

УДК 547 : 313. : 542.952.1

## ПРОТОТРОПНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ОЛЕФИНОВ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Л. А. Яновская и Х. Шахидаятов

Рассмотрены особенности и механизм прототропной изомеризации функционально замещенных олефинов в присутствии оснований, кислот, карбониллов металлов и других катализаторов, а также при термическом и фотохимическом воздействии и применение ее в органическом синтезе. Библиография — 180 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1801
II. Изомеризация в присутствии оснований	1801
III. Изомеризация в присутствии кислот	1816
IV. Изомеризация в присутствии карбониллов металлов	1819
V. Изомеризация в присутствии разных катализаторов	1822
VI. Термическая изомеризация	1823
VII. Фотохимическая изомеризация	1825

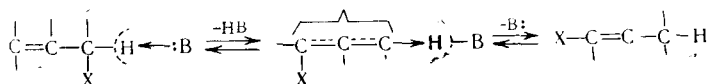
## I. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы значительно возрос интерес к проблеме миграции двойных связей в функционально замещенных олефинах. Предложен ряд новых эффективных катализаторов изомеризации, разработаны оригинальные методы синтеза, основанные на прототропной изомеризации. В настоящем обзоре обобщены успехи в изучении механизма и синтетического использования прототропного сдвига в функционально замещенных олефинах за последние 10—15 лет.

Краткий обзор литературы по данному вопросу до 1960—1961 гг. содержится в книге «Химия алкенов»<sup>1</sup>, однако там не рассмотрены вовсе изомеризация в присутствии карбониллов металлов, термическая и фотохимическая изомеризации. Сведения о щелочной изомеризации олефинов, в том числе и некоторых функционально замещенных, приведены в обзоре<sup>2</sup>.

## II. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВАНИЙ

Прототропный сдвиг под влиянием оснований в функционально замещенных олефинах протекает по карбанионному механизму<sup>3, 4</sup>.



Реакция является равновесной. Положение равновесия зависит от строения олефина и природы функциональной группы X, что было показано еще в классических работах Кона и Линстедта (см.<sup>3, 2</sup>) по прототропной изомеризации непредельных кислот, их эфиров и нитрилов и подтвердилось в позднейших работах.

Для системы  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHX}$ , где X может вступать в сопряжение с  $\alpha, \beta$ -двойной связью за счет неподеленной пары электронов ( $\text{X}=\text{OR}$ ,  $\text{SR}$ ,  $\text{NR}_2$  и т. п.) или  $p$ -электронов ( $\text{X}=\text{COOH}$ ,  $\text{COOR}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{COR}$  и т. п.), равновесие обычно сдвинуто в сторону сопряженной системы. Например, алкилаллиловые<sup>5</sup>, арилаллиловые<sup>6</sup> и винилаллиловые<sup>7</sup> эфиры практически нацело превращаются в пропениловые эфиры при нагревании с *трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ . Аналогично под влиянием алкоголятов и других оснований алкилаллилсульфиды<sup>8</sup> и арилаллилсульфиды<sup>9</sup> образуют равновесные смеси, где соотношение пропенильной и аллильной форм составляет 99:1. Аллилфенилселенид изомеризуется количественно в пропенилфенилселенид в присутствии *трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ <sup>10</sup>. Изомеризация  $\text{N}, \text{N}$ -дизамещенных аллиламинов<sup>11–13</sup> в енамины в присутствии оснований проходит полностью, и в большинстве случаев константы равновесия определить не удастся. При действии щелочей винилуксусная кислота превращается в равновесную смесь, содержащую 98% кротоновой кислоты<sup>14</sup>. Равновесие в смесях нитрида винилуксусной кислоты с кротононитрилом или этилового эфира винилуксусной кислоты с этилкротонатом также практически целиком сдвинуто в сторону  $\alpha, \beta$ -изомера<sup>15</sup>.

Если группа X не способна к сопряжению с  $\alpha, \beta$ -двойной связью ( $\text{X}=\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$  и т. п.), то в равновесной смеси содержатся значительные количества  $\beta, \gamma$ -изомера. Так, в равновесной смеси аллилметилсульфоксида пропенилметилсульфоксида содержится 17–20%  $\beta, \gamma$ -изомера<sup>16</sup>, а в смеси аллилметилсульфона и пропенилметилсульфона — 44%  $\beta, \gamma$ -изомера<sup>17</sup>. Положение равновесия в циклоалкилалкилсульфонах<sup>18</sup> и циклических сульфонах<sup>18, 19</sup> также сдвинуто в сторону  $\beta, \gamma$ -изомера.

Огромное влияние на положение равновесия имеет замещение, прежде всего в  $\gamma$ -положении трехуглеродной системы (табл. 1).

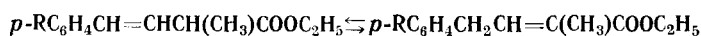
Как видно из табл. 1, заместители в  $\gamma$ -положении смещают равновесие в сторону  $\beta, \gamma$ -изомера, который может стать даже преобладающим. В случае алкильных групп это можно объяснить конкуренцией эффекта сопряжения функциональной группы с двойной связью, стабилизирующего  $\alpha, \beta$ -форму, и эффекта гиперконъюгации алкильной группы с двойной

ТАБЛИЦА 1

Положение равновесия в некоторых трехуглеродных системах

$\alpha, \beta$ -Изомер	%	$\beta, \gamma$ -Изомер	%	Ссылки на литературу
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$	90	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$	10	20
$\text{RCH}_2\text{CH}=\text{CHSCH}_3$		$\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{SCH}_3$		17
$\text{R}=\text{H}$	67	$\text{R}=\text{H}$	33	
$\text{R}=\text{n-C}_3\text{H}_7$	66	$\text{R}=\text{n-C}_3\text{H}_7$	34	
$\text{RR}'\text{CHCR}''=\text{CR}'''\text{COOH}$		$\text{RR}'\text{C}=\text{CR}''\text{CH R}'''\text{COOH}$		21
$\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$	98	$\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$	2	
$\text{R}=\text{CH}_3, \text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$	68	$\text{R}=\text{CH}_3, \text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$	32	
$\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5, \text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$	74	$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$	28	
$\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3, \text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$	6	$\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3, \text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$	94	
$\text{R}=\text{R}''=\text{CH}_3, \text{R}'=\text{R}'''=\text{H}$	81	$\text{R}-\text{R}''=\text{CH}_3, \text{R}'=\text{R}'''=\text{H}$	19	
$\text{R}=\text{CH}_3, \text{R}'=\text{R}''=\text{H}, \text{R}''=\text{C}_2\text{H}_5$	21	$\text{R}=\text{CH}_3, \text{R}'=\text{R}''=\text{H}, \text{R}''=\text{C}_2\text{H}_5$	79	
$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{R}'=\text{R}''=\text{H}, \text{R}''=\text{H}=\text{n}$		$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{R}'=\text{R}''=\text{H}, \text{R}''=\text{H}=\text{n}$		
$\text{n-C}_3\text{H}_7$	34	$\text{n-C}_3\text{H}_7$	66	
$\text{RCH}_2\text{CH}=\text{CHS}(\text{O})\text{CH}_3$		$\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$		16, 17
$\text{R}=\text{H}$	80	$\text{R}=\text{H}$	20	
$\text{R}=\text{CH}_3$	3	$\text{R}=\text{CH}_3$	97	
$\text{R}=\text{n-C}_9\text{H}_{19}$	4	$\text{R}=\text{n-C}_9\text{H}_{19}$	96	

ТАБЛИЦА 2



R	$\alpha$ , $\beta$ -Изомер, %	$\beta$ , $\gamma$ -Изомер, %	R	$\alpha$ , $\beta$ -Изомер, %	$\beta$ , $\gamma$ -Изомер, %
H	59,2	40,8	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	50	50
CH <sub>3</sub>	39,8	60,2	<i>трет.</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	52,4	47,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	45,9	54,1			

ТАБЛИЦА 3

Константы равновесия смесей некоторых ненасыщенных сульфидов, сульфоксидов и сульфонов  $\text{RCH}_2\text{CH}=\text{CHX} \rightleftharpoons \text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{X}$

R	X	K	R	X	K
H	SCH <sub>3</sub>	0,01	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	99,0
H	SOCH <sub>3</sub>	0,2—0,25	<i>n</i> -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	SCH <sub>3</sub>	0,5
H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0,78	<i>n</i> -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	SOCH <sub>3</sub>	24,0
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	SCH <sub>3</sub>	0,51	<i>n</i> -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	24,0
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	SOCH <sub>3</sub>	24,0			

связью, стабилизирующего  $\beta$ ,  $\gamma$ -форму. Если последний эффект больше, то в равновесной смеси преобладает  $\beta$ ,  $\gamma$ -изомер. Уменьшение эффекта гиперконъюгации в последовательности  $\text{H} < (\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > i\text{-C}_3\text{H}_7 > \text{трет.}-\text{C}_4\text{H}_9)$  приводит к тому, что высшие алкильные группы оказывают несколько меньшее влияние на положение равновесия. Алкильная группа в  $\alpha$ -положении дополнительно стабилизирует  $\alpha$ ,  $\beta$ -изомер за счет гиперконъюгации, поэтому в равновесной смеси, даже при наличии заместителя в  $\gamma$ -положении, преобладает  $\alpha$ ,  $\beta$ -изомер. В  $\beta$ ,  $\gamma$ -дизамещенных производных содержание  $\alpha$ ,  $\beta$ -формы также несколько повышено. Наличие заместителя только в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положениях практически не влияет на равновесие. Так, в окиси мезитила содержится всего 1,3%  $\beta$ ,  $\gamma$ -формы<sup>22, 23</sup>.

Факт стабилизации  $\beta$ ,  $\gamma$ -изомера за счет гиперконъюгации подтвержден рядом работ. Так, в системе  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C(R)}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH(R)CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$  при переходе от  $\text{R}=\text{CH}_3$  к  $\text{R}=\text{трет.}-\text{C}_4\text{H}_9$  доля  $\alpha$ ,  $\beta$ -изомера в равновесной смеси возрастает от 45 до 86% в согласии с уменьшением эффекта гиперконъюгации<sup>21</sup>. Аналогичные результаты были получены для этилового эфира *транс*-2-метил-4-*p*-*R*-фенилбутеновой кислоты, где исключено влияние пространственных факторов и не имеет места *цис-транс*-изомеризация в процессе установления равновесия<sup>24</sup> (см. табл. 2).

В равновесной смеси  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CHSO}_2\text{R} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{R}$  содержание первого изомера также зависит от индуктивного эффекта R, повышаясь в ряду  $\text{C}_2\text{H}_5$  (39%),  $n\text{-C}_3\text{H}_7$  (40%),  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  (53%), *трет.*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (60%)<sup>25</sup>. Эффектом гиперконъюгации объясняется сдвиг равновесия в сторону последнего сульфона в системе  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NO}_2\text{SCH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightleftharpoons (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{O}_2\text{SCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <sup>26</sup>.

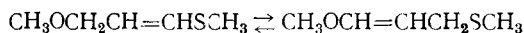
Помимо эффектов сопряжения и гиперконъюгации в стабилизации  $\alpha$ ,  $\beta$ - и  $\beta$ ,  $\gamma$ -форм большую роль играет индуктивный эффект функциональной группы. Это видно из сравнения констант равновесия (K) смесей некоторых непредельных сульфидов, сульфоксидов и сульфонов<sup>8</sup> (табл. 3).



Таким образом, алкоксильная и сульфидная группа стабилизируют сопряженный изомер больше, чем карбалкоксильная группа.

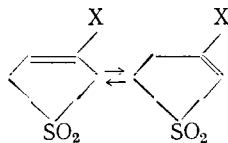
Интересно отметить, что при действии диэтиламина *транс*-изомер этилового эфира 3,4-ди-(этилмеркапто)-бутен-2-овой кислоты количественно превращается в этиловый эфир 3,4-ди-(этилмеркапто)-бутен-3-овой кислоты (смесь 80% *транс*- и 20% *цис*-изомера), т. е. двойная связь полностью выводится из сопряжения с  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ -группой<sup>37</sup>.

При нагревании с *трет*.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  в диметилсульфоксиде образуется равновесная смесь 1% *цис*+2% *транс*-4-метокси-1-метилтиопропена-1 и 32% *цис*+65% *транс*-4-метокси-1-метилтиопропена-2<sup>36</sup>:



Таким образом, и в этом случае более устойчивым оказывается изомер с двойной связью, сопряженной с OR-группой, что согласуется с порядком величин +*M*-эффектов OR- и SR-групп.

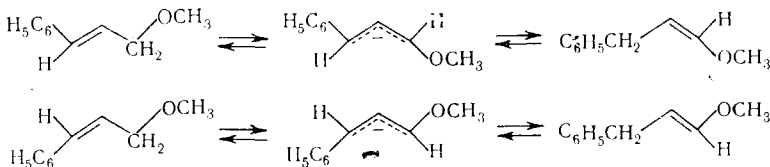
В системе



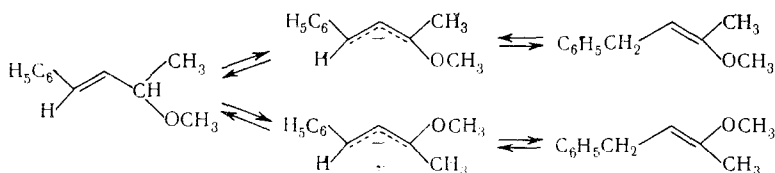
содержание  $\alpha$ ,  $\beta$ -изомера возрастает в ряду заместителей  $\text{X}=\text{H} \sim \text{Cl} < < \text{CH}_3 < < \text{OCH}_3$ , *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$ , причем в двух последних случаях  $\alpha$ ,  $\beta$ -изомер полностью преобладает. Это можно объяснить донорно-акцепторным взаимодействием заместителя X, имеющего свободную пару электронов, с атомом серы  $\text{SO}_2$ -группы<sup>38</sup>.

Прототропная изомеризация очень часто осложнена *цис-транс*-изомеризацией, поэтому в литературе имеются противоречивые сведения о стереохимии прототропного сдвига. В настоящее время, однако, известно, что прототропная изомеризация может проходить стереоспецифически или приводить к смесям *цис-транс*-изомеров в зависимости от строения олефина. Установлено, что аллиловые эфиры, например, при нагревании с *трет*.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  изомеризуются строго стереоспецифически в *цис*-пропениловые эфиры<sup>5, 39</sup>. В условиях реакции *транс*-*n*-пропилпропениловый эфир не превращается в *цис*-изомер, т. е. *цис*-изомер является действительно первичным продуктом изомеризации.

Недавно установлено<sup>40</sup>, что наличие заместителей в  $\beta$ -положении заметно влияет на стереохимию изомеризации аллиловых эфиров в виниловые. Так, при действии *трет*.-бутилата калия в диметоксизтане при 25° метиловый эфир *транс*-коричного спирта дает предпочтительно *цис*-изомер 1-метокси-3-фенилпропена-1 (содержание *транс*-изомера не выше 10%), в то время как метиловый эфир *цис*-коричного спирта образует в основном *транс*-изомер (содержание *цис*-изомера ~25%):

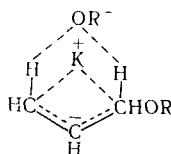


В случае метилового эфира 1-метилкоричного спирта изомеризация с *трет*.-бутилатом калия в диметилсульфоксиде протекает нестереоспецифично, образуется смесь равных количеств стереоизомерных виниловых эфиров<sup>40</sup>:

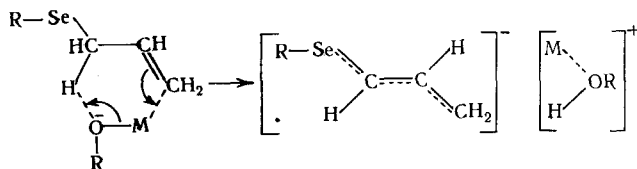


Ариллалиселениды также изомеризуются стереоспецифично, но образуют *транс*-изомеры<sup>10</sup>.

Изомеризация же аллилсульфидов всегда приводит к смесям 80—60% *цис*- и 20—40% *транс*-изомеров<sup>8</sup>. Различия в стереохимии изомеризации аллиловых эфиров, аллилсульфидов и аллилселенидов обусловлены, видимо, различием в геометрии переходного состояния. Для аллиловых эфиров предположено образование устойчивого *цис*-аллильного карбаниона, включающего катион (K)<sup>39</sup>:



Считается, что в аллилселенидах благодаря меньшей электроотрицательности и большему радиусу атома Se образование *цис*-переходного комплекта затруднено стерически и карбанион принимает *транс*-конфигурацию, где делокализация карбанионного заряда облегчена сопряжением с электронами *d*-орбитали Se<sup>10</sup>:



Нестереоспецифичность изомеризации аллилсульфидов можно объяснить тем, что в этом случае возможно как *цис*-, так и *транс*-переходное состояние, поскольку сера по своим характеристикам занимает среднее положение между кислородом и селеном.

Показано, что при действии раствора натрия в жидком аммиаке N-метил-S-аллиланилин, N-этил-N-аллил-*p*-толуидин, N, N-диаллиламин и др. стереоспецифически изомеризуются в *цис*-пропениламины. Однако полученные соединения быстро изомеризуются в термодинамически устойчивые *транс*-изомеры даже при хранении в атмосфере азота; при-

ТАБЛИЦА 4

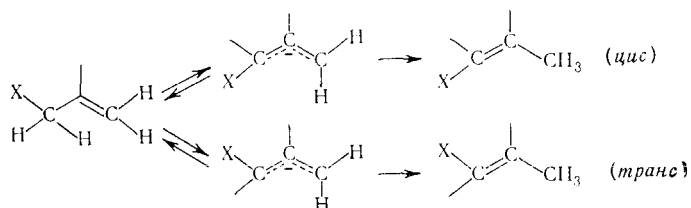
Стереохимия прототропной изомеризации  $\text{CH}_2=\text{CYCH(R)X} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CY}=\text{C(R)X}$

R	X	Y	% <i>транс</i> -	R	X	Y	% <i>транс</i> -
H	CN	H	35	Cl	COOH	H	100
H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	85	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	90
H	COOH	H	94	H	CN	Cl	6
H	COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	100	H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	0
Cl	CN	H	90	H	COOH	Cl	0
Cl	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	100				

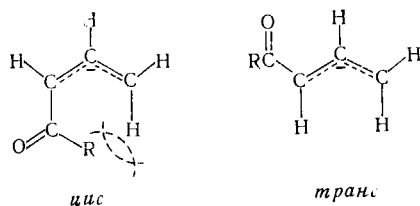
меси спиртов или кислот ускоряют этот процесс<sup>12</sup>, поэтому в большинстве случаев при изомеризации аллиламинов образуются смеси *цис-транс*-изомеров (см. также<sup>41</sup>).

Изомеризация  $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{R})\text{X}$  в ацетонитриле в присутствии  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  проходит целиком с образованием  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{R})\text{X}$ ; при этом не наблюдается *цис-транс*-изомеризации. Данные по стереохимии этой изомеризации приведены в табл. 4<sup>(15)</sup>.

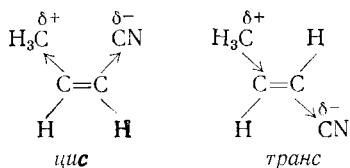
Стереохимия реакции не зависит ни от растворителя (гексаметилтриамидофосфат, диметилсульфоксид, диметилформамид, ацетон, тетрагидрофуран, эфир, диоксан и др.), ни от катализатора (пиперидин,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  и др.) и определяется только стереохимией промежуточного карбаниона:



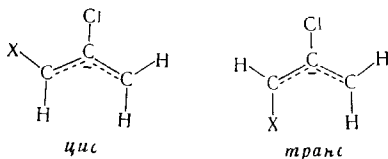
Соотношения *цис-транс*-изомеров в конечном продукте определяют соотношением *цис-транс*-карбанионов, т. е. уровнями свободной энергии карбанионов, причем термодинамически более устойчивый карбанион образуется быстрее. Очевидно, что термодинамическая устойчивость карбаниона не обязательно совпадает с термодинамической устойчивостью конечного продукта. Устойчивость карбаниона зависит от электронного взаимодействия заместителей в  $\alpha$ ,  $\beta$ - и  $\alpha$ ,  $\gamma$ -положениях и стерическими факторами. Для системы типа  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHX}$  устойчивость карбаниона контролируется взаимодействием  $\alpha$ ,  $\gamma$ -заместителей (т. е. H- и X-группы); если  $\text{X}=\text{COOC}_2\text{H}_5$ , COR или  $\text{COO}^-$ , то следует ожидать большей устойчивости *транс*-карбаниона:



Для нитрилов благодаря меньшему объему CN-группы взаимодействие  $\alpha$ -CN-группы и  $\gamma$ -H-атома играет менее важную роль; кроме того, в этом случае *цис*-форма стабилизируется диполь-дипольным взаимодействием больше, чем *транс*-форма, поэтому возможно образование смеси *цис-транс*-изомеров в соотношениях, отвечающих устойчивости промежуточных карбанионов:



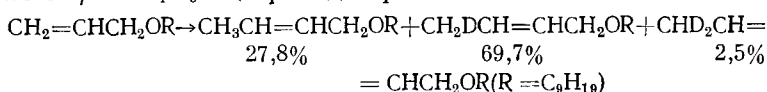
Для системы типа  $\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{X} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHX}$  взаимодействие заместителей в  $\alpha$ ,  $\beta$ -положениях благоприятствует образованию *цис*-карбаниона:



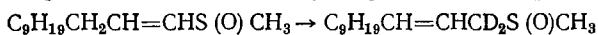
Эти рассуждения оправдываются также при изучении других систем, например  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{SR})\text{CHClCOOC}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_3(\text{SR})=\text{CClCOOC}_2\text{H}_5$  или  $\text{CH}_3=\text{C}(\text{SR})\text{CH}(\text{SR}')\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{SR})=\text{C}(\text{SR}')\text{COOC}_2\text{H}_5$ <sup>42</sup>.

Карбанионный механизм прототропной изомеризации нашел подтверждение в ряде экспериментальных фактов.

Так, изомеризация аллиловых или пропениловых производных в дейтероспиртах всегда приводит к образованию  $\gamma$ - или, соответственно,  $\alpha$ -дейтеропродуктов<sup>17, 43-45</sup>. Например, при кипячении в дейтеробутаноле с *трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  проходит реакция<sup>43</sup>:



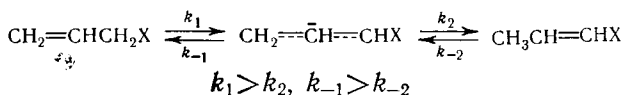
Аналогично при комнатной температуре идет превращение<sup>44</sup>:



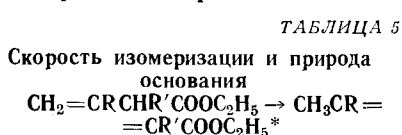
При 175° идет дейтерообмен и устанавливается равновесие<sup>43</sup>:

$$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OR} \rightleftharpoons \underset{47\%}{\text{CH}=\text{CHOR}} + \underset{40\%}{\text{CH}_2\text{DCH}=\text{CHOR}} + \underset{11\%}{\text{CHD}_2\text{CH}=\text{CHOR}} + \underset{1,3\%}{\text{CD}_3\text{CH}=\text{CHOR}}$$

Все эти данные согласуются с карбанионным механизмом:



Кинетическое изучение прототропной изомеризации<sup>15, 46, 47</sup> также подтверждает карбанионный механизм. Скорость изомеризации зависит от сродства катализаторов к протону<sup>47</sup>. Для системы



Основание	R=H, R'=Cl** k, л/моль·сек	R=Cl, R'=H*** k, л/моль·сек
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	0,90	0,092
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub>	0,51	0,039
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	0,35	0,032
(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH	0,12	0,0116
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	0,09	0,0123

\* Реакцию проводили в эфире при 24,7°, проходит нацело.

\*\* Образуется только *транс*-изомер.

\*\*\* Образуется только *цис*-изомер.

CH<sub>2</sub>=C(R)CH(R')X  $\rightleftharpoons$  CH<sub>3</sub>C(R)=C(R')X<sup>15</sup>

реакция подчиняется кинетическому уравнению реакции второго порядка. Некоторые данные по влиянию природы основания на скорость изомеризации в этой системе приведены в табл. 5.

Как видно из данных табл. 5, каталитическая активность аминов зависит от степени замещения у атома азота (скорость изомеризации увеличивается с уменьшением стерических затруднений у атома азота N) и сольватации (более

сольватированные первичные амины менее активны, чем менее сольватированный (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH).

Большое значение имеет также основность катализатора. Так, 1,3-дифенилпропен-2-ол-1 изомеризуется только при действии спиртовой щелочи, но не пиридина или триэтиламина<sup>48</sup>, а для изомеризации 1,3,3-



ТАБЛИЦА 6

Влияние растворителей на скорость изомеризации  
 $\text{CH}_2=\text{CHCHClCOOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CClCOOC}_2\text{H}_5$  \*

Растворитель	$k$ , л/моль·сек	Растворитель	$k$ , л/моль·сек
Гексаметилтриамидофосфат	Реакция мгновенна	Тетрагидрофуран	0,35
Диметилформамид	Заканчивается за 5 мин.	Моноглим	0,084
Ацетонитрил	2,47	Эфир	0,0136
Ацетон	1,99		

\* Основание  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , температура  $0,2 \pm 0,2^\circ$ .

трифенилпропен-2-ола-1 надо использовать трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  в диметилсульфоксиде, но не водную щелочь<sup>49</sup>.

Скорость реакции очень сильно зависит от природы растворителя, достигая наибольшего значения в апротонных полярных растворителях (гексаметилтриамидофосфат, диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил и т. п.)<sup>15</sup>, что типично для реакций, идущих по карбанионному механизму. В табл. 6 приведены некоторые данные по влиянию растворителей на скорость изомеризации.

Скорость реакции определяется образованием карбаниона. Все факты, облегчающие образование карбаниона, повышают скорость реакции. Так, в системе  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$  скорость изомеризации возрастает в ряду  $\text{X} : \text{COOH} < \text{COOC}_2\text{H}_5 < \text{CN} < \text{COR}$ , что совпадает с известным рядом заместителей по увеличению —  $M$ -эффекта<sup>15</sup> и может быть объяснено облегчением гетеролиза связи  $\text{C}_\alpha-\text{H}$ . Введение в  $\alpha$ -положение системы атома хлора повышает скорость изомеризации за счет —  $I$ -эффекта, а ускорение реакции при наличии хлора в  $\beta$ -положении обусловлено дополнительной стабилизацией карбаниона за счет участия свободной пары электронов атома хлора в делокализации<sup>15</sup>. Рассмотренные выше системы характеризуются низкими энергиями активации ( $\sim 10$  ккал) и сильно отрицательными значениями энтропии активации ( $\sim -35$  э. е.), что указывает на высокую упорядоченность переходного состояния. Высказано предположение<sup>15</sup>, что в переходном состоянии образование связи  $\text{B}-\text{H}$  предшествует гетеролизу сильно поляризованной связи  $\text{C}_\alpha-\text{H}$  и само переходное состояние представляет собой еще не полностью диссоциированную ионную пару, сильно сольватированную растворителем.

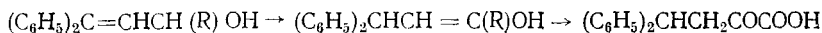
Прототропная изомеризация в присутствии оснований нашла широкое применение в органическом синтезе. Несколько оригинальных методов основано на изомеризации непредельных спиртов, когда спиртовая функция в результате прототропного сдвига переходит в карбонильную:



Превращение самих аллиловых спиртов в карбонильные соединения нашло лишь ограниченное применение для синтеза устойчивых к щелочам жирноароматических кетонов (примеры см.<sup>46-48</sup>). Зато прототропное смещение в замещенных аллиловых спиртах легло в основу нескольких препаративных синтезов.

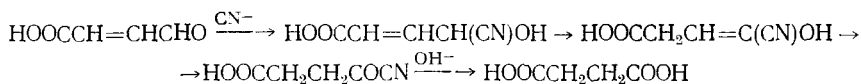
Так, при действии горячих разбавленных щелочей на циангидрины  $\beta$ ,  $\beta$ -дифенилакролеина или амид-2-окси-4,4-дифенилбутен-3-овой кисло-

ты наряду с прототропной изомеризацией проходит гидролиз нитрильной и амидной групп и образуется 4,4-дифенил- $\alpha$ -кето-масляная кислота с высоким выходом<sup>50</sup>:

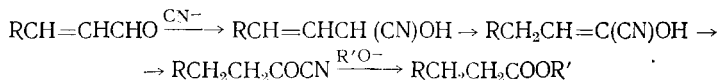


где  $\text{R}=\text{CN}$ ,  $\text{CONH}_2$ . Этот метод имеет общее значение для синтеза  $\alpha$ -кетокислот.

Прототропный сдвиг является определяющей стадией метода синтеза янтарной кислоты кипячением  $\beta$ -формилакриловой кислоты с раствором KCN, который идет по схеме<sup>51</sup>:

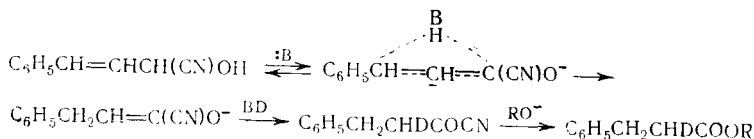


Близкая схема лежит в основе простого способа синтеза эфиров  $\beta$ -замещенных пропионовых кислот действием избытка ацетонциангидрина и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  на  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенные альдегиды с электроноакцепторными заместителями в  $\beta$ -положении<sup>52</sup>. Промежуточно образующийся циангидрин изомеризуется в  $\beta$ -кетонитрил, который при действии избытка ацетонциангидрина или спирта, являющегося растворителем, дает сложный эфир замещенной пропионовой кислоты:

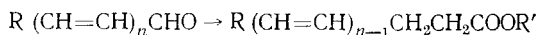


Промежуточное образование циангидрина подтверждено тем, что при действии ацетонциангидрина и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  на циангидрин коричневого альдегида образуется также сложный эфир  $\beta$ -фенилпропионовой кислоты<sup>53</sup>.

При реакции коричневого и  $\alpha$ -метилкоричного альдегидов с дейтеро-ацетонциангидрином в присутствии  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  75—80% дейтерия входит в  $\alpha$ -положение сложного эфира. Таким образом, перенос водорода в данном случае проходит в основном внутримолекулярно:

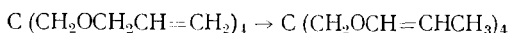


При введении в реакцию полиеновых альдегидов в процесс вовлекается только  $\alpha$ ,  $\beta$ -двойная связь<sup>54</sup>; таким образом можно синтезировать  $\alpha$ ,  $\beta$ -дигидропроизводные:

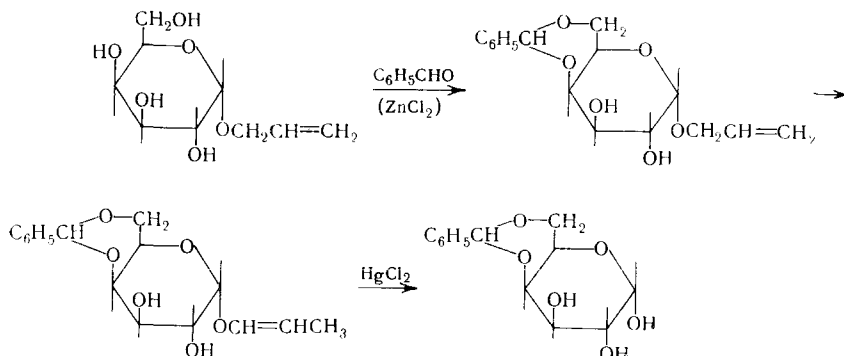


где  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $n=2, 3$ .

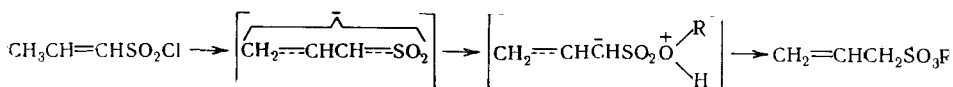
Довольно широкое применение нашла изомеризация аллиловых эфиров для синтеза пропениловых (примеры см.<sup>5-7, 55-59</sup>). Среди предложенных катализаторов особенно эффективен *трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  при использовании в качестве растворителя диметилсульфоксида<sup>5, 6, 58</sup>. Изомеризация аллиловых эфиров нагреванием с *трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  представляет собой удобный препаративный метод синтеза пропениловых эфиров, прежде всего трудно доступных иными путями — эфиров многоатомных спиртов. Например, из тетрааллилпентаэритрита был получен тетрапропенилпентаэритрит с выходом  $\sim 83\%$ <sup>5</sup>:



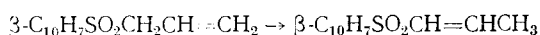
Легкая изомеризация аллиловых эфиров в пропениловые позволила предложить аллильную группу как защитную в химии углеводов<sup>60-65</sup>. После проведения необходимых операций аллиловый эфир изомеризуют в пропениловый и защиту снимают подходящим способом (кислотный гидролиз, озонлиз, окисление щелочным  $\text{KMnO}_4$ , обработка  $\text{HgCl}_2$ ). Аллильная защита особенно удобна для синтеза бензильных и бензильден-овых производных сахаров. Так, из аллил-*D*-галактопиранозида можно получить 4,6-*O*-бензилиден-*D*-галактозу<sup>65</sup>:



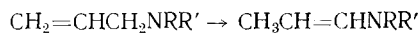
Интересный метод синтеза эфиров труднодоступных  $\beta$ ,  $\gamma$ -ненасыщенных сульфокислот основан на алкоголизе  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных сульфонилазидов в присутствии  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ <sup>66</sup>. Реакция идет по схеме прототропной изомеризации через сульфены:



В присутствии триэтиламина арилаллилсульфоны гладко изомеризуются в пропенилсульфоны<sup>67, 68</sup>. Так, при нагревании  $\beta$ -нафтилаллилсульфона в диоксане при спирте с триэтиламином в течение 15—17 часов получен  $\beta$ -нафтилпропенилсульфон:

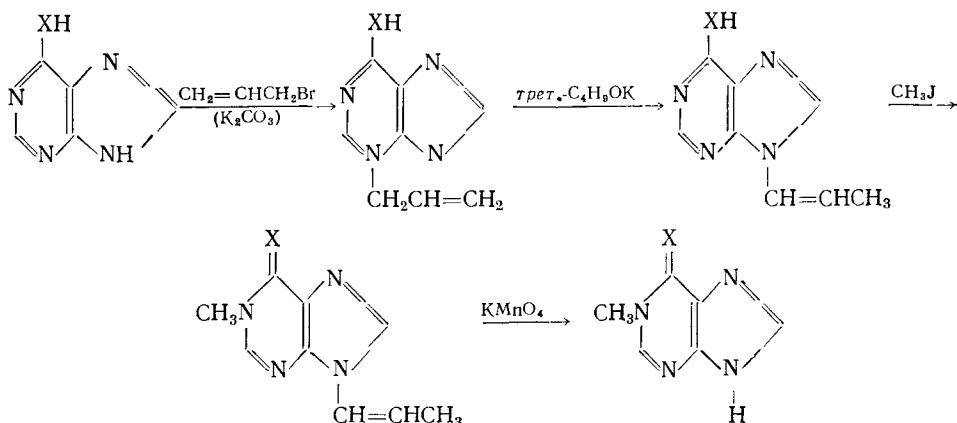


Изомеризация аллиламинов в присутствии *трет*-бутилата калия в диметилсульфоксиде<sup>11, 12</sup>, дисперсии амида натрия на окиси алюминия в пентане или гексане<sup>69</sup> или раствора натрия в жидком аммиаке<sup>70</sup> при комнатной температуре является очень удобным методом синтеза *N*, *N*-дизамещенных енаминов с высокими выходами (60—100 %):



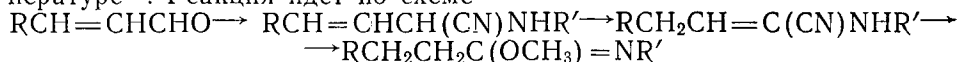
Разработан способ синтеза *N*-пропенилпирролидона и *N*-пропенилкапролактама с выходом 50—80 % изомеризацией соответствующих аллильных производных при 165—180° в присутствии *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ <sup>71</sup>. *N*-Аллилтиолактамы изомеризуются при действии *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  в диметилсульфоксиде уже при комнатной температуре<sup>72</sup>.

Для защиты аминогрупп в пуриновых основаниях предложена аллильная группа<sup>73</sup>. С использованием аллильной защиты были получены 1-метиладенин и 1-метилгипоксантин через 9-аллильные производные по схеме:

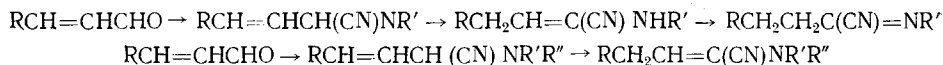


где  $X = O, NH$ .

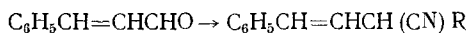
Прототропный сдвиг лежит в основе нового метода синтеза иминоэфиров действием KCN и первичных аминов на  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенные альдегиды в присутствии KOH или  $\text{CH}_3\text{ONa}$  в метаноле при комнатной температуре<sup>74</sup>. Реакция идет по схеме



По аналогичной схеме реагируют  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенные альдегиды с ацетонциангидрином и первичными или вторичными аминами с образованием соответственно  $\alpha$ -цианиминов или  $\alpha$ -цианенаминов<sup>75</sup>:



Промежуточное образование аминонитрилов доказано получением их при реакции коричневого альдегида с пиперидином, морфолином или анилином и ацетонциангидрином<sup>75, 76</sup>.

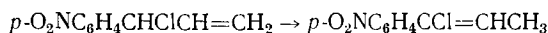


где  $R = \text{NHC}_6\text{H}_5$ , пиперидил, морфолил.

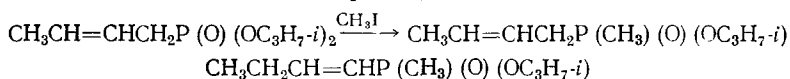
При действии цианистого калия в метаноле на циангидрин коричневого альдегида получен метиловый эфир  $\beta$ -фенилпропионовой кислоты<sup>77</sup>.

1-Пиперидино-1-циан-3-фенилпропен-1 гладко изомеризуется в енаминонитрил при прохождении через колонку с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  <sup>76</sup>; при этом образуется продукт с *цис*-расположением атома водорода и аминогруппы.

Продукт прототропного сдвига получен при кипячении 3-хлор-3-*p*-нитрофенилпропена-1 в бензоле с  $(C_2H_5)_3N$ <sup>78</sup>:

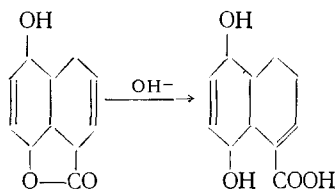


Образование небольших количеств эфира (метил-) (бутен-1-ил) фосфиновой кислоты при метилировании эфира бутен-2-илфосфоновой кислоты также можно объяснить прототропным смещением<sup>79</sup>:

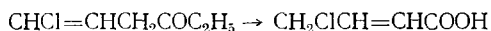


Аналогично истолковывают получение метилдифенил(1-фенилпропен-1-ил)фосфонийиодида или метилировании дифенил(1-фенилаллил)-фосфина<sup>80</sup>.

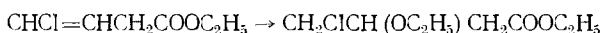
Изомеризация в присутствии оснований используется для синтеза  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кислот, сложных эфиров, нитрилов, лактонов, кетонов и т. п. из соответствующих  $\beta$ ,  $\gamma$ -производных (примеры см. <sup>81-86</sup>). Например, кипячением с водно-спиртовой щелочью из 1,8-лактона *цис*-5,8-диокси-3,4,5,8,9,10-гексагидронафтойной кислоты получают *цис*-5,8-диокси-1,4,5,8,9,10-гексагидронафтоиную кислоту <sup>86</sup>:



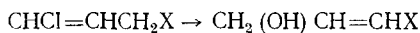
При действии нуклеофильных реагентов на  $\text{CHCl}=\text{CHCH}_2\text{X}$  <sup>87</sup>,  $\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{X}$  <sup>80, 81</sup> или  $\text{CH}_2=\text{CHCHClX}$  <sup>87</sup> в зависимости от природы реагента, положения атома хлора и условий реакции помимо прототропной изомеризации могут проходить другие превращения. Так, гидролиз  $\text{CHCl}=\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  водным раствором щелочи независимо от конфигурации исходного соединения приводит к образованию *транс*-3-хлор-котоновой кислоты, т. е. изомеризация и гидролиз идут с сохранением атома хлора:



При проведении реакции в спиртовом растворе проходит изомеризация с одновременным присоединением спирта и сохранением хлора:

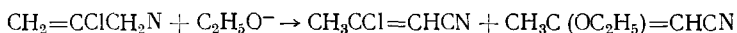
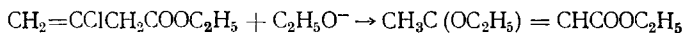


Однако при кипячении с водным раствором соды наряду со сдвигом двойной связи идет обмен хлора на оксигруппу:

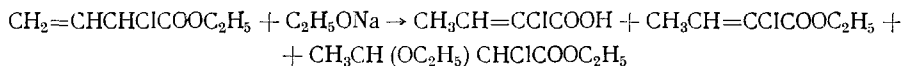
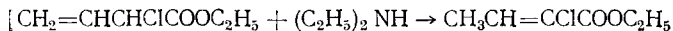


где  $\text{X} = \text{CN}$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

В случае  $\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{X}$  в зависимости от природы  $\text{X}$  изомеризация идет с сохранением атома хлора или с его заменой; кроме того, в ряде случаев наблюдается реакция элиминирования <sup>87, 88</sup>:

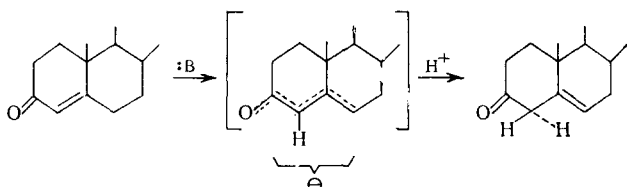


Для  $\text{CH}_2=\text{CHCHClX}$  наблюдаются изомеризация с заменой или без замены хлора и иногда образование продуктов присоединения <sup>87</sup>:



Щелочная изомеризация применяется при превращении  $\Delta^5$ -3-кетостероидов в  $\Delta^4$ -3-кетостероиды. Таким путем, из  $\Delta^5$ -прегнендиона с высоким выходом был получен прогестерон <sup>89</sup>.

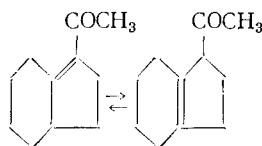
Разработан также способ превращения  $\Delta^4$ -3-кетостероидов в  $\Delta^5$ -3-кетостероиды. С этой целью  $\Delta^4$ -3-кетостероиды обрабатывают *трет*.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  в *трет*.-бутаноле, а затем образовавшийся раствор карбанионов протонируют уксусной кислотой и при этом получают  $\Delta^5$ -3-кетостероиды <sup>90</sup>:



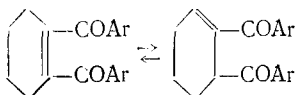
Реакция основана на том, что в данном случае протомирование у атома  $C_4$  идет быстрее, чем у атома  $C_6$ . Такая возможность подтверждается тем, что при кипячении, например, 6,6-диметилциклогексен-2-она с окисью дейтерия винильный водород обменивается в 170 раз быстрее, чем аллильный<sup>91</sup>.

Этот способ был использован для получения 17 $\alpha$ -метил- $\Delta^5$ -андростен-17 $\beta$ -она-2 из 17-метилтестостерона. Кетоны с несколькими сопряженными связями не изменяются при такой обработке<sup>90</sup>.

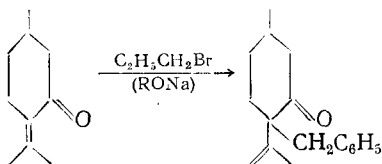
Интересно, что при нагревании (24 часа) 1-ацетил- $\Delta^{1,8}$ -пергидриондана с метилатом калия в метаноле образуется равновесная смесь, содержащая 80%  $\Delta^{8,9}$ -изомера<sup>92</sup>:



Аналогично при нагревании с раствором едкого кали (72 часа) 1,2-диароилциклогексен на 90% превращается в 1,6-диароилциклогексен<sup>93</sup>:



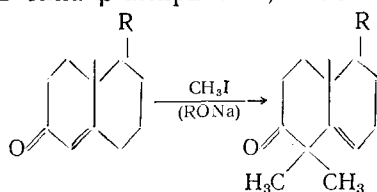
Разная реакционная способность  $\alpha$ - и  $\beta$ -положений в функционально замещенных карбанионах используется в синтезе  $\alpha$ -алкил- и  $\alpha$ ,  $\alpha$ -диалкилзамещенных  $\beta$ ,  $\gamma$ -ненасыщенных кислот, сложных эфиров, кетонов и т. п. алкилированием  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных изомеров в щелочной среде (примеры см.<sup>94-109</sup>). Так, алкилирование сорбиновой кислоты в жидком аммиаке в присутствии амида калия  $CH_3I$  приводит к 2,2-диметилгексадиен-3,5-овой кислоте<sup>94</sup>. Алкилирование кетонов с тетразамещенной этиленовой связью галоидными алкилами в присутствии алколюатов натрия дает  $\alpha$ -моноалкилпроизводные<sup>96, 97</sup>. Например,



$\alpha$ -Моноалкилпроизводные можно получать также, выдерживая специально подобранные условия реакции<sup>98, 99</sup>. Так, добавляя постепенно 1,2 эквивалента  $CH_3I$  к тестостерону в кипящем *трет*-бутаноле в присутствии 1,5 эквивалентов *трет*- $C_4H_9OK$ , получают с выходом 41% 4-метилтестостерон.

Диалкилирование  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных циклических кетонов нашло широкое применение в химии терпенов и стероидов. Так, бициклические кетоны, необходимые для синтеза терпенов типа лабданолевой кисло-

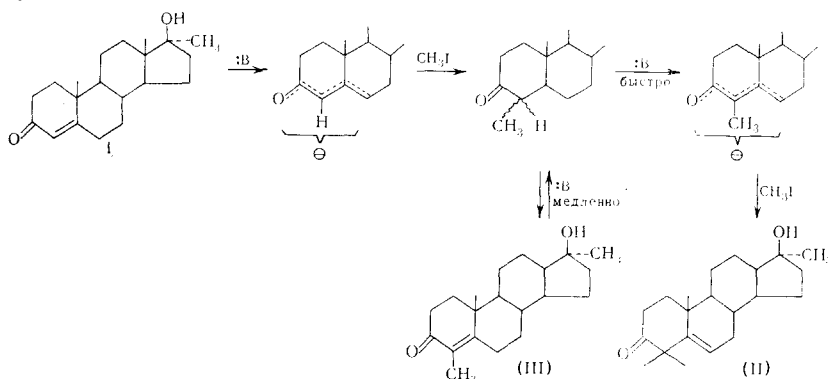
ты <sup>100</sup> или тритерпенов типа  $\beta$ -амирина <sup>101</sup>, были получены по схеме



где R = H, OH.

Алкилирование холестерона  $\text{CH}_3\text{I}$  в *трет.*-бутаноле в присутствии *трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  приводит к 4,4-диметилхолестен-5-ону-3 <sup>102-105</sup>, из тестостерона этим способом получают 4,4-диметиландростен-3 <sup>106</sup>; из эргостерона — 4,4-диметилэргостатрисен-5,7,22-он-3 <sup>107</sup>; аналогично метилируются 3-оксо- $\Delta^4$ -производные андростена и прегнана <sup>108</sup>.

Образование диметилпроизводных объясняется тем, что вторичное алкилирование и (или) возникновение третичного карбаниона протекает быстрее, чем первичное алкилирование и (или) возникновение вторичного карбаниона. Действительно, действие  $\text{CH}_3\text{I}$  на карбанион, образующийся из кетона (I) кратковременной обработкой *трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ , приводит к кетону (II) с выходом 74%, в то время как метилирование  $\alpha$ -метилкетона (III) в тех же условиях дает кетон (II) с выходом всего лишь 6% <sup>110</sup>:



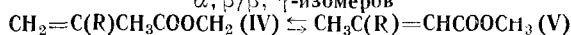
При действии спиртов на хлорангидриды  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кислот в присутствии третичных аминов в качестве главных продуктов реакции образуются эфиры винилуксусной кислоты <sup>111, 112</sup>:



На соотношение  $\alpha$ ,  $\beta/\beta$ ,  $\gamma$ -изомеров влияют природа амина и строение хлорангидрида кислоты (табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

Влияние природы амина и строения хлорангидрида кислоты на соотношение  $\alpha$ ,  $\beta/\beta$ ,  $\gamma$ -изомеров

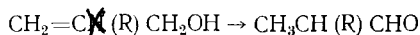


Амин	pK	Состав смеси, %			
		IV, R=H	V, R=H	IV, R=CH <sub>3</sub>	V, R=CH <sub>3</sub>
Триэтиламин	10,7	87,8	12,2	83,1	16,9
N-Этилпиперидин	10,4	83,5	16,4	89,6	10,4
Триаэтиламин	8,3	47,5	52,5	44,1	55,9
N-Этилморфолин	7,7	65,3	34,7	69,1	30,9
Пиридин	5,2	1,6	98,4	0,6	99,4





Наиболее изучена кислотная изомеризация аллиловых спиртов в карбонильные соединения<sup>117</sup>, которая нашла промышленное применение для синтеза изомасляного альдегида из 2-метилпропен-2-ола-1<sup>118</sup>. Показано, что, как и в случае щелочной изомеризации, течение реакции сильно зависит от строения аллилового спирта. Сам аллиловый спирт и его линейные гомологи типа  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$  практически не изомеризуются при кипячении с 0,44 *N* раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>110, 111</sup>. Зато  $\beta$ -алкилаллиловые спирты гладко и с высокими выходами (88—92%) превращаются в альдегиды:

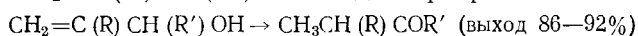


где  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , *i*- $\text{C}_3\text{H}_7$  трет.- $\text{C}_4\text{H}_9$ .

$\beta$ ,  $\gamma$ -Замещенные аллиловые спирты претерпевают одновременно прототропный сдвиг (образование альдегидов) и оксотропную изомеризацию (образование кетонов), причем последняя, судя по выходам кетонов, преобладает

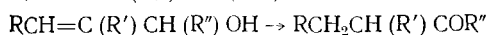
$\text{RCH}=\text{C}(\text{R}')\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}(\text{R}')\text{CHO} \text{ и } \text{RCOCH}(\text{CH}_3)\text{R}'$							
R	R'	Выход альдегида, %	Кетон R	R'	Выход альдегида, %	Кетон	
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	25	63	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	36	52
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	15	71	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_2\text{H}_5$	19	69

Спирты типа  $\text{RR}'\text{C}=\text{CR}''\text{CH}_2\text{OH}$  легко дегидратируются. Вторичные спирты типа  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{CH}(\text{R}')\text{OH}$  гладко превращаются в кетоны:

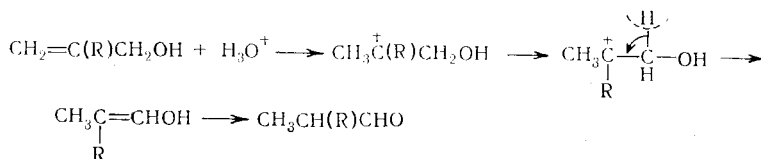


Обнаруживаются лишь следы альдегидов — продуктов оксотропной перегруппировки с последующим прототропным сдвигом.

Без осложнений проходит также прототропная изомеризация вторичных спиртов типа  $\text{RCH}=\text{C}(\text{R}')\text{CH}(\text{R}'')\text{OH}$ :

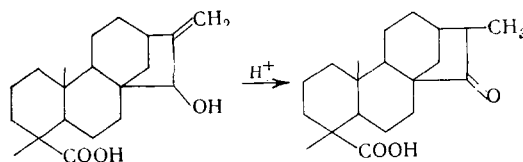


Изучение кинетики и влияния кислотности среды на скорость превращения  $\beta$ -алкилаллиловых спиртов в альдегиды и кинетики превращения в те же альдегиды гликолей  $\text{CH}_3\text{C}(\text{R})(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  подтверждает карбокатионный механизм кислотной изомеризации аллиловых спиртов<sup>119—121</sup>:

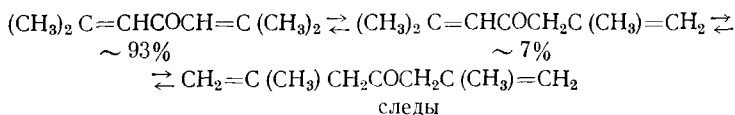


Таким образом, протон присоединяется по двойной связи с последующим элиминированием протона из  $\alpha$ -положения. Такая схема согласуется с результатами изомеризации 1- $^{14}\text{C}$ -металлилового спирта, приводящей к образованию изомасляного альдегида, меченного  $^{14}\text{C}$  по карбонильной группе<sup>122</sup>.

Кислотная изомеризация спиртов нашла ограниченное применение для синтеза некоторых циклоалканонов<sup>123</sup> и других сложных циклических кетонов<sup>124, 125</sup>. Например:

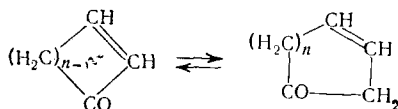


О влиянии строения олефина на положение равновесия при кислотной изомеризации в системах  $RCH_2CH=CHX \rightleftharpoons RCH=CHCH_2X$  известно мало. Отмечено, что в равновесной смеси алифатических кетонов преобладает  $\alpha$ ,  $\beta$ -изомер <sup>126</sup>:



Однако при гидролизе *цис*- $\beta$ -хлоркротононитрила серной кислотой при комнатной температуре был получен с высоким выходом амид-*цис*- $\beta$ -хлорвинилуксусной кислоты <sup>83</sup>.

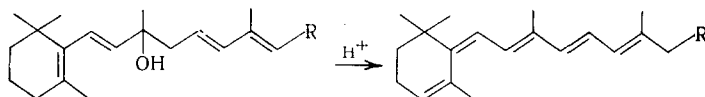
Равновесие между циклоалкен-2-онами и циклоалкен-3-онами при кипячении в бензоле в присутствии  $p$ - $CH_3C_6H_4SO_3H$  зависит от величины цикла <sup>127</sup>:



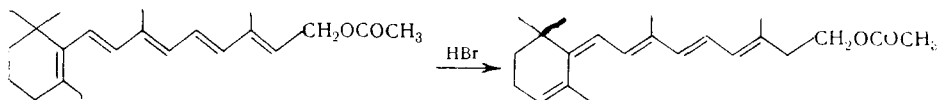
n	Время установления равновесия в часах	Состав равновесной смеси, %	
		$\alpha$ , $\beta$ -изомер	$\beta$ , $\gamma$ -изомер
3	Быстро	99,0	1,0
4	1	73,0	27,0
5	2	20,0	80,0
6	22	0,3	99,7

Сдвиг равновесия в сторону  $\beta$ ,  $\gamma$ -изомера по мере увеличения числа звеньев связан, по-видимому, с тем, что двойная связь и карбонильная группа становятся некопланарными. Это приводит к дестабилизации  $\alpha$ ,  $\beta$ -изомера, который в отсутствие сопряжения термодинамически менее устойчив, чем  $\beta$ ,  $\gamma$ -изомер. Приблизительная оценка величины угла поворота ( $\Theta$ ) между плоскостями СО-группы и двойной связи, исходя из предположения, что разница в химических сдвигах в ПМР спектре цикленов  $\nu_B - \nu_A$  ( $A=H$  при  $C_2$ ,  $B=H$  при  $C_3$ ) пропорциональна  $\cos \Theta$ , показала, что  $\Theta$  прогрессивно возрастает с увеличением числа звеньев в цикле <sup>127</sup>. Возможно, это связано с тем, что при увеличении числа звеньев конформации, где СО-группа и двойная связь находятся в одной плоскости, становятся затрудненными, как это показал, например, конформационный анализ циклооктен-2-она, в котором полная копланарность СО-группы и двойной связи достигается только в модели, где должно возникать сильное *транс*-аннулярное взаимодействие между H у  $C_4$  и *цис*-H у  $C_8$ .

В связи с проблемой синтеза биологически активных препаратов типа витамина А была подробно изучена кислотная прототропная изомеризация в ряду витамина А, получившая название ретроинилиденовой перегруппировки. Эта перегруппировка проходит при кислотной дегидратации оксипроизводных и при действии кислых агентов на соединения, где боковая цепь полностью сопряжена с кольцевой двойной связью и заключается в сдвиге всей системы сопряженных двойных связей от функциональной группы в сторону кольца <sup>128-131</sup>.

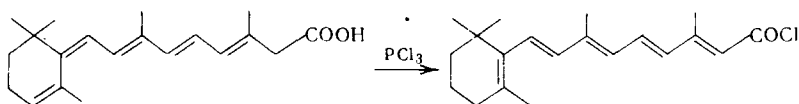


где  $R = \text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{COOR}$  и др.

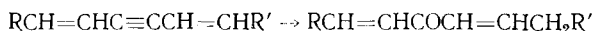


В результате образуются биологически неактивные, так называемые ретроионилиденные структуры. Перегруппировка обусловлена тем, что в молекуле типа витамина А имеется значительное стерическое взаимодействие между метильными группами кольца и боковой цепью, при действии кислот такие соединения должны превращаться в более термодинамически устойчивые ретроионилиденные соединения. Переход от таких структур к ионилиденным возможен при обработке щелочными агентами ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ , алкоголяты и др.) или при хроматографировании на алюмосиликатных колонках<sup>130, 132, 133</sup>.

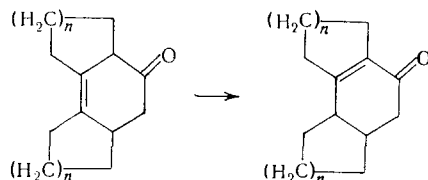
Кислоты ретроионилиденного строения превращаются в хлорангидриды нормального строения при обработке специально очищенным  $\text{PCl}_3$ <sup>132</sup>. Например,



Кислотная прототропная изомеризация может осложнять многие процессы. Так, при гидратации дивинилацетиленов в водных растворах в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HgSO}_4$  образуются не ожидаемые винилаллилкетоны, а дивинилкетоны<sup>134</sup>:



Предложен метод синтеза  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных трициклических кетон кипятиением  $\beta$ ,  $\gamma$ -изомеров с 3%-ным метанольным раствором  $\text{HCl}$  или 0,1%-ным бензольным раствором  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ <sup>135</sup>. Так были получены 4-оксо- $\Delta^{8a(8)}$  декагидро-асиндацен и 9-оксо- $\Delta^{4(8a)}$ -додекагидрофенантрен:



$n = 1, 2$

Предложен также метод синтеза арилпропенилсульфонов нагреванием арилаллилсульфонов с раствором  $\text{BF}_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>136</sup>:

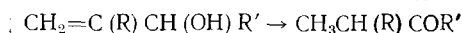


#### IV. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНИЛОВ МЕТАЛЛОВ

Как было установлено исследованиями последних лет, карбонилы металлов:  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>137-141</sup>,  $\text{CoH}(\text{CO})_4$ <sup>142</sup> или  $\text{Co}(\text{CO})_8$ <sup>143</sup> являются эффективными катализаторами прототропной изомеризации функционально

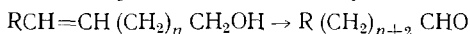
замещенных олефинов, содержащих функциональные группировки, как со свободными электронными парами — аллиловые спирты<sup>137–140, 142</sup>, аллиловые эфиры<sup>140, 141</sup>, так и способные к  $\pi$ - $\pi$ -сопряжению эфиры непредельных кислот<sup>141</sup>. Основным преимуществом карбониллов металлов является то, что в их присутствии реакцию можно вести в нейтральной среде (хотя имеются и примеры ведения реакции в присутствии щелочей)<sup>137</sup>. Таким образом, этот способ может быть применен для сдвига двойных связей, когда исходные или конечные продукты чувствительны к щелочам и кислотам.

Наиболее изучена изомеризация непредельных спиртов. Особенно гладко изомеризуются вторичные аллиловые спирты при нагревании с 10–20 моль %  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  без растворителя при 110–125° или при кипячении в октане. Выходы кетонов достигают 60–80%<sup>140</sup>:



В реакцию входят с равным успехом спирты типа  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{OH})\text{R}$ <sup>140</sup>:

Однако первичные спирты и циклогексен-2-ол в этих условиях дают низкие выходы продуктов. Выход повышается до 29–54% при проведении реакции в пентане при комнатной температуре в присутствии 3–5 мол. %  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и одновременном УФ-облучении<sup>140</sup>. Например,

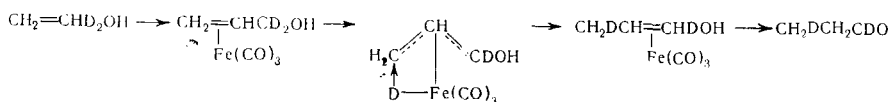


где  $n=1$ ,  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$  (цис-изомер), 29%;  $n=7$ ,  $\text{R}=\text{H}$ , 54%.

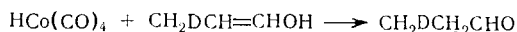
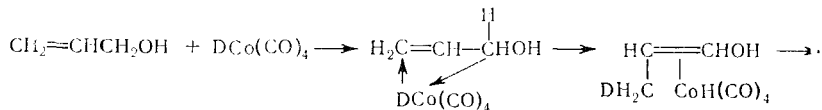
Изомеризация аллилового, кротилового и других непредельных спиртов в присутствии  $\text{CoH}(\text{CO})_4$  осложняется гидроформилированием и приводит к невысоким выходам (3–21%) карбонильных соединений<sup>142</sup>.

При нагревании (130–160°) с  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  циклооктен-3-ол и коричный спирт дают циклооктанон и 3-фенилпропионовый альдегид с выходами 90 и 100% соответственно.

Что касается механизма реакции, то предполагают, что сперва между аллильной системой и карбониллом металла образуется  $\pi$ -комплекс<sup>138, 142, 144, 145</sup>, внутри которого уже происходит 1,3-перенос водорода. Это подтверждается тем, что при изомеризации 1,1-дидейтероаллилового спирта в присутствии  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  образуется только 1,3-дидейтеропропионовый альдегид<sup>144</sup>:



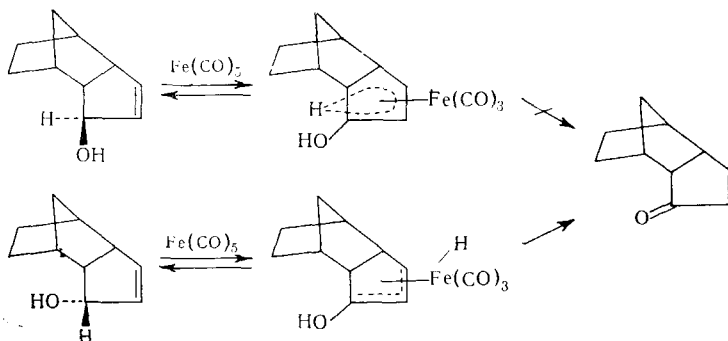
Эта схема подтверждается также образованием 3-дейтеропропионового альдегида при изомеризации аллилового спирта в присутствии  $\text{CoD}(\text{CO})_4$ <sup>142</sup>:



Возможно, что  $\pi$ -комплекс существует в равновесии с  $\delta$ -комплексом.

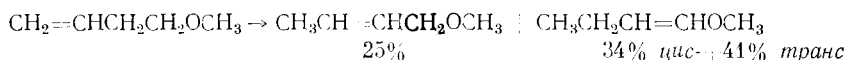
Дополнительное подтверждение механизма перегруппировки через образование  $\pi$ -комплекса между аллильной системой и карбониллом металла были получены при изучении изомеризации *эндо*- $\alpha$ -1-окси-5, 6-ди-

гидроциклопентадиена и *эндо*-β-1-окси-5,6-дигидроциклопентадиена. Оказалось, что первое соединение не изомеризуется при нагревании с пентакарбонилем железа даже при 160°, в то время как второе дает кетон с выходом ~40% при нагревании (130°, 16 час.) с 10% пентакарбонила железа в атмосфере азота <sup>145</sup>:



Это свидетельствует о том, что перегруппировка протекает через  $\pi$ -комплекс, поскольку в обоих случаях атака карбонила железа может проходить с наименее экранированной *экзо*-стороны, но только во втором случае может образоваться такое переходное состояние, в котором возможен легкий перенос атома водорода.



Изомеризация аллиловых эфиров проходит количественно в присутствии 5 мол. %  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в пентане при УФ-освещении <sup>140, 146</sup>. При этом образуется смесь примерно равных количеств *цис*-(44—52%) и *транс*-(56—48%) -изомеров. Диаллиловый эфир дает в этих условиях смесь 26% *цис-цис*-, 42% *цис-транс*- и 31% *транс-транс*-дипропенилового эфира <sup>146</sup>, а 1-метоксипутен-3 образует смесь продуктов полной и частичной изомеризации:



Устойчивость изомеров положения была оценена изучением распределения изомеров положения в изомеризатах различного типа непредельных эфиров (табл. 8) <sup>140</sup>.

ТАБЛИЦА 8



Распределение изомеров положения в изомеризатах простых эфиров

Исходный простой эфир	Общий выход, %	Распределение изомеров, %			
		$\Delta^1$	$\Delta^2$	$\Delta^3$	$\Delta^4$
$\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	91	84,0	6,0	9,0	1
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	90	85,0	5,0	9,0	1
 - $\text{OCH}_3$	93	93,5	3,9	3,6	
 - $\text{OCH}_3$	96	95,0	2,0	3,0	

Из данных табл. 8 следует, что наиболее устойчивы  $\alpha$ ,  $\beta$ -изомеры простых эфиров, в которых двойная связь сопряжена с эфирной группой. Отношение  $\Delta^3$ -изомера к  $\Delta^2$ -изомеру составляет 1,5:1 как для открытых, так и для циклических эфиров, что указывает на важную роль индуктивной дестабилизации группы  $>\text{CHOCH}_3$ .

ТАБЛИЦА 9

Распределение изомеров положения в изомеризатах сложных эфиров

Сложный эфир	Содержание изомеров в смеси, %						
	$\Delta^1$	$\Delta^2$	$\Delta^3$	$\Delta^4$	$\Delta^5$	$\Delta^6$	$\Delta^7$
$C_5H_{11}CH=CHCOOCH_3$	...	18,1	8,1	20,4	23,6	28,5	1,5
$C_2H=CH(CH_2)_5COOCH_3$	...	17,8	7,3	20,8	24,2	28,7	1,2
 -COOCH <sub>3</sub>	88,8	3,6	7,6	—	—	—	—
 -COOCH <sub>3</sub>	86,8	4,4	8,8	—	—	—	—

При изомеризации эфиров типа  $CH_2=CH(CH_2)_nOCH_3$  ( $n=1, 2, 3, 4, 8, 9$ ) с увеличением длины цепи в равновесной смеси наблюдается возрастание суммарного количества изомеров с более удаленными двойными связями и уменьшение содержания  $\alpha, \beta$ -изомера в равновесной смеси. Отношение винилового эфира к каждому из несопряженных изомеров (за исключением  $\beta, \gamma$ -изомера) составляет примерно 10 : 1. Расчет показал, что замещение алкильной группы на метоксигруппу у винильного атома углерода повышает устойчивость изомера на 1,5 ккал.

В табл. 9 представлены некоторые данные по распределению изомеров положения при изомеризации сложных эфиров кипячением в октане в присутствии 10—20 мол. %  $Fe(CO)_5$ <sup>141</sup>.

По полученным данным в равновесии отношение  $\alpha, \beta/\beta, \gamma$ -изомеров в октеноатах равно 2,5 : 1. Однако общая сумма  $\Delta^4, \Delta^5, \Delta^6$ -изомеров превышает содержание  $\alpha, \beta$ -изомера, поскольку  $-M$ - и  $-I$ -эффекты  $COOCH_3$ -группы не влияют на устойчивость внутренних изомеров, стабилизирующихся в основном за счет гиперконъюгации.

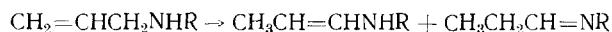
Среди циклических изомеров наиболее устойчив  $\alpha, \beta$ -изомер, стабилизированный  $-M$ -эффектом  $COOCH_3$ -группы и гиперконъюгацией.

Недавно установлено, что  $Fe(CO)_5$  является хорошим катализатором изомеризации *N*-аллилимидов в *N*-пропенилимиды<sup>147</sup>.

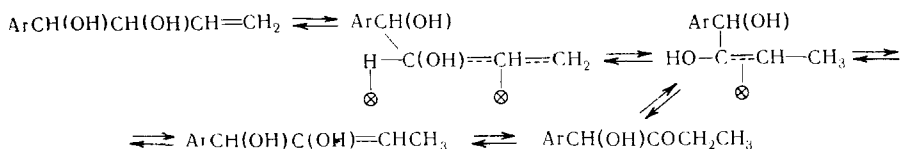
#### V. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ РАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Каталитическая изомеризация функционально замещенных олефинов может иметь препаративное или промышленное значение, однако, хотя она описана давно<sup>117</sup>, изучена недостаточно. В литературе приведены почти исключительно примеры изомеризации в условиях гетерогенного катализа. Так, отмечалось, что аллиловый и кротилловый спирты превращаются в пропионовый и соответственно масляный альдегиды при проведении паров спиртов при 150—400° над  $Cu$  или  $Co$ <sup>148-150</sup>. Этиленовые гликоли типа  $AgCH(OH)CH(OH)CR=CHR'$  ( $Ag=C_6H_5, \alpha$ -фурил) при проведении их паров при 200°/15 мм рт. ст. над  $Cu/Cr_2O_3$ <sup>151, 152</sup> или 5—10%-ным  $Pd/CaCO_3$ <sup>153</sup> помимо других продуктов дают кетоны  $AgCH(OH)COCHRCH_2R'$  с выходами 30—65%. Аналогично диэтиленовый гликоль  $CH_3CH=CHCHONCHONCH=CHCH_3$  при проведении паров при 130°/15 мм рт. ст. над  $Cu/Cr_2O_3$  образует с выходом 45% дибутирил<sup>154</sup>.

Предложен перспективный метод каталитической изомеризации *N*-алкилаллиламинов в *N*-алкилпропениламины с выходом 26—50% при пропускании паров над  $Al_2O_3$ , промотированной  $KOH$ , при 260—270°; одновременно образуется 5—15% *N*-алкилиденалкиламинов<sup>155</sup>:



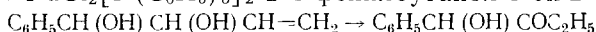
Этиленовые гликоли типа  $\text{AgCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$  изомеризуются также при простой перегонке над  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$ <sup>156</sup> или восстановленной  $\text{Cu}$ <sup>152</sup>, образуя кетоны  $\text{AgCH}(\text{OH})\text{COC}_2\text{H}_5$  (выход 62—75%). Предложена следующая возможная схема образования кетонов в условиях гетерогенного катализа; первой стадией которой является адсорбция ненасыщенной молекулы на металле — катализаторе:



Изомеризация аллиловых спиртов и гликолей проходит также при перегонке над никелем Ренея. Так, из пентен-3-ола был получен *n*-валерьяновый альдегид с выходом 80%<sup>157</sup>, а из метилового эфира рицинолевой кислоты — метиловый эфир 12-кетостеариновой кислоты<sup>158</sup>. Предполагается, что в этом случае, возможно, идет дегидрирование спирта с последующим гидрированием двойной связи.

Превращение аллиловых спиртов в альдегиды наблюдалось при восстановлении Zn, обработанным щелочью<sup>159</sup>, или Zn/Cu — парой<sup>160</sup>.

В некоторых случаях возможна изомеризация в условиях гомогенного катализа. Так, винилфенилгликоль превращается при нагревании в растворе с  $\text{cis-PdCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  в 1-фенилбутанол-1-он-2<sup>151</sup>:



Выход сильно зависит от природы растворителя, достигая 85—100% в диметилформамиде. В бензоле, диглиме и нитрометане реакция практически не идет, в хлороформе выход кетона составляет 10—12%, в этиленгликоле и гексаметилтриамидофосфате — 20—30%. Насыщенные гликоли не изменяются в условиях опыта. Вероятно, изомеризация проходит через образование  $\pi$ -комплекса.

## VI. ТЕРМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

Термическая прототропная изомеризация изучена мало.

Цитраль (смесь *цис-транс*-изомеров в отношении 2 : 1) изомеризуется, например, при нагревании (130—175°) в вакууме (15—130 мм) в изоцитраль (также смесь *цис-транс*-изомеров) с выходом до 70% и 3-метилен-7-метилоктен-6-аль с выходом до 30%. Для термической изомеризации цитраля предложена схема внутримолекулярного циклического электронного переноса, причем изоцитраль образуется из *цис*-формы цитраля, а 3-метилен-7-метилоктен-6-аль — из *транс*-формы цитраля<sup>162</sup>:

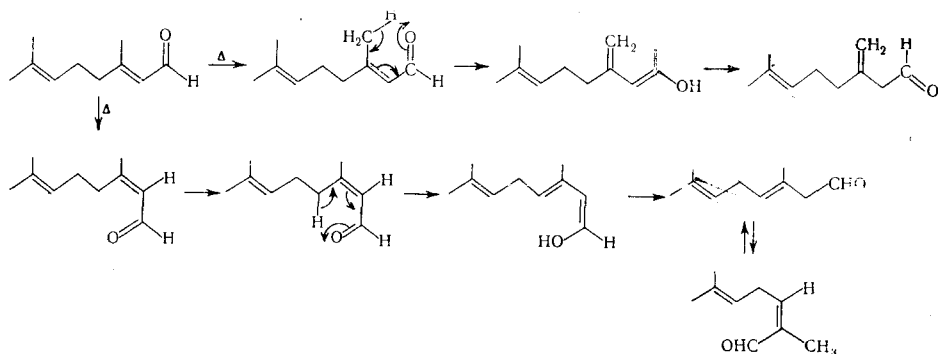


ТАБЛИЦА 10

Термическая изомеризация нитроолефинов  
 $RCH_2C(R')=C(R'')NO_2 \rightleftharpoons RCH=C(R')CH(R'')NO_2$

R	R'	R''	Содержание в равновесной смеси, %	
			$\alpha$ , $\beta$ -изомер	$\beta$ , $\gamma$ -изомер
H	H	H	100	0
CH <sub>3</sub>	H	H	86	14
H	CH <sub>3</sub>	H	75	25
H	H	CH <sub>3</sub>	100	0
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	90	10

Более подробно изучена термическая изомеризация нитроолефинов при 110—140°, которая приводит к образованию равновесных смесей <sup>163</sup> (табл. 10).

Из приведенных в табл. 10 данных видно, что равновесие в случае незамещенных или замещенных только в  $\alpha$ -положении нитроолефинов

ТАБЛИЦА 11

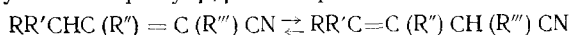
Влияние растворителей на положение равновесия в системе  
 $(CH_3)_2C=CHNO_2 \rightleftharpoons CH_2=C(CH_3)CH_2NO_2$

Растворитель	Температура, °C	Содержание в равновесной смеси, %	
		$\alpha$ , $\beta$ -изомер	$\beta$ , $\gamma$ -изомер
Циклогексан	140	83	17
Бензол	140	80	20
Толуол	140	75	25
Ацетонитрил	140	75	25
Диоксан	140	67	33
Диметилсульфоксид	25	68	32
Гексаметилтриамидофосфат	25	52	48

нацело сдвинуто в сторону  $\alpha$ ,  $\beta$ -изомера. Введение заместителей в  $\beta$ - или  $\gamma$ -положение вызывает появление в равновесной смеси заметных количеств  $\beta$ ,  $\gamma$ -изомера. На положение равновесия влияет также природа растворителя: полярные апротонные растворители благоприятствуют сдвигу равновесия в сторону  $\beta$ ,  $\gamma$ -изомера (табл. 11).

Изучение термической изомеризации этиленовых нитрилов <sup>164</sup> показало, что незамещенные нитрилы или содержащие заместители только в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положениях не изомеризуются. При наличии в  $\gamma$ -положении двух метиль-

ных групп или электроноакцепторных заместителей ( $C_6H_5$ ,  $C_6H_5O$ ) равновесие сдвинуто в сторону  $\beta$ ,  $\gamma$ -изомера:



R	R'	R''	R'''	$\alpha$ , $\beta$ -Изомер, %	$\beta$ , $\gamma$ -Изомер, %
H	H	H	H	100	0
H	H	CH <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	H	100	0
H	H	H	CH <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	100	0
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	100	0
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	28	72
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	36	64
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	H	H	H	5	95

Однако  $\gamma$ -замещенный нитрил не изомеризуется, если в  $\alpha$ -положении находится метильная группа.

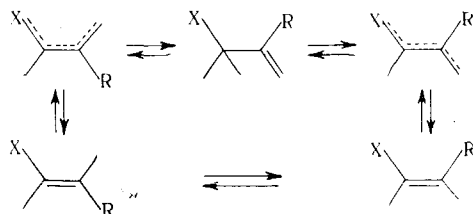
Стереохимия термической изомеризации нитрилов не зависит от температуры и растворителя. На начальных этапах процесса преобладает



*цис*-изомер и лишь по мере хода реакции отношение *транс/цис* возрастает, что легко объяснить параллельно текущей *цис/транс*-изомеризацией. В результате устанавливается соотношение *цис-транс*-изомеров, равное примерно 1,4.

Скорость реакции возрастает в ряду растворителей: толуол < диоксан < ацетонитрил < диметилсульфоксид  $\ll$  гексаметилтриамидофосфат<sup>164</sup>.

Стереохимия реакции и влияние растворителей на скорость реакции, а также влияние заместителей и растворителей на положение равновесия согласуются с карбанионной схемой термической изомеризации<sup>163, 164</sup>:



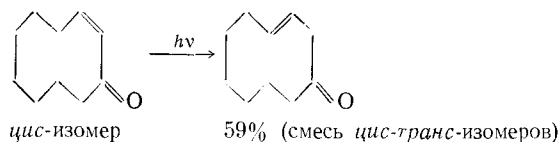
## VII. ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

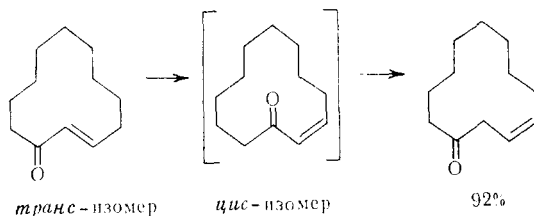
В настоящее время описано довольно много примеров миграции двойной связи в карбонильных соединениях под действием УФ-света. Основной особенностью фотохимической изомеризации является то, что в этом случае сдвиг двойной связи проходит всегда из сопряженного положения в несопряженное, т. е. из  $\alpha$ ,  $\beta$ -изомера образуется  $\beta$ ,  $\gamma$ -изомер.

Так, при облучении 4, 5, 5-триметилгексен-3-она-2 образуется чистый 4-метил-5,5-диметилгексанон-2, который при стоянии спонтанно частично превращается в винилкетон, давая равновесную смесь в отношении 1 : 1<sup>165</sup>.

Изучение фотохимической изомеризации алифатических  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов типа  $RR'C=C(R'')COCH_3$  в эфире показало<sup>166</sup>, что кетоны без заместителей, или содержащие заместители только в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положениях, или одновременно в  $\gamma$ - и  $\alpha$ - или  $\beta$ -положениях не изомеризуются. Зато  $\gamma$ -замещенные кетоны легко входят в реакцию. Так, из 5-метилгексен-3-она-2 был получен 5-метилгексен-4-он-2 с выходом 75%, а из гексен-3-она-2 — смесь *цис*- и *транс*-изомеров гексен-4-она<sup>166</sup>. При облучении форона в метаноле или гексане образуется с хорошим выходом 2,6-диметилгептадиен-1,5-он-4<sup>167, 168</sup> и следы 2,6-диметилгептадиен-1,6-она-4.

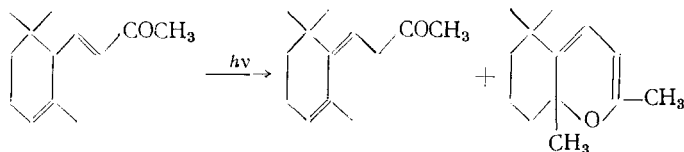
Результаты фотолиза  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных циклических кетонов связаны с размерами кольца<sup>169</sup>. В случае циклодецен-2-она<sup>170</sup> и циклододецен-2-она<sup>171</sup> проходит миграция двойной связи из  $\alpha$ ,  $\beta$ - в  $\beta$ ,  $\gamma$ -положение:





*транс*-изомеры до изомеризации превращаются в *цис*-форму. В случае *цис*-циклодецен-2-она при длительном облучении помимо циклодецен-3-она с выходом до 35% получен 2-винилциклооктанон.

Несколько примеров фотохимического сдвига двойной связи описан в ряду  $\alpha$ -ионов<sup>172, 173</sup>. Однако реакция часто осложняется образованием бициклических структур. Например:

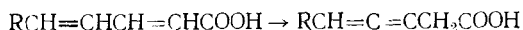


Фотохимическая изомеризация была использована для перехода от 7-кетохолестерилацетата к 3  $\beta$ -ацетоксихолестен-4-ону-7<sup>174</sup> и от 10  $\alpha$ -тестостерона к 3-оксо-17 $\alpha$ -окси- $\Delta^5$ -10  $\alpha$ -андростену<sup>175</sup>.

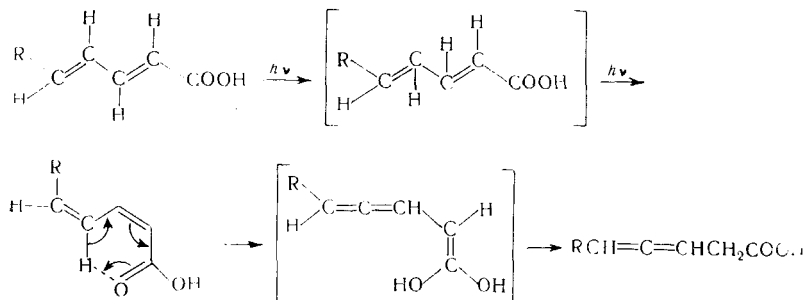
Отмечено, что при освещении паров кротонового альдегида при 30° светом с  $\lambda$  245—400 нм образуется винилуксусный альдегид<sup>176</sup>.

Эфиры кротоновой, пентен-2-овой, 4-метилпентен-2-овой и 2-метилкротоновой кислот гладко изомеризуются при освещении УФ-светом, образуя с количественными выходами эфиры винилуксусной кислоты и ее замещенных<sup>177</sup>. В тех же условиях этиловый эфир 1,3-диметилкротоновой кислоты дает этиловый эфир 2,3-диметилбутен-3-овой кислоты с выходом всего лишь 7%. Протеканию реакции благоприятствуют полярные растворители, низкие концентрации реагентов и высокие температуры.

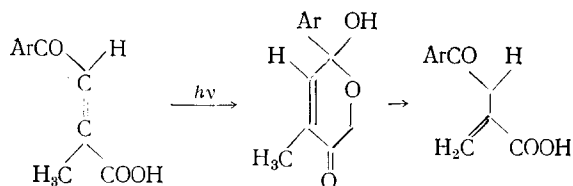
Интересный способ синтеза алленовых кислот типа  $\text{RCH}=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{COOH}$  основан на фотохимическом превращении диеновых кислот (сорбиновой и пентадиен-2,4-овой) в эфире в присутствии следов  $\text{HCOOH}$ <sup>178</sup>; выход конечного продукта 20—32%:



Соли кислот не изомеризуются в этих условиях, что указывает на важную роль неионизированной карбоксильной группы в реакции. Была предложена следующая схема изомеризации:

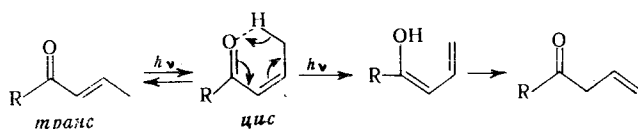


Изомеризация  $\alpha$ -метил  $\beta$ -ароилакриловых кислот под влиянием солнечного света идет с деконъюгацией аромильной группы<sup>179</sup>:



Процесс идет через лактон, который можно выделить, если прервать реакцию на начальной стадии.

В соответствии со всеми известными данными по механизму фотохимических превращений<sup>169, 180</sup> считается, что фотохимическая изомеризация  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений в  $\beta$ ,  $\gamma$ -изомеры идет по схеме (для *транс*-изомеров):



Эта схема подтверждена тем, что изомеризация  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CHCOCH}_3$  в дейтерометаноле ( $\text{CH}_3\text{OD}$ ) привела с конверсией 90% к дейтерированному  $\beta$ ,  $\gamma$ -ненасыщенному кетону, где 90% водорода в положении 3 было заменено на дейтерий, что возможно только, если процесс идет через енол [ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$  не обменивает водорода в положении 3 на дейтерий в идентичных условиях]<sup>166</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. The Chemistry of Alkenes (ed. S. Patai), Intersci. Publ., London, 1964; Химия алкенов, под ред. С. Патая, «Мир», Л., 1969.
2. A. J. Hubert, H. Reimlinger, *Synthesis*, **1969**, № 3, 97.
3. Д. Крам, Основы химии карбанионов, «Мир», М., 1967.
4. К. К. Ингольд, Механизм и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959, стр. 442.
5. T. J. Prosser, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1701 (1961).
6. M. Julia, M. Beillarge, *C. r.*, **249**, 2793 (1959).
7. R. Paul, J. Roy, M. Fluchaire, G. Collardeau, *Bull. soc. chim. France*, **1950**, 121.
8. C. Price, W. H. Snyder, *J. Org. Chem.*, **27**, 4639 (1962).
9. Е. Н. Караулова, Д. Ш. Мейланова, Г. Д. Гальперн, *ЖОХ*, **27**, 3034 (1957).
10. Т. Г. Катаев, Л. М. Катаева, Г. А. Чмутова, *ЖОрХ*, **2**, 2244 (1966).
11. C. Price, W. H. Snyder, *Tetrahedron letters*, **1962**, 69.
12. J. Sauer, H. Prehl, Там же, **1966**, 2863.
13. M. M. Riviere A. Lattec, *Bull. soc. chim. France*, **1967**, 2539.
14. J. Cason, K. L. Rinehart, *J. Org. Chem.*, **20**, 1591 (1955).
15. Y. Mihale, R. Vessière, *Bull. soc. chim. France*, **1968**, 4181.
16. D. E. O'Connor, C. D. Broadus, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2267 (1964).
17. D. E. O'Connor, W. I. Lynass, Там же, **86**, 3840 (1964).
18. K. Muzika, M. Procházka, M. Paleček, *Coll. českosl. comm.*, **34**, 635 (1969).
19. H. Zimmermannová, M. Procházka, Там же, **30**, 286 (1965).
20. I. Elphimoff-Felkin, J. Huet, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1933.
21. K. L. Rinehart, L. J. Dolby, *J. Org. Chem.*, **22**, 13 (1957).
22. G. Hesse, R. Hatz, U. Dütt, *Ber.*, **100**, 923 (1967).
23. H. C. Volger, W. Brackman, *Rec. trav. chim.*, **84**, 1017 (1965).
24. L. J. Dolby, G. N. Riddle, *J. Org. Chem.*, **32**, 3481 (1967).
25. A. H. Paper, E. Rothstein, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1027.
26. D. C. Nicholson, E. Rothstein, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 4004.

27. F. G. Bordwell, E. W. Garbisch, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3588 (1960).
28. Yu. V. Baskov, T. Urbansky, M. Witanowski, L. Stefaniak, *Tetrahedron*, **20**, 1519 (1964).
29. H. Schechter, J. W. Shepherd, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3617 (1954).
30. G. Hesse, R. Katz, H. Konig, *Ann.*, **709**, 79 (1967).
31. H. Davies, P. Kirby, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3425.
32. Б. И. Ионин, А. А. Петров, *ЖОХ*, **33**, 432 (1963).
33. А. А. Несмеянов, Л. И. Захаркин, В. Н. Кост, Р. Х. Фрейдлина, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1954**, 515.
34. Л. И. Захаркин, *Там же*, **1956**, 313.
35. J. Ray, R. Vessiere, *Bull. soc. chim. France*, **1967**, 269.
36. J. Hine, L. G. Mahone, Ch. L. Liotta, *J. Org. Chem.*, **32**, 2600 (1967).
37. M. Verny, R. Vessière, *C. r.*, **267** (C), 510 (1968).
38. M. Procházka, M. Paleček, *Coll. ceskosl. comm.*, **31**, 3744 (1966).
39. C. Price, W. H. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1773 (1961).
40. I. Elphimoff-Felkin, J. Huet, *C. r.*, **268**, 2213 (1969).
41. M. Riviere, A. Lattes, *Bull. soc. chim. France*, **1968**, 4430.
42. M. Verny, R. Vessière, *Tetrahedron*, **25**, 263 (1969).
43. C. D. Broaddus, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3706 (1965).
44. D. E. O'Connor, W. I. Lyness, *Там же*, **85**, 3044 (1963).
45. D. C. Tarbell, W. S. Lonett, *Там же*, **78**, 2250 (1956).
46. J. W. Lynn, R. L. Roberts, J. R. Kilsheimer, *J. Org. Chem.*, **26**, 4300 (1961).
47. W. Davey, G. A. Hearne, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4978.
48. K. Iqbal, W. R. Jackson, *J. Chem. Soc. (C)*, **1968**, 616.
49. B. Cheminat, R. Rambaud, *C. r.*, **267**, 1718 (1968).
50. R. Rambaud, B. Cheminat, *Там же*, **258**, 6182 (1964).
51. V. Franzen, L. Fickentsher, *Ann.* **623**, 68 (1959).
52. Л. А. Яновская, Ch. Shachidayatov, V. F. Kucherov, *Tetrahedron*, **23**, 1311 (1967).
53. Х. Шахидаятов, Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 581.
54. Х. Шахидаятов, Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1970**, 665.
55. D. W. Simons, I. I. Verben, *J. Pol. Sci.*, **44**, 303 (1960).
56. G. I. Gege, R. L. Harris, J. S. Mackenzie, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3374 (1959).
57. A. I. Birch, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1642.
58. T. J. Prosser, *Ам. пат.* 168575; *C. A.*, **62**, 16059 (1965).
59. A. R. Katrizky, M. J. Swell, R. D. Topson, A. M. Monro, G. W. H. Potter, *Tetrahedron*, **22**, 931 (1966).
60. J. Cunningham, R. Gigg, C. D. Warren, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 1191.
61. J. Cunningham, R. Gigg, C. D. Warren, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2205.
62. J. Cunningham, R. Gigg, *Там же*, **1965**, 2969.
63. R. Gigg, C. D. Warren, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 2415.
64. J. Gigg, R. Gigg, *J. Chem. Soc. (C)*, **1966**, 28.
65. R. Gigg, C. D. Warren, *Там же*, **1968**, 1903.
66. W. E. Truce, R. N. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3599 (1960).
67. В. Н. Михайлова, А. Д. Булат, *ЖОХ*, **5**, 1263 (1969).
68. В. Н. Михайлова, А. Д. Булат, *Там же*, **4**, 1445 (1968).
69. A. J. Hubert, *J. Chem. Soc. (C)*, **1968**, 2048.
70. Г. Т. Мартиросян, М. Г. Инджикян, Э. А. Григорян, А. Г. Бабаян, *Арм. хим. ж.*, **20**, 273 (1965).
71. Ф. И. Сидельковская, Ф. Л. Колодкин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 371.
72. Сидельковская, А. А. Аветисян, *Там же*, **1967**, 2064.
73. J. A. Montgomery, H. J. Thomas, *J. Org. Chem.*, **30**, 3235 (1965).
74. J. S. Walia, P. S. Walia, L. Heindi, H. Lader, *Chem. Comm.*, **1967**, 1290.
75. Л. А. Яновская, Ch. Shachidayatov, E. P. Prokofiev, G. M. Andrianova, V. F. Kucherov, *Tetrahedron*, **24**, 4677 (1968).
76. Х. Шахидаятов, Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 953.
77. J. S. Walia, D. H. Rao, M. Singh, G. R. Nath, *Chem. a. Ind.*, **1967**, 583.
78. G. Cignarella, C. R. Pasqualucchi, G. G. Gullo, E. Testa, *Tetrahedron*, **20**, 1057 (1964).
79. Б. Г. Лнорбер, З. М. Хамматова, А. И. Разумов, Т. В. Зыкова, Т. Б. Борисова, *ЖОХ*, **38**, 878 (1968).
80. M. P. Scwage, S. Trippett, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 1998.
81. F. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1346 (1949).
82. J. W. Lynn, R. L. Roberts, J. R. Kilsheimer, *J. Org. Chem.*, **26**, 4300 (1961).

83. P. von der Straeten, A. Bruylants, *Bull. soc. chim. Belge*, **66**, 345 (1957).
84. R. Paul, S. Tchelitcheff, *Bull. soc. chim. France*, **1948**, 108.
85. S. M. Mukherji, N. B. Bhattacharya, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4700 (1953).
86. L. Novak, J. O. Jilek, B. Kakáč, I. Ernest, M. Protiva, *Coll. ceskosl. comm.*, **25**, 2198 (1960).
87. R. Vessière, *Bull. soc. chim. France*, **1959**, 1645.
88. F. Theron, *Там же*, **1969**, 285.
89. C. Djerassi, R. R. Engle, A. Bowers, *J. Org. Chem.*, **21**, 1547 (1956).
90. H. J. Ringold, S. K. Malhotra, *Tetrahedron Letters*, **1962**, 669.
91. J. Warkenstein, L. K. M. Lam, *Canad. J. Chem.*, **42**, 1676 (1966).
92. W. L. Meyer, J. F. Wolfe, *J. Org. Chem.*, **27**, 3263 (1962).
93. R. C. Fuson, J. A. Haefner, *J. Org. Chem.*, **27**, 1957 (1962).
94. A. J. Birch, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1551.
95. E. Vargha, I. Mesta, *Studia Univ. Babes-Bolyani, ser. chim.*, **1962**, № 1, 127; *C. A.*, **61**, 2983 (1964).
96. J. M. Conia, *Bull. soc. chim. France*, **1954**, 943.
97. J. M. Conia, M. A. Le Craz, *Там же*, **1960**, 1327.
98. N. W. Atwater, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5315 (1957).
99. N. W. Atwater, *Там же*, **82**, 2847 (1960).
100. J. D. Cocker, T. G. Halsall, *Chem. a. Ind.*, **1956**, 1275.
101. F. E. King, C. F. Ritchie, C. J. Timmons, *Там же*, **1956**, 1230.
102. R. B. Woodward, A. A. Patchett, D. H. R. Barton, D. A. J. Ives, R. B. Keley, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2852 (1954).
103. G. D. Meakins, O. R. Rodig, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4679.
104. J. L. Beton, T. G. Halsall, E. R. H. Jones, P. V. Phillips, *Там же*, **1957**, 753.
105. F. Sondheimer, Y. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2906 (1957).
106. H. J. Ringold, G. Rosenkranz, *J. Org. Chem.*, **22**, 602 (1957).
107. G. Cooley, B. Ellis, V. Petrov, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2998.
108. W. J. Adams, D. K. Patel, V. Petrov, I. A. Stuart-Webb, B. Sturgeon, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 4490.
109. H. J. Ringold, S. K. Malhotra, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3402 (1962).
110. T. Ozeki, M. Kusaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 1995 (1966).
111. T. Ozeki, M. Kusaka, *Там же*, **40**, 1132 (1967).
112. T. Ozeki, M. Kusaka, *Там же*, **40**, 2686 (1967).
113. A. Lüttringhaus, W. Rief, *Ann.*, **618**, 221 (1958).
114. R. G. Ackmann, R. P. Linstead, B. L. Wakefield, B. C. L. Weedon, *Tetrahedron*, **8**, 221 (1960).
115. R. G. Ackmann, R. A. Dytham, B. L. Wakefield, B. C. L. Weedon, *Там же*, **8**, 239 (1960).
116. R. Lukès, J. Hofman, *Chem. listy*, **52**, 1747 (1958).
117. J. Mathieu, A. Allais, *Chaiers de synthese organique*, v. VI, Masson et Cie, Paris, 1960.
118. G. Herne, M. Tamele, W. Converse, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 805 (1941).
119. M. B. Green, W. J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3262.
120. M. B. Green, W. J. Hickinbottom, *Там же*, **1957**, 3270.
121. J. B. Ley, C. A. Vernon, *Там же*, **1957**, 3256.
122. D. Currell, A. Fry, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4377 (1956).
123. A. S. Dreiding, J. A. Hartman, *Там же*, **78**, 1216 (1956).
124. E. Moseitting, W. R. Nes, *J. Org. Chem.*, **20**, 884 (1955).
125. C. Djerassi, C. R. Smith, A. E. Lippman, S. K. Figder, J. Herran, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4801 (1955).
126. E. C. Craven, W. R. Ward, *J. Appl. Chem.*, **10**, 18 (1960).
127. N. Heap, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. (B)*, **1966**, 164.
128. W. Oroshnik, G. Karmas, A. D. Mebane, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 295 (1952).
129. W. Oroshnik, G. Karmas, O. D. Mebane, *Там же*, **74**, 3807 (1952).
130. H. O. Huismann, A. Smit, S. Vromen, L. G. Fischer, *Rec. trav. chim.*, **71**, 899 (1952).
131. R. H. Beutel, D. F. Hinkley, R. J. Pollak, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5166 (1955).
132. H. O. Huismann, A. Smit, P. H. Van Leeuwen, J. H. Van Rij, *Rec. trav. chim.*, **75**, 977 (1956).
133. J. D. Cawley, Ch. D. Robeson, W. J. Humphlett, *Am. pat.* 2676988; *C. A.*, **50**, 7125 (1956).
134. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, *ЖОХ*, **27**, 624 (1957).
135. M. Levy, Y. Pietrasanta, *C. r.*, **258**, 1844 (1964).
136. Е. Н. Караулова, Д. Ш. Мейланова, Г. Д. Гальперн, *ЖОХ*, **29**, 662 (1959).
137. R. T. Olsen, *Am. pat.* 2548171; *C. A.*, **45**, 8548 (1951).

138. G. E. Emerson, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4591 (1962).
139. S. F. Chapell, C. E. Siebert, Франц. пат. 1423128; C. A., **65**, 10514 (1966).
140. R. Damico, T. J. Logan, J. Org. Chem., **32**, 2356 (1967).
141. R. Damico, Там же, **33**, 1550 (1968).
142. R. W. Goetz, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1519 (1963).
143. V. Macho, M. Polievka, L. Komrod, Chem. zvesti, **21**, 170 (1967).
144. W. Hendrix, F. Cowherd, J. von Rosenberg, Chem. Comm., **1968**, 97.
145. F. G. Cowherd, J. L. von Rosenberg, J. Am. Chem. Soc., **91**, 2157 (1969).
146. P. W. Jolly, F. G. Stone, K. Mackenzie, J. Chem. Soc., **1965**, 6416.
147. P. F. Rossi, P. Barolo, Ann. chimica, **58**, 1416 (1968).
148. Р. М. Флид, Н. С. Простаков, Труды МИТХТ, **1953**, № 4, 19.
149. Р. М. Флид, Н. С. Простаков, Там же, **1955**, № 5, 45.
150. Р. М. Флид, М. А. Ряшенцева, ЖПХ, **29**, 1580 (1956).
151. Y. L. Pascal, Ann. chim., **3**, 67 (1968).
152. Y. L. Pascal, Там же, **3**, 245 (1968).
153. Y. L. Pascal, Там же, **3**, 277 (1968).
154. Y. L. Pascal, F. Vernier, C. r., **268**(C), 1177 (1969).
155. Г. Я. Кондратьева, Ю. С. Дольская, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2045.
156. A. Marbach, Y. L. Pascal, C. r., **268**(C), 540, 990 (1969).
157. M. Gouge, Ann. chim., **6**, 648 (1951).
158. J. Colonge, P. Guyot, Bull. soc. chim. France, **1954**, 339.
159. Л. Х. Фрейдлин, М. Ф. Абидова, А. С. Султанов, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 498.
160. Л. Х. Фрейдлин, М. Ф. Абидова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 840.
161. A. Marbach, Y. L. Pascal, C. r., **268**(C), 1074 (1969).
162. G. Ohloff, Tetrahedron Letters, **1960**, 10.
163. M. Bourillot, P. Rostanig, G. Descotes, C. r., **262**, 1080 (1966).
164. G. Descotes, P. Laconche, Bull. soc. chim. France, **1968**, 2149.
165. Р. Я. Левина, В. Н. Костин, П. А. Гембицкий, ЖОХ, **29**, 2459 (1959).
166. N. C. Yang, M. J. Jorgenson, Tetrahedron Letters, **1964**, 1203.
167. K. J. Crowley, R. A. Schneider, J. Meinwald, J. Chem. Soc. (C), **1966**, 311.
168. R. A. Schneider, J. Meinwald, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2023 (1967).
169. R. O. Kan, Organic Photochemistry, McGraw-Hill Book Company, N. Y., 1966.
170. R. G. Carlson, J. H. Bateman, Tetrahedron Letters, **1967**, 4151.
171. H. Nozaki, T. Mori, R. Nogori, Tetrahedron, **22**, 1207 (1966).
172. P. de Mayo, J. B. Stothers, R. N. Yip, Canad. J. Chem., **39**, 2135 (1961).
173. M. Mousseron-Canet, M. Mousseron, P. Legendre, Bull. Soc. Chim. France, **1961**, 1509.
174. P. D. Gardner, H. F. Hamil, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3531 (1961).
175. H. Wehrli, R. Wenger, K. Schaffner, O. Jeger, Helv. chim. acta, **46**, 678 (1963).
176. C. A. McDowell, S. Sifniades, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4606 (1962).
177. M. Ito, M. Tokuda, K. Sheguti, K. Tamiguti, A. Sudzuki, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **72**, 219 (1969).
178. K. J. Crowley, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1210 (1963).
179. R. E. Lutz, P. S. Bailey, C. K. Diek, J. W. Rinker, Там же, **75**, 5039 (1953).
180. P. de Mayo, S. T. Read, Quart. Rev., **15**, 393 (1961).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Москва