

УДК 543.871 : 530.145

ПРИМЕНЕНИЕ ПРАВИЛ ОРБИТАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ ВУДВАРДА — ГОФФМАННА К СОГЛАСОВАННЫМ РЕАКЦИЯМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ *

Г. Б. Гилл

В обзоре рассмотрена связь между механизмом согласованных реакций и требованиями симметрии орбиталей реагирующих органических соединений. Изложены сформулированные Вудвардом и Гоффманом правила соответствия строения продуктов этих реакций способу перекрывания орбиталей в ходе процесса. Систематизированы многочисленные примеры внутримолекулярных электроциклических реакций, реакций фрагментации, перегруппировок с перемещением σ -связей, а также межмолекулярных реакций циклоприсоединения, включая циклоолигомеризацию в присутствии соединений металлов. Показано, что рассмотренные опытные данные весьма хорошо согласуются с предсказаниями вероятного хода этих реакций, вытекающими из применения правил Вудварда — Гоффмана.

Библиография — 320 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1105
II. Внутримолекулярные электроциклические реакции	1106
А. Системы с $4n$ π -электронами	1109
Б. Системы с $4n+2$ π -электронами	1117
III. Внутримолекулярные реакции фрагментации	1122
IV. Межмолекулярные реакции циклоприсоединения	1126
А. Термические реакции циклоприсоединения	1127
Б. Фотохимические реакции циклоприсоединения	1133
В. Реакции циклоолигомеризации, катализируемые металлами	1135
V. Сигматропные перегруппировки	1136
А. Сигматропные перегруппировки порядка $[1, i]$	1136
Б. Сигматропные перегруппировки порядка $[i, j]$	1143
VI. Различные другие реакции	1145

I. ВВЕДЕНИЕ

Некоторые из многочисленных и разнообразных реакций олефинов можно действительно считать согласованными. Важность этих реакций для органического синтеза несомненна: в число согласованных входят широко известные реакции Дильса — Альдера, Коупа и перегруппировка Клайзена. Существует три основных типа согласованных реакций: 1) внутримолекулярные электроциклические реакции, 2) межмолекулярные реакции циклоприсоединения, 3) сигматропные перегруппировки¹⁻³. Эти реакции вызываются нагреванием или облучением и обычно проходят высокостереоспецифично. Однако при всей важности таких реакций для синтеза, их механизм был до недавнего времени не совсем понятен. В ряде случаев на скорость этих процессов мало влияет наличие или отсутствие растворителя или катализатора, а также их природа, и лишь иногда образуются промежуточные продукты. Поэтому широкие исследования дали сравнительно мало подробностей о механизме таких прев-

* G. B. Gill, The Chemical Society Quart. Revs., 22, 228 (1968), перев. с англ. З. В. Тодреса.

ражений. Характерной особенностью всех этих реакций является отрицательное значение энтропии активации, что указывает на высокую степень упорядоченности атомов в переходном состоянии.

Недавно Вудвард и Гоффманн^{1-5, 8}, Фукуи⁹⁻¹², а также Лонге-Хиггинс и Абрахамсон¹³ объяснили эти согласованные реакции свойствами симметрии уровней энергии в молекулах исходных веществ и продуктов. Сформулированные Вудвардом и Гоффманном четкие правила представляют собой интерес для химика-органика, поскольку они не только объясняют подавляющее большинство уже известных согласованных реакций, но и позволяют делать предсказания относительно реакций еще не изученных^{1-5, 8, 14-17}.

Предлагаемый обзор посвящен главным образом качественным аспектам соотношений орбитальной симметрии, причем особенно подробно рассматривается применение правил Вудварда — Гоффмана к согласованным реакциям органических соединений. Эти правила опираются на результаты расчетов по расширенному методу Хюккеля^{18, 19} и являются крупным успехом теории молекулярных орбиталей. Теоретические принципы, лежащие в их основе, требуют, конечно, близкого знакомства с обычными расчетными методами теории молекулярных орбиталей. Однако Лонге-Хиггинс и Абрахамсон¹³ разработали изящную концепцию, требующую лишь знания свойств симметрии энергетических уровней реагентов и продуктов реакции и их относительных энергий. При этом с помощью теории групп энергетические уровни реагентов и продуктов можно коррелировать графически, а из анализа такой корреляционной диаграммы сделать вывод о том, какие условия (т. е. нагревание или облучение) необходимы для осуществления данной реакции. Например, при нагревании дозволены реакции, которые характеризуются полной корреляцией уровней энергии в основном состоянии молекул реагентов с соответствующими уровнями энергии в основном состоянии продуктов реакции.

Строго говоря, корреляционные диаграммы применимы лишь к системам, обладающим некоторой симметрией, ибо построение диаграммы для несимметричной системы (т. е. не обладающей плоскостью симметрии или осью симметрии второго порядка) может привести к совершенно ошибочному заключению. От такой ошибки может уберечь детальное исследование поведения энергетических уровней в ходе реакции⁸ и ниже рассматривается применение правил Вудварда — Гоффмана к некоторым реакциям, участники которых не имеют важных свойств симметрии. Кроме того, эти реакции, конечно, должны быть согласованными, а особенно в случае фотохимических процессов возможна ситуация, когда трудно быть вполне уверенным, что это требование соблюдено. Теоретическое рассмотрение несимметричных систем дано в работах^{20, 21}.

II. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Вначале необходимо кратко рассмотреть возможные стереохимические особенности внутримолекулярных электроциклических реакций. Здесь и далее использована терминология, предложенная Вудвардом и Гоффманном^{1-5, 8}.

Рассмотрим циклизацию полностью сопряженного линейного олефина, который содержит k π -электронов и замещен у концевых атомов углерода группами *A*, *B*, *C* и *D*, как показано на рис. 1. Этот ациклический олефин изображен таким образом, что лопасти π -электронных орбиталей параллельны плоскости бумаги, тогда как углеродная цепь (считаемая планарной) перпендикулярна этой плоскости. Для того чтобы меж-

ду концевыми атомами могла возникнуть новая σ -связь, необходимо взаимодействие терминальных π -орбиталей. Это может произойти только в том случае, когда за счет согласованного вращения вокруг связей $C(1)-C(2)$ и $C(k-1)-C(k)$ π -электронные облака расположатся достаточно близко для того, чтобы могло осуществиться перекрывание орбиталей. Согласованное вращение может произойти двумя физически

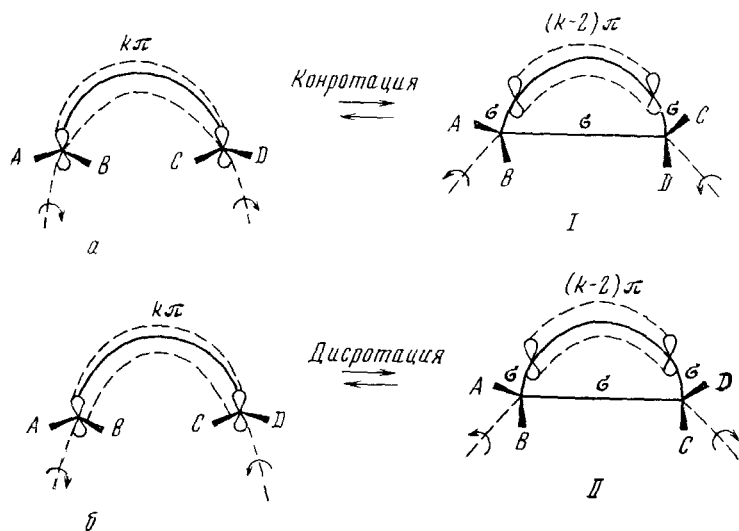


Рис. 1

различными способами: а) конротаторно или б) дисротаторно, что приведет, соответственно, к продуктам (I) или (II). В определенных случаях можно различить, имеет ли место конротаторный или дисротаторный процесс. Так, если в случае (б) циклический олефин (II) содержит $A=D=CH_3$ и $B=C=H$, то раскрытие кольца могло бы в принципе дать транс, транс-1, k-диметилполиен или его цис, цис-1, k-изомер^{1, 8}.

Обычно эти электроциклические реакции при нагревании или при облучении протекают высокостереоспецифично; причем продукты термической и фотохимической реакции различны. Таким образом, в одних условиях процесс идет по пути а, а в других — по пути б. Когда возможны два продукта, как в приведенном примере (II), $A=D=CH_3$; $B=C=H$, один обычно преобладает из-за более простых пространственных требований (например, транс-транс-1, k-диметилполиен должен быть главным или даже единственным продуктом).

Стереохимическое направление реакции в первую очередь определяется свойствами симметрии высшей занятой молекулярной орбитали, на которой в основном состоянии (при термической реакции) — находятся два электрона, а в первом возбужденном состоянии (при фотохимической реакции) — один электрон^{1, 8, 13}. Это утверждение, данное без вывода, основывается на результатах расчета широкого круга реакций^{1, 8, 13} и на рассмотрении корреляционных диаграмм симметрии состояний^{8, 13-17, 20, 21}. Здесь невозможно изложить сущность этих методов расчета, но основные результаты представлены на рис. 2, где указаны наиболее существенные характеристики симметрии орбиталей у концевых атомов для $4n$ и $4n+2$ π -электронных систем. Для конротаторной циклизации

обозначена ось симметрии (C_{2y}), а для дисротаторной циклизации — плоскость симметрии (σ_{yz}).

Связывание концевых атомов ациклического олефина может происходить только в том случае, если согласованное вращение вокруг

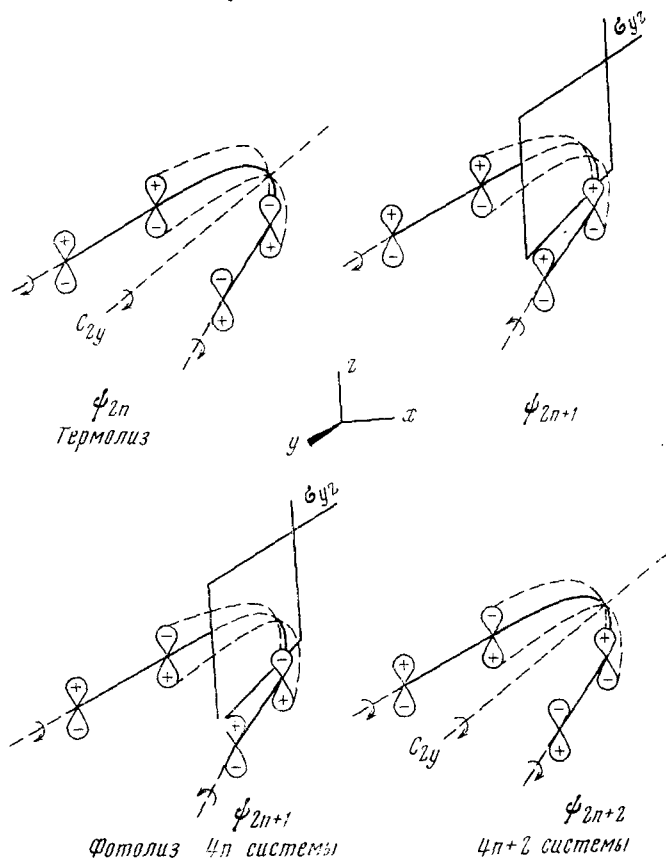


Рис. 2

связей $C(1)-C(2)$ и $C(k-1)-C(k)$ приведет к такому перекрыванию терминальных орбиталей, что в области перекрывания не произойдет инверсии знака. Поэтому вращение должно физически означать именно то, что указано на рис. 2. При этом конротация характеризуется осью симметрии второго порядка (C_{2y}), а дисротация — плоскостью симметрии (σ_{yz}).

Для внутримолекулярных электроциклических реакций правила Вудварда — Гоффмана можно сформулировать, как в табл. 1, в зависимости от того, является ли целое число $1/2 k$ нечетным (система $4n+2$) или четным (система $4n$)^{1, 5, 13-17}. Системы с нечетным числом

электронов (например, радикалы) ведут себя подобно четно-электронным системам с одним добавочным электроном. Заряженные системы ведут себя как нейтральные с тем же числом π -электронов. Эти правила аналогичны спектроскопическим правилам отбора в том смысле, что они

ТАБЛИЦА 1

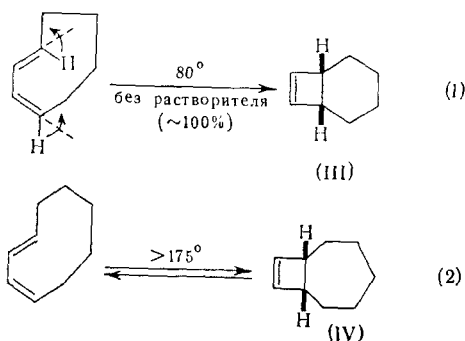
Величина k	Способ перекрывания орбиталей при	
	термолизе	фотолизе
$4n$	Конротация	Дисротация
$4n+2$	Дисротация	Конротация
$n=0, 1, 2, 3, \dots$		

основаны на симметрии и не являются ни необходимыми, ни достаточными условиями для наблюдения рассматриваемого явления. Если, однако, реакция не может идти данным предсказанным способом из-за особенностей геометрии молекулы, то при энергетически гораздо более жестких условиях процесс может пойти по другому пути, и механизм, возможно, будет несогласованным (см. табл. 1).

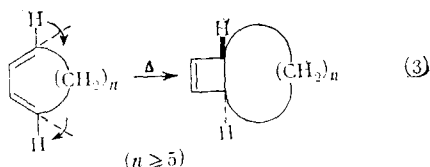
А. Системы с $4n$ π -электронами

1. Термолиз (разрешен конротаторный механизм)

Простейшими примерами реакций этого типа являются взаимные превращения систем бутадиен — циклобутен. Однако многие из этих примеров не будут рассмотрены здесь из-за того, что характер расположения заместителей в субстрате (или их отсутствие) не позволяет различить, происходил процесс конротаторно или дисротаторно, поскольку и в том, и в другом случае продукт реакции один и тот же. В ряду циклобутенов примеров термического раскрытия кольца известно значительно больше, чем обратной реакции замыкания цикла, которая вообще является сравнительно редкой. Если бутадиеновый фрагмент входит в состав алицикла среднего размера ($\geq C_8$) и если эта 1,3-диеновая система имеет *цис*, *транс*-геометрию, то термическая циклизация происходит легко:

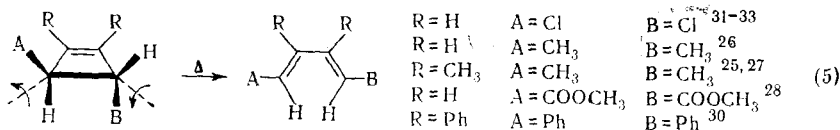
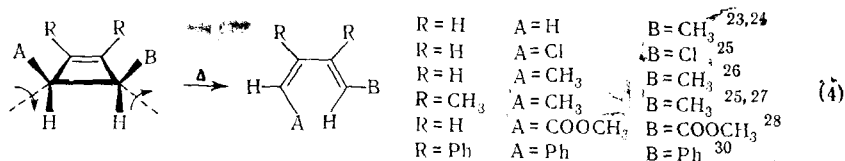


Продукты реакции (III) и (IV) претерпевают раскрытие кольца по дисротаторному (или несогласованному) механизму с образованием *цис*, *цис*-моноциклических диенов, но это превращение идет лишь при значительно более высокой температуре²². Если фрагменты *цис*, *цис*-1,3-диена входят в состав алицикла с 9 или больше атомами углерода, то должна быть возможной конротаторная циклизация с образованием *транс*-конденсированных бициклических систем (например, по схеме (3)). Однако примеров таких реакций пока не найдено.



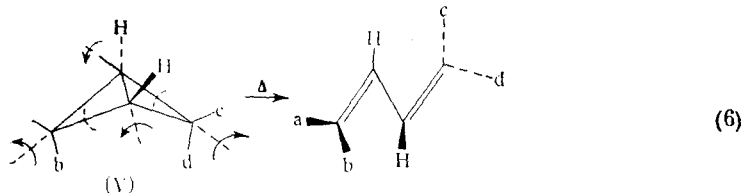
Термической дециклизации циклобутенов, как отмечено выше, посвящено много работ. Основные результаты в случае простых циклобутенов²³⁻³³ представлены на схемах (4) и (5). В каждом из упомянутых тут случаев образуются предсказанные продукты. При реакции (5), в каждом случае возможны два продукта: *транс*, *транс*- и *цис*, *цис*-соедине-

ния. Образуются почти исключительно первые, так как пространственные препятствия в переходном состоянии меньше, когда заместители выворачиваются наружу.

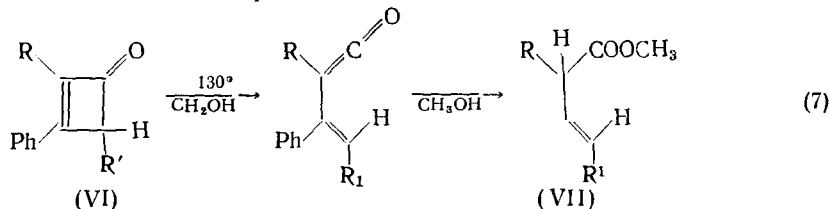


Из бицикло-[1,1,0]-бутана (V; $a=b=c=d=H$) при термоллизе образуется бутадиен³⁴⁻³⁷. Рассматривая энергетику этого процесса, Виберг и Лэвэниш³⁴ пришли к заключению, что раскрытие кольца протекает по согласованному конротаторному механизму. Однако нужно еще показать, что этот процесс является стереоспецифичным, например в случае бициклического соединения (V) с $a=c=D$ и с $b=d=H$ ³⁴. Дело в том, что с производными (V), содержащими фенильные и карбометоксигруппы, получаются разноречивые результаты: продукт предсказанного строения получается при $a=d=COOCH_3$, $b=c=H$ и $H=Ph$, но не получается в случае $a=c=COOCH_3$, $b=d=H$ и $H=Ph$ ³⁵.

В некоторых случаях термины «конротаторный» и «дисротаторный» не имеют смысла, например, при раскрытии кольца в циклобутен-3-онах и в 3-метиленикклобутенах. Тем не менее эти процессы могут быть высоко стереоспецифичными. Так, показано, что, кетоны (VI) дают *транс*-продукты (VII) в результате термической реакции, тогда как в фотохимических реакциях образуются *цис*-изомеры (VII)³⁸, см. также³⁹:

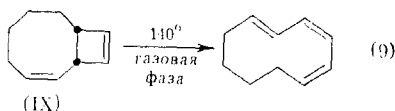
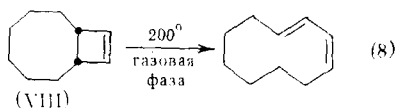


Значительная часть исследований была посвящена термическому раскрытию циклобутенового кольца, которое входит в состав бициклической или трициклической системы. Можно было ожидать, что эти реакции будут идти с трудом, так как образование *цис-транс*-1,3-диеновой системы в цикле требует конротации. Однако раскрытие кольца в соединениях (VIII) и (IX) идет без особого труда^{40,41}, поскольку *транс*-двойная связь вполне может быть встроена в десятичленное кольцо:

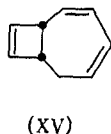
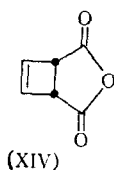
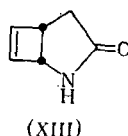
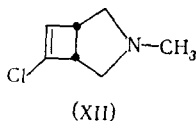
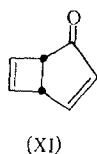
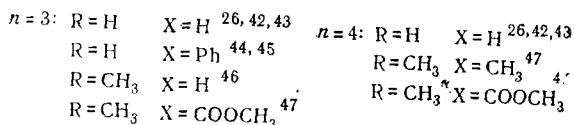
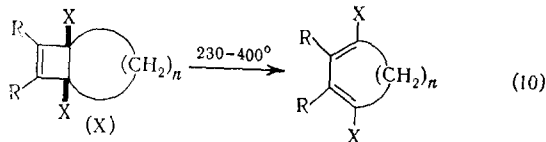


- a) $R=R'=Cl$
 б) $R=CH_3$, $R'=Cl$
 в) $R=Cl$, $R'=CH_3$

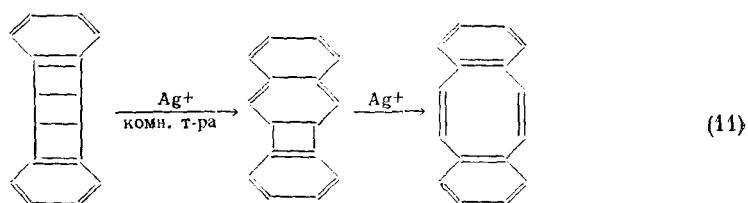
Однако если второе кольцо бициклической системы содержит несколько меньшее число атомов, конротаторное раскрытие цикла будет, очевидно, невозможно. Поэтому реакция должна идти как дисротаторный процесс, запрещенный правилами симметрии, или как гомолитический либо гетеролитический процесс, что требует более жестких условий^{1, 8}. Такой вывод был подтвержден на ряде примеров. Так, в соединениях типа (X), в которых оба кольца поневоле связаны как *цис*, раскрытие циклобутенового кольца происходит лишь при высокой температуре^{25, 26, 42–47}. Аналогичная ситуация возникает в случае карбо- и гетероциклических систем (XI—XV), в которых раскрытие циклобутенового кольца требует высокой температуры, соответственно 350°⁴⁸, 500° (не изменяется)⁴⁹, 500°⁵⁰, (не изменяется)⁵¹, 360°⁵².



В присутствии ионов переходных металлов раскрытие кольца в таких соединениях, как оказалось, может идти и в мягких условиях^{53–56}. Перемешивание электронных энергетических состояний субстрата и металла делает эту реакцию процессом, разрешаемым симметрией. Например,



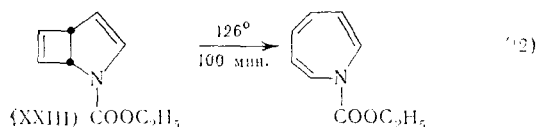
многие трицикло-[4,2,0,0^{2, 5}]-окта-3,7-диены в присутствии ионов серебра (I) и меди (I) легко изомеризуются при низкой температуре в замещенные циклооктатетраены, реакция (11) типична:



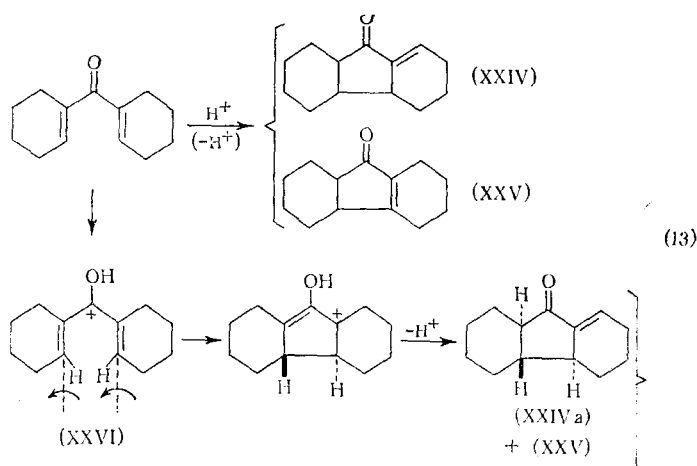
Тем не менее, известен также ряд случаев изомеризаций и без металл-содержащих катализаторов, причем при аномально низкой температуре (т. е. с малой энергией активации). Так, *бицикло*-[2,1,0]-пентен-2 превращается в растворе четыреххлористого углерода при комнатной температуре в циклопентадиен ($t_{1/2} \approx 2$ часа)⁵⁷; бензол Дьюара изомеризуется в бензол при аналогичных условиях (комнатная температура, $t_{1/2} \approx 2$ дня в пиридине)^{58, 59}. Оба исходные бициклические соединения сильно напряжены, причем в случае бензола Дьюара образование энергетически выгодной молекулы бензола, возможно, вызывает дополнительное понижение энергии активации валентной изомеризации. Более того, если учесть, что изменение энтальпии, способствующее изомеризации, весьма значительно ($\Delta H = -60$ ккал/моль), то столь высокая сравнительная стабильность бензола Дьюара действительно может показаться странной. Во многих случаях, когда раскрытие циклобутенового кольца в би- и трициклических системах, вопреки правилам идет при относительно низкой температуре, понижение энергии активации при изомеризации может быть связано с уменьшением напряжения цикла в реагенте или существенным увеличением сопряжения в продукте. Соединения (XVI—XXI) являются в этом отношении характерными^{25, 60–64}, под их формулами приведены данные²⁵ об энергии активации (если таковые известны) и характеристическая температура реакции ($T_{10^{-4}}$), при которой скорость расщепления составляет 10^{-4} сек⁻¹. Эти данные, очевидно, далеко не полны, однако из сравнения с соединением (XVI) видно, что введение еще одного кольца (XX) или двойной связи, способной к сопряжению с возникающей 1,3-диеновой системой (XVIII, XIX) приводит к ожидаемому понижению ΔH^\ddagger и $T_{10^{-4}}$. Параметры активации для соединения (XXII), наилучшего стандарта для сравнения, по-видимому, не определены.

	(XVI)	(XVII)	(XVIII)	(XIX)	(XX)	(XXI)	(XXII)
ΔH^\ddagger (ккал/моль)	42	—	31	27,7	—	—	—
$T_{10^{-4}}$	195°	205°	85°	98°	~100°	реакция завершается при 210°	—
ссылки на литературу	25	25	60	61	62, 63	64	—

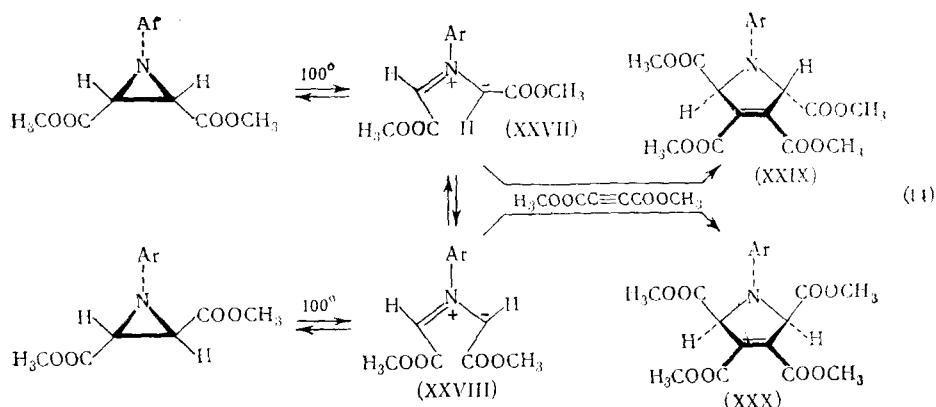
Труднее объяснить легкость термической изомеризации азабициклогептадиена (XXIII) в N-карбозоксизаепин, являющийся неплоской молекулой^{65, 66}. В этой области были бы весьма желательны дальнейшие эксперименты:



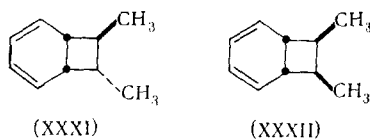
В случае $4n$ π -электронных систем процессы изомеризации иные, чем превращения циклобутен — бутadiен, относительно редки. Правило сохранения орбитальной симметрии требует, чтобы согласованная циклизация пентаденильного катиона в циклопентенильный проходила как конротаторный процесс. Такие реакции циклизации наблюдались^{67–70}, а в одном случае теперь обнаружена стереоселективность реакции. Обработка 1,1'-дициклогексенилкетона фосфорной кислотой приводит к смеси двух кетон (XXIV) и (XXV). Как показано, кетон (XXIV) имеет пространственное строение (XXIVa). Это свидетельствует о стереоспецифичной циклизации промежуточно образующегося карбониевого иона (XXVI) и ясно демонстрирует конротаторный механизм этого процесса⁷¹:



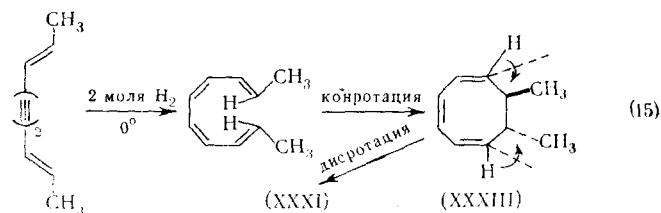
Правила стереоспецифичности предсказывают далее, что и термическая изомеризация циклопропильного аниона в аллильный должна протекать как согласованный конротаторный процесс. Недавно это было подтверждено Хейсеном с сотр. на примерах термолитиза диметилвых эфиров как *цис*-, так и *транс*-диметил-1-(4-метоксифенил)-азиридин-2,3-дикарбоновой кислоты в присутствии эффективных биполярофилов (например, диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты)⁷². Таким образом, реакцией «перехвата» было установлено промежуточное образование азометиновых илидов (XXVII) и (XXVIII). Конденсация илидов с диметилвым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты приводит к стереохимически почти индивидуальным аддуктам (XXIX) и (XXX). Поскольку биполярное циклоприсоединение идет, как известно, *цис*-специфично, строение этих аддуктов демонстрирует стереоселективность начальной стадии — раскрытия азиридинового кольца.



Случаи термической циклизации в системах, для которых $n > 1$, почти неизвестны. Это и неудивительно, так как при $n=2$ циклизация должна была бы привести к образованию восьмичленного кольца, а при $n=3$ — двенадцатичленного. Такие процессы характеризуются значительным повышением энергии активации, а также весьма неблагоприятным энтропийным фактором. Один из возможных примеров реакций систем с $n=2$ наблюдался при гидрировании *транс*, *транс*- и *цис*, *транс*-дека-2,8-диен-4-диенов над катализатором Линдлера. Кроме смеси продуктов гидрирования, из *транс*, *транс*-соединения получается еще бициклический продукт (XXXI), а из *цис*, *транс*-дека-2,8-диен-4,6-дина — продукт (XXXII) ⁷³.



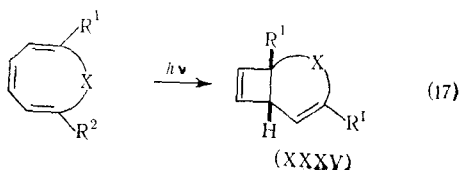
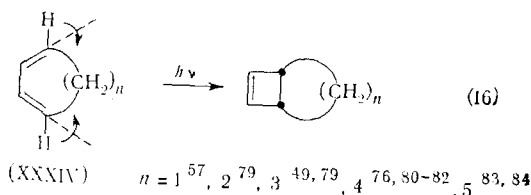
При этом образование, например, XXXI можно объяснить схемой (15)



Соединение (XXXIII) является системой $4n+2$ и для него разрешен термический дисротаторный переход в XXXI. Эти выводы согласуются с данными о термической изомеризации чистых 2,4,6,8-декатетраенов ⁷⁴.

2. Фотолиз (разрешен дисротаторный механизм)

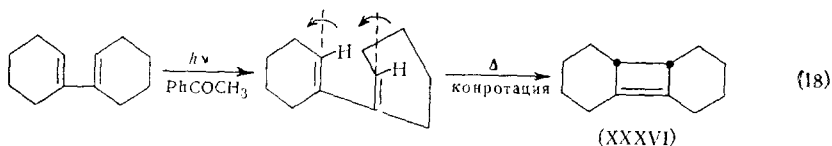
Как и в предыдущем разделе, большинство примеров относится к взаимному превращению бутадиен — циклобутен ⁷⁵. Это и понятно: фотохимическая циклизация бутадиенов является удобным методом синтеза циклобутенов. Хотя простые ациклические системы ^{76, 77} исследованы широко, стереохимия продуктов не всегда была установлена. Наиболее показательные примеры таких реакций следует искать среди систем, в которых бутадиеновый хромофор является частью кольца. На схеме (16) и (17) приведены несколько таких реакций ^{42, 43, 57, 66, 67, 76–87}:



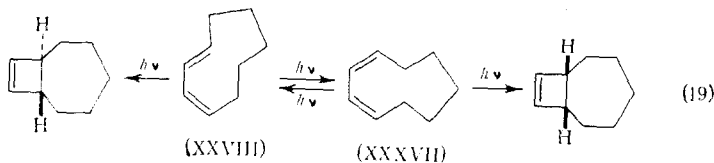
- a) $R^1, R^2 = H$; $X = CH_2^{43, 76}, CH_2 \cdot CH_2^{85}, O^{86}, NCOOC_2H_5^{66}$;
 б) $R^1, R^2 = CH_3$; $X = O^{66}$; c) $R^1 = OCH_3$; $R^2 = H$; $X = CH_2^{87}$

Удивительная специфичность, отличающая циклизацию с образованием **XXXVc**, по-видимому, является общим правилом для реакций циклогептатриенов, содержащих в положении 1 электронодонорные заместители, например $R^2 = H$; $R^1 = CH_3, OCH_3, SCH_3, N(CH_3)_2$ ⁸⁸. Точно так же при облучении гомотропилидена⁸⁹ и 2,3-гомотропона⁹⁰ в результате фотохимического дисротаторного процесса в каждом случае получается только один из двух возможных изомеров. Такой результат связывают со вторичным стерическим взаимодействием, которое повышает энергию активации альтернативного дисротаторного процесса⁹⁰.

Возможно, что иногда наблюдаемая фотохимическая реакция в действительности состоит из двух отдельных стадий. Так, облучение диена (**XXXIV**, $n=4$), сенсибилизированное ацетофеноном, приводит к *цис*, *транс*-изомеру (**XXXIV**, $n=4$), который при 80° циклизуется конротационно с образованием бициклического продукта^{80, 81}, идентичного продукту прямого, несенсибилизированного превращения (**XXXIV**). На этом основании Лиу⁸⁰ предположил, что сенсибилизированная фотохимическая циклизация 1,1'-бициклогексена⁹¹ также идет двухступенчато:



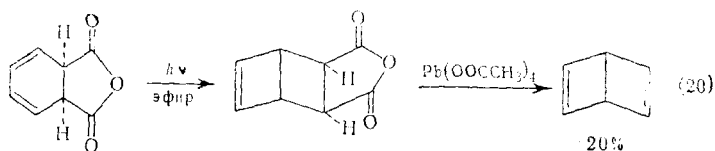
Соединение (**XXXVI**) образуется также при прямой (несенсибилизированной) реакции по дисротаторному механизму⁹¹. Если моноцикл содержит *цис*, *транс*-1,3-диеновый фрагмент и достаточно велик, то циклизация может привести к бициклу с *транс*-сочлененным циклобутеновым кольцом. Например, облучение *цис*, *цис*-1,3-нонадиена (**XXXVII**) приводит и к *цис*-, и к *транс*-конденсированным циклобутенам:



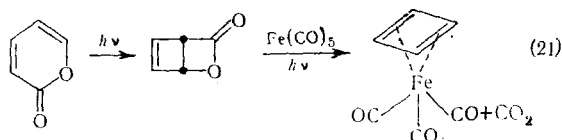
Эти продукты образуются при дисротаторной циклизации диена (**XXXVII**) и его *цис*, *цис*-изомера (**XXXVIII**), который сам получается в

результате быстрого предварительного фотохимического равновесия⁸³. Аналогично Фаренхорст⁹² предположил, что бензол Мёбнуса* (*цис, цис, транс*-циклогекса-1,3,5-триен) является возможной промежуточной частью при фотохимической изомеризации бензола в бензол Дьюара. Существуют, однако, и другие, более убедительные, объяснения этого процесса^{8, 93}.

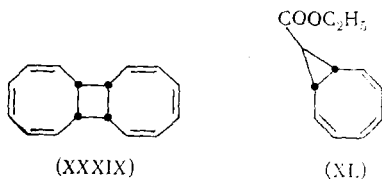
Выдающимся примером использования реакций этого типа в препаративной органической химии является изящный синтез бензола Дьюара (схема 20)⁵⁸:



Облучение ангидридов замещенных циклогексадиен-1,2-дикарбоновых кислот приводит, главным образом, к ароматическим углеводородам, однако при использовании соответствующих имидов эта реакция может быть подавлена⁶⁴. Аналогичная реакция α -пирона⁹⁴ обещает стать полезным и простым способом синтеза циклобутадиена (выделен в виде железотрикарбонильного комплекса)⁹⁵:



Было показано, что перегруппировка циклопропильных анионов, в соответствии с теорией, происходит по механизму дисротации. Так, рассмотренная ранее перегруппировка *цис*- и *транс*-азиридинов при облучении в присутствии диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты (уравнение 14) приводит к ожидаемым продуктам: *цис*-азиридин дает XXX, *транс*-азиридин — XXIX⁷². Эти правила соблюдаются также для систем с $n=2$, хотя таких примеров известно немного. При облучении соединения (XXXIX) происходит расширение кольца с образованием [16]-аннулена⁹⁶ (пример двойной дисротации), а циклопропильное производное (XL) превращается в этих условиях в 9-карбоэтоксиклконона-1,3,5,7-тетраен. Последний при нагревании и облучении претерпевает дальнейшие превращения⁹⁷.

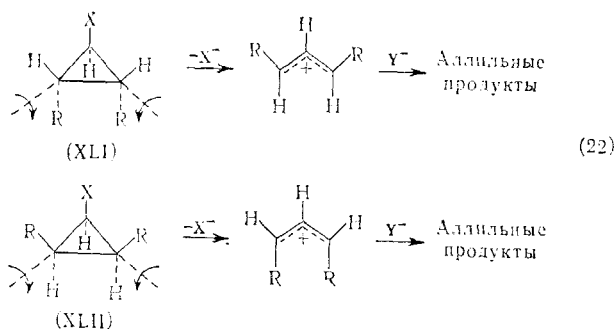


* Это название не является ни общепринятым, ни правильным, но отражает растущий интерес к топологическим свойствам реальных молекул. О мёбнусовых структурах не в структурном, а в теоретическом аспекте см.³²² Прим. ред.

Б. Системы с $4n+2$ π -электронами

1. Термоллиз (разрешен дисротаторный механизм)

Простейшая система этого типа — взаимопревращение циклопропил-катион — аллилкатион ($n=0$). МО-расчеты^{1,8} указывают на весьма высокую стереоспецифичность раскрытия кольца в тех случаях, когда этот процесс идет согласованно с ионизацией соответствующей уходящей группы (тозилата или галогенида). Такой же вывод сделан из данных эксперимента независимо Де Пюи с сотр.⁹⁸⁻¹⁰¹. Одновременно с отщеплением группы X в виде аниона происходит перемещение других заместителей в циклопропановом кольце. Заместители, *транс*-расположенные по отношению к X, отгибаются во внешнюю сферу, *цис*-заместители — во внутреннюю. При этом отщеплении аниона X⁻ анхимерно содействует перекрывание орбиталей с тыльной стороны⁹⁸. Предпочтительные схемы дисротации для этих случаев изображены уравнениями (22), причем следует подчеркнуть, что имеются в виду только ациклические аллильные катионы.

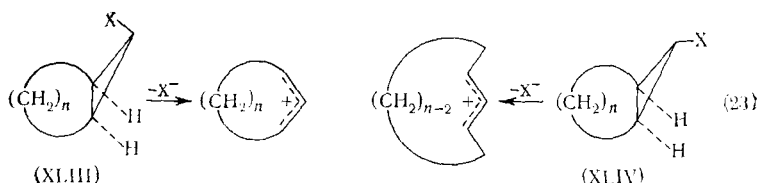


Из сказанного можно сделать вывод, что в одинаковых условиях эксперимента циклопропан (XLI) должен реагировать быстрее, чем (XLII), так как в соединении с *цис*-расположением заместителей отклонение группы во внутреннюю сферу вызывает пространственное сжатие. Это, в свою очередь, обуславливает повышение энергии цисоидного переходного состояния. Широкие исследования различных реакций сольволиза⁹⁸⁻¹⁰² подтверждают этот вывод.

Если ионизация группы X и раскрытие кольца идут одновременно, циклопропилный катион не является истинной промежуточной частью, так как время его жизни исчезающе мало. Если же циклопропилный катион действительно образуется, то карбониевый атом и его ближайшие соседи принимают, по всей вероятности, плоскую конфигурацию. При учете только симметрии оба возможных механизма дисротации идентичны и раскрытие кольца может поэтому произойти сравнительно малоспецифично. В этой связи следует отметить, что, как показали Кирмсе и Шютте¹⁰³, и *цис*- и *транс*-2-фенилциклопропандиазониевые ионы разлагаются в метиловом спирте с образованием метилового эфира *транс*-коричной кислоты. Такой результат согласуется с промежуточным образованием 2-фенилциклопропилкатиона в ходе реакции.

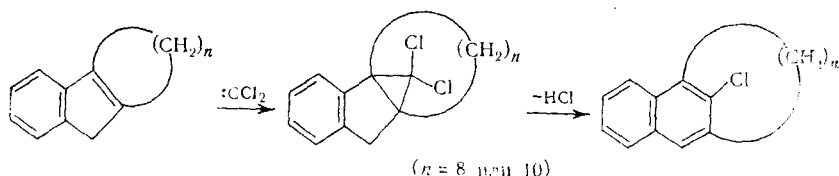
Вышеизложенные представления можно распространить и на реакции согласованного сольволитического расщепления бицикло- $[n,1,0]$ -алкилтозилатов и галогенидов. При этом для бициклических систем положение должно быть, в сущности, обратным по сравнению с моноциклическими^{101,102}. Действительно, галогениды и тозилаты с *эндо*-конфигурацией (XLIII) должны легко реагировать по согласованному механиз-

му, поскольку *цис*-аллильный катион лучше вписывается в циклическую структуру. Для *экзо*-соединения (XLIV) требуемое *транс*-раскрытие цикла при малых размерах кольца, очевидно, невозможно и следует ожидать, что в таких случаях реакция пойдет через более удобное переходное состояние.



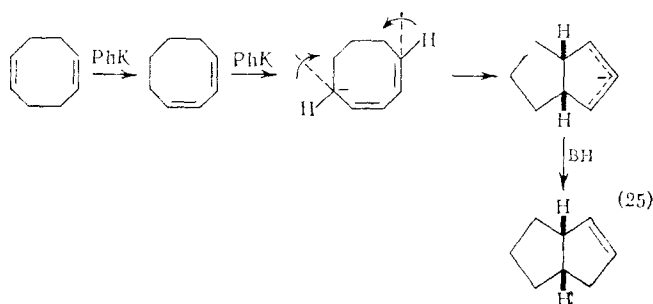
В согласии с этим выводом было обнаружено, что многие *эндо*-бицикло-[*n*,1,0]-алкилтозилаты и галогениды реагируют быстрее соответствующих *экзо*-соединений, по крайней мере при $n=2$ или $n=3$ ^{98-102, 104-110}. Ситуация осложняется, если число атомов n в мостике в *экзо*-соединениях (XLIV) возрастает ($n \geq 4$). По мере увеличения n от 4 до 6 скорость ацетолита соединений (XLIV, $X=OTs$) резко возрастает. Соответственно для *эндо*-производных наблюдается резкий спад скорости ацетолита. Для этих случаев было предложено¹¹⁰ промежуточное состояние, электронное строение которого лежит где-то между аллильным и циклопропильным катионами. С ростом n начинает преобладать аллильный характер и вероятно, что вначале образуются *транс*-ацетаты. После присоединения уксусной кислоты к двойной связи могла бы произойти *транс*→*цис*-изомеризация с образованием *цис*-цикленил-3-ацетатов, которые и являются наблюдаемыми продуктами. Природа промежуточного состояния в этих реакциях обсуждалась далее в работе¹¹¹.

Присоединение галоидкарбенов по двойным связям часто используется как первая стадия синтезов, включающих расширение кольца. Правило, сформулированное выше, относится, конечно, и к этим реакциям. В случае моногалогидкарбенов получаются как *эндо*-, так и *экзо*-изомеры. Если при этом образуется бициклическое соединение с малым числом n атомов в мостике, то только *эндо*-изомер может далее превратиться в желаемый моноциклический продукт^{98-101, 104, 109}. При большом числе мостиковых атомов более реакционноспособным является *экзо*-изомер. В таких случаях лучше использовать дигалоидкарбен, что обеспечивает наличие атома галогена как в *эндо*-, так и в *экзо*-положении. Этот метод лежит в основе нового синтеза *m*-циклофанов¹¹² (см. схему 24). *Транс*-аллильная система легко встраивается в цикл среднего размера^{113, 114}.

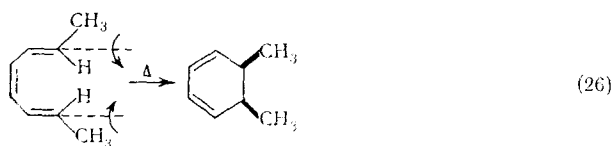


Большинство еще не рассмотренных нами термических электроциклических реакций систем с $4n+2\pi$ -электронами относится к случаю $n=1$, т. е. взаимопревращению гексатриен — циклогексадиен. Радикал пентадиенил также является $4n+2$ системой; как известно, он циклизуется в радикал циклопентенил¹¹⁵. Стереохимия этой реакции не изучена. Одна-

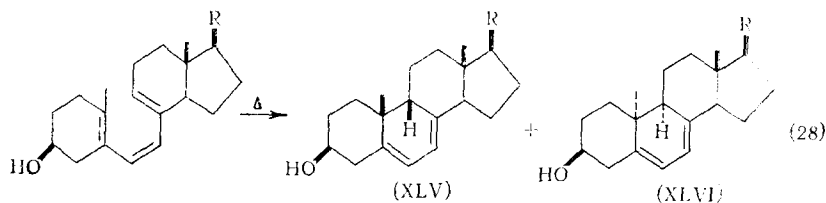
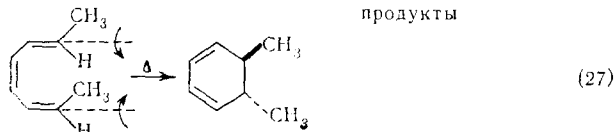
ко циклизация аниона пентадиенила происходит в соответствии с ожидаемым дисротаторным механизмом (см. схему 25) ¹¹⁶:



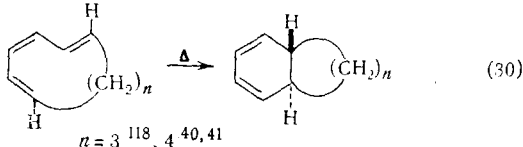
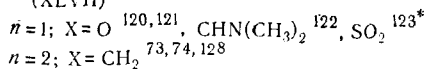
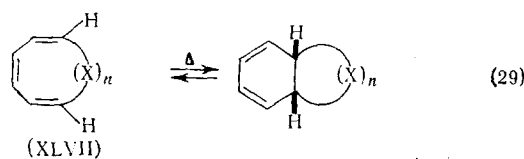
Термическая изомеризация простых ациклических гексатриенов протекает дисротаторно в соответствии с предсказанием, даже несмотря на то, что стерические взаимодействия двух движущихся навстречу групп должны быть весьма велики (см. схемы 26 и 27) ^{117, 118}. Это в особенности относится к хорошо известной термической перегруппировке прекальциферола в изопирокальциферол (XLV) и пирокальциферол (XLVI) ¹¹⁹ (см. схему 28). Именно по поводу этой перегруппировки Остерхоф впервые высказал предположение о том, что в процессах такого рода соотношения симметрии орбиталей могут играть важную роль ^{1, 119}



и другие
продукты

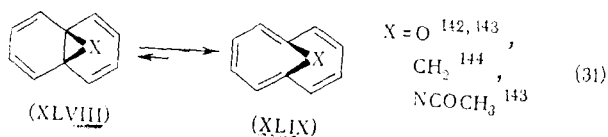


Превращение гексатриен — циклогексатриен происходит особенно легко, если 1,3,5-триеновый фрагмент является частью циклической системы. Некоторые превращения таких систем изображены на схемах (29) и (30). Большое внимание привлекла циклизация гексатриенов (XLVII; $n=1$, $X=-O-$, $-N<$, $-CR_2-$); этому процессу посвящены работы ^{118, 120-128}. В работе ¹²⁰ методом ЯМР было установлено наличие равновесия между окисью бензола и оксепином, причем константа равновесия чрезвычайно сильно зависит от полярности растворителя и до некоторой степени — от температуры.



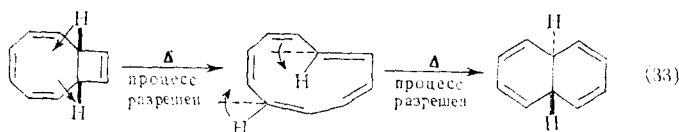
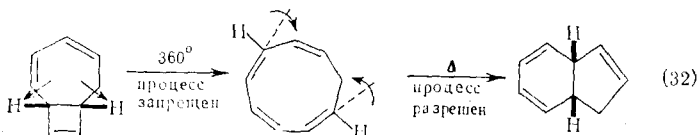
Однако азапины и простые циклогептатриены почти полностью находятся в моноциклической форме (XLVII, $X = >N-R$ или $-CH_2-$; $n=1$). В последнем случае стабилизации норкарadiens благоприятствует включение одной или обеих $C=C$ -связей в конденсированную ароматическую систему ¹²⁹⁻¹³³, а также связывание положений C(1) и C(6) трехатомным мостиком ¹³⁴⁻¹³⁶ (но не четырех- и не пятиатомными мостами ¹²⁰) или наличие у C(7) электроноакцепторных заместителей ¹³⁷⁻¹⁴⁰.

Норкарadiens, не обладающие хотя бы одной из этих особенностей, редки, но, по данным ¹⁴¹, 2,5,7-трифенилноркарadiен является умеренно стабильным. Бициклические 10 π -электронные системы типа (XLIX) являются, однако, преобладающими, когда мостиковый атом связывает атомы углерода в 9- и 10-положениях нафталинового ядра [как в соединении (XLVIII) на схеме (31)] ¹²⁰⁻¹⁴²⁻¹⁴⁴:



Родоначальник перечисленной группы 10 π -электронных систем — [10]-аннулен — при обычной температуре не устойчив и легко циклизуется, в *цис*-9,10-дигидронафталин, как и следует ожидать при термической реакции.

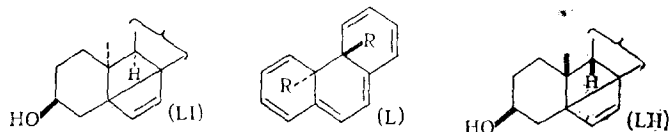
Таким образом, правила Вудварда — Гоффмана весьма плодотворны при объяснении термических реакций систем с $4n+2$ π -электронами. Иногда системы типа $(4n+2)$ появляются лишь в ходе процесса, промежуточно, но их присутствие со всей вероятностью подтверждается природой конечного продукта [как, например, в реакциях (32) ⁵² и (33) ^{145, 146}]:



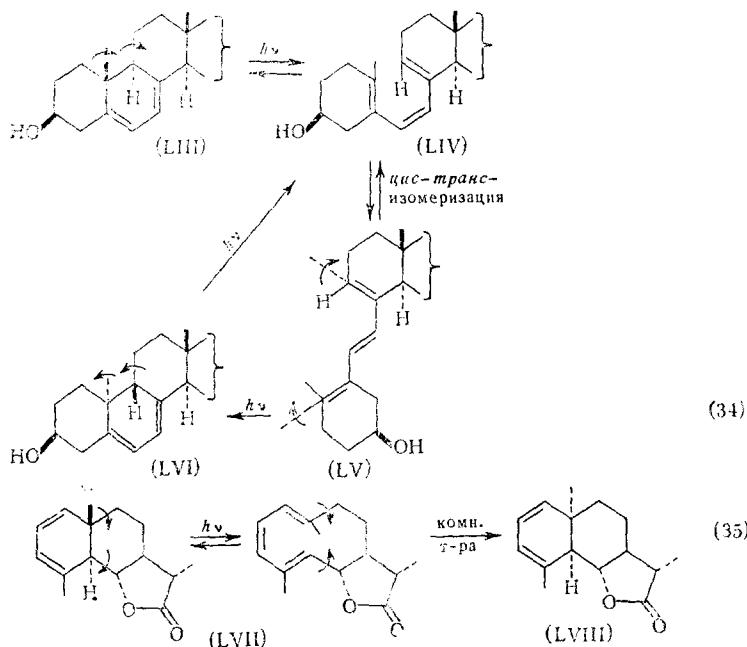
* В результате этой реакции получается бензол; возможно, однако, что промежуточно образуется бициклический сульфон.

2. Фотоллиз (разрешен конротаторный механизм).

Фотохимические превращения систем с $4n+2$ π -электронами хорошо изучены. Однако фактически все это реакции типа переходов гекса-триен — циклогексадиен (т. е. случаи, когда $n=1$), так что разнообразие процессов не очень велико. *Транс*, *цис*, *транс*-2,4,6-октатриен при облучении дает *транс*-5,6-диметил-1,3-циклогексадиен¹⁴⁷. В этой связи кажется понятным образование *транс*-4а,4в-дизамещенного фенантрена (L) в качестве начального продукта фотохимической циклизации *цис*-стильбена и его производных^{148–152}. Лишь на малом числе примеров доказано пространственное расположение заместителей у вновь образовавшейся σ -связи. В простейших случаях, когда $R=H$, продукты фотолиза не устойчивы в присутствии следов кислорода и поэтому их выделение является экспериментально чрезвычайно трудной задачей. При наличии подходящих заместителей эта задача несколько облегчается^{153–156}:

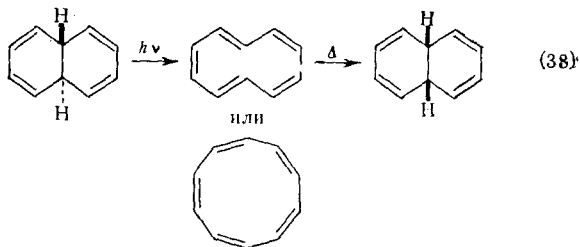
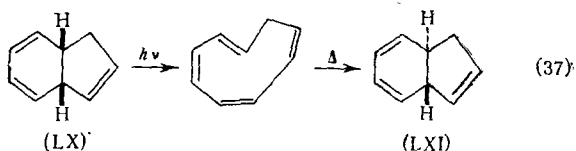
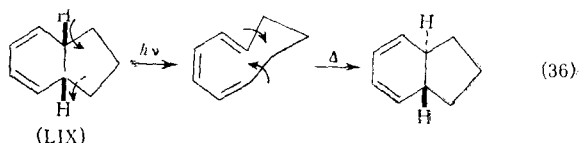


Фотохимический разрыв кольца циклогексадиенов хорошо известен; эта реакция часто является обратимой. Иногда с реакцией раскрытия цикла конкурирует циклизация бутадиенового фрагмента в циклобутеновый. В этих случаях образование циклобутена проходит уже необратимо, так как при фотохимической реакции поглощающий хромофор разрушается^{147, 157}. Например, пирокальциферол (XLVI) и изопирокальциферол (XLV) дают при облучении производные циклобутена (LI) и (LII) соответственно¹⁵⁸. Однако эргостерол (LIII), который отличается от выше упомянутых производных только стереохимией групп в положениях C(9) и C(10), превращается в прээргокальциферол (LIV). Последний, в свою очередь, под влиянием света переходит в тахистерол (LV) и в лумистерол (LVI), см. схему (34)¹⁵⁹. В молекулах пирокальциферола и изопирокальциферола *цис*-конденсированные ядра значительно более склонны к образованию циклобутена, чем *транс*-конденсированные в молекулах эргостерола и лумистерола:



В некоторых случаях за конротаторным расщеплением цикла с образованием гексатриена может последовать чисто термическая дисротаторная циклизация. Такой схемой можно объяснить фотоизомеризацию изодегидрохолестерола в копроста-6,8-диенол¹⁵⁷ и превращение **LVII** → **LVIII**¹⁶⁰. Фотохимическое расщепление цикла может иногда дополнительно осложняться термически контролируемой сигматропной перегруппировкой^{157, 159, 161} (см. ниже).

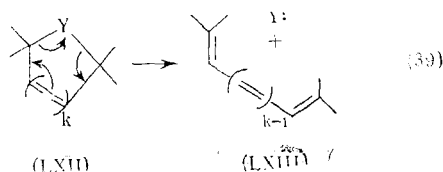
Фотохимическое раскрытие кольца за счет конротации должно привести к превращению 5,6-дизамещенных циклогекса-1,3-диенов в *цис*, *цис*, *транс*-гексатриен, если 5—6-заместители находятся в *цис*-положении друг к другу. Если они *транс*-расположены относительно друг друга, должны образовываться *транс*, *цис*, *транс*- или *цис*, *цис*, *цис*-гексатриены. В этой связи следует отметить, что Фогель и сотр.¹¹⁸ нашли, что **LIX** изомеризуется в *цис*, *цис*, *транс*-циклононатриен-1,3,5, который при комнатной температуре циклизуется дисротаторно в *транс*-изомер исходного вещества. Подобным образом **LX** дает **LIX**¹¹⁸, а облучение *транс*-9,10-дигидронафталина при очень низкой температуре приводит к заметным количествам [10]-аннулена. В интервале температуры от -190° до комнатной [10]-аннулен циклизуется с образованием *цис*-9,10-дигидронафталина (схема 38)¹⁶². Интересной особенностью реакции (37) является самопроизвольное образование *цис*-бицикло-[6,1,0]-иона-2,4,6-триена при термической конротаторной циклизации (система с $4n$ π -электронами)¹¹⁸.



III. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ ФРАГМЕНТАЦИИ

Согласованные реакции фрагментации олефиновых систем по существу обратны реакциям межмолекулярного присоединения. Поскольку реакции фрагментации имеют ряд черт, роднящих их как с межмолекулярным присоединением, которое обсуждается ниже, так и с внутримолекулярными процессами, рассмотренными выше, их удобно также рассмотреть здесь.

В общем виде некоторые реакции фрагментации удовлетворяют схеме (39), в которой Y — группировка, один или несколько атомов которой входят в состав распадающегося кольца (**LXII**):

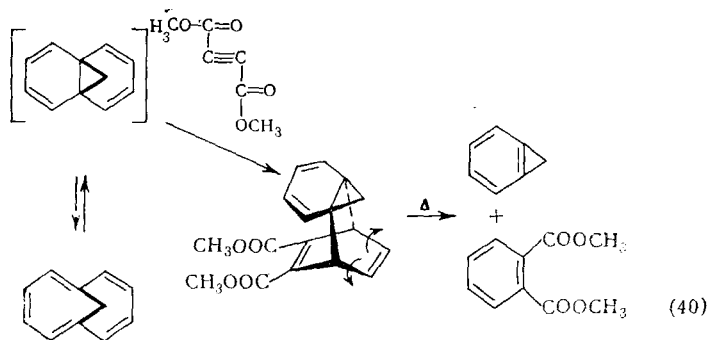


Для того чтобы сформулировать требования симметрии орбиталей для этого случая, проще всего рассмотреть обратную реакцию, т. е. присоединение группы Y: к полиену (LXIII). Общее число электронов, принимающее участие в превращении $(\text{LXIII} + \text{Y} \rightarrow \text{LXII})$, равно $4 + 2(k-1) + 2 = 2k + 4$. Сюда входят четыре π -электрона крайних двойных связей соединения (LXIII), π -электроны внутренних (сопряженных) двойных связей этого соединения и оба электрона, которые находятся у группы Y в виде неподеленной пары. Если число k четно, то процесс относится к термически контролируемым превращениям $4n$ π -электронных систем и должен идти по конротаторному механизму. Если k — нечетное число, то при нагревании следует ожидать дисротаторной циклизации $(4n+2)$ системы. Другими словами, если половина общего числа электронов, участвующих в термической реакции — четное число, то процесс конротаторный. Если же половина общего числа электронов — нечетная величина, то при нагревании следует ожидать дисротаторный процесс.

При $k=0$ молекула (LXII) представляет собой трехчленный цикл, для которого теория предсказывает несогласованную фрагментацию с возможной утратой стереоспецифичности^{8, 163, 164}.

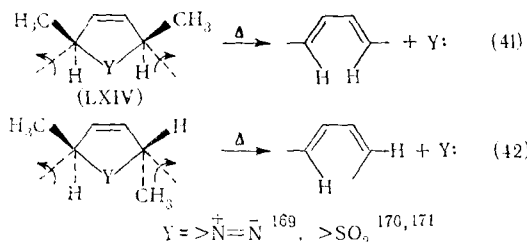
Однако многие из таких термических процессов фрагментации, например, LXII (при $k=0$, $\text{Y} = >\text{N}=\text{N}, >\text{SO}_2, >\text{C}=\text{O}$ и т. д.) идут в высокой степени стереоспецифично, что может и не противоречить представлению о несогласованном механизме^{8, 165, 166}.

Совершенно ясно, что при $k=1$ расщепление должно проходить по дисротаторному механизму. Справедливость этого заключения подтверждается многочисленными данными о реакции, обратной реакции Дильса — Альдера. Особенно интересным примером таких превращений является изящный синтез бензоциклопропена, схема (40)¹⁶⁷. Здесь группа Y (см. формулу LXII) доставляет пару электронов для образования новой π -связи:

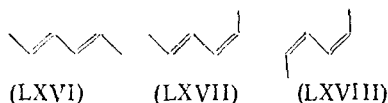


Если Y представляет собою одиночный атом, замыкающий цикл, эти два электрона нужно рассматривать как несвязывающую электронную пару. Недавно были найдены несколько реакций такого типа. Димер циклопентадиенона при нагревании до 120° теряет окись углерода из положения 10. Большая положительная величина энтропии активации этого процесса ($\Delta S^\ddagger = +10$ э. е.) указывает на то, что реакция является согласо-

ванной, вследствие особенной геометрии молекулы она должна идти по дисротаторному механизму¹⁶⁸. Стереоспецифично происходит при нагревании аналогичное отщепление азота и двуокиси серы соответственно из соединений (LXIV) и (LXV), см. схемы (41) и (42)¹⁶⁹⁻¹⁷¹. Обратные реакции в силу принципа микроскопической обратимости тоже должны быть согласованными и стереоспецифичными. Химически обратимость возможна только в случае, когда $Y=SO_2$, что и было полностью подтверждено. Присоединение двуокиси серы к *цис*, *транс*-2,4-гексадиену требует более жестких условий, что вызывает некоторую изомеризацию аддукта¹⁷⁰. Для завершения реакции фрагментации *транс*-циклического соединения (LXV) нужна более высокая температура¹⁰⁷, так как в переходном состоянии этой реакции метильная группа входит во внутреннюю сферу и испытывает большие стерические препятствия:



При облучении фрагментация соединений (LXIV) и (LXV) должна проходить по конротаторному механизму. Однако из-за природы поглощающих хромофорных групп этим молекулам трудно сообщить достаточную энергию (энергия, требуемая для $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода, очень велика). Такое затруднение может быть преодолено введением сенсibilизатора (например, бензола). Так, (LXIV, $Y=SO_2$) при сенсibilизированном облучении дает изомерные 2,4-гексадиены (LXVI, LXVII и LXVIII) в соотношении 15 : 75 : 10, тогда как для (LXV, $Y=SO_2$) это соотношение равно 60 : 25 : 15¹⁷². Приведенные данные показывают, что фрагментации главным образом подвергается электронновозбужденное триплетное состояние, предшествующее переходу молекулы субстрата в основное состояние

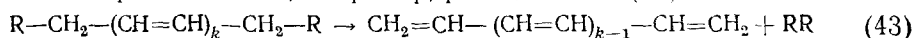


Фрагментация сульфонов (LXIV) и (LXV) ($Y=SO_2$) должна приводить соответственно к диенам (LXVII) и (LXVI). И действительно, эти соединения оказываются главными компонентами получающихся смесей изомерных 2,4-гексадиенов. Образование других диенов объясняется *цис-транс*-изомеризацией продуктов, инициируемой электронновозбужденными (триплетными) молекулами SO_2 . Полученные результаты согласуются с ожидаемым конротаторным разрывом кольца. Остается, однако, неясным, имеют ли правила симметрии орбиталей предсказательную силу также для электронновозбужденных состояний этого типа. Подобный вопрос вставал и при обсуждении электронного строения триметиленметана, получаемого термическим или фотохимическим разложением 4-метилена-1-пиразолина. То, что основное состояние образующегося при этом триметиленметана является триплетным, находится в соответствии с доводами, основанными на симметрии орбиталей¹⁷³.

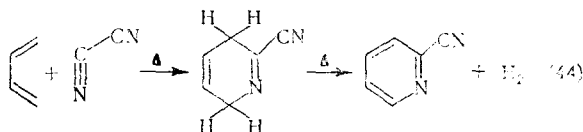
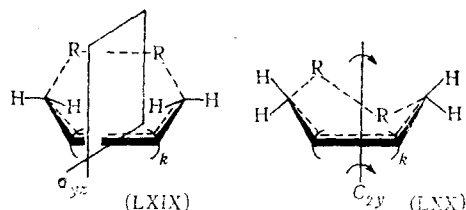
Разложение соединений типа (LXII, $k=2$) еще предстоит детально обследовать. Есть указания на то, что при $Y=SO_2$ реакция (39) является согласованной как в прямом, так и в обратном направлениях. Так, *цис*-

гексатриен и двуокись серы реагируют при комнатной температуре с образованием 2,7-дигидротиепин-1,1-диоксида. Единственными продуктами пиролиза этого соединения являются *цис*-гексатриен и двуокись серы¹²⁴.

Теоретически были рассмотрены^{8, 163, 164} и другие случаи сопряженного циклоприсоединения, например, реакции типа (43)



Используя подход Лонге-Хиггинса и Абрахамсона, основанный на теории групп¹³, можно легко показать, что сопряженное *цис*-отщепление по схеме (43), которое идет через переходное состояние (LXIX) с плоскостью симметрии σ_{yz} , допустимо только в том случае, когда k есть нечетное целое число. Когда k — четное число или нуль, согласованное отщепление должно идти по *транс*-механизму, а переходное состояние (LXX) должно иметь ось симметрии второго порядка (C_{2y}). Если число k — четное, но мало по величине, согласованное *транс*-элиминирование может стать чрезвычайно трудным, так как тесное сближение двух групп R (нужное для облегчения связывания) может вызвать сильное размыкание π -электронной системы. Это относится и к кольцевым системам, в которых группы R занимают *транс*-положение относительно друг друга. Для фотохимических реакций сформулированные правила полностью обращаются, но могут потребоваться и дополнительные изменения, если реально возможна инверсия геометрии группы R.



Эти выводы очень хорошо подтверждаются результатами пиролиза 1,4-циклогексадиена и 1,3-циклогексадиена. Первое соединение ($k=1$) гладко превращается в бензол и водород, этот процесс мономолекулярный, с низкой энергией активации. В случае 1,3-диена ($k=2$), однако, расщепление на бензол и водород происходит лишь при высокой температуре, причем промежуточно образуются, по-видимому, радикальные частицы^{174–176}. Образование пиридинов при реакции дициана и других цианистых соединений с 1,3-диенами¹⁷⁷ также может идти через согласованное 1,4-*цис*-элиминирование водорода из промежуточного дигидропиридина.

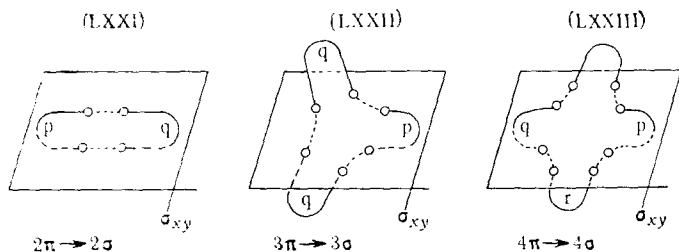
Пиролитическое дегидрирование цикlopентена в цикlopентадиен также преимущественно протекает как 1,4-элиминирование, разрешенное правилами симметрии орбиталей¹⁷⁸. С этой точки зрения был рассмотрен перенос водорода от диимида к концевым атомам полниенов^{8, 163, 164}. Формально эти реакции обратны реакции (43), но только здесь в рассмотрении надо включать оба электрона группы $N=N$. Поэтому предсказывается *цис*-присоединение в 1,2-положение (что уже известно¹⁷⁹), и *транс*-

присоединение в 1,4-положение (чего пока еще не удалось продемонстрировать).

Дальнейшее изучение согласованных реакций присоединения или элиминирования также могло бы привести к аналогичным теоретическим представлениям. Фукуи отметил, что его теория граничных орбиталей пригодна для объяснения стереоспецифических реакций гетеролитического и гомолитического присоединения к кратным связям¹².

IV. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

В этом ряду наиболее обычны реакции димеризации, хотя известно несколько примеров тримеризации и тетрамеризации. Правила отбора легче всего формулируются (на основании расчетов или теоретико-группового рассмотрения) для таких реакций циклоприсоединения, переходное состояние которых имеет плоскость симметрии (σ_{yz}), как в случаях LXXI—LXXIII². При этом число образующихся σ -связей эквивалентно числу π -связей, вовлекаемых в реакцию. Обозначим число π -электронов олефиновых связей, принимающих участие в реакции, через p , q и r . Тогда общее число π -электронов, участвующих в превращениях, представленных состояниями (LXXI), (LXXII) и (LXXIII), будет соответственно равно $(p+q)$, $(p+2q)$ и $(p+q+2r)$.



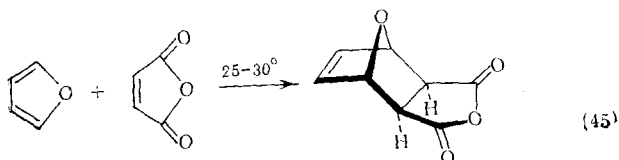
Из применения правил симметрии в простейшей форме следует, что для дозволённых термических реакций, полусуммы $1/2(p+q)$, $1/2(2q+p)$, $1/2(p+q+2r)$ должны быть нечетными (система $4n+2\pi$ -электронов), а для дозволённых фотохимических реакций эти полусуммы должны выражаться четным числом (система $4n\pi$ -электронов).

В действительности же эти выводы правильны только для таких реакций присоединения, которые по всем компонентам имеют *цис*-характер. В некоторых случаях возможно *транс*-присоединение одного или нескольких олефиновых компонентов, и правила симметрии орбиталей соответственно изменяются. Для тройного присоединения и в более сложных случаях указанные топологические различия могут стать весьма запутанными (например, существует три разных *цис-транс-транс-комбинации*), особенно, когда при циклоприсоединении отсутствует плоскость симметрии⁸. Поскольку *цис-транс*- или *транс-транс*-присоединение весьма необычно⁸, в последующем изложении подробно будет рассмотрено только полностью *цис*-присоединение.

Для классификации этих реакций принято использовать выражения $(p+q)$, $(p+2q)$ и $(p+q+2r)$. Эти величины будут соответственно равны $(4+2)$, $(6+4)$, $(8+2)$ для процессов, которые могут идти при нагревании, а процессы $(2+2)$, $(4+4)$, $(6+2)$ могут происходить лишь в том случае, когда один из олефинов находится в наинизшем возбужденном состоянии. Аналогично $(2+2+2)$ и $(2+2+2+2)$ представляют термически дозволённую тримеризацию и фотохимически разрешённую тетрамеризацию соответственно. Удобно сначала рассмотреть термические реакции.

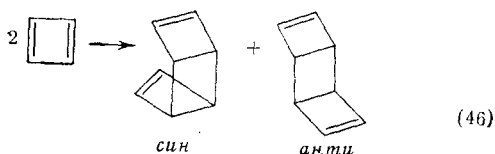
А. Термические реакции циклоприсоединения

Реакции типа (4+2). Сюда относится реакция Дильса — Альдера и сходные с ней процессы. Так как эти процессы рассмотрены в нескольких обзорах^{180–185}, здесь достаточно обсудить лишь более поздние работы. Кроме правил, приведенных в табл. 2, Вудвард и Гоффманн сделали вывод, что реакции (4+2) должны характеризоваться *эндо*-конфигурацией переходного состояния³. Этот вывод согласуется с экспериментом, он вытекает из рассмотрения вторичных взаимодействий орбиталей. Такая точка зрения недавно подвергалась критике¹⁸⁶. Тем не менее, факты остаются фактами, известно очень мало исключений из альдеровского правила *эндо*-присоединения (для реакций, в которых такое различие можно заметить). Пример *экзо*-присоединения дает реакция малеинового ангидрида с фураном (45)¹⁸⁷:

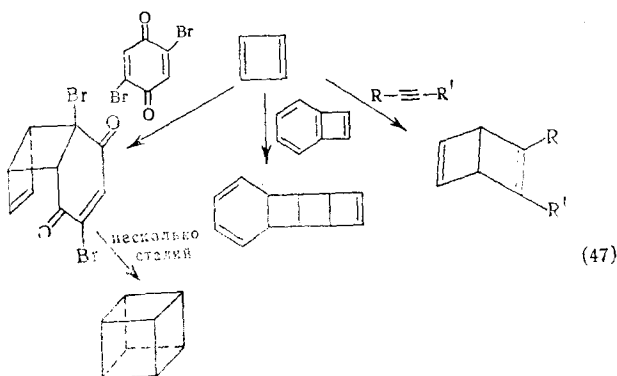


Более подробные исследования показали, однако, что *эндо*-изомер образуется тоже, но в растворе и при умеренно высокой температуре диссоциирует, а рекомбинация фрагментов дает более стабильный *экзо*-изомер¹⁸⁸. Стереохимией этой реакции легче управлять в случае малеимида, выбирая подходящую температуру¹⁸⁹.

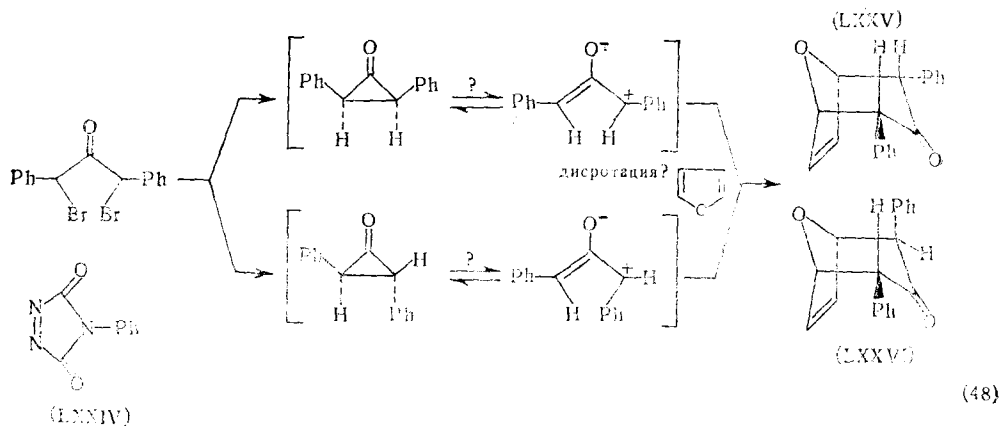
Димеризация циклобутadiенов проходит также в определенном смысле нестереоспецифично, так как образуются и *син*- и *анти*-димеры (реакция 46)^{190, 191}:



Если этот диен получают проверенным способом, например, из циклобутadiен-железотрикарбонильного комплекса, количество *син*-димера весьма сильно превышает количество *анти*-соединения¹⁹². Циклобутadiен высоко реакционноспособен и как диен, и как диенофил; пожалуй, не удивительно, что вторичные взаимодействия (если их роль действительно важна) приносят лишь небольшой вклад в общее изменение энергии. Железотрикарбонильный комплекс циклобутadiена — особенно удобный источник свободного диена. Изучение его реакций с различными диенофилами привело Петтита с сотр. к открытию некоторых интересных и важных препаративных методов синтеза соединений с циклобутановым кольцом. Типичными примерами являются синтез бензола Дьюара¹⁹³, трицикло-[4, 2, 0, 0^{2, 5}]-окта-3,7-диенов⁵⁶ и кубана¹⁹⁴ (см. схему 47):

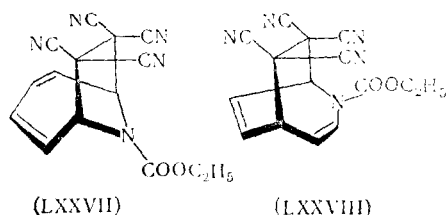


В последние годы развитие реакции Дильса — Альдера как общего синтетического метода часто приводило к использованию довольно необычных диенов (например циклобутадиена) и диенофилов. Азотистый аналог N-фенилмалеинимида (LXXIV) является потенциальным диенофилом¹⁹⁵; определенное внимание в этом смысле привлекают циклопропены, см., например^{196, 197}, и циклопропаноны^{198, 199}. Вероятнее всего, что циклопропаноны реагируют в дипольной форме енолятов. Реакцией этих соединений с диенами можно получить семичленные циклические кетоны. Взаимодействие 1,2-дибром-1,2-дифенилпропан-2-она с иодистым натрием в ацетонитриле в присутствии фурана приводит к смеси *цис*- и *транс*-аддуктов (LXXV) и (LXXVI)¹⁹⁹. Эта реакция может быть представлена схемой (48), однако, экспериментальные данные не позволяют отвергнуть и несогласованный механизм:



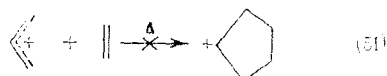
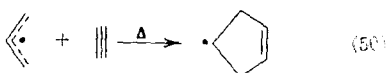
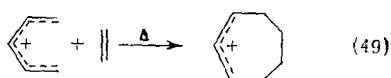
В любом случае, если реакция является согласованной, наблюдаемую стереоспецифичность нельзя объяснить вторичным взаимодействием орбиталей подходящей симметрии, поскольку в рассматриваемых примерах такое взаимодействие невозможно¹⁹⁹.

Взаимодействие тетрацианэтилена с N-карбэтокси-азепином при нагревании приводит к соединению, которому первоначально приписывали структуру (LXXVII) аддукта типа (6+2)²⁰⁰. На основании данных спектроскопического и рентгеноструктурного анализа она была исправлена на (LXXVIII), которая отвечает разрешенной термической реакции (4+2)²⁰¹. Аналогичные выводы сделаны также для аддуктов, полученных из N-карбометоксиазепина²⁰² и 3-бром-N-карбометоксиазепина²⁰³.

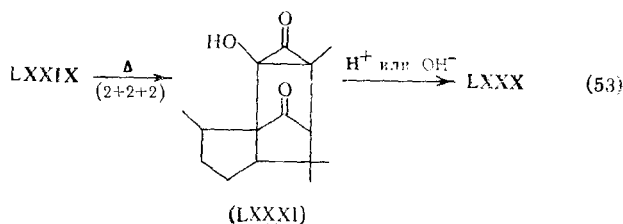
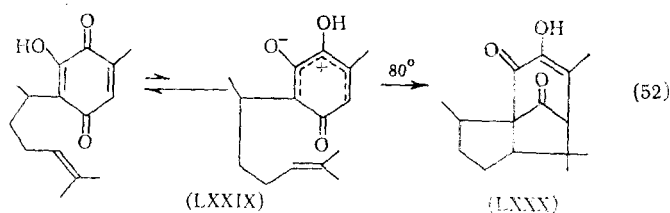


Облучение тропона в растворе эфира или ацетонитрила приводит, наряду с другими продуктами, к димеру типа (4+2)²⁰⁴⁻²⁰⁵. Так как образование такого аддукта является «запрещенным» процессом, кажется вероятным, что при реакции молекула тропона присоединяется в *транс*-форме (мёбиусовского типа) ко второй молекуле тропона в основном состоянии^{206, 207}. С другой стороны, возможно, что эта реакция не является согласованной^{206, 207}.

Рассмотрение соотношений симметрии орбиталей не обязательно ограничивается реакциями нейтральных стабильных молекул, но распространяется также на согласованные реакции радикалов, анионов и катионов. Так, реакции (49) и (50) — разрешенные термические процессы типа (4+2), тогда как (51) является реакцией типа (2+2) и при нагревании не должна наблюдаться.



Превращение перезона (LXXIX) в пипетзолы (LXXX)²⁰⁸ при нагревании (схема 52) скорее всего является реакцией типа (49)⁷¹, хотя нельзя полностью отвергнуть и дозволенный механизм (2+2+2) (см. схему 53):



Получающийся оксикicloпропанон (LXXXI) может легко превратиться в (LXXX) при наличии случайных примесей кислого или основного характера.

«Еновый» синтез²⁰⁹ аналогичен реакции Дильса — Альдера, так как по существу является (4+2) циклоприсоединением, которое требует перемещения двойной связи в исходном олефине или в получающемся диене. При реакциях с *цис*-бутеном-2, цикlopентеном и *транс*-бутеном-2 наблюдается, как и предсказывает теория, *эндо*-присоединение⁷¹

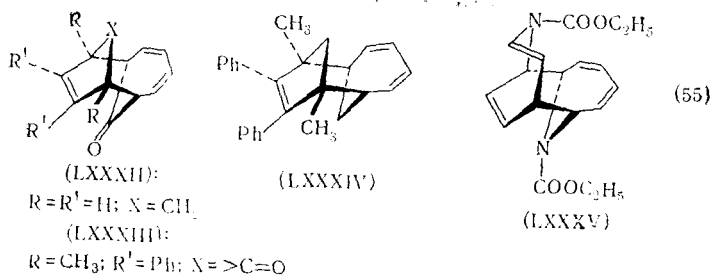


Цис-олефины дают главным образом *трео*-аддукты, тогда как в случае *транс*-олефина основной продукт имеет *эритро*-конфигурацию²¹⁰.

Реакции типа (6+4). Со времени публикации правил Вудварда — Гоффмана было обнаружено несколько примеров термического циклоприсоединения типа (6+4). Имея в виду недавнюю критику¹⁸⁶ предположения о зависимости стереохимии продукта от вторичных орбитальных взаимодействий в переходном состоянии, может быть существенно отметить, что во всех этих случаях имеет место предсказанное *экзо*-циклоприсоединение. Очевидно, что требуются дальнейшие теоретические исследования, прежде чем станет ясно, оправдана ли эта критика.

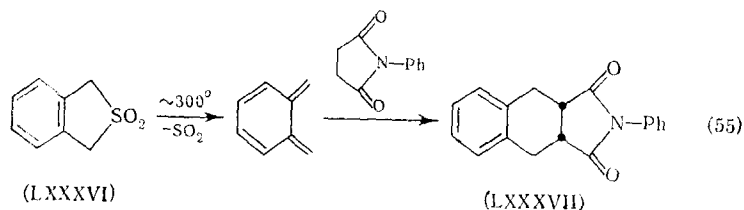
По-видимому, на ход реакций (6+4) решающим образом влияют весьма неблагоприятные энтропийные факторы. С этой точки зрения неудивительно, что во всех известных случаях (6+4) циклоприсоединения реагирующие системы включены в циклы. Именно при этом условии крайние атомы олефиновых фрагментов удерживаются вблизи друг друга в течение времени, достаточного для протекания реакции с обычной скоростью.

Взаимодействие цикlopентадиена с тропоном приводит к *экзо*-аддукту (LXXXII)^{211, 212}, подобным образом 2,5-диметил-3,4-дифенилциклопентадиенон реагирует с тропоном и с тропилиденом, давая соответственно LXXXIII и LXXXIV⁷¹.

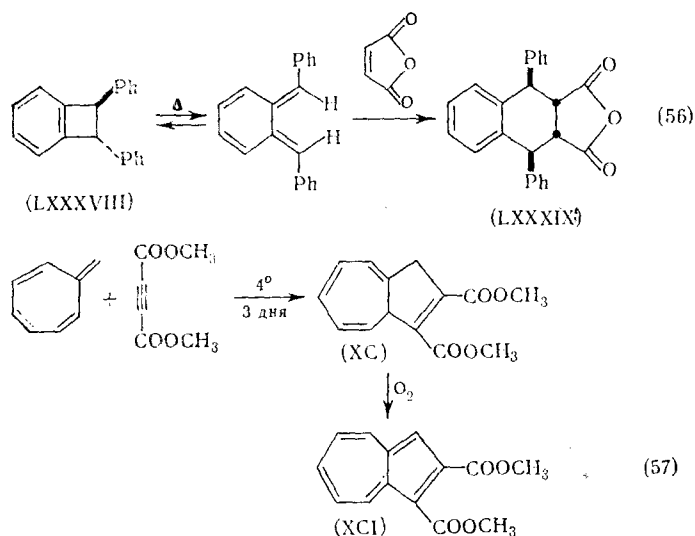


Димеризация N-карбэтоксизепина при 200° приводит к *цис*-(6+6) аддукту. Это аномальное соединение получается в результате термической перегруппировки первоначально образующегося (4+2)-димера (LXXXV), который можно выделить при более низкой температуре (130°)²¹³. Другие N-замещенные азепины дают (6+6)-димеры при нагревании, причем в случае нитрильного аддукта (LXXXV, CN-группы вместо COOC₂H₅) также установлено промежуточное образование аддукта (6+4)^{214, 215}. Установленное в работах^{206, 207} образование *цис*-(6+4) аддукта при облучении тропона в ацетонитриле вызвано несогласованной реакцией.

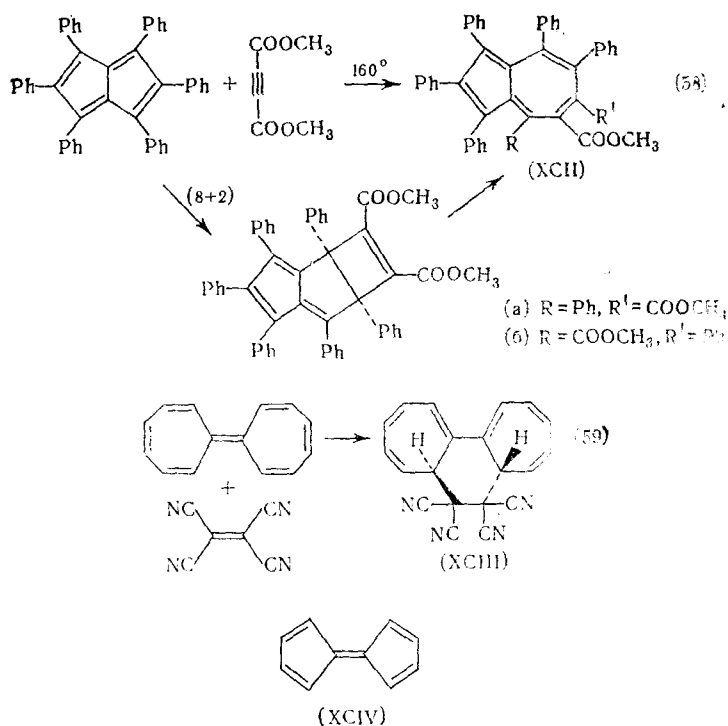
Реакции типа (8+2). Реакции этого типа наблюдались только в тех случаях, когда четыре π -связи сохраняют свою конформацию за счет включения в циклическую структуру. 5,6-Диметиленициклогекса-1,3-диен, который можно получить пиролизом сульфона (LXXXVI), реагирует с N-фенилмалеинимидом, давая имид (LXXXVII) ²¹⁶ (схема 55):



По существу так же идет термоллиз циклобутена (LXXXVIII) в присутствии малеинового ангидрида с образованием (LXXXIX) ²¹⁷ (схема 56). Интересна стереохимия этого продукта. Если предположить *цис*-присоединение на последней стадии, то раскрытие циклобутенового кольца согласуется с ожидаемым конротаторным механизмом. Реакция 7-метиленициклогепта-1,3,5-триена с диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты приводит, после обработки реакционной смеси в присутствии кислорода, к азулену (XCI) ²¹⁸ (схема 57). Из этих данных весьма вероятно следует, что сначала образуется циклоаддукт типа (8+2) — (XC) ⁷¹:



Обработка 1,2,3,4,5,6-гексафенилпенталена избытком диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты при 160° приводит к диэтилкарбоксигексафенилазулену, строение которого можно выразить формулами (XCIIa) и (XCIIб) ²¹⁹ (схема 58). Эта реакция вероятнее всего, идет сначала как (8+2) присоединение ⁷¹, а затем сопровождается раскрытием циклобутанового кольца. Если это верно, то продукт должен иметь строения (XCIIa).

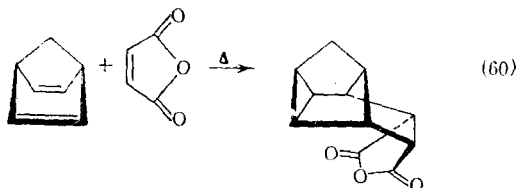


Реакции термического циклоприсоединения более высокого порядка, чем $(8+2)$. Единственной, попавшей в поле нашего зрения реакцией этого типа является взаимодействие *бицикло-гепта-2,4,6-триен-1-илидена* с тетрацианэтиленом. Из строения продукта (XCIII) ясно, что он получился в результате *транс*-циклоприсоединения типа $(14+2)$ ²²⁰. Для *транс*-циклоприсоединения требования симметрии орбиталей противоположны, так что реакция (59) является с этой точки зрения разрешенным процессом. Однако обработка тетрацианэтиленом *бицикло-пента-2,4-диен-1-илидена* (XCIV) не приводит к аддукту $(10+2)$; вместо этого получается продукт, который отвечает двойной реакции Дильса — Альдера по типу $(4+2)$ ²²¹. Требуемое теорией *транс*-($10+2$)-циклоприсоединение невозможно, вероятно, из-за меньшей гибкости фульваленовой системы, но фотохимическое *цис*-($10+2$)-присоединение, по-видимому, осуществимо.

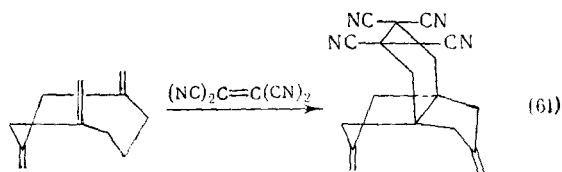
7,8-Диметиленциклоокта-1,3,5-триен легко реагирует с различными диенофилами по экзоциклическим двойным связям. *Цис*-конденсированные аддукты (например, когда диенофилами служат малеиновый ангидрид или *p*-бензохинон²²²) образуются за счет $(4+2)$, а не запрещенного $(10+2)$ присоединения. Неудачи при попытках провести реакции 1,2-дифенил-3,4-метиленциклобутена с диенофилами²²³ теперь можно связать с тем, что с точки зрения симметрии орбиталей этот $(6+2)$ термический процесс оказывается неблагоприятным.

Реакции типа $(2+2+2)$. Возможность одновременного столкновения трех этиленовых молекул с определенной ориентацией и с энергией, достаточной для осуществления циклической тримеризации, ничтожна. Поэтому необходимо, чтобы по крайней мере две из этих олефиновых систем удерживались бы в пределах довольно жесткого циклического фрагмента и имели бы правильную относительную ориентацию. Большинство таких примеров относится к области реакций диенофилов с норборнадиеном^{224–226}. Наблюдаемое в случае реакции (60) *эндо*-присоедине-

ние²²⁷ находится в согласии с требованиями орбитальной симметрии.



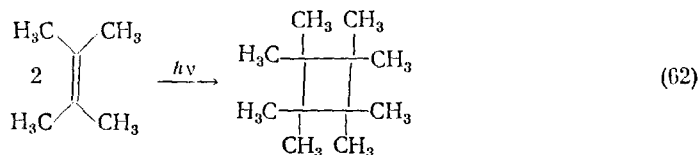
Менее жесткая система триметиленциклооктана-1,3,5,7 — реагирует с тетрацианэтиленом по сходному механизму (2+2+2) (см. схему 61)²²³:



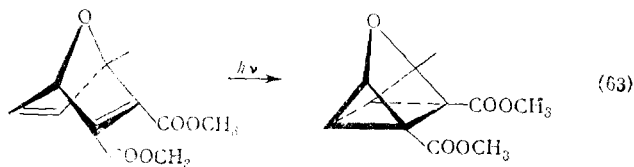
Б. Фотохимические реакции циклоприсоединения

Фотохимическое присоединение, приводящее к карбоциклическим системам, было недавно рассмотрено в обзорах^{75, 182, 229}, так что здесь будет приведено лишь несколько примеров.

Реакции типа (2+2). Примеров фотодимеризации простых ациклических этиленовых соединений, идущей как на схеме (62)²³⁰, весьма мало:

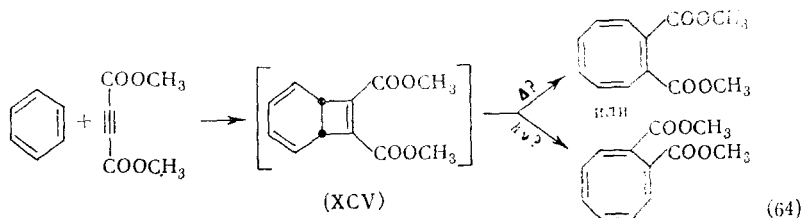


Значительно более распространены (2+2) реакции ациклических несопряженных олефинов, в которых обе π -системы принадлежат одной и той же молекуле²²⁹. Часто встречаются также случаи фотодимеризации сопряженных олефинов и олефинов с малыми циклами^{75, 182, 229, 231, 232}. Перенос энергии, часто оказывающийся нелегкой проблемой, достигается применением сенсibilизатора, и димеризация, возможно, происходит через триплетное состояние^{75, 231, 232}. (2+2)-Фотоциклоприсоединение особенно полезно для синтеза структур типа клетки^{75, 182, 231, 232}. Так, норборнадие, его производные и аналогичные соединения легко подвергаются циклизации в квадрициклны при непосредственном или сенсibilизированном облучении^{75, 182, 231, 233-238}. Примером реакции такого типа является недавно обнаруженное²³⁹ превращение (63):



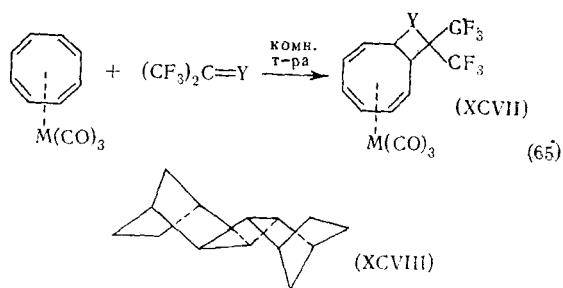
Сходным образом фотохимические реакции (2+2) упрощают синтез кубанов¹⁹⁴, гомокубанов²⁴⁰, так называемых «баскетанов»^{241, 242} и множества других типов клеточных структур^{78, 182, 229, 231}.

Фотохимически удается заставить реагировать с диметилловым эфиром ацетиленкарбоновой кислоты и другими диенофилами даже бензол, который не вступает в реакцию Дильса — Альдера^{78, 231, 243–245} (см. для примера реакцию 64):



По-видимому, в этих реакциях промежуточно образуется (2+2) аддукт (XCV). С другой стороны, активный диен — циклопентадиен — реагирует с дихлормалеиновым ангидридом по типу (2+2)²⁴⁶.

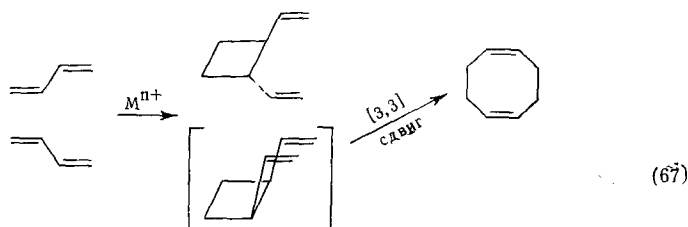
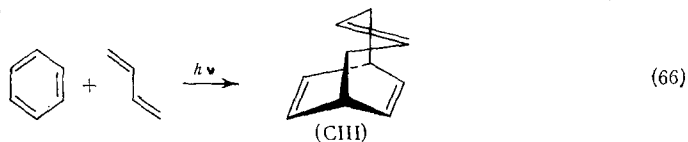
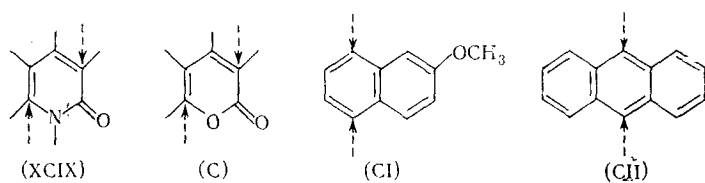
В соответствии с правилами Вудварда — Гоффмана согласованные (2+2) реакции (предполагается *цис*-присоединение) могут идти только при фотохимическом возбуждении. Сказанное относится также и к обратным реакциям. Конечно, не все реакции, приводящие к циклобутанам и циклобутенам, являются согласованными. Многие из них протекают чисто термически через бирадикальные или дипольные промежуточные частицы^{182, 247–250}. Найдено, однако, несколько термических реакций типа (2+2), которые идут в присутствии металлов, обладающих *d*-электронами, и вероятно, являются согласованными. Такие превращения разрешены орбитальной симметрией, если учесть взаимодействие электронных уровней олефина и металла⁵³. Так, в присутствии различных комплексов платины, палладия и родия квадрициклен быстро превращается в норборнадие⁵⁴. Подобным образом μ -дихлоргексаметилабицикло-[2,2,0]-гекса-2,5-диен-диродий катализирует превращение гексаметилапризмана в гексаметилабицикло-[2,2,0]-гекса-2,5-диен⁵⁵. Реакция железо- или рутенийтрикарбонильных комплексов циклооктатетраена с гексафторацетоном (XCVI, Y=O) и с 1,1-дициан-2,2-бис(трифторметил) этиленом (XCVI, Y=C(CN)₂) приводит к соответствующим аддуктам типа (2+2) (XCVII)²⁵¹:



При облучении норборнен превращается в *экзо*, *транс*, *экзо*-димер (XCVIII) только в присутствии закисной медной соли (например, Cu₂Br₂). По-видимому, здесь требуется тримолекулярное столкновение и необходимой предпосылкой является образование электронновозбужденного тетраэдрического комплекса меди, содержащего три молекулы норборнена и один атом галогена²⁵². Если эта реакция является согласованной, то интересно, контролируется ли она термически, с участием атома металла, или существенно фотохимически? Ответ, вероятно, определяется

электронной конфигурацией комплекса норборнен — одновалентная медь, образование которого сопутствует получению аддукта (XCVIII).

Реакции типа (4+4). Хорошо известные (см. обзор²³¹) реакции фотодимеризации 2-пиридинов²⁵³, α -пионов²⁵⁴, 2-метоксинафталина^{255, 256}, антраценов²⁵⁷ являются процессами с формальным механизмом (4+4). Соответствующие димеры образуются в результате *цис*-присоединения в указанные положения (XCIX—CII). Более новым примером реакции этого типа является взаимодействие бензола с бутадиеном, приводящее к аддукту (CIII)²⁵⁸. Кажущаяся (4+4) димеризация 1,3-бутадиенов в присутствии солей никеля, как теперь известно, включает две различные стадии: реакцию (2+2), катализируемую металлом, и затем перегруппировку Коупа (см. схему 67)^{29, 259, 260}:



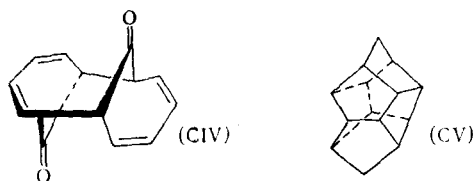
Реакции типа (6+2). Реакции этого типа очень редки. Облучение растворов тропона приводит к димеру (6+2) наряду с другими продуктами^{204, 205}, но эта реакция циклоприсоединения может быть несогласованной^{206, 207}. По данным Циглера и Хэммонда, фотоперегруппировка 1,4-эпокси-1,4-дигидронафталина в бензоксепин является (6+2) циклоприсоединением²⁰⁷.

Реакции типа (6+6). Облучение раствора тропона в разбавленной серной кислоте приводит к димеру (CIV)²⁰⁵.

В. Реакции циклоолигомеризации, катализируемые металлами

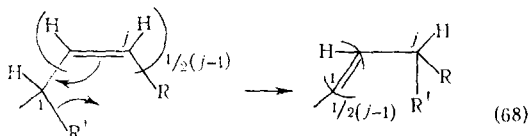
Синтез циклооктатетраена по Реппе является, как полагают, согласованной реакцией тетрамеризации ацетилена. Рассмотрение этой реакции с точки зрения симметрии орбиталей показывает, что тут может происходить термическая реакция типа (2+2+2) с участием электронных уровней металла⁵³. Тримеризация в сходных условиях 1,3-бутадиена с образованием циклододека-1,5,9-триена²⁶¹, возможно, является процессом (4+4+4). Димеризация норборнадиена в (CV), идущая при освещении и в присутствии пентакарбонила железа^{262, 263}, выглядит как реакция (2+2+2+2), хотя механизм участия в процессе атома металла

точно не известен.

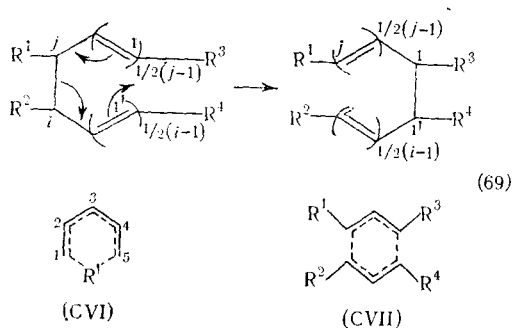


V. СИГМАТРОПНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Сигматропные перегруппировки — это такие некаталитические внутримолекулярные реакции, в результате которых σ -связь, соседствующая с одной или несколькими π -электронными системами, перемещается в другое положение внутри молекулы. Для этих реакций порядок перегруппировки определяется взаимным расположением перемещающейся σ -связи и концевых атомов π -системы (или π -систем). Реакция (68) классифицируется⁴ как сигматропный сдвиг порядка $[1, j]$ поскольку в этом случае группа R переходит от атома C(1) к атому C(j):



Другая реакция, представленная схемой (69), имеет порядок $[i, j]$ ⁵, поскольку разрывается σ -связь, которая соединяет атомы C(i) и C(j). В последнем примере нумерация атомов углеродного скелета идет от крайнего атома каждой из π -систем. Структура (CVI) представляет переходное состояние 1,5-сдвига, а структура (CVII) — переходное состояние перегруппировки порядка $[3, 3]$:



A. Сигматропные перегруппировки порядка $[1, j]$

Подход с точки зрения симметрии орбиталей базируется на допущении, что эти системы (например, CVI) могут быть представлены как пары взаимодействующих радикалов, а именно R^1 и радикала остова. В таком случае радикал или радикалы из углеродного остова должны принадлежать к нечетно-альтернантному типу. Следовательно, этот радикал или радикалы будут обладать одним несвязывающим уровнем энергии. В случае термических реакций этот уровень занят неспаренным электроном. Общие свойства симметрии такой орбитали представлены на рис. 3. Поскольку орбиталь является несвязывающей, волновая функция имеет узлы у каждого атома углерода с четным номером.

Для сигматропных перегруппировок порядка $[1, j]$ предложены⁴ два переходных состояния с различной геометрией. При супраконтактном* механизме мигрирующий атом или группа (R^1) все время связан с одной и той же стороной π -системы. В случае антараконтактного процесса мигрирующая группа (R^1) перемещается от верхней стороны одного крайнего углеродного атома к нижней стороне другого.

Если принять, что мигрирующий атом или группа (R^1) использует орбиталь σ -типа, то, как показано на рис. 3, сдвиги $[1, 3]$, $[1, 7]$, $[1, 11]$ и т. д. с величиной $1/2(j-3)$, равной нулю или четному числу, должны быть антараконтактными. Вместе с тем, сдвиги $[1, 5]$, $[1, 9]$ и т. д. с нечетной величиной $1/2(j-3)$ должны быть супраконтактными⁴.

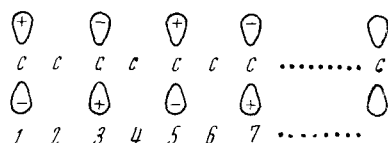
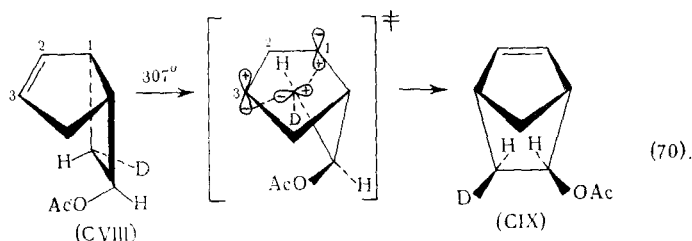


Рис. 3.

Ясно, что все $[1, 3]$ антараконтактные сдвиги так же, как и $[1, j]$ антараконтактные сдвиги в циклах умеренного размера невозможны из-за существенного размыкания орбиталей радикала полиена.

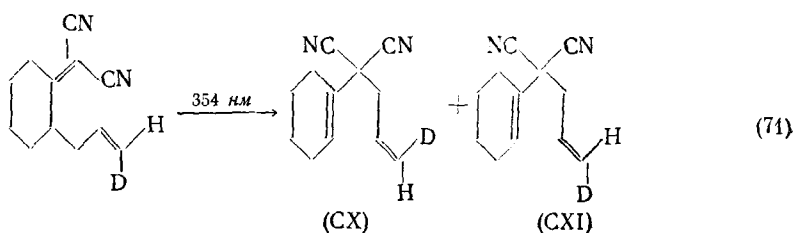
В реакциях с участием первого возбужденного состояния согласованные сдвиги подчиняются совершенно противоположным правилам. Это следует из свойств симметрии уровней энергии в низшем возбужденном состоянии полиенильного радикала.

Термические $[1, 3]$ (антараконтактные) сдвиги. Примеры миграции радикалов σ -типа (например, H), как и можно было ожидать, не известны. Берсон и Нельсон обнаружили, что [экзо- D_7]-бицикло-[3,2,0]-гепт-2-ен-эндо-6-ил ацетат (CVIII) при нагревании дает экзо-цис-6-дейтеронорборн-2-ен-5-ил ацетат (CIX)²⁶⁴. Эта реакция (см. схему 70) заключается в согласованном супраконтактном перемещении радикала π -типа. В случае таких π -переходов ожидается обращение у миграционного центра⁴, так как применительно к перекрыванию орбиталей с тыльной стороны правила отбора полностью противоположны. В случае реакции (70) такое предсказание оправдывается. По-видимому, определяющее значение тут имеют размеры групп, примыкающих к мигрирующему атому, из-за стерического взаимодействия между этими группами и аллильным фрагментом:



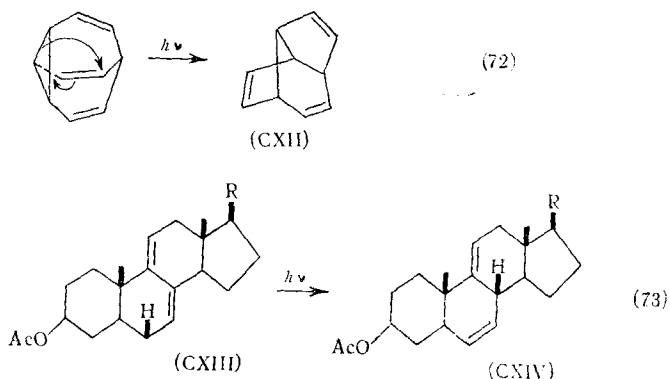
Фотохимические $[1, 3]$ (супраконтактные) сдвиги. Существует лишь немного данных о том, что фотохимические $[1, 3]$ сдвиги протекают как согласованная супраконтактная миграция фрагментов σ -типа. Наиболее отчетливый пример представлен на схеме (71):

* Новые для русской литературы термины переведены как «антараконтактный» — antarafacial, «супраконтактный» — suprafacial.

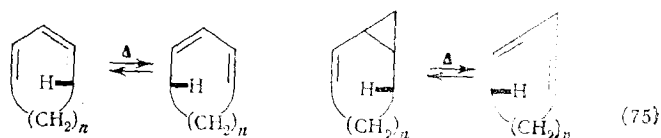
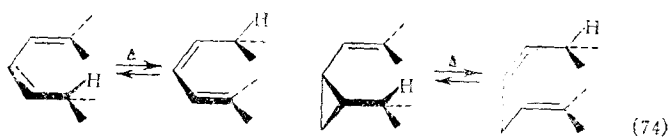


Образование одинаковых количеств продуктов с *цис*- и *транс*-расположением мигрирующей аллильной группы, по-видимому, является непосредственным результатом перегруппировки, так как ни исходное соединение, ни продукт (CX) в условиях реакции не изомеризуются²⁶⁵.

Аналогично фотохимические превращения вербенона в хризантенона²⁶⁶, бульвалена в CXII^{267, 268} и CXIII в CXIV²⁶⁹ также могут идти как согласованные супраконтактные сдвиги. Считают⁵³, что катализируемое кобальтом превращение аллилбензола в *транс*-пропенилбензол²⁷⁰ является примером супраконтактного [1, 3] сдвига, который происходит при нагревании и обусловлен участием электронов атома металла в общей системе. Возможно, в результате [1, 3] сдвига водорода образуется 2-фенилциклогептатриен при облучении 7-фенилциклогептатриена²⁷¹. Более вероятной, однако, кажется другая возможность — два последовательных [1, 7] сдвига. Правда, из реакционной смеси не был выделен 1-фенилциклогептатриен, по-видимому, из-за того, что в радикале остова вообще предпочтительнее максимальное линейное сопряжение:

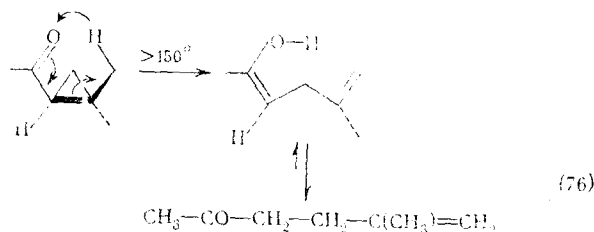


Термические [1, 5] (супраконтактные) сдвиги. Известно много примеров термических [1,5] сдвигов водорода, особенно в ряду циклических соединений, и нет сомнений в том, что перемещение атома водорода идет по согласованному супраконтактному механизму. Значительно меньше данных о склонности к перемещениям других атомов и групп. Большинство предыдущих исследований диенильных и гомодиенильных сдвигов водорода как в ациклических (схема 74), так и в кольцевых системах (схема 75) было кратко рассмотрено в превосходном обзоре²⁷², см. также²⁷³. Нагревание 3,4-эпоксциклооктена и 3,4-эпоксциклогептена приводит соответственно к *цис*, *цис*-3-окса-1,4-циклононадиену и к *цис*, *цис*-3-окса-1,4-циклооктадиену.

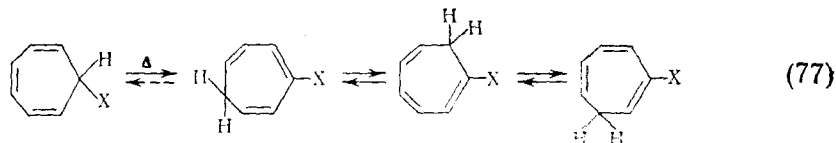


($n = 0-5$)

Эти реакции аналогичны гомодиенильным сдвигам водорода типа [1, 5]²⁷⁴. Похоже, что в гомодиенильных сдвигах водорода могут принимать участие и π -связи карбонильных групп (см. схему 76)²⁷⁵. То, что при этом атом водорода мигрирует специфически из *цис*-метильной группы, было показано с помощью дейтериевой метки²⁷⁶:

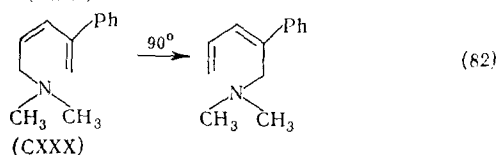
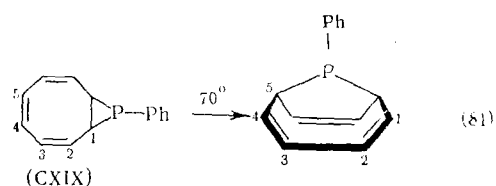


Перемещение атомов водорода при нагревании 7-замещенных циклогептатриенов идет как [1, 5] сдвиг, хотя на первый взгляд возможными представляются также механизмы [1, 7] и [1, 3]. На схеме (77) приведены примеры супраконтактных [1, 5] перемещений, идущих согласно предсказаниям теории Вудварда — Гоффманна^{277–284}.

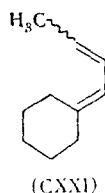


где $X = \text{D}^{277}$, $\text{CH}_3^{279, 280}$, $\text{OCH}_3^{280-282}$, $\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5^{282}$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2^{280}$, SCH_3^{280} , CN^{280} , $\text{C}_6\text{H}_5^{127, 280, 283}$, $\text{C}_6\text{H}_4=4=(7=\text{C}_7\text{H}_7)^{284}$.

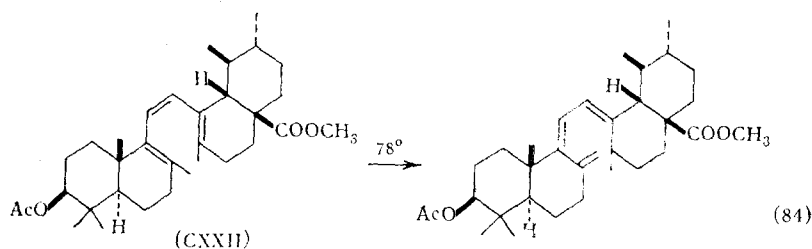
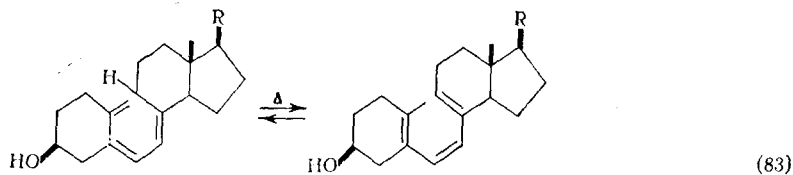
Примеров [1, 5] миграции других групп известно мало. Обнаруженные случаи и здесь относятся к кольцевым системам среднего размера. При нагревании 3,7,7-триметилциклогептатриена в газовой фазе до 300° образуется равновесная смесь этого исходного соединения с его 1,7,7- и 2,7,7-изомерами. Данные эксперимента не позволяют решить, по какому из механизмов — бирадикальному или согласованному с [1, 5] сдвигами — идет эта реакция. На схеме (78) реакция представлена как [1, 5] сдвиг²⁸⁵, что находится в согласии также с результатами исследований соединений, меченных дейтерием. Вместе с тем изомеризация 7,7-дицианноркарadiена при температуре выше 100° приводит к образованию 4,7-дицианоциклогептатриена, а из последнего 1,4- и 1,5-дицианциклогептатриенов. Эти наблюдения наиболее разумно можно интерпретировать как серию согласованных [1, 5] сдвигов¹⁴⁰. Кажущееся



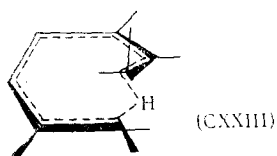
Фотохимические сдвиги [1, 5] (антараcontactные). Примеры [1, 5] сдвигов в кольцевых системах в литературе отсутствуют. Это согласуется с теорией, которая предсказывает, что в кольце антараcontactный процесс совершенно невозможен. По-видимому, неизвестны также случаи альтернативного супраcontactного перемещения групп, которое могло бы пойти за счет низколежащей π -орбитали. При облучении некоторых ациклических 1,3-диенов иногда получают продукты [1, 5] сдвигов. Однако обычно главным направлением реакции являются другие фотохимические процессы, например циклизация с образованием циклобутенов. Так, 2-метил-*транс*-1,3-пентадиен дает при облучении, кроме всего *цис*-изомера, также 4-метил-1,3-пентадиен наряду с другими продуктами. Аналогично 1-циклогексил-1,3-бутадиен (как *цис*, так и *транс*) превращается в (CXXI; *цис* и *транс*)⁷⁸:



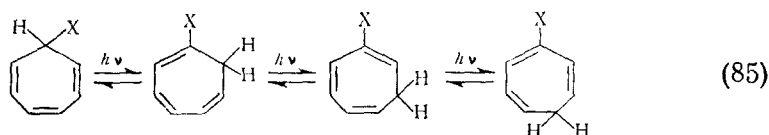
Термические [1, 7] (антараcontactные) сдвиги. Примеров, вызываемых нагреванием [1, 7] сдвигов в циклических системах, по-видимому, не известно, даже в случае атомов, которые могли бы перемещаться по супраcontactному механизму с использованием орбитали π -типа. С некоторых пор известны [1, 7] сдвиги атомов водорода при термических реакциях ациклических гепта-1,3,5-триенов, правда, изученные системы были весьма близки. Из этих реакций, возможно, наиболее известными являются термические равновесные взаимопревращения витамина D₂ и прекальциферола¹¹⁹, а также аналогов кальциферола и прекальциферола²⁸⁹ [см. схему (83)].



Соединение (СХХII), получающееся в результате облучения метил-дегидроурзолат-ацетата, при нагревании подвергается перегруппировке (84), которая аналогична реакции (83)¹⁶¹. [1, 7]-Антараконтактная миграция атомов водорода объясняет эти наблюдения. В переходном состоянии рассматриваемых реакций гептатриенильный остаток должен принять спиральную конформацию (СХХIII), в которой геометрическое расположение групп лучше всего подходит для антараконтактного сдвига водорода:

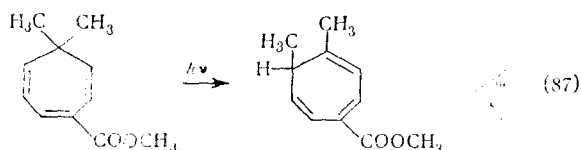
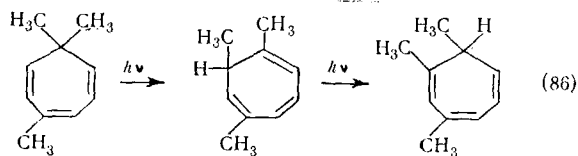


Фотохимические [1, 7] супраконтактные сдвиги. Фотохимическое возбуждение циклогептатриенов приводит к соединениям, строение которых отвечает [1, 7] перемещению замещающей группы у атома С(7). Чаще всего этим заместителем является атом водорода. Поскольку такие [1, 7] сдвиги водорода происходят в кольцевых системах [см. общую схему (85)], они несомненно протекают по супраконтактному механизму^{87, 271, 284, 290, 291}. Характер продуктов зависит от природы группы X, но в каждом из этих случаев образуются не все возможные изомеры соответствующего циклогептатриена. Например, если исходить из 7-фенилциклогептатриена, получается только 2-фенилциклогептатриен. Это соединение могло бы образоваться и как результат двух последовательных [1, 7] Н-сдвигов либо же за счет [1, 3] Н-сдвига.



где $X = D$ ^{271, 290, 291}, CH_3 ²⁹¹, C_2H_5 ²⁹¹, OCN ⁸⁷, C_6H_5 ²⁷¹, $C_6H_4-4-(7-C_7H_7)$ ²⁸⁴. При таких миграциях обычно предполагают, что достигается максимальная степень линейного сопряжения⁴ и поэтому сдвиг [1, 3] кажется менее вероятным.

Изучено также фотохимически инициируемое [1, 7] перемещение атома водорода в 1-замещенных циклогептатриенах. И в этом случае соотношение получающихся изомерных продуктов зависит от природы 1-заместителя в исходном соединении⁸⁸. Эти реакции являются, по существу, двумя завершающими стадиями процесса (85). В определенных случаях наблюдается и миграция метильной группы, например, при реакциях (86)^{292*} и (87)²⁹³, но данные для других типов [1, 7] сдвига отсутствуют.



* Выводы в примечании 9 работы²⁹² неверны.

Хорошее согласие теории, разработанной для ациклической модели, с данными эксперимента в циклическом ряду является почти случайным. Во время согласованной миграции группы (R), ранее связанной с атомом C(*n*) моноциклического соединения $C_nH_{2n+1}R$, циклический радикал остова (C_nH_{2n+1}) оказывается полностью сопряженным в пределах всего цикла. Энергия электронного состояния такого циклического радикала сильно отличается от аналогичной ациклической системы. Однако требования симметрии, полученные для более правильной циклической модели, находятся в хорошем согласии с требованиями, которые были сформулированы для менее удовлетворительной ациклической модели. Разница наблюдается только для системы циклогептатриена, где в условиях фотохимической реакции оказываются разрешенными сдвиги [1,3], [1,5] и [1,7]²⁹⁴. Экспериментальные данные не позволяют выяснить, какое из этих двух предсказаний справедливо, так как пока наблюдались только сдвиги [1,7]. В этой связи имело бы смысл изучить системы типа 3-трет-бутилциклогептатриена: один фотохимический [1,5] сдвиг водорода, в значительной мере ослабил бы стерическое напряжение.

Другие виды сдвигов [1, *j*]. Перемещения более высокого порядка, чем [1, 7], по-видимому, затруднены даже в кольцевых системах, так как для них требуется почти совершенная планарность (т. е. почти сплошное сопряжение радикала остова). Недавно, однако, было описано термическое сигматропное перемещение заместителей из положения 1 в случае никелевых комплексов, 1-замещенных (например, группой CN_3) и 1,19-замещенных тетрагидрокоринов (например с карбэтоксигруппами). Эти перемещения формально можно рассматривать как [1, 17] сдвиг метильной группы и [1, 5] или [1, 17] сдвиги карбэтоксигруппы, соответственно. Предварительные расчеты методом Хюккеля показывают²⁹⁵, что высшая занятая орбиталь макроцикла, не содержащего металла, имеет симметрию, подходящую для супраконтактной миграции заместителя от C(1) к C(2).

Б. Сигматропные перегруппировки порядка [*i, j*]

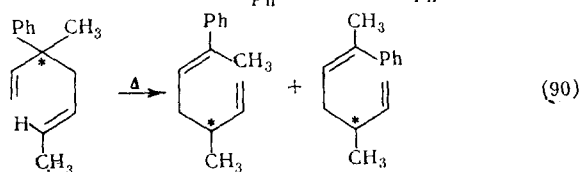
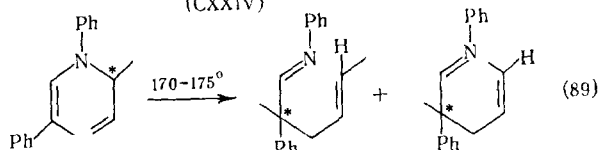
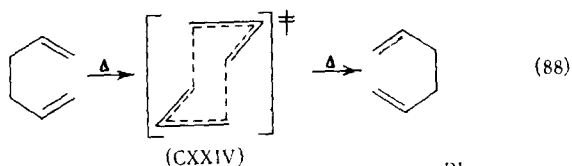
В одном из более поздних сообщений⁵ Вудвард и Гоффманн рассмотрели также некаталитические внутримолекулярные сигматропные превращения порядка [*i, j*]. В теории Вудварда — Гоффманна принималось, что эти превращения могут быть уподоблены тесному взаимодействию пары полиенильных радикалов, обладающих соответственно *i* и *j* сопряженными атомами. Такой подход позволяет провести топологическое различие между обоими остовными радикалами. В табл. 3 сопоставлены главные результаты теоретического рассмотрения супраконтактных (*s*) и антраконтактных (*a*) перегруппировок⁸.

Термические перемещения [3, 3] более известны под названием перегруппировок Коупа и Клайзена. Обе эти реакции имеют большое теоретическое и препаративное значение, поэтому очень много исследований [3, 3] сдвигов было выполнено в прошлом^{296, 297} и продолжает появляться, см., например,^{295–309}. Особенно интересны такие экспериментальные исследования, которые позволяют проверить справедливость предсказаний, вытекающих из теории Вудварда — Гоффманна. Одно из таких предсказаний отчетливо выявляет предпочтительность креслооб-

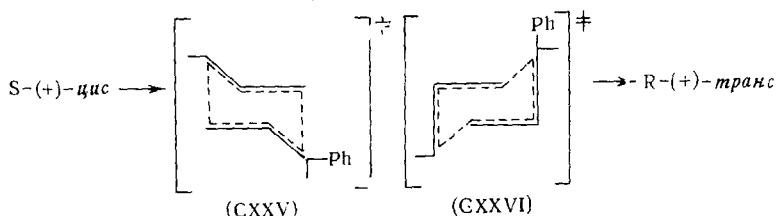
ТАБЛИЦА 3

Тип перегруппировки	Механизм перегруппировки	
	в термических условиях	при фотолизе
[3,3]	s—s	s— <i>a</i>
[3,5]	s— <i>a</i>	s—s
[5,5]	s—s	s— <i>a</i>

разного переходного состояния в термических [3,3] сигматропных перегруппировках⁵. Примерно за три года* до этого Дёринг и Рот на основании результатов своей классической работы по термолизу *мезо*- и *д, л*-3,4-диметилгекса-1,5-диенов пришли к выводу о предпочтительности такой особой геометрии переходного состояния (CXXIV)^{298, 310}. Кроме этого, высокая стереоспецифичность [3,3] перемещений была подтверждена исследованием термических реакций оптически активных *N*-аллил-аминов [клайзеновская перегруппировка аминов (89)]³¹¹ и оптически активных гепта-1,5-диенов [перегруппировка Коупа (90)]³¹². В каждом из этих случаев образуются два продукта, обладающие противоположными конфигурациями не только относительно двойной связи, но и относительно центров асимметрии. Каждый из выделенных продуктов имел высокую степень оптической чистоты.



Эти наблюдения согласуются только с образованием в процессе перегруппировки четырехцентрового переходного состояния в форме кресла, например, для реакции (90) с CXXV и с CXXVI³¹², но не альтернативного шестицентрового переходного состояния в форме ванны.

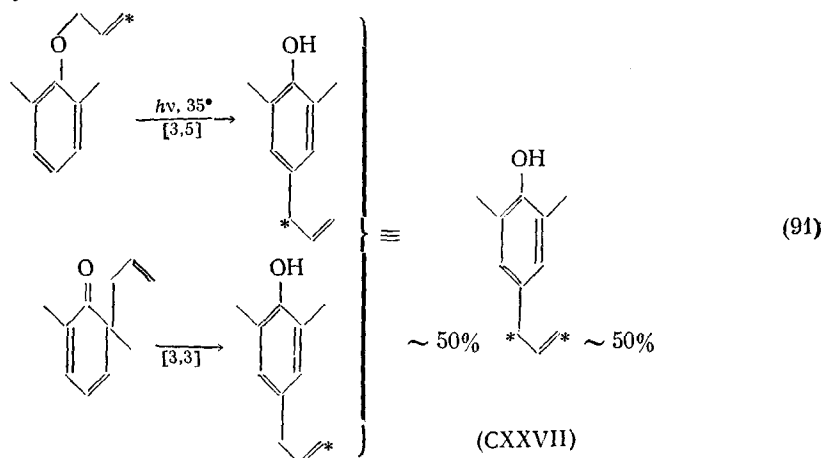


В работах^{11, 313, 314} обсуждались и другие теоретические объяснения наблюдаемой преимущественно четырехцентральной конформации переходного состояния для согласованных термических перегруппировок типа [3,3].

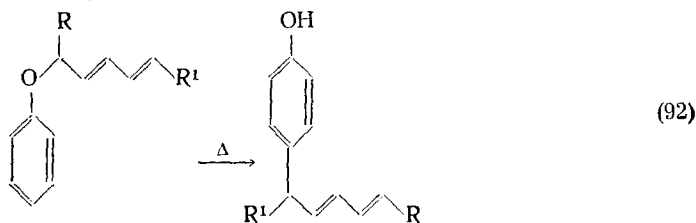
Фотохимические [3,3] переходы могли бы идти по механизму супра-контактного — антараконтактного взаимодействия двух аллильных систем в переходном состоянии, однако такой механизм невыгоден. Четкие примеры согласованного фотохимического перемещения [3,3] в литературе отсутствуют, см., например,³¹⁵. Однако в условиях фотохимической

* В оригинале опечатка: «Some thirteen years» — Прим. ред.

реакции перемещения [3, 5], могли бы идти довольно легко, что, видимо, и наблюдается на опыте. Так, аллил-2,6-диметилфениловый эфир (с изотопной меткой, в основном в положении, отмеченном звездочкой) при облучении частично переходит в 2,6-диметил-4-(проп-3-енил)фенол [схема (91)]. Радиоактивный углерод распределяется примерно одинаково между положениями С(1) и С(3) аллильной системы продукта (СХVII) ³¹⁶. Этот результат можно объяснить наличием двух конкурирующих реакций: двухстадийной термической перегруппировкой (т. е. пар-перегруппировкой Клайзена) и одностадийным согласованным [3, 5] сдвигом, который в условиях фотохимической реакции проходит через восьмицентровое переходное состояние. Если эти два механизма равновероятны, нужно ожидать, что в каждом из продуктов окажется по 50% метки. Для термической [3, 5] перегруппировки ³¹⁷ одноступенчатый сопряженный механизм с восьмицентровым переходным состоянием кажется менее вероятным ^{4, 296}.



Недавно была описана согласованная миграция типа [5, 5] (схема 92) ³¹⁸, однако преимущественное образование при этом креслообразного четырехцентрового переходного состояния ⁵ еще требуется доказать.



(CXXXVIII) а) $R=R^1=H$; б) $R=H$, $R^1=CH_3$; в) $R=CH_3$, $R^1=H$

VI. РАЗЛИЧНЫЕ ДРУГИЕ РЕАКЦИИ

Рассмотрение симметрии орбиталей с целью объяснения и предсказания результатов реакции применимо фактически к любой согласованной реакции органических соединений ¹⁻⁸. В качестве примеров можно назвать сигматропные перемещения в ионных частицах ^{4, 8, 319}, валентную изомеризацию сопряженных циклических олефинов ^{8, 93}, двойное присоединение ацетилена к полиенам ^{8, 169, 164} по концевым атомам, обобщенные перегруппировки Коупа ^{8, 169, 164}. Обсуждать эти реакции в данном обзоре было бы преждевременно, из-за отсутствия экспериментального подтверждения предсказаний для многих из этих случаев.

* *
*

Из обзора видно, что наблюдается очень хорошее согласие между экспериментом и предсказаниями изложенной здесь весьма стройной теории Вудварда — Гоффманна. Продуктивность такого подхода, основанного на симметрии орбиталей, уже вызвала заметные изменения в идеологии молекулярно-орбитального метода вообще^{8, 320, 321}. Правила Вудварда — Гоффманна, без сомнения, будут очень полезны в определенных областях препаративной органической химии. Нужно только помнить, что эти правила относятся именно к согласованным реакциям и предсказывают разрешенный, но не обязательный ход процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Woodward, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., **87**, 395 (1965).
2. R. B. Woodward, R. Hoffmann, Там же, **87**, 2046 (1965).
3. R. B. Woodward, R. Hoffmann, Там же, **87**, 4385 (1965).
4. R. B. Woodward, R. Hoffmann, Там же, **87**, 2511 (1965).
5. R. B. Woodward, R. Hoffmann, Там же, **87**, 4389 (1965).
6. L. Salem, Там же, **90**, 543 (1968).
7. L. Salem, Там же, **90**, 553 (1968).
8. R. Hoffmann, R. B. Woodward, Acc. Chem. Res. Am. Chem. Soc., **1**, 17 (1966).
9. K. Fukui, Tetrahedron Letters, **1965**, 2009.
10. K. Fukui, Bull. Chem. Soc., Japan, **39**, 498 (1966).
11. K. Fukui, H. Fujimoto, Tetrahedron Letters, **1966**, 251.
12. K. Fukui, Там же, **1965**, 2427.
13. H. C. Longuet-Higgins, E. W. Abrahamson, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2045 (1965).
14. P. Millie, Bull. soc. chim. France, **1966**, 4031.
15. E. M. Kosower, An Introduction to Physical Organic Chemistry, Wiley, N. Y., 1968.
16. М. Орчин, Г. Д. Джаффе. Разрыхляющие орбитали, «Мир», М., 1969.
17. J. J. Volmer, K. L. Serwis, J. Chem. Educ., **45**, 214 (1968).
18. R. Hoffmann, J. Chem. Phys., **39**, 1397 (1963).
19. R. Hoffmann, Там же, **40**, 2480 (1964).
20. H. E. Zimmerman, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1564 (1966).
21. H. E. Zimmerman, Там же, **88**, 1566 (1966).
22. K. M. Shumate, P. N. Newman, G. J. Fonken, Там же, **87**, 3996 (1965).
23. E. Gil-Av, J. Shabtai, J. Org. Chem., **29**, 257 (1964).
24. H. M. Frey, Trans. Faraday Soc., **60**, 83 (1964).
25. R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Borretzen, H. A. Brune, Ber., **98**, 2339 (1965).
26. R. E. Winter, Tetrahedron Letters, **1965**, 1207.
27. R. Criegee, K. Noll, Lieb. Ann., **627**, 1 (1959).
28. E. Vogel, Angew. Chem., **66**, 640 (1954).
29. E. Vogel, Lieb. Ann., **615**, 1 (1958).
30. H. H. Freedman, G. A. Doorakian, V. R. Sandel, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3019 (1965).
31. R. Criegee, W. Hörauf, W. D. Schellenberg, Ber., **86**, 126 (1953).
32. M. Avram, I. Dinulescu, M. Elian, M. Fărcașiu, E. Marica, G. Mateescu, C. D. Nenitzescu, Там же, **97**, 372 (1964).
33. G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., **87**, 131 (1965).
34. K. B. Wiberg, J. M. Lavanish, Там же, **88**, 5272 (1966).
35. K. B. Wiberg, G. Szeimies, Tetrahedron Letters, **1968**, 1235.
36. I. A. D'yakonov, V. V. Razin, M. I. Komendantov, Tetrahedron Letters, **1966**, 1127.
37. I. A. D'yakonov, V. V. Razin, M. I. Komendantov, Там же, **1966**, 1135.
38. J. E. Baldwin, M. C. McDaniel, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1537 (1967).
39. E. Gil-Av, J. Herling, Tetrahedron Letters, **1967**, 1.
40. P. Radlick, W. Fenical, Там же, **1967**, 4901.
41. J. J. Bloomfield, Там же, **1968**, 587.
42. M. R. Wilcott, E. Goerland, Там же, **1966**, 6341.
43. W. G. Dauben, R. Cargill, Tetrahedron, **12**, 186 (1961).
44. J. Rigaudy, P. Courtot, Tetrahedron Letters, **1961**, 95.
45. P. Courtot, Ann. Chim. (France), **8**, 197 (1963).

46. R. Criegee, H. Furrer, Ber., **97**, 2949 (1964).
47. R. Askani, Там же, **98**, 2322 (1964).
48. P. R. Story, S. R. Fahrenholtz, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1623 (1965).
49. R. F. Childs, A. W. Johnson, J. Chem. Soc. (C), **1967**, 847.
50. E. Vogel, R. Erb, G. Lentz, A. A. Bother-By, Lieb. Ann., **682**, I (1965).
51. G. J. Fonken, Chem. a. Ind., **1961**, 1575.
52. M. Jones, S. D. Reich, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3935 (1967).
53. F. R. Mango, J. H. Schachtschneider, Там же, **89**, 2484 (1967).
54. H. Hogeveen, H. C. Volger, Там же, **89**, 2486 (1967).
55. H. Hogeveen, H. C. Volger, Chem. Comm., **1967**, 1133.
56. W. Merk, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4787 (1967).
57. J. I. Brauman, L. E. Ellis, E. E. van Tamelen, Там же, **88**, 846 (1966).
58. E. E. van Tamelen, S. P. Pappas, Там же, **85**, 3227 (1963).
59. E. E. van Tamelen, Angew. Chem. Intern. Edn, **4**, 738 (1965).
60. D. Seebach, Ber., **97**, 2953 (1964).
61. R. Criegee, E. Zanker, Angew. Chem. Intern. Ed., **3**, 695 (1964).
62. G. Fonken, U. Mehrotra, Chem. a. Ind., **1964**, 1025.
63. W. G. Dauben, R. M. Coates, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2490 (1964).
64. J. B. Bremner, R. N. Warrenner, Chem. Comm., **1967**, 926.
65. L. A. Paquette, J. H. Barrett, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1718 (1966).
66. L. A. Paquette, R. W. Begland, Там же, **88**, 4685 (1966).
67. G. A. Olach, C. U. Pittman, T. S. Sorensen, Там же, **88**, 2331 (1966).
68. T. S. Sorensen, Там же, **87**, 5075 (1965).
69. T. S. Sorensen, Canad. J. Chem., **43**, 2744 (1965).
70. N. C. Deno, C. U. Pittman, J. O. Turner, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2153 (1965).
71. R. B. Woodward, в сб. Aromaticity, Chem. Soc. Special Publ., **1967**, № 21.
72. R. Huisgen, W. Scheer, H. Huber, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1753 (1967).
73. E. N. Marvell, J. Seubert, Там же, **89**, 3377 (1967).
74. R. Huisgen, A. Dahmen, H. Huber, Там же, **89**, 7130 (1967).
75. R. Steinmetz, Fortschr. Chem. Forsch., **7**, 445 (1967).
76. R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4141 (1962).
77. R. Srinivasan, Там же, **85**, 4045 (1963).
78. K. J. Crowley, Tetrahedron, **21**, 1001 (1965).
79. H. Prinzbach, E. Druckrey, Tetrahedron Letters, **1965**, 2959.
80. R. S. H. Liu, J. Am. Chem. Soc., **89**, 112 (1967).
81. D. I. Schuster, B. R. Scholnik, F.-T. Lee, Там же, **90**, 1300 (1968).
82. W. G. Dauben, R. L. Gargill, J. Org. Chem., **27**, 1910 (1962).
83. K. M. Schumate, G. J. Fonken, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1073 (1966).
84. K. M. Schumate, P. N. Neuman, G. J. Fonken, Там же, **87**, 3996 (1965).
85. W. R. Roth, B. Peltzer, Angew. Chem. Intern. Ed., **3**, 440 (1964).
86. J. M. Holovka, P. D. Gardner, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6930 (1967).
87. G. W. Borden, O. L. Chapman, R. Swindell, T. Tezuka, Там же, **89**, 2979 (1967).
88. A. P. Ter Borg, E. Razenberg, H. Kloosterziel, Chem. Comm., **1967**, 1210.
89. W. R. Roth, B. Peltzer, Lieb. Ann., **685**, 56 (1965).
90. L. A. Paquette, O. Cox, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5633 (1967).
91. W. G. Dauben, R. L. Gargill, R. M. Coates, J. Saltiel, Там же, **88**, 2742 (1965).
92. E. Farenhorst, Tetrahedron Letters, **1966**, 6465.
93. D. Bryce-Smith, H. C. Longuet-Higgins, Chem. Comm., **1966**, 593.
94. E. J. Corey, J. Streith, J. Am. Chem. Soc., **86**, 950 (1964).
95. M. Rosenblum, G. Gatsonis, Там же, **89**, 5074 (1967).
96. G. Schröder, J. F. Oth, Tetrahedron Letters, **1966**, 4083.
97. G. J. Ronken, W. Moran, Chem. a. Ind., **1963**, 1841.
98. C. H. De Puy, L. G. Schnack, J. W. Hausser, W. Wiedemann, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4006 (1965).
99. S. J. Cristol, R. M. Sequeira, C. H. De Puy, Там же, **87**, 4006 (1965).
100. C. H. De Puy, L. G. Schnack, J. W. Hausser, Там же, **88**, 3343 (1966).
101. J. W. Hausser, N. J. Pinkowski, Там же, **89**, 6981 (1967).
102. P. von R. Schleyer, G. W. Van Dine, U. Schöllkopf, J. Paust, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2868 (1966).
103. W. Kirmse, H. Schütte, Там же, **89**, 1284 (1967).
104. M. S. Baird, C. B. Reese, Tetrahedron Letters, **1967**, 1379.
105. L. Ghosez, P. Laroche, G. Slinckx, Там же, **1967**, 2767.
106. L. Ghosez, G. Slinckx, M. Glineur, P. Host, P. Laroche, Там же, **1967**, 2773.
107. C. W. Jefford, R. Medary, Там же, **1966**, 2069.
108. C. W. Jefford, R. Medary, Там же, **1966**, 2792.
109. C. W. Jefford, E. H. Yen, R. Medary, Там же, **1966**, 6317.

110. U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. von R. Schleyer, T. Su, G. W. VanDine, Там же, 1967, 3639.
111. Von W. Kutzelnigg, Там же, 1967, 4955.
112. W. E. Parham, J. K. Rinehart, J. Am. Chem. Soc., 89, 5668 (1967).
113. W. E. Parham, R. J. Sperley, J. Org. Chem., 32, 924 (1967).
114. W. E. Parham, R. J. Sperley, Там же, 32, 926 (1967).
115. K. W. Egger, S. W. Benson, J. Am. Chem. Soc., 88, 241 (1966).
116. P. R. Stapp, R. F. Kleinschmidt, J. Org. Chem., 30, 3006 (1965).
117. E. N. Marvell, G. Caple, B. Schlätz, Tetrahedron Letters, 1965, 385.
118. E. Vogel, W. Grimme, E. Dinne, Там же, 1965, 391.
119. E. Havinga, J. L. M. A. Schlatmann, Tetrahedron, 16, 146 (1961).
120. E. Vogel, W. A. Böll, H. Günter, Tetrahedron Letters, 1965, 609.
121. H. Günter, Там же, 1965, 4058.
122. E. Vogel, H. Günter, Angew. Chem. Intern. Ed., 6, 385 (1967).
123. A. P. Ter Borg, E. Razenberg, H. Kloosterziel, Rec. trav. chim., 85, 774 (1966).
124. W. L. Mock, J. Am. Chem. Soc., 89, 1281 (1967).
125. R. Huisgen, F. Mietzsch, Angew. Chem. Intern. Ed., 3, 83 (1964).
126. E. Vogel, H. Kiefer, W. R. Roth, Там же, 3, 442 (1964).
127. D. S. Glass, J. W. H. Watthey, S. Winstein, Tetrahedron Letters, 1965, 377.
128. A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Rampand, E. R. Trumball, J. Am. Chem. Soc., 74, 4867 (1952).
129. R. Huisgen, G. Juppe, Chem. Ber., 94, 2332 (1961).
130. E. Müller, H. Kessler, H. Suhr, Tetrahedron Letters, 1965, 423.
131. H. Nozaki, M. Yamabe, R. Noyori, Tetrahedron, 21, 1657 (1965).
132. E. J. Corey, H. J. Burke, W. A. Remers, J. Am. Chem. Soc., 77, 4941 (1955).
133. E. Vogel, D. Wendisch, W. R. Roth, Angew. Chem. Intern. Ed., 3, 443 (1964).
134. E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer, W. F. Harrison, Tetrahedron Letters, 1963, 673.
135. P. Radlick, W. Rosen, J. Am. Chem. Soc., 88, 3461 (1966).
136. R. Darms, T. Threlfall, M. Pesaro, A. Eschenmoser, Helv. chim. acta, 46, 2893 (1963).
137. E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc., 87, 652 (1965).
138. E. Ciganek, Там же, 87, 1149 (1965).
139. M. A. Battiste, T. J. Barton, Tetrahedron Letters, 1967, 1227.
140. E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc., 89, 1454 (1967).
141. T. Mukai, H. Kubota, T. Toda, Tetrahedron Letters, 1967, 3581.
142. A. Shani, F. Sondheimer, J. Chem. Soc., 89, 6310 (1967).
143. E. Vogel, N. Biskup, W. Pretzer, W. A. Böll, Angew. Chem. Intern. Ed., 3, 642 (1964).
144. E. Vogel, H. D. Roth, Там же, 3, 228 (1964).
145. S. Masamune, G. G. Chin, K. Hojo, R. T. Seidner, J. Am. Chem. Soc., 89, 4805 (1967).
146. K. Grohmann, F. Sondheimer, Там же, 89, 7119, (1967).
147. G. J. Fonken, Tetrahedron Letters, 1962, 549.
148. K. A. Muszkat, E. Fischer, J. Chem. Soc. (B), 1967, 662.
149. A. Padwa, R. Hartman, J. Am. Chem. Soc., 88, 3759 (1966).
150. C. E. Loader, C. J. Timmons, J. Chem. Soc. (C), 1967, 1343.
151. C. E. Loader, C. J. Timmons, Там же, 1967, 1457.
152. C. E. Loader, C. J. Timmons, Там же, 1967, 1677.
153. V. Boekelheide, J. B. Philips, J. Am. Chem. Soc., 89, 1695 (1967).
154. J. B. Philips, R. J. Molyneux, E. Sturm, V. Boekelheide, Там же, 89, 1704 (1967).
155. V. Boekelheide, T. Miyasaka, Там же, 89, 1709 (1967).
156. H. Blashke, V. Boekelheide, Там же, 89, 2748 (1967).
157. P. de Mayo, S. T. Reid, Quart. Rev., 15, 393 (1961).
158. W. G. Dauben, G. J. Fonken, J. Am. Chem. Soc., 81, 4060 (1959).
159. E. Havinga, R. E. de Kock, M. P. Rappoldt, Tetrahedron, 11, 276 (1960).
160. E. J. Corey, A. G. Hortmann, J. Am. Chem. Soc., 87, 5736 (1965).
161. R. L. Autrey, D. H. R. Barton, A. K. Ganguly, W. H. Reusch, J. Chem. Soc., 1961, 3313.
162. E. E. van Tamelen, T. L. Burkoth, J. Am. Chem. Soc., 89, 151 (1967).
163. R. Hoffmann, R. B. Woodward, 150th National Meeting, Am. Chem. Soc. Atlantic City, September 1965, Abstr. p. 8S.
164. R. Hoffmann, R. B. Woodward, 151st National Meeting, Am. Chem. Soc., Pittsburgh, March 1966, Abstr. A28, K109.
165. J. P. Freeman, W. H. Graham, J. Am. Chem. Soc., 89, 1761 (1967).
166. L. A. Paquette, L. S. Wittenbrook, Там же, 89, 4483 (1967).
167. E. Vogel, W. Grimme, S. Korte, Tetrahedron Letters, 1965, 3625.
168. J. E. Baldwin, Canad. J. Chem., 44, 2051 (1966).

169. D. M. Lemal, S. D. McGregor, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1335 (1966).
170. S. D. McGregor, D. M. Lemal, Там же, **88**, 2858 (1966).
171. W. L. Mock, Там же, **88**, 2857 (1966).
172. J. Saltiel, L. Metts, Там же, **89**, 2233 (1967).
173. W. T. Borden, Tetrahedron Letters, **1967**, 259.
174. R. J. Ellis, H. M. Frey, J. Chem. Soc. (A), **1966**, 553.
175. S. W. Benson, R. Shaw, Trans. Faraday Soc. **63**, 985 (1967).
176. S. W. Benson, R. Shaw, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5351 (1967).
177. G. J. Janz, 1—4 Cycloaddition Reactions, Acad. Press, London, 1967, стр. 97.
178. J. E. Baldwin, Tetrahedron Letters, **1966**, 2953.
179. C. E. Miller, J. Chem. Educ., **42**, 254 (1965).
180. А. С. Олишченко, Дневной синтез, Изд. АН СССР, М., 1963*.
181. A. Wassermann, Diels-Alder Reactions, Elsevier, Amsterdam, 1965.
182. A. Huisgen, R. Grashey, J. Sauer, Chemistry of the Alkenes, Interscience, N. Y., 1964, стр. 739.
183. J. G. Martin, R. K. Hill, Chem. Revs, **61**, 537 (1961).
184. S. B. Needleman, M. C. Chang Kuo, Там же, **62**, 405 (1962).
185. M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli, E. I. Becker, Там же, **65**, 261 (1965).
186. W. C. Herndon, L. H. Hall, Tetrahedron Letters, **1967**, 3895.
187. R. B. Woodward, H. Baer, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1161 (1948).
188. F. A. L. Anet, Tetrahedron Letters, **1962**, 1219.
189. H. Kwart, I. Burchuk, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3094 (1952).
190. R. Criegee, Angew. Chem., **74**, 703 (1962).
191. P. S. Skell, R. J. Peterson, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2530 (1964).
192. L. Watts, J. D. Fitzpatrick, R. Pettit, Там же, **88**, 623 (1966).
193. L. Watts, J. D. Fitzpatrick, R. Pettit, Там же, **87**, 3253 (1965).
194. J. B. Barborak, L. Watts, R. Pettit, Там же, **88**, 1328 (1966).
195. R. C. Cookson, S. S. Gilani, I. D. R. Stevens, J. Chem. Soc. (C), **1967**, 1705.
196. H. Tanida, T. Tsuji, T. Irie, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1953 (1967).
197. M. A. Battiste, T. J. Barton, Tetrahedron Letters, **1967**, 1227.
198. W. B. Hammond, N. J. Turro, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2880 (1966).
199. R. C. Cookson, M. J. Nye, G. Subrahmanyam, J. Chem. Soc. (C), **1967**, 473.
200. K. Hafner, Angew. Chem. Intern. Ed., **3**, 165 (1964).
201. J. H. vanden Hende, A. S. Kende, Chem. Comm., **1965**, 384.
202. J. E. Baldwin, R. A. Smith, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4819 (1965).
203. R. A. Smith, J. E. Baldwin, I. C. Paul, J. Chem. Soc. (B), **1967**, 112.
204. A. S. Kende, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5026 (1966).
205. T. Tezuka, Y. Akasaki, T. Mikai, Tetrahedron Letters, **1967**, 5003.
206. A. S. Kende, J. E. Lancaster, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5283 (1967).
207. G. R. Ziegler, G. S. Hammond, Там же, **90**, 513 (1968).
208. E. R. Wagner, R. D. Moss, R. M. Brooker, J. P. Heeschen, W. J. Potts, M. L. Dilling, Tetrahedron Letters, **1965**, 4233.
209. W. R. Roth, Chimia, **20**, 229 (1966).
210. J. A. Berson, R. G. Wall, H. D. Perlmutter, J. Am. Chem. Soc., **88**, 187 (1966).
211. R. C. Cookson, B. V. Drake, J. Hudec, A. Morrison, Chem. Comm., **1966**, 15.
212. S. Ito, Y. Fujise, T. Okuda, Y. Inone, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1351 (1966).
213. L. A. Paquette, J. H. Barret, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2590 (1966).
214. A. L. Johnson, H. E. Simmons, Там же, **88**, 2591 (1966).
215. A. L. Johnson, H. E. Simmons, Там же, **89**, 3191 (1967).
216. M. P. Cava, A. A. Deana, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4226 (1959).
217. R. Huisgen, H. Seidl, Tetrahedron Letters, **1964**, 3381.
218. W. von E. Doering, D. W. Wiley, Tetrahedron, **11**, 183 (1960).
219. E. Le Goff, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3975 (1962).
220. W. von E. Doering, в сб. Aromaticity, Chem. Soc. Special Publ. 1967, № 21.
221. W. von E. Doering, U. S. Dept. Com., Office Tech. Serv., P. B. Report, **34**, N 3, 8 pp., 1960; C. A., **56**, 5883e (1962).
222. J. A. Elix, M. V. Sargent, F. Sondheimer, Chem. Comm., **1966**, 508.
223. A. T. Blomquist, Y. C. Meinwald, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5316 (1957).
224. A. T. Blomquist, Y. C. Meinwald, Там же, **81**, 667 (1959).
225. H. Heaney, J. M. Jablonski, Tetrahedron Letters, **1967**, 2733.
226. F. W. Grant, R. W. Gleason, C. H. Bushweller, J. Org. Chem., **30**, 290 (1965).
227. R. C. Cookson, J. Dance, J. Hudec, J. Chem. Soc., **1964**, 5416.
228. J. K. Williams, R. E. Benson, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1257 (1962).

* Ссылка внесена дополнительно при переводе. Прим. перев.

229. W. L. Dilling, *Chem. Revs.*, **66**, 373 (1966).
230. D. R. Arnold, V. Y. Abraitys, *Chem. Comm.*, **1967**, 1053.
231. O. L. Chapman, *Adv. Photochem.*, **1**, 323 (1963).
232. R. Srinivasan, *Там же*, **4**, 113 (1964).
233. S. J. Cristol, R. L. Snell, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1950 (1958).
234. G. S. Hammond, N. J. Turro, A. Fischer, *Там же*, **83**, 4674 (1961).
235. P. G. Grassman, D. N. Aue, D. S. Patton, *Там же*, **86**, 4211 (1964).
236. D. M. Lemal, E. P. Gosschlink, S. D. McGregor, *Там же*, **88**, 582 (1966).
237. W. G. Dauben, R. L. Cargill, *Tetrahedron*, **15**, 197 (1961).
238. H. Prinzbach, W. Eberbach, G. von Veh, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **4**, 436 (1965).
239. E. Payo, L. Cortes, J. Mantecon, C. Rivas, G. de Pinto, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 2415.
240. J. C. Barborak, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3080 (1967).
241. S. Masamune, H. Cuts, M. F. Hogben, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1017.
242. W. G. Dauben, D. L. Whalen, *Там же*, **1966**, 3743.
243. E. Grovenstein, D. V. Rao, *Там же*, **1961**, 148.
244. D. Bryce-Smith, J. E. Lodge, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 333.
245. D. Bryce-Smith, J. E. Lodge, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 695.
246. H.—D. Scharf, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 4231.
247. Дж. Д. Робертс, К. М. Шарпс, в сб. *Органические реакции*, Сб. II, «Мир», М., 1965, стр. 7.
248. P. D. Bartlett, L. K. Montgomery, B. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 616 (1964).
249. L. K. Montgomery, K. Schueller, P. D. Bartlett, *Там же*, **86**, 622 (1964).
250. P. D. Bartlett, L. K. Montgomery, *Там же*, **86**, 628 (1964).
251. M. Green, D. C. Wood, *Chem. Comm.*, **1967**, 1062.
252. D. J. Trecker, R. S. Foote, J. P. Henry, K. E. McKeon, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3021 (1966).
253. L. A. Paquette, G. Slomp, *Там же*, **85**, 756 (1963).
254. P. de Mayo, R. W. Yip, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 84.
255. T. S. Bradshaw, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3953 (1963).
256. E. Vogel, W. Grimme, W. Meckel, H. J. Riebel, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **5**, 590 (1966).
257. W. von E. Doering, J. W. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2078 (1966).
258. D. E. Applequist, R. Searle, *Там же*, **86**, 1389 (1964).
259. K. Kraft, G. Koltzenburg, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 4357.
260. G. Satori, V. Turba, A. Valvassori, M. Riva, *Там же*, **1966**, 211.
261. G. Wilke, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **2**, 105 (1963).
262. D. M. Lemal, K. S. Shim, *Tetrahedron Letters*, **1961**, 368.
263. C. W. Bird, D. L. Colinese, R. C. Cookson, J. Hudec, R. O. Williams, *Там же*, **1961**, 373.
264. J. A. Berson, G. L. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5503 (1967).
265. R. F. C. Brown, R. C. Cookson, J. Hudec, *Chem. Comm.*, **1967**, 823.
266. J. J. Hurst, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2864.
267. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4236 (1967).
268. R. N. Warrener, J. B. Bremner, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **16**, 117 (1966).
269. W. G. Dauben, W. T. Wipke, *Pure Appl. Chem.*, **9**, 539 (1964).
270. L. Roos, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5502 (1965).
271. A. P. Ter Borg, H. Kloosterziel, *Rec. trav. chim.*, **84**, 241 (1965).
272. D. S. Glass, R. S. Boikess, S. Winstein, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 999.
273. W. R. Roth, J. König, *Lieb. Ann.*, **699**, 24 (1966).
274. J. K. Crandall, R. J. Watkins, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 1717.
275. R. M. Roberts, R. G. Landolt, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2281 (1965).
276. R. M. Roberts, R. N. Greene, R. N. Landolt, E. W. Heyer, *Там же*, **87**, 2282 (1965).
277. A. P. Ter Borg, H. Kloosterziel, N. Van Meurs, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 359.
278. A. P. Ter Borg, H. Kloosterziel, N. Van Meurs, *Rec. trav. chim.*, **82**, 717 (1963).
279. K. W. Egger, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3688 (1967).
280. A. P. Ter Borg, E. Razenberg, H. Kloosterziel, *Rec. trav. chim.*, **84**, 1230 (1965).
281. E. Weth, A. S. Dreiding, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 59.
282. T. Nozoe, K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 665 (1965).
283. A. P. Ter Borg, H. Kloosterziel, *Rec. trav. chim.*, **84**, 245 (1965).
284. R. W. Murray, M. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3527 (1966).
285. J. A. Berson, M. R. Willcott, *Там же*, **88**, 2494 (1966).
286. J. A. Berson, P. W. Grubb, R. A. Clark, M. R. Willcott, *Там же*, **89**, 4076 (1967).

287. T. J. Katz, C. R. Nicholson, C. A. Reilly, Там же, 88, 3832 (1966).
288. H.—W. Bersh, D. Schon, Tetrahedron Letters, 1966, 1141.
289. J. L. M. A. Schlatmann, J. Pot, E. Havinga, Rec. trav. chim., 83, 1173 (1964).
290. W. von E. Doering, P. P. Gaspar, J. Am. Chem. Soc., 85, 3043 (1963).
291. R. Roth, Angew. Chem. Intern. Ed., 2, 688 (1963).
292. L. B. Jones, V. K. Jones, J. Am. Chem. Soc., 89, 1880 (1967).
293. O. L. Chapman, S. L. Smith, J. Org. Chem., 27, 2291 (1962).
294. A. G. Anastassiou, Chem. Comm., 1968, 15.
295. R. Crigg, A. W. Johnson, K. Richardson, K. W. Shelton, Там же, 1967, 1192.
296. S. J. Rhoads, в сб. Molecular Rearrangements, Interscience, N. Y., 1963, Part I, p. 655.
297. E. Vogel, Angew. Chem. Intern. Ed., 2, 1 (1963).
298. B. Miller, J. Am. Chem. Soc., 87, 5515 (1965).
299. S. F. Reed, J. Org. Chem., 30, 1663 (1965).
300. E. Vogel, R. Erb, G. Lenz, A. A. Bothner-By, Lieb. Ann., 682, 1 (1965).
301. H. A. Staab, F. Vögtle, Ber., 98, 2681 (1965).
302. H. A. Staab, F. Vögtle, Там же, 98, 2691 (1965).
303. H. A. Staab, C. Wünsche, Там же, 98, 3479 (1965).
304. A. Viola, E. J. Iorio, K. K. Chen, G. M. Glover, U. Nayak, P. Kocienski, J. Am. Chem. Soc., 89, 3462 (1967).
305. W. von E. Doering, W. R. Roth, Tetrahedron, 19, 715 (1963).
306. G. Schröder, Angew. Chem. Intern. Ed., 2, 481 (1963).
307. A. F. Thomas, Chem. Comm., 1967, 947.
308. L. A. Paquette, T. J. Barton, E. B. Whipple, J. Am. Chem. Soc., 89, 5481 (1967).
309. G. M. Blackburn, W. D. Ollis, J. D. Placlett, C. Smith, I. O. Sutherland, Chem. Comm., 1968, 186.
310. W. von E. Doering, W. R. Roth, Tetrahedron, 18, 67 (1962).
311. R. K. Hill, N. W. Gilman, Tetrahedron Letters, 1967, 1421.
312. R. K. Hill, N. W. Gilman, Chem. Comm., 1967, 619.
313. M. Simonetta, G. Favini, Tetrahedron Letters, 1966, 4835.
314. M. Simonetta, G. Favini, C. Mariani, P. Gramoccioni, J. Am. Chem. Soc., 90, 1280 (1968).
315. H. N. Subba Rao, N. P. Damodaran, S. Dev, Tetrahedron Letters, 1967, 227.
316. K. Schmid, H. Schmid, Helv. chim. acta, 36, 687 (1953).
317. P. Fahrni, H. Schmid, Там же, 42, 1102 (1959).
318. Gy. Fráter, H. Schmid, Там же, 51, 190 (1968).
319. N. P. Phelan, H. H. Jaffé, M. Orchin, J. Chem. Educ., 44, 626 (1967).
320. R. Hoffmann, R. A. Olofson, J. Am. Chem. Soc., 88, 943 (1966).
321. R. Hoffmann, A. Imamura, G. D. Zeiss, Там же, 89, 5215 (1967).
322. H. E. Zimmerman, Angew. Chem. Intern. Ed., 9, 1 (1969).

Химический факультет
Ноттингемского университета
Ноттингем, Великобритания

ОПЕЧАТКА

В № 5 ж-ла «Успехи химии» на стр. 849 по вине типографии под табл. 5 перепутаны строки, следует читать:

Из заменимых аминокислот лучшие результаты дают глицин и глутаминовая кислота. Фурст¹⁴⁷ показал, что глицин является необходимым источником заменимого азота при условии введения незаменимых аминокислот и аргинина.

В своих исследованиях этот автор показал большую эффективность смеси кристаллических аминокислот по сравнению с гидролизатами при парентеральном питании хирургических больных, в то время как у здоровых людей положительный баланс азота наиболее выражен при введении гидролизатов казеина. Фурст установил также, что баланс азота повышается, когда источником заменимого азота служит смесь глицина, L-аланина и L-пролина, поэтому он считает аланин и пролин полунезаменимыми аминокислотами, введение которых в смеси для парентерального питания является необходимым.