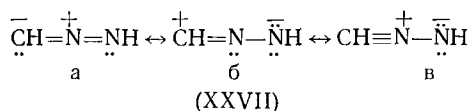
Разница в структуре приводит и к резкому различию в химических свойствах: диазоалканы относятся к наиболее реакционноспособным веществам, известным в органической химии, диазирины значительно устойчивее. Так, диазирин устойчивее диазометана на 30 ккал/моль (теплоты их образования по данным масс-спектро스코пии равны, соответственно, 79 и 49 ккал/моль)^{53, 70–72}. Алифатические диазосоединения крайне чувствительны к кислотам, а алкилзамещенные диазирины разлагаются только при действии концентрированных минеральных кислот (80–90%-ная H₂SO₄).

Почти во всех реакциях диазоалканов образуются новые C—C-связи, в случае же диазиринов подтвердилась точка зрения Тиле о преимущественной реакционной способности N=N-связи. Так, например, водород и реактив Гриньяра легко присоединяются по двойной азот-азотной связи.

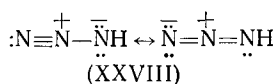
Однако имеется и сходство в реакциях этих двух классов соединений: и диазоалканы, и диазирины при фотолизе и термоллизе распадаются с выделением азота и образованием карбенов.

Диазирины способны превращаться в линейные диазосоединения: с помощью ИК-спектроскопии было доказано, что при облучении диазирина в матрице из твердого азота при 20° К возникает диазометан⁷². Опыты с использованием меченого азота позволяют считать более вероятным механизм, согласно которому происходит отщепление молекулярного азота и его последующее присоединение к карбену с образованием линейного диазометана, а не расщепление трехчленного цикла и непосредственное образование диазометана.

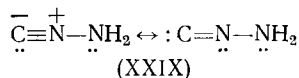
нение, образованное в реакции диазометана с метиллитием. Выделенное после отгонки растворителя в вакууме очень нестабильное соединение (оно было названо «изодиазометаном») было предложено изображать совокупностью трех граничных структур (XXVII а—в):



Таким образом, по электронной конфигурации изомерный диазомеган, сильно отличающийся своим свойством от обычного, рассматривали⁸² как аналог азотистоводородной кислоты (XXVIII). Эта аналогия, казалось бы, подтверждалась нестабильностью обоих соединений и сходством их УФ-спектров

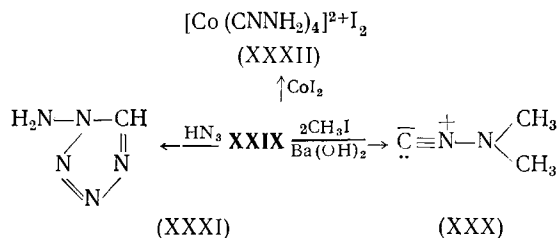


Однако последние исследования достаточно строго показали, что «изодиазометан» это N-изоцианамин (амид гремучей кислоты) (XXIX):



Такую структуру изомерного диазометана подтверждают данные ИК- и ПМР-спектров⁸³. В ИК-спектре соединения (XXIX), как и в спектре цианамид⁸⁴ присутствуют полосы поглощения NH-валентных (3170 и 3290 см^{-1}) и деформационных (1630 см^{-1}) колебаний, а также приписываемое изонитрильной группе слабое поглощение при 2130 см^{-1} . В ПМР-спектре изомерного диазометана проявляется лишь одна широкая полоса (τ 3,6 м. д.), не раздваивающаяся при значительном понижении температуры, и похожая по форме и положению на соответствующий сигнал амидов карбоновых кислот (τ 3,5—3,8 м. д.). Соединение легко обменивает оба атома водорода на дейтерий, а при действии щелочи быстро превращается в диазометан. В первом случае сигнал в ПМР-спектре полностью исчезает, а во втором заменяется сигналом протонов в молекуле диазометана (τ 6,8 м. д.)²¹.

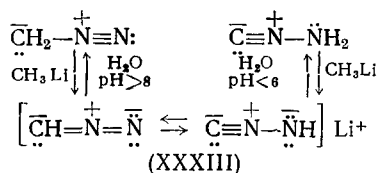
Химические реакции изомерного диазометана находятся в хорошем согласии со спектральными данными, подтверждающая его структуру (XXIX). Так, удалось провести реакцию по аминной группе: получить описанный в литературе N-изоциандиметиламин (XXX)⁸⁵:



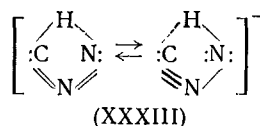
Как и другие изонитрилы, N-изоцианамин легко образует с азотистоводородной кислотой соответствующий тетразол (XXXI) и комплексы с солями кобальта и железа (XXXII). Изучены и другие реакции соединения (XXIX), характерные для изонитрилов^{83, 85—87}. Следовательно, физи-

ческие и химические методы исследования с достаточной очевидностью свидетельствуют, что изомерный диазометан является первым членом ряда N-изоцианалкил- и диалкиламинов, которые впервые были описаны совсем недавно ⁸⁸.

По сравнению с диазирином N-изоцианамин обнаруживает несколько большее сходство с диазометаном. Это проявляется в нестабильности обоих изомеров и в способности легко переходить друг в друга, тогда как диазометан не превращается в диазирин. Взаимные переходы диазометан — амид гремучей кислоты осуществляются не непосредственно, а только через их депротонированную форму — диазометильный анион (XXXIII), который легко получается действием метиллития на диазометан или его изомер (XXIX). При гидролизе в кислой среде диазометилитий образует амид (XXIX), а в щелочной — диазометан.



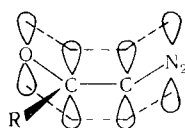
Таутомерное превращение аниона облегчается, по-видимому, водородной связью в переходном состоянии (XXXIII) ⁸³:



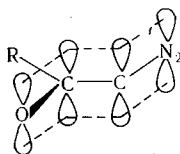
Не исключено также, что при протонировании диазометильного аниона образуется собственно изодиазометан (XXIV), представляющий собой крайне нестабильную промежуточную ступень превращения диазометана в N-изоцианамин (и наоборот). Однако это предположение нуждается в строгой проверке.

3. *цис*-, *транс*-Изомерия диазокарбонильных соединений

Из изложенного выше (стр. 1758—1761) следует, что каков бы ни был вклад структуры (XIIIб) в реальное состояние молекулы диазокарбонильного соединения, всегда С—С-связь между карбонилем и CN_2 -группой будет обладать некоторым характером двоевязанности. Это должно препятствовать свободному вращению вокруг связи С—С и, следовательно, можно ожидать существования двух форм диазокарбонильных соединений — *цис*-(XXXIVa) и *транс*-(XXXIVб). Причем термины «*цис*» «*транс*» в данном случае относятся к взаимному расположению π -электронных облаков карбонила и диазогруппы, что же касается радикала, связанного с карбонилем, то в *цис*-форме он находится в *транс*-положении к диазогруппе (и наоборот).



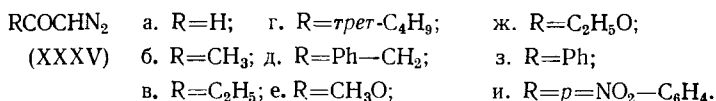
(XXXIVa)
цис-



(XXXIVb)
транс-

Предположение о существовании конформационной изомерии α -дiazокетонов выдвигали Песиле и сотр.⁸⁹ и позднее Левсон и Томас⁹⁰ для объяснения некоторых особенностей в их ИК и УФ-спектрах. Однако приводимые ими доводы в пользу такого допущения не были достаточно строгими.

Решающее доказательство реального существования конформационной изомерии α -дiazокетонов получили Каплан и Мелой, изучившие ПМР-спектры диазокарбонильных соединений (XXXV) при различных температурах⁹¹⁻⁹³:

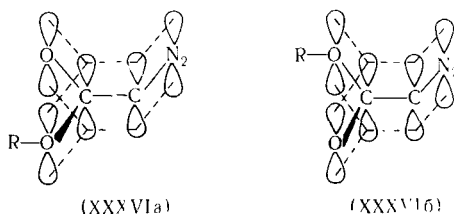


Они наблюдали следующие закономерности: у большинства изученных диазокарбонильных соединений (XXXV, а, б, в, д, е, ж) при понижении температуры сигнал метинного протона постепенно расширяется и, наконец, раздваивается. Подобное изменение в ПМР-спектрах характерно для равновесной смеси двух веществ: усредненный сигнал наблюдается при больших скоростях взаимопревращения, два сигнала наблюдаются при малых скоростях таких переходов. Постоянство константы спин-спиновой связи метинного протона ($J_{\text{ас-н}}$) для усредненного сигнала и сигналов каждого из взаимопревращаемых веществ свидетельствует о невозможности любого вида таутомерии, затрагивающей метинный протон. Следовательно, в данном случае может осуществляться только *цис-транс*-изомерное равновесие, и два пика в низкотемпературных спектрах соответствуют *цис*- и *транс*-формам диазокарбонильных соединений. На основании литературных аналогий^{94, 95}, сигнал в более высоком поле авторы приписывают *транс*-форме, отсюда по отношению интенсивностей сигналов можно найти соотношение *цис-транс*-конформеров.

Как видно из табл. 7, это соотношение для изученных диазокарбонильных соединений (XXXV) сильно меняется в зависимости от группы R. Высокое содержание *цис*-конформера в соединениях (XXXV б, в, д) по сравнению с диазоацетальдегидом объясняется, видимо, стерическими затруднениями при образовании *транс*-формы этих диазокарбонильных соединений. Вообще, можно ожидать, что отношение *цис/транс* будет расти с ростом пространственных потребностей заместителей. Однако не всегда этот фактор является определяющим. Так, исходя из стерических соображений, в диазоуксусных эфирах (XXXV е, ж) можно было ожидать значительного преобладания *цис*-формы, между тем отношение *цис/транс* лишь немного больше 1. Последнее, видимо, объясняется тем, что π -электронная система обеих форм имеет одинаковую геометрию (XXXVI а, б), приводящую к одинаковым взаимодействиям: это находит свое отражение и в незначительной разнице величины свободной энергии (ΔF) обоих конформеров:

ТАБЛИЦА 7
Состав и энергия активации (E_a) перехода
цис/транс-форм диазокарбонильных
соединений⁹²

Соединение	Доля		E_a ккал/моль (°C)
	<i>цис</i>	<i>транс</i>	
XXXVa	0,690	0,310	
XXXVб	0,924	0,076	15,5±0,9 (11,8)
XXXVв	0,941	0,059	16,1±0,6 (6,5)
XXXVг	0,990	0,010	
XXXVд	0,962	0,038	18,1±0,6 (1)
XXXVe	0,538	0,462	12,5±0,9 (—25)
XXXVж	0,540	0,460	9±0,8 (—32)

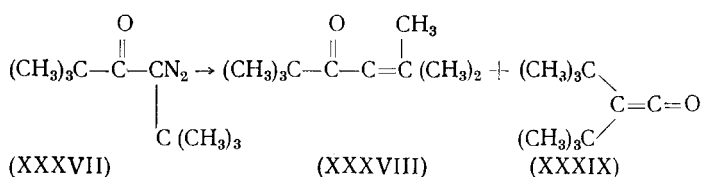


Для ряда соединений (XXXV г, з, и) во всем изученном температурном интервале наблюдается только один сигнал. Из предложенных объяснений этого экспериментального факта наиболее приемлемым является допущение, что все эти диазокетоны существуют главным образом в *цис*-форме из-за сильного стерического взаимодействия диазогруппы и объемного радикала R в *транс*-форме.

Энергия активации (E_a), определяющая собой барьер свободного вращения, колеблется от 9 до 18 ккал/моль (табл. 7) *. Сопоставление величин E_a и порядка центральной C—C-связи (см. ⁵⁰) свидетельствует, что уменьшение двоевязанного характера этой связи снижает барьер свободного вращения.

Существование диазокетонов в виде *цис*- и *транс*-форм может быть использовано для объяснения некоторых их реакций (в частности, процессов распада); при этом, конечно, необходимо учитывать соотношение скоростей реакции и *цис-транс*-переходов. Естественно, возможность образования продуктов реакции из предпочтительных конформаций следует рассматривать только тогда, когда скорость взаимопревращения обеих форм меньше общей скорости разложения.

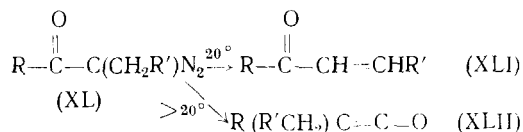
Допуская, что образование кетенов в перегруппировке Вольфа протекает как согласованный синхронный процесс (см. ⁹⁷) и притом только через наиболее благоприятную для этого *цис*-форму диазокетона, Каплан и Мелой сделали довольно удачную попытку объяснить результаты некоторых реакций α -диазокетонов ^{92, 98, 99}. Так, диазокетон (XXXVII) из-за сильного отталкивания двух *трет*-бутильных групп не может существовать в *цис*-форме и поэтому при его фотолитическом, термическом и каталитическом распаде образуется соединение (XXXVIII) и лишь следы кетена (XXXIX):



Диазокетоны (XL) при невысоких температурах также существуют, главным образом, в виде *транс*-конформера. Однако образование их *цис*-формы пространственно менее затруднено и при повышении температуры, полученной молекулами энергии, видимо, достаточно для образования заметных количеств *цис*-конформера. По этой причине фотолитическое и каталитическое разложение диазокетонов (XL) при 20° приводит

* Недавно ⁹⁶ была рассчитана с использованием метода МО Хьюкеля E_a взаимных переходов *цис-транс*-конформеров диазоацетона. Рассчитанная величина (~ 14 ккал/моль) хорошо согласуется с экспериментальной, найденной Капланом и Мелоем (см. табл. 7).

главным образом к соединениям (XLI). При более высоких температурах получают, в основном, кетены (XLII):



Таким образом, представляющее само по себе значительный теоретический интерес изучение конформационной изомерии диазокетонов, несомненно, будет полезным и для лучшего понимания механизма реакций этого класса соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **67**, 439 (1955).
2. И. А. Дьяконов, *Алифатические диазосоединения*, изд. ЛГУ, Ленинград, 1958.
3. H. Zollinger, *Azo- and Diazochemistry, Aliphatic and Aromatic Compounds*, N. Y., 1961.
4. Th. Curtius, *Ber.*, **17**, 953 (1884).
5. Th. Curtius, Там же, **18**, 1283 (1885).
6. Th. Curtius, *J. prakt. Chem.*, [2], **38**, 413 (1888).
7. Th. Curtius, Там же, [2], **39**, 109 (1889).
8. A. Angeli, *Atti. Linc.*, **16**, II, 790 (1907).
9. A. Angeli, Там же, **20**, I, 626 (1911).
10. I. Thiele, *Ber.*, **44B**, 2522 (1911).
11. H. Boersch, *Monatsch.*, **65**, 331 (1935).
12. L. O. Brockway, *Revs. Mod. Phys.*, **8**, 231 (1936).
13. K. Clusius, U. Lüthi, *Chimia*, **8**, 96 (1954).
14. J. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1546 (1919).
15. J. Langmuir, Там же, **42**, 285 (1920).
16. B. Eistert, *Tautomerie und Mesomerie*, Stuttgart, 1938.
17. H. Lindemann, A. Woiter, R. Groger, *Ber.*, **63B**, 702 (1930).
18. B. Eistert, *Angew. Chem.*, **54**, 99, 124 (1941).
19. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, *Химическая связь и строение молекул*, ГХИ, М., гл. X, 1946.
20. Л. Паулинг, *Природа химической связи*, ГХИ, М., гл. V, 1947.
21. A. Ledwith, E. C. Friedrich, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 504.
22. D. F. Koster, A. Danti, *J. Chem. Phys.*, **41**, 582 (1964).
23. E. B. Whipple, J. H. Goldstein, W. E. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4761 (1959).
24. G. S. Reddy, J. H. Goldstein, L. Mandell, Там же, **83**, 1300 (1961).
25. J. E. Nordlander, J. D. Roberts, Там же, **81**, 1769 (1959).
26. J. E. Nordlander, W. G. Young, J. D. Roberts, Там же, **83**, 494 (1961).
27. C. S. Jonson, M. A. Weiner, J. S. Waugh, D. Seyferth, Там же, **83**, 1306 (1961).
28. L. M. Jackman, *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, London, 1959.
29. W. E. Doering, C. H. DePuy, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5955 (1953).
30. D. J. Cram, R. D. Partos, Там же, **85**, 4273 (1963).
31. D. Lloyd, N. W. Preston, *Chem. a. Ind.*, **1966**, 1039.
32. E. Fahr, *Lieb. Ann.*, **638**, 1 (1960).
33. W. D. Hörmann, E. Fahr, Там же, **663**, 1 (1963).
34. E. Fahr, K. H. Keil, Там же, **663**, 5 (1963).
35. A. Foffani, C. Pecile, S. Chersevani, *Tetrahedron*, **11**, 285 (1960).
36. E. Fahr, *Lieb. Ann.*, **617**, 11 (1958).
37. E. Fahr, H. Aman, A. Roedig, Там же, **675**, 59 (1964).
38. K. B. Whetsel, G. F. Hawkins, F. E. Jonson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3360 (1956).
39. P. Jates, B. L. Shapiro, N. Yoda, J. Fugger, Там же, **79**, 5756 (1957).
40. И. К. Коробицына, Л. Л. Родина, *ЖОХ*, **34**, 2851 (1964).
41. И. К. Коробицына, Л. Л. Родина, Т. П. Сушко, *ЖОХ*, **4**, 175 (1968).
42. И. К. Коробицына, Л. Л. Родина, В. Г. Шувалова, *ЖОХ*, **5**, 2016 (1968).
43. W. Kirmse, L. Horner, *Lieb. Ann.*, **625**, 34 (1959).

44. E. Fahr, W. D. Hörmann, Там же, **682**, 48 (1965).
45. K. Bott, Tetrahedron, **22**, 1251 (1966).
46. W. Ried, W. Bodenstedt, Tetrahedron Letters, **1962**, 247.
47. K. Bott, Angew. Chem., **76**, 992 (1964).
48. E. Fahr, Там же, **73**, 766 (1961).
49. Л. А. Казицына, Б. С. Кикоть, А. В. Упрядышева, Усп. химии, **35**, 881 (1966).
50. P. Schuster, O. E. Polansky, Monatsch., **96**, 396 (1965).
51. Z. Simon, I. Badilescu, Rev. Roum. Chem., **12**, 243 (1967).
52. C. B. Moore, G. C. Pimentel, J. Chem. Phys., **40**, 1529 (1964).
53. G. S. Paulett, R. Ettinger, Там же, **39**, 825, 3534 (1963).
54. A. Schönberg, K. Junghans, Ber., **96**, 3328 (1963).
55. A. Schönberg, K. Junghans, Там же, **99**, 1241 (1966).
56. И. К. Коробицына, О. П. Студзинский, ЖОрХ, **4**, 524 (1968).
57. И. К. Коробицына, О. П. Студзинский, З. И. Угорен, Там же, **5**, 1109 (1969).
58. И. К. Коробицына, О. П. Студзинский, Там же, **5**, 1276 (1969).
59. S. R. Paulsen, Angew. Chem., **72**, 781 (1960).
60. E. Schmitz, R. Ohme, Там же, **73**, 115 (1961).
61. H. V. Pechmann, Ber., **27**, 1888 (1894).
62. Э. Шмитц, Трехчленные циклы с двумя гетероатомами, «Мир», 1970.
63. R. Ettinger, J. Chem. Phys., **40**, 1693 (1964).
64. L. Pierce, V. Dobyns, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2651 (1962).
65. A. P. Cox, L. F. Thomas, J. Sheridan, Nature, **181**, 1000 (1958).
66. W. H. Graham, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1063 (1962).
67. E. Schmitz, R. Ohme, R. D. Schmidt, Ber., **95**, 2714 (1962).
68. J. A. Merritt, Canad. J. Phys., **40**, 1683 (1962).
69. A. Lau, E. Schmitz, R. Ohme, Ztschr. phys. Chem., **223**, 417 (1963).
70. R. Hoffman, Tetrahedron, **22**, 539 (1966).
71. J. A. Bell, J. Chem. Phys., **41**, 2556 (1964).
72. G. S. Paulett, R. Ettinger, Там же, **41**, 2557 (1964).
73. M. J. Amrich, J. A. Bell, J. Am. Chem. Soc., **86**, 292 (1964).
74. H. M. Frey, Angew. Chem., **77**, 48 (1965).
75. I. M. Mills, H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc., **50**, 1270 (1954).
76. W. H. Fletcher, T. P. Garrett, J. Chem. Phys., **25**, 50 (1956).
77. C. B. Moore, G. C. Pimentel, Там же, **40**, 329, 342 (1964).
78. F. A. Miller, W. B. White, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5974 (1957).
79. E. Fahr, Ber., **92**, 398 (1959).
80. E. Müller, H. Disselhoff, Lieb. Ann., **512**, 250 (1934).
81. E. Müller, W. Kreutzmann, Там же, **512**, 264 (1934).
82. E. Müller, D. Lüdsteck, Ber., **87**, 1887 (1954).
83. E. Müller, P. Kästner, R. Beutler, W. Rundel, H. Suhr, B. Zeeh, Lieb. Ann., **713**, 87 (1968).
84. W. H. Fletcher, F. B. Brown, J. Chem. Phys., **39**, 2478 (1963).
85. E. Müller, R. Beutler, B. Zeeh, Lieb. Ann., **719**, 72 (1968).
86. E. Müller, P. Kästner, W. Rundel, Ber., **98**, 711 (1965).
87. J. P. Anselme, J. Chem. Educ., **43**, 596 (1966).
88. H. Brederick, B. Fohlisch, K. Walz, Lieb. Ann., **686**, 94 (1965).
89. C. Pecile, A. Foffani, S. Gherse, Tetrahedron, **20**, 823 (1964).
90. L. L. Leveson, C. W. Thomas, Там же, **22**, 209 (1966).
91. G. K. Melloy, Diss. Abstr., **26**, 5042 (1966).
92. F. Kaplan, G. K. Melloy, J. Am. Chem. Soc., **88**, 950 (1966).
93. F. Kaplan, G. K. Melloy, Tetrahedron Letters, **35**, 2427 (1964).
94. M. Karplus, J. Chem. Phys., **30**, 11 (1959).
95. H. Conroy, Adv. in Organic Chemistry, Methods and Results, vol. 2, Intersc. Publ., N. Y., 1960, стр. 3109.
96. I. G. Csizmadia, S. A. Houlden, O. Meresz, P. Yates, Tetrahedron, **25** (10), 2121 (1969).
97. Л. Л. Родина, И. К. Коробицына, Усп. химии, **36**, 611 (1967).
98. M. S. Newman, A. Arkell, J. Org. Chem., **24**, 385 (1959).
99. V. Franzen, Lieb. Ann., **602**, 199 (1957).

Ленинградский государственный университет
им. Жданова