

УДК 547.13 : 547.15

СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИЙ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ В РЯДУ БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТЕНА И ГЕПТАДИЕНА

В. А. Азовская и Е. Н. Прилежаева

Рассмотрена стереохимия свободнорадикальных реакций присоединения к норборненовым и норборнадиеновым системам. Обсуждается зависимость направления радикальной атаки от степени замещения бициклена, положения и стерических и электронных эффектов заместителей. Обсуждается механизм радикальной перегруппировки соответствующих норборненовых радикалов.

Библиография — 109 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1038
2. Реакции свободнорадикального присоединения к норборненам	1039
3. Реакции свободнорадикального присоединения к норборнадиенам	1045
4. Присоединение к норборнановым и норборненовым системам с семициклическими двойными связями	1049
5. Присоединения к 1,4,7-замещенным норборненам и норборнадиенам	1051
6. Механизм изомеризации норборненильных радикалов	1058

1. Введение

Среди разнообразных мостиковых циклических углеводородов система, содержащая норборненовый скелет, является одной из самых интересных и вместе с тем наиболее близкой к важным природным соединениям типа терпенов. Жесткая закрепленная геометрия бицикло[2.2.1]гептана и его производных приводит к искажению валентных углов, а отсюда к возникновению различного типа напряжений. Это, в свою очередь, вызывает необыкновенную взаимосвязанность электронных и стерических эффектов заместителей, и реакционная способность последних оказывается теснейшим образом связанной с их положением в молекуле.

Благодаря широкому развитию и применению современных методов разделения и идентификации соединений в последнее время возникла возможность более точного установления строения промежуточных продуктов, а также стереохимических результатов поведения этих систем в различных условиях. При этом порой обнаруживаются исключения из уже, казалось бы, твердо установленных стереохимических правил. Так, например, сейчас ведется очень широкая дискуссия о природе норборненильных катионов, сообщается о нестереоспецифических случаях присоединения полярных реагентов, обсуждается вопрос о возможном существовании неклассических 7-норборненильных радикалов.

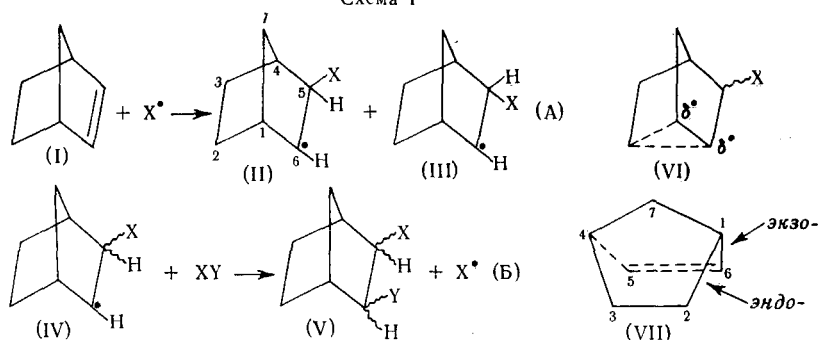
Реакциям свободнорадикального присоединения к норборненовым и норборнадиеновым системам ранее уже был посвящен обзор Дэвиса и Кристала¹, охватывающий литературу лишь до 1963 г. Относительно же широкое исследование таких реакций и особенно их стереохимического аспекта началось как раз после 1963 г., и критическое рассмот-

рение новых данных вполне целесообразно*. Это тем более важно, что и в данной области новые методы исследования (особенно ЯМР-спектроскопия и газо-жидкостная хроматография — ГЖХ) привели к выявлению существенных отклонений от известных стереохимических закономерностей, а также к обнаружению интересных свободнорадикальных перегруппировок. В этом обзоре мы использовали результаты исследований, в которых строго доказана радикальная природа процесса и достаточно достоверно установлена стереохимия полученных продуктов.

2. Реакция свободнорадикального присоединения к норборненам

Поскольку известно, что большинство рассматриваемых реагентов взаимодействует с олефинами по свободнорадикальному цепному^{3,4} механизму, то стереохимия продуктов присоединения к норборнену (НБ) (I) будет определяться в основном стереохимией двух стадий: присоединения свободного радикала X^\bullet (А) и переноса цепи (Б) (схема 1).

Схема 1



Уже первые исследования в этой области привели к заключению об участии в реакции промежуточных классических свободных радикалов типа (II) в противоположность неклассическому радикалу типа (VI), аналогичному неклассическому карбкатиону⁵. Отсутствие в ходе свободнорадикальных реакций присоединения продуктов перегруппировки типа Вагнера — Меервейна также, очевидно, согласовывалось с этим заключением.

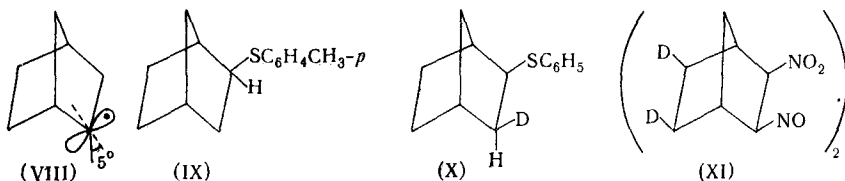
Наиболее доступным для атаки свободным радикалом в молекуле НБ является, по-видимому, экзo-направление, и потому экзo-радикальная атака считалась до недавнего времени правилом⁶. Большая доступность экзo-стороны молекулы (VII) связана, очевидно, с меньшим стерическим ее блокированием метиленовым мостиком по сравнению с препятствиями со стороны диметиленового мостика при эндo-подходе радикала (II), а не (III), является отсутствие в переходном состоянии (II) заслонения С-5 и С-4 водородов, сказывающегося в увеличении эффекта торзионного напряжения⁷.

Недавно произведен теоретический расчет структуры 6-норборнильного радикала⁸. Показано, что наиболее стабильная его конфигурация имеет деформированную sp^2 -планарную структуру (VIII) (Н-6 выходит из плоскости С-1-С-6-С-5 на угол $\sim 5^\circ$), причем орбиталь, несущая неспаренный электрон, имеет максимум протяженности в экзo-направле-

* Когда этот обзор уже был практически завершен, мы узнали о том, что в 1970 г. в Special Publication Лондонского химического общества опубликован обзор Дэвиса о свободнорадикальных реакциях в бициклопентановом ряду², рассматривающий, однако, литературные данные в несколько ином аспекте.

нии от С-6. Это также должно сказываться в предпочтении *экзо*-приближения реагента к норборнильному радикалу.

Таким образом, как на стадии первоначальной атаки, так и на стадии переноса цепи с участием норборнильного радикала постулировался предпочтительный *экзо*-подход реагентов, приводящих к *цис*-*экзо*-присоединению.

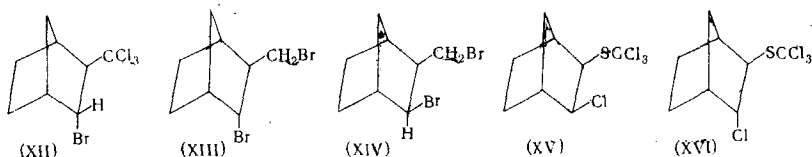


Действительно, стереоспецифическое *экзо*-присоединение наблюдали при взаимодействии НБ с тиолами [*p*-тиокрезолом⁵, метилмеркаптаном, *трет*-бутилмеркаптаном, тиоуксусной кислотой (ТУК), тиофенолом⁹], ацетоном и уксусным альдегидом^{10, 11}, формамидом^{12, 13}, при свободнорадикальном хлоралкилировании хлоралканами типа RCH_2Cl ¹⁴. Во всех случаях образовывались исключительно *экзо*-продукты типа (IX). Природа аддуктов не позволяла сделать различия между *цис*- и *транс*-присоединением. Однако недавно в специально предпринятом с этой целью Дэвисом и сотр.⁹ исследовании показано, что *S*-дейтеротиофенол присоединяется к НБ с образованием исключительно *цис*-*экзо*-аддукта (X). Аналогичным образом протекает и реакция N_2O_3 с *экзо*-*экзо*-2,3-дидейтеронорборненом (XI)¹⁵.

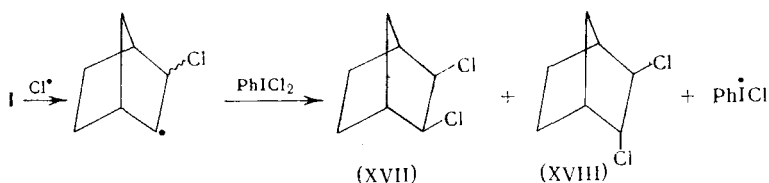
Если атакующий радикал имеет достаточно большой стерический объем, то первоначальное присоединение происходит с менее затрудненной *экзо*-стороны во всех без исключения случаях (с участием НБ). Однако перенос цепи может осуществляться с разных сторон промежуточного радикала (II) в зависимости от природы реагента и заместителя, уже присутствующего в молекуле НБ. В этом случае стереоэлектронные взаимодействия между группой (X) (схема 1, стр. 1039) и молекулой переносчика могут вызвать *транс*-присоединение, несмотря на неблагоприятный эффект торзионного напряжения. Так бромтрихлорметан¹⁶⁻¹⁹, *p*-толилсульфонилхлорид²⁰, иодперфторпропан²¹ дают с НБ продукты *транс*-присоединения типа (XII). Аналогично присоединяется и CCl_4 ¹⁶. Правда, в недавно проведенном повторном исследовании²² показано, что для CCl_4 соотношение *цис*-*экзо*- и *транс*-присоединения составляет 1:18,2.

Кроме перечисленных реагентов, дающих преимущественно *цис*-*экзо*- или *транс*-продукты, имеются и такие, для которых, очевидно, величина стереоэлектронных взаимодействий является промежуточной. В этом случае возникает смесь продуктов *цис*-*экзо*- и *транс*-присоединения.

Так, смесь продуктов типа (XIII) и (XIV) была получена при присоединении к НБ бромистого метилена, метилбромацетата⁹, *трет*-бутилгипохлорита²³, *N*-хлоруретана²⁴, N_2O_4 ²⁵, этилхлорглиоксала²⁶ и бромдицианметана²⁷.



Таким же промежуточным случаем является, очевидно, присоединение к НБ трихлорметансульфенилхлорида с образованием смеси продуктов (XV) и (XVI) в соотношении 40:60²⁸.

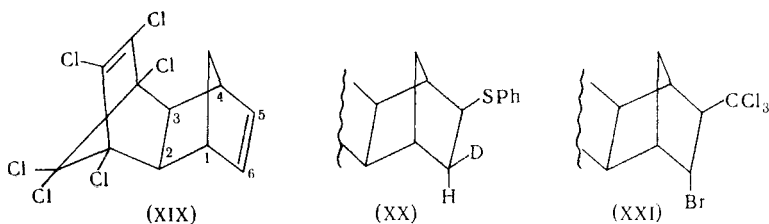


Еще один пример — радикальное хлорирование НБ. При термическом или фотохимическом генерировании радикалов хлора из фенил-иоддихлорида при 0—80° образуется смесь *цис-экзо*- и *транс*-дихлоридов [(XVIII) : (XVII) = 2,4]²⁹.

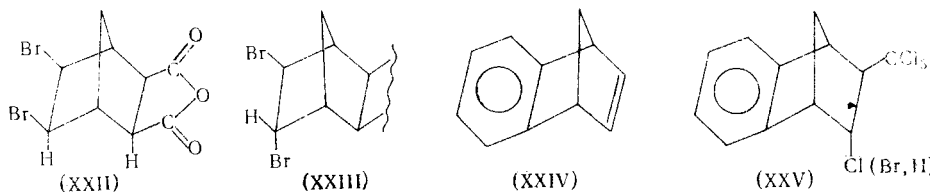
При фотоницированном галогенировании* хлором²⁹, когда в стадии переноса цепи участвует менее объемистый реагент, образуются приблизительно равные количества *цис-экзо*- и *транс*-дихлоридов.

Передаче цепи с *эндо*-стороны промежуточно образующегося радикала могут, вероятно, благоприятствовать и электронные взаимодействия группы X с концом молекулы переносчика. Например, в случае CCl_3Br и CCl_4 возникающие силы отталкивания действуют вместе со стерическими факторами, вызывая исключительно *транс*-присоединение.

Как сказывается наличие заместителей в норборненовом кольце на стереохимии присоединения? 2,3-*Экзо*-заместители, по-видимому, не влияют на направление как первоначальной атаки радикалом, так и стадии переноса цепи. Действительно, реакции альдрина (XIX) и НБ проходят аналогично: S-дейтеротиофенол¹ присоединяется в *цис-экзо*-положение, а бромтрихлорметан, CCl_4 ¹⁷, *p*-толилсульфонилхлорид³⁰, иодперфторпропан²¹ — в *транс*-положение с образованием продуктов типа (XX) или (XXI), соответственно:



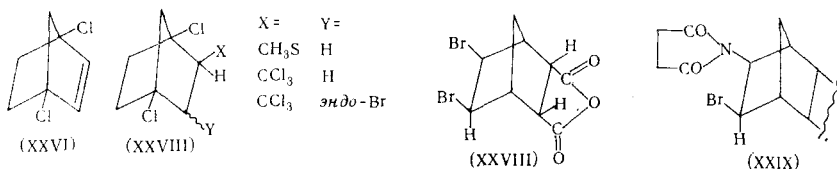
Бромирование *экзо*-ангидрида норборнендикарбоновой кислоты приводит к смеси *цис-экзо*- и *транс*-дибромидов (XXII), (XXIII)^{30,31}.



Присоединение хлороформа, CCl_4 , CCl_3Br к бензиснорборнадиепу (XXIV)³², так же как и в случае самого НБ приводит к *транс*-продуктам типа (XXV).

* Параллельно с гомолитическими процессами в описываемой реакции проходит и ионное присоединение, однако авторам удалось экстраполировать из экспериментальных данных продукты «чистого» радикального галогенирования.

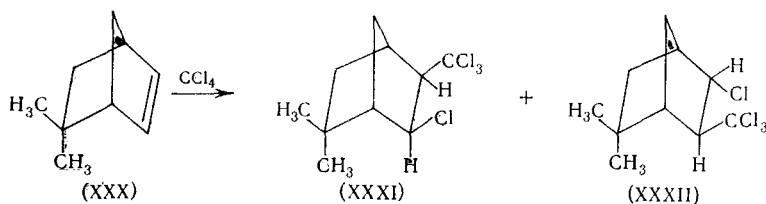
1,4-Заместители также, по-видимому, не влияют на стереохимию процесса. Присоединение метилмеркаптана, бромтрихлорметана и хлороформа к 1,4-дихлорнорборнену-5 (XXVI) приводит к продуктам (XXVII), аналогичным полученным из самого НБ³³:



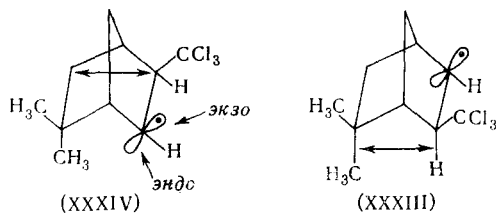
В случае же, если заместитель занимает 2- или (и) 3-эндо-положение или находится при двойной связи норборненового кольца, то при сохранении экзо-избирательности на первой стадии это может существенно сказаться на стереохимических результатах реакции.

Исключительное образование *цис-экзо*-продуктов происходит при бромировании^{30,31} и взаимодействии с N-бромсукцинимидом³⁴ *эндо*-ангидрида норборнендикарбоновой кислоты [соединения (XXVIII), (XXIX)]. Экранирование *эндо*-стороны норборненового кольца ангидридным циклом делает *цис-экзо*-присоединение единственно возможным.

При реакции CCl_4 с 2,2-диметилнорборненом-5 (XXX) образуется смесь *цис*- и *транс*-продуктов (XXXI), (XXXII) в соотношении 1,2:1²²:



Поскольку количество *цис*- и *транс*-продуктов приблизительно равны, то, очевидно, что 2-метильные группы оказывают незначительное влияние на входящий CCl_3 -радикал. Как вытекает из строения полученных продуктов, влияние 2-эндо-метильной группы особенно сильно сказывается на стадии переноса цепи. Если в случае радикала (XXXIII) происходит *транс*-присоединение, как и для незамещенного НБ, то в радикале (XXXIV) *эндо*-метильная группа оказывается большим стерическим барьером, чем *экзо*- CCl_3 -группа, что приводит к *цис*-продукту (XXXI):

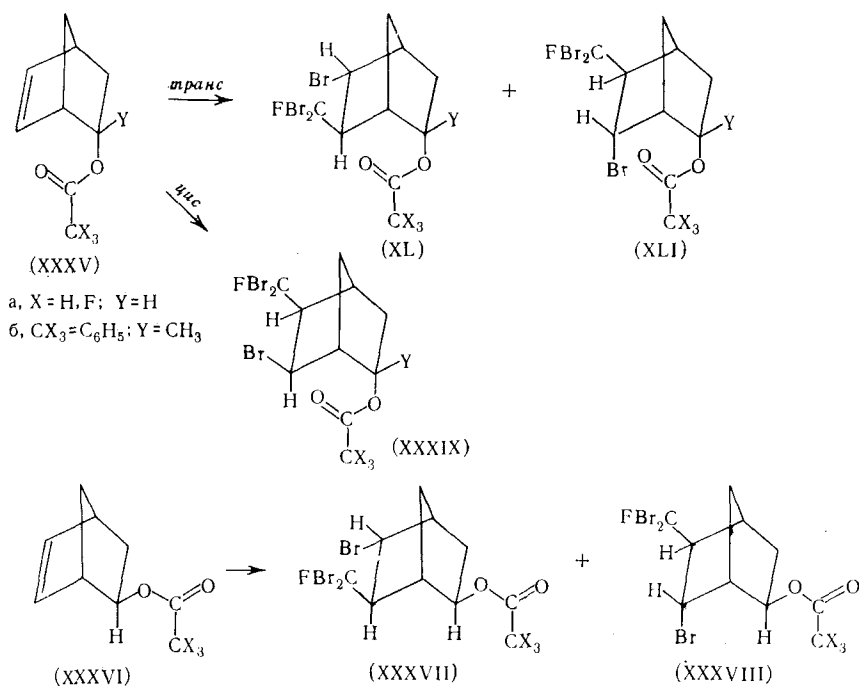


Авторы²² полагают, что 2-эндо-метильная группа расположена ближе к линии образования новой связи по сравнению с CCl_3 -группой, с чем, очевидно, и связан более жесткий стерический контроль 2-эндо-заместителя. Следует отметить, что уменьшение стерического напряжения при *экзо*-атаке на радикал (XXXIV) играет, очевидно, в этом случае более

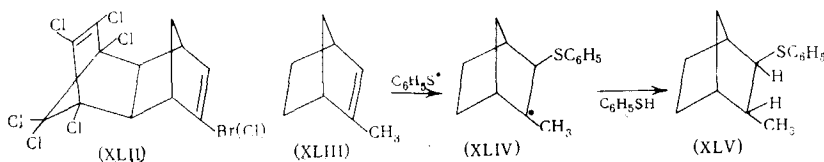
важную роль, чем электронные взаимодействия (силы отталкивания двух электронооттягивающих заместителей при *экзо*-атаке и, наоборот, притяжение двух разноименных заместителей при *эндо*-атаке на стадии переноса цепи).

Аналогичный вывод о влиянии 2,3-*эндо*-заместителей был сделан и в работе³⁵. Изучая присоединение трибромфторметана к ангидриду норборн-5-ен-*эндо*-2,3-дикарбоновой кислоты и 2-*эндо*- и 2-*экзо*-ацетату (бензоату) норборнена-5 (XXXV), (XXXVI), авторы отмечали, что соотношение *экзо-цис*- и *транс*-продуктов присоединения определяется стерическими требованиями, предъявляемыми 2-*эндо*-заместителем. Так, если реакция с самим НБ или 2-*экзо*-ацетатом (XXXVI) приводит к образованию лишь *транс*-продуктов (XXXVII, XXXVIII), то в случае 2-*эндо*-замещенных (XXXV) всегда образуется смесь *цис-экзо*- и *транс*-аддуктов (XXXIX)–(XLI), причем при переходе от ацетата (XXXVa) к бензоату (XXXVб) в реакционной смеси почти полностью исчезает *транс*-продукт типа (XLI) (см. схему 2):

Схема 2

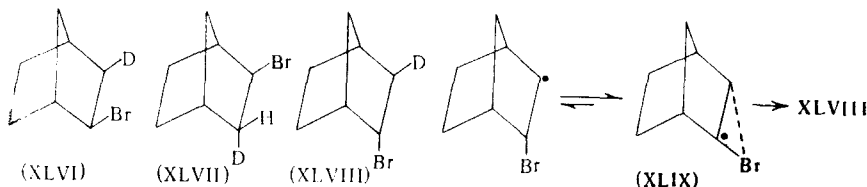


Присоединение хлороформа к 6-бромальдрину (XLII¹⁷) или *p*-тиокрезола к 6-хлоральдрину³⁶, а также тиофенола к 6-метилнорборнсену (XLIII)⁹ проходит *цис-экзо*-способом с образованием продуктов типа (XLV):



Это связано, очевидно, со снижением торзионного напряжения в переходном состоянии при передаче цепи из *экзо*-направления, а также наличием стерического барьера для *цис*-размещения двух объемистых заместителей.

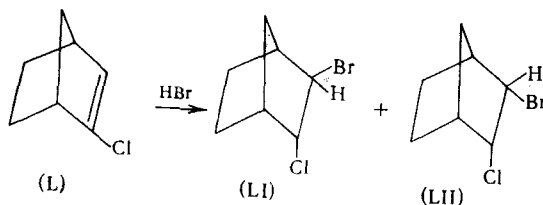
Таким образом, в норборненовом ряду, казалось бы, строго соблюдалось правило первоначальной *экзо*-радикальной атаки. Однако в 1964 г. Кворт и Нейс, изучая дейтеробромирование НБ³⁷, получили смесь трех бромидов, содержащую 60% продукта *экзо-цис*-присоединения (XLVI) наряду с 40% примерно равных количеств *транс*-бромидов (XLVII), (XLVIII)*:



Здесь *экзо*-атака уже не является исключительной, хотя и остается предпочтительной (4:1). Авторы допускают возможность образования *транс*-бромидов через мостиковый радикал типа (XLIX). Большая стабильность последнего и вызывает, очевидно, снижение стерического барьера для *эндо*-атаки.

Промежуточное образование мостиковых радикалов за счет возможного расширения валентной оболочки атомов серы и галоида было ранее продемонстрировано в реакциях присоединения к олефинам^{39,40} и предложено для объяснения сравнительно легкой 1,2-радикальной миграции галоида и алкил- или арилтио-групп⁴¹. Существование подобных радикалов подтверждено и методом ЭПР⁴².

Гидробромирование 6-бром- или 6-хлорнорборнена (L) также приводит к смеси дигалогенидов за счет как *экзо*- (LI), так и *эндо*-атаки атомом брома (LII) (соотношение ~7:3)⁴²⁻⁴⁵:



Однако допущение возможности существования мостиковых радикалов не может объяснить предпочтительного образования *цис-экзо*-галогенидов во всех выше приведенных примерах.

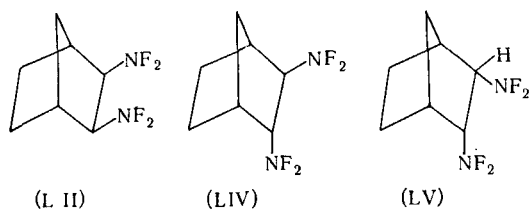
Наблюдаемые случаи *эндо*-атаки можно, по-видимому, объяснить и не привлекая понятия о мостиковых радикалах.

Для этого следует обратить внимание на другую сторону вопроса: стерическую компактность атакующего радикала, что, очевидно, резко

* Бромиды (XLVII) и (XLVIII) не были выделены авторами, и приписание соответствующих структур было сделано на основании деградационного анализа продуктов дегидробромирования. При этом авторы допускали, что во всех случаях предпочтительно происходит *цис*-элиминирование. Последние же исследования показали, что в ряду норборненовых галоидпроизводных *транс*-элиминирование предпочтительней *эндо-цис* ~ в 6 раз³⁰. Так что истинное соотношение бромидов при дополнительном исследовании, возможно, окажется иным.

снижает стерические взаимодействия входящего заместителя с 2,3-эндо-атомами водорода молекулы НБ.

Так, недавно обнаружено, что смесь *цис-экзо*-, *транс*- и *цис-эндо*-5,6-дифтораминов (LIII—LV) образуется при радикальном присоединении тетрафторгидразина к НБ⁴⁶. В этом случае присоединение уже не является *экзо*-стереоспецифичным, хотя и остается еще *цис-экзо*-стереонизбирательным.



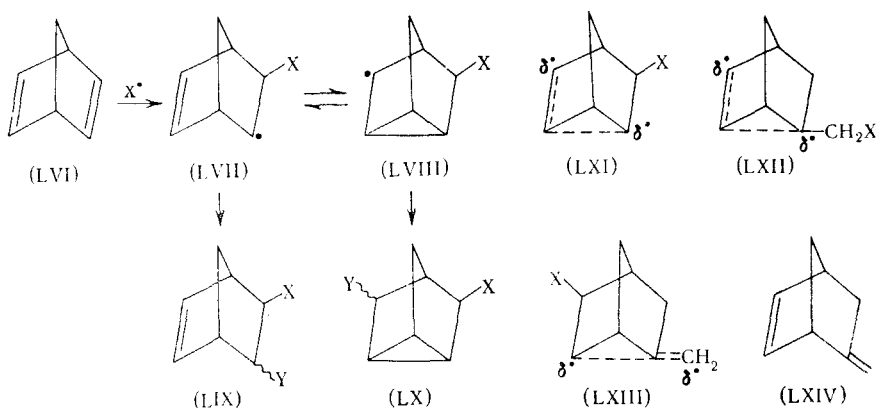
Сюда же следует, видимо, отнести и реакции радикального галогенирования НБ (см. стр. 1052), в которых образование *транс*-дигалогенидов частично связано, вероятно, с первоначальной *эндо*-атакой.

Еще более существенные изменения в стереохимических закономерностях радикальной атаки обнаруживаются для норборнадиенов с 7,7-заместителями, особенно резко экранирующими *экзо*-сторону молекулы. Примеры такого рода рассмотрены ниже.

3. Реакции свободнорадикального присоединения к норборнадиенам (НБД)

Основной особенностью реакций НБД (LVI) является участие в процессе второй двойной связи с образованием замещенных нортрицикленовых соединений типа (LX) за счет гомоаллильного взаимодействия (см. схему 3).

Схема 3

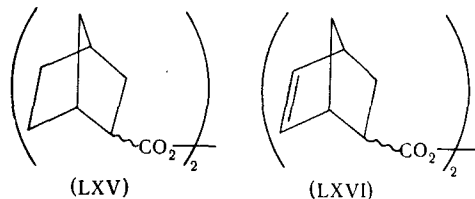


Так же как и в ряду НБ, авторы многочисленных исследований сразу же представили убедительные аргументы в пользу последовательного образования классических промежуточных радикалов типа (LVII) и (LVIII) и против существования неклассического радикала типа (LXI).

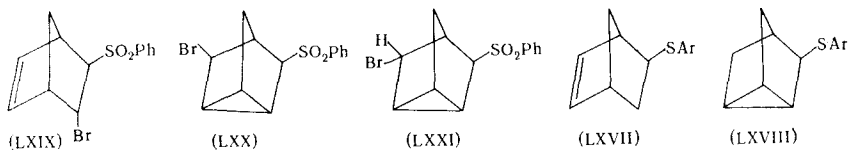
Сейчас уже ни у кого не вызывает сомнений, что ни C_1-C_2 σ -связь в НБ, ни C_2-C_3 π -связь в НБД не принимают значительного участия

в делокализации радикального центра в этих системах*. Исследование конкурирующего присоединения трихлорметильного радикала к смеси НБ и НБД⁴⁸ показало, что эффект второй двойной связи строго аддитивен: НБД вдвое реакционноспособнее НБ. Поэтому нет оснований допускать существование переходного состояния со сниженной энергией, приводящего к неклассическому радикалу типа (LXI). Относительные скорости присоединения метильного радикала** к НБ и НБД равны 50 и 115 соответственно⁴⁹. Соотношение указанных величин для НБ и НБД также, вероятно, свидетельствует об отсутствии существенного гомоаллильного сопряжения. Аналогичные данные против неклассических радикалов типа (LXII), (LXIII) были получены и в работах^{50,51} при изучении в реакции 5-метилenorборнена-2 (LXIV).

В работе⁵² сравнивались активационные параметры для гомолиза *эндо*- и *экзо*-связей *трет*-бутилнорборнил- и норборненилперкарбоксилатов. Полученные данные также исключают вероятность образования неклассических радикалов на стадии, определяющей скорость реакции. Аналогичные результаты получены и при изучении термического распада диацилперекисей типа (LXV), (LXVI)⁵³. Участие классических свободных радикалов подтверждено и во многих других работах^{5,6,36,37,51,54}:



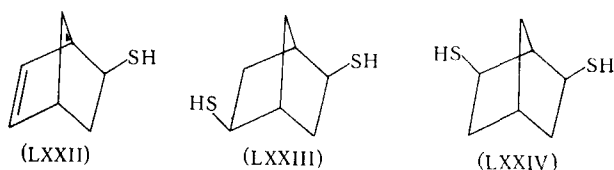
Одним из убедительных доказательств в пользу существования дискретных радикалов (LVII) и (LVIII) является, например, изменение соотношения продуктов реакции (схема 3) в зависимости от концентрации адденда и его реакционной способности. Например, *p*-толилсульфонилхлорид²⁰, меркаптоуксусная кислота⁵⁵, нодперфторпропан²¹, хлороформ, бутаналь, гептаналь, диэтилфосфит⁴⁸, CCl_4 ⁵⁶ — реагенты с относительно низкой константой переноса — приводят лишь к соответствующим нортрицикленам. В то же время *p*-тиокрезол и тиофенол⁵⁷ дают смесь 5-*экзо*-арилтионорборненов-2 типа (LXVII) и нортрицикленовых тиоэфиров типа (LXVIII). Аналогичная смесь продуктов образуется и при взаимодействии НБД с CCl_3Br ⁵⁶. Фенилсульфонилбромид образует *транс*-аддукт (LXIX) и смесь нортрицикленовых бромидов (LXX), (LXXI) в соотношении 4:3⁵⁸:



* Правда, принимается участие $\text{C}_2\text{—C}_3$ -π-связи в делокализации радикального центра на C_7 при генерировании C—7 -радикалов декарбонилированием соответствующих альдегидов⁴⁷, но этот случай не относится к рассматриваемым реакциям присоединения.

** По отношению к скорости отрыва метильным радикалом водорода из изооктана.

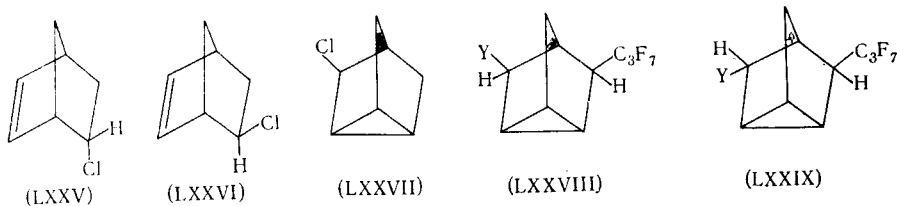
В то же время H_2S под действием УФ-облучения дает только 5-меркаптонорборнен-2 (LXXII) и 2,5- и 3,5-димеркаптонорборнаны (LXXIII, LXXIV)⁵⁹.



При реакции фенилсульфонилгалогенидов с НБД относительные количества нортрицикленовых продуктов типа (LXX), (LXXI) увеличиваются с уменьшением активности адденда в передаче галогена в ряду: сульфонилиодид > бромид > хлорид⁶⁰.

Результаты ряда опубликованных недавно исследований удовлетворительно можно объяснить, приняв не только существование дискретных радикальных структур (LVII), (LVIII), но и подвижного равновесия между ними. Так, например, при восстановлении норборненил- и нортрициклилбромидов и хлоридов гидридом три-*n*-бутилолова, состав полученной смеси НБ и нортрициклена не зависел от исходного бромид-а (хлорида)⁶¹. Иными словами, равновесие между норборнениловым и нортрицикленовым радикалами устанавливалось быстрее, чем происходила их стабилизация. При восстановлении нортрициклилбромида гидридом трифенилолова относительное количество нортрицикленового углеводорода повышалось при увеличении концентрации гидрида, что вполне согласуется с существованием равновесной пары классических радикалов. Аналогичные результаты получены и при других методах генерирования радикалов: нагреванием ди-*трет*-бутилперкарбоксилатов НБ⁵², декарбонилированием соответствующих альдегидов в хлорбензоле в присутствии перекисей⁴⁷, из соответствующих бромидов в присутствии хлорида кобальта и реактива Гриньяра в эфире⁶¹.

Опубликованы и другие интересные примеры гомоаллильной — циклопропилкарбинильной перегруппировки. Так, например, Кристал и Глисон⁶² нашли, что при восстановлении *эндо*- и *экзо*-норборненил- и нортрициклилхлоридов (LXXV) — (LXXVII) натрийдифенилом при комнатной температуре состав продуктов реакции (НБ : нортрициклен = 1 : 3) не зависел от исходного хлорида, т. е. равновесие радикалов устанавливалось быстрее, чем захват электрона от анион-радикала дифенила. Однако при -58° хлориды (LXXV), (LXXVI) дали смесь, в которой было только 30% нортрициклена, а (LXXVII) — смесь, в которой было до 90% последнего. Таким образом, реакция протекает через классические радикалы и энергии активации для их перегруппировки больше, чем для захвата электронов от анион-радикала.

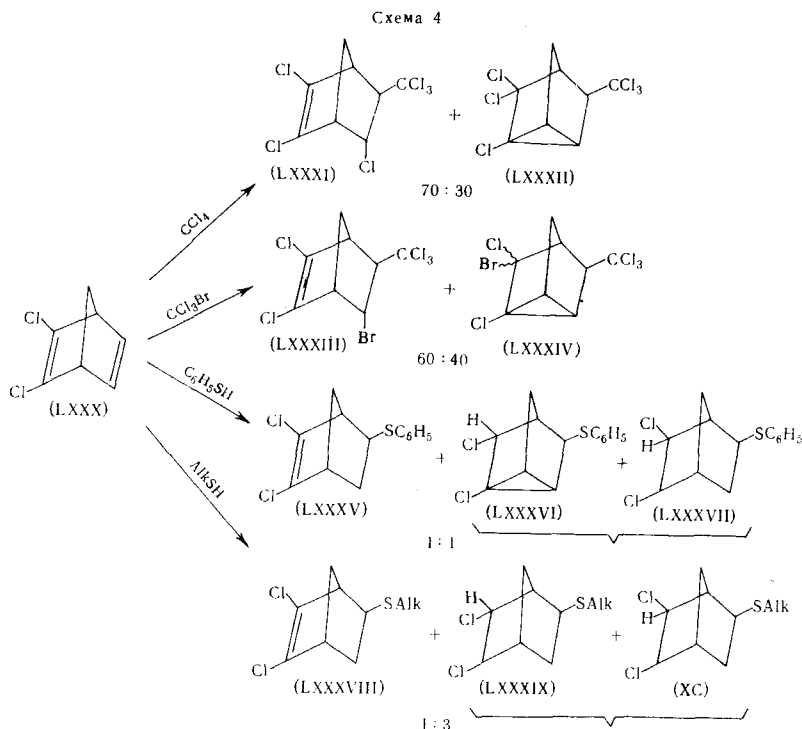


Что касается стереохимии присоединения к незамещенному НБД, то и здесь до недавнего времени всегда наблюдали, что первоначально

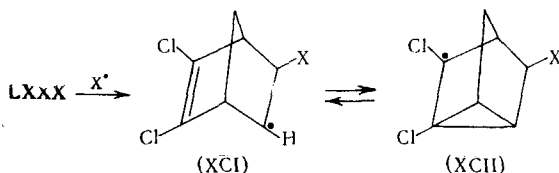
происходит *экзо*-атака радикалом. Перенос же цепи для нортрицикленового радикала (LVIII), по-видимому, одинаково легко протекает с обеих сторон молекулы, в результате чего во всех случаях, образуются смеси продуктов типа (LXXVIII), (LXXIX)^{48,56,58}.

Так же, как и в ряду НБ, заместители могут существенно влиять на стереохимический результат реакций присоединения к НБД и на положение нортрициклинорборненильного равновесия.

Так, было показано, что свободнорадикальное присоединение к 2,3-дихлорнорборнадиену-2,5 (LXXX)⁶³ дает продукты, изображенные на схеме 4:

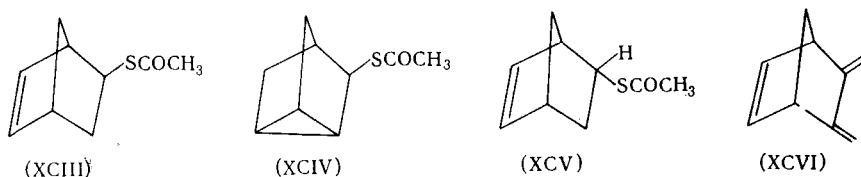


По сравнению с соответствующими реакциями для незамещенного НБД количество нортрицикленовых производных в данном случае меньше. Действительно, при взаимодействии НБД, например с CCl_4 , вовсе отсутствует норборненовое производное типа (LXXXV), а с тиофенолом норборненового аддукта (LXXXV) образуется лишь 19% по сравнению с 50% тиоэфира (LXXVII). Это указывает на снижение реакционной способности 2,3-хлорзамещенной двойной связи промежуточного радикала (XCI) к внутримолекулярной радикальной атаке, приводящей к образованию (XCII), что удлиняет время жизни (XCI) в неизомеризованном состоянии:



Соотношения продуктов (LXXXI) : (LXXXII) и (LXXXIII) : (LXXXIV) регулируются, очевидно, в данном случае не только скоростью, с которой молекула атакующего агента передает цепь (энергия диссоциации C—Br-связи в CBrCl_3 49,5 ккал/моль, по сравнению с 67,9 ккал/моль для C—Cl в CCl_4), но и стерическими факторами на стадии переноса цепи. И, наконец, отметим образование *транс*-продуктов с объемистыми аддендами и отсутствие заметных стерических различий для переноса цепи радикалом (XCII) с *эндо*- и *экзо*-сторон молекул.

Во всех приведенных выше примерах в ряду НБД первоначально наблюдается *экзо*-радикальная атака. Однако в последнее время и здесь обнаружены исключения. Найдено, что *эндо*-аддукты образуются в этом случае не только с аддендами небольшого размера, как например N_2F_2 ⁴⁶, но и при присоединении меркаптанов⁶⁴. Так, при реакции с тиюксусной кислотой наряду с 35% *экзо*- (XCIII) и 37% нортрицикленового (XCIV) тиюацетатов было обнаружено 17% *эндо*-тiouацетата (XCV):

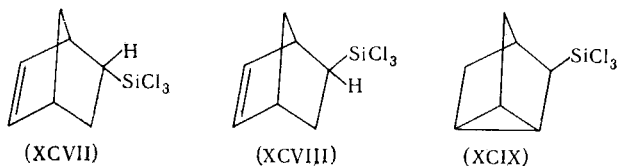


Интересно отметить, что при использовании тиюфенола относительное количество *эндо*-изомера уменьшается*.

В качестве другого примера можно привести случай *эндо*-атаки SPh -радикалом внутрициклической двойной связи триена (XCVI)⁶⁵.

Очевидно, отсутствие 2,3-*эндо*-заместителей в ряду НБД позволяет даже аддендам большего размера преодолеть относительно меньшую доступность *эндо*-стороны молекулы диена, чем это наблюдается в ряду НБ.

Эндо-изомер (XCVII) наряду с *экзо*- и нортрицикленовыми производными (XCVIII), (XCIX) был обнаружен также при взаимодействии НБД с трихлорсиланом (в соотношении 7 : 28 : 53 соответственно), что было объяснено координацией системы двойных связей НБД с *d*-орбитами участвующих в реакции силильных радикалов⁶⁶:



При радикальном хлорировании бензнорборнаднена (XXIV) нитрил-хлоридом также были выделены *транс*-дихлориды, образующиеся за счет первоначальной *эндо*-атаки атомами хлора⁶⁷.

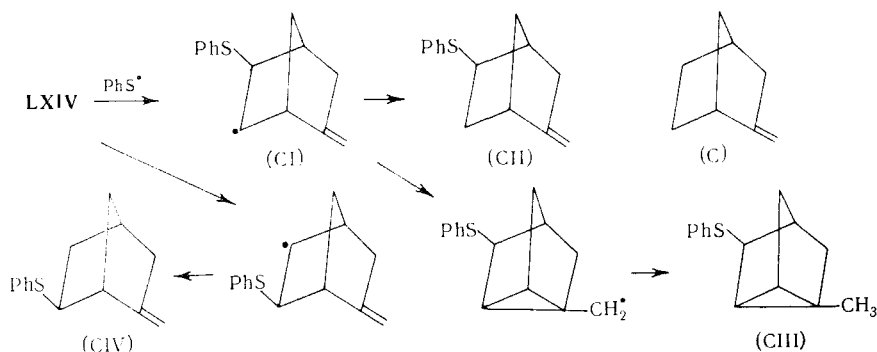
4. Присоединение к норборановым и норборненовым системам с семициклическими двойными связями

Присутствие семициклической связи существенно сказывается на реакционной способности бициклогептеновой системы в гомолитических реакциях и на стереохимии продуктов присоединения.

* В более ранней работе *эндо*-тиоэфир в этом случае вообще не был обнаружен⁵⁷.

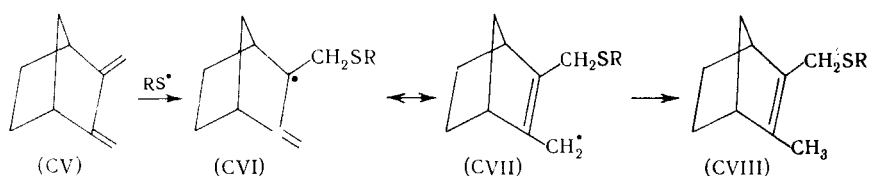
В первую очередь нужно отметить, что семициклическая двойная связь является менее реакционноспособной, чем внутрициклическая, что вытекает, например, из данных по конкурирующему присоединению тиолов к НБ и метиленнорборнану (С) ^{65,68} (отношение скоростей реакции С/НБ=0,027 для тиофенола ⁶⁵).

При взаимодействии 6-метиленнорборнена (LXIV) с тиофенолом ⁶⁹ выделено три тиоэфира (CII)—(CIV), образовавшихся за счет присоединения к более реакционноспособной внутрициклической двойной свя-



зи. Доказано существование трех дискретных радикалов — предшественников образующихся тиоэфиров. Однако трихлорметильный радикал присоединяется предпочтительно по семициклической двойной связи ⁵⁰, очевидно, ввиду больших стерических требований.

Взаимодействие *p*-тиокрезола ⁷⁰ и тиофенола ⁶⁵ с 5,6-диметеннорборнаном (CV) приводит к продукту 1,4-присоединения (CVIII). Образованию последнего благоприятствует, очевидно, большая стерическая доступность радикального центра в (CVII), чем в (CVI):

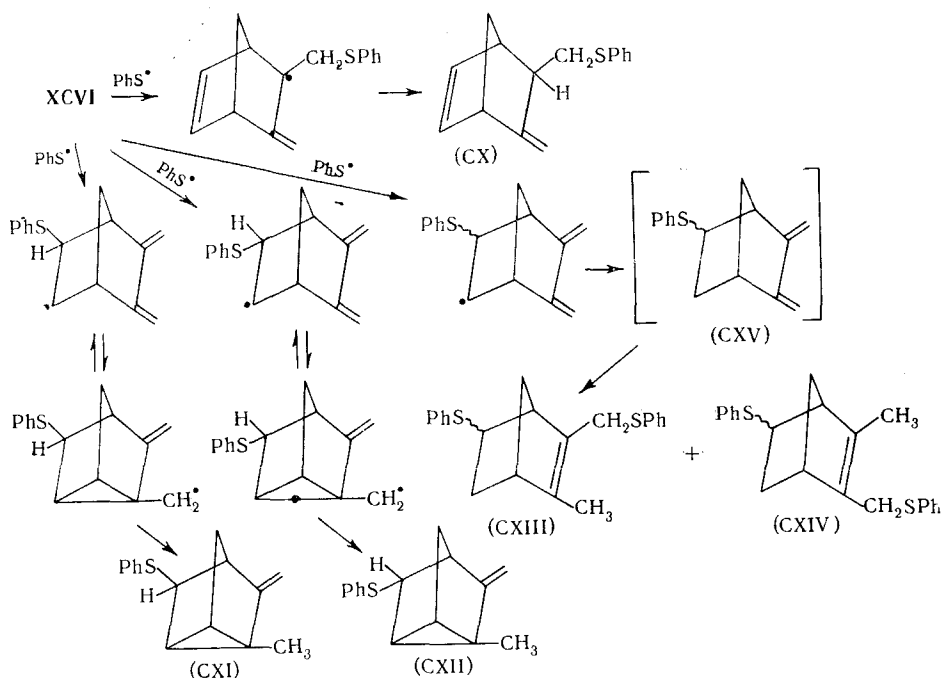


Триен (XCVI) при взаимодействии с тиофенолом дает смесь пяти тиоэфиров (CX) — (CXIV), см. схему 5, стр. 1051.

При этом, судя по соотношению продуктов, атака на внутрициклическую двойную связь [тиоэфиры (CXI), (CXII), (CXIII) и (CXIV)] и 5,6-диеновую систему [тиоэфир (CX)] происходит приблизительно в одинаковой степени. Диен (CXV) оказывается наиболее активным, и в условиях реакции удалось выделить лишь продукты присоединения к нему второй молекулы тиола. Интересно, что в данном случае происходит *эндо*-атака тиильным радикалом *эндо*-циклической двойной связи [соотношение тиоэфиров (CXI) : (CXII)=7:3].

При изучении реакций конкурирующего присоединения тиофенола, метилмеркаптоацетата ⁶⁵, метильных и трихлорметильных радикалов ⁴⁸ к олефинам с различными комбинациями внутри- и семициклических двойных связей были получены данные, в основном согласующиеся с порядком реакционной способности этих систем. Для метилмеркаптоаце-

Схема 5



тата, например, относительные скорости присоединения следующие:

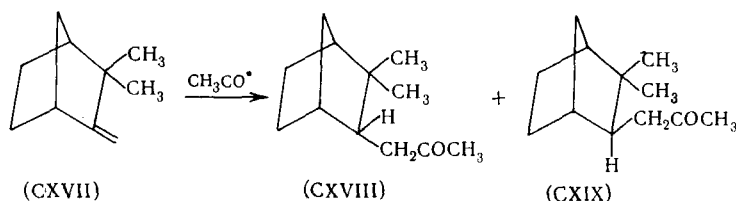
I	LXIV	CV	XCVI	LVI
1,00	1,44	3,55	1,72	1,83

Небольшое увеличение реакционной способности **LXIV** по сравнению с НБ может быть приписано несколько большей напряженности молекулы вследствие введения семициклической двойной связи. Наиболее активным оказывается диен (CV), т. е. внутрициклическая двойная связь в триене (XCVI) снижает активность его диеновой системы. По мнению авторов⁴⁸, причиной этого является то, что переходное состояние для более стерически выгодного 1,4-присоединения приводит к напряженной системе НБД. В переходном же состоянии 1,2-присоединения, очевидно нарушается аллильная стабилизация радикального центра за счет конъюгации с π -электронами 2,3-двойной связи и как следствие этого наблюдается общее понижение реакционной способности триена. Кроме того, из приведенных данных видно, что внутрициклическая двойная связь и диеновая система имеют сравнимые активности в гомолитических реакциях.

5. Присоединение к 1,4,7-замещенным НБ и НБД

Описанные в предыдущих главах примеры *эндо*-радикальной атаки с участием в основном аддендов сравнительно небольшого размера, казалось бы, представляют лишь некоторые исключения из обычного правила *экзо*-присоединения. Однако следует обратить внимание на то, что даже направление подхода адденда на стадии Б (схема 1, стр. 1039) зависит от характера заместителя, находящегося в молекуле олефина или вошедшего в нее на стадии атаки. В недавно выполненной работе¹¹ по

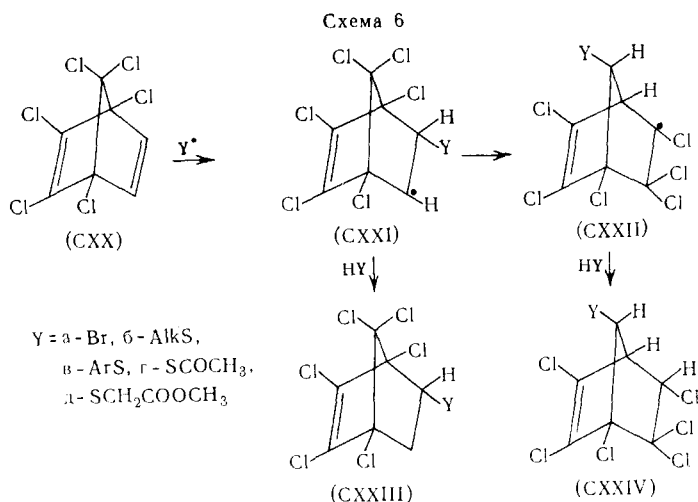
присоединению к камфену (CXVII) различных карбонильных соединений было показано, что даже в случае уксусного альдегида 7% образующегося продукта (CXIX) обязано переносу цепи с *эндо*-стороны промежуточного радикала:



Поэтому можно было полагать, что накопление объемистых заместителей, особенно в положении 7, может существенно влиять на стереохимические результаты реакций. И действительно, авторами настоящего обзора при изучении реакции присоединения этантиола к 1,2,3,4,7,7-гексахлорнорборнадиену-2,5 (ГХНБД) (CXX) были впервые получены значительные количества (до 50%) *эндо*-аддукта (CXXIII) ⁷¹.

Дальнейшее изучение реакции полизамещенных НБД проводилось параллельно советскими и английскими химиками (Дэвис с сотр., Лондонский колледж) и привело к весьма интересным результатам.

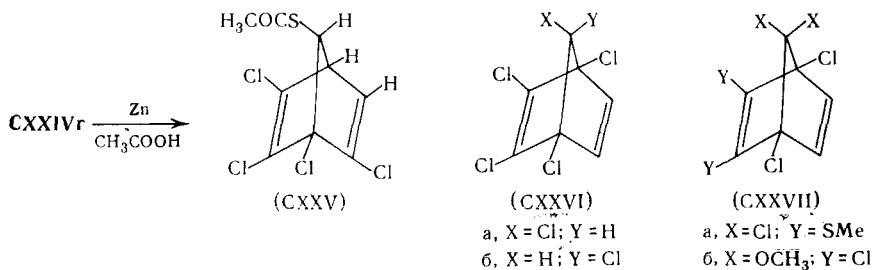
Так, оказалось, что гидробромирование ⁷²⁻⁸¹ и тиолирование ГХНБД различными меркаптанами ^{72,82,83} (алкил- и арилтиолы, тиоуксусная кислота, метилтиогликолят) протекает с высокой степенью *эндо*-стереоспецифичности (схема 6):



При этом наряду с *эндо*-аддуктами (CXXIII) были обнаружены их изомеры с 7-*син*-положением заместителя (CXXIV). Это свидетельствовало о том, что реакция сопровождалась протекающей в мягких условиях свободнорадикальной изомеризацией, формально аналогичной хорошо известной катионной перегруппировке Вагнера—Меервейна (подробнее о механизме этой перегруппировки см. ниже). 7-*син*-строение изомеров (CXXIV) указывало на *эндо*-положение заместителя в соответствующем промежуточном радикале (CXXI) и, следовательно, на *эндо*-стереоспецифичность первоначальной радикальной атаки.

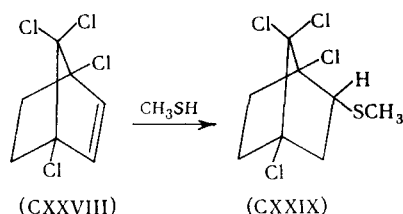
В течение некоторого времени строение продуктов типа (СХХIV) было спорным* ввиду того, что строгое его доказательство вызвало определенные трудности. Однако позже *син*-конфигурация заместителя была надежно установлена на основании анализа ЯМР-спектра продукта дехлорирования 7-*син*-тиолацетата (СХХV) ^{73,75-78} и сравнением ЯМР-спектров соответствующих сульфидов ряда ГХНБД и 1,2,3,4,7-*анти*-пентахлорнорборнадиена (СХХVIб) ⁸⁴.

Наблюдаемое в реакциях присоединения к ГХНБД полное обращение направления радикальной атаки авторы ^{73, 74, 82, 83} объясняли главным образом стерическим экранированием *экзо*-стороны молекулы диена объемистыми электроотрицательными 1,4,7-заместителями:



Действительно, 1,4,7,7 - тетрахлор - 2,3 - метилтионорборнадиен - 2,5 (СХХVIIа) и 1,2,3,4-тетрахлор-7,7-диметоксинорборнадиен-2,5 (СХХVIIб), также содержащие на мостике объемистые электроотрицательные заместители, присоединяют алкилтиолы в основном аналогично ГХНБД ⁸⁵.

1,4,7,7-Тетрахлорнорборнен-5 (СХХVIII) даже при наличии 2,3-*эндо*-атомов водорода также присоединяет метилмеркаптан *эндо*-стереоспецифично ⁸⁶.

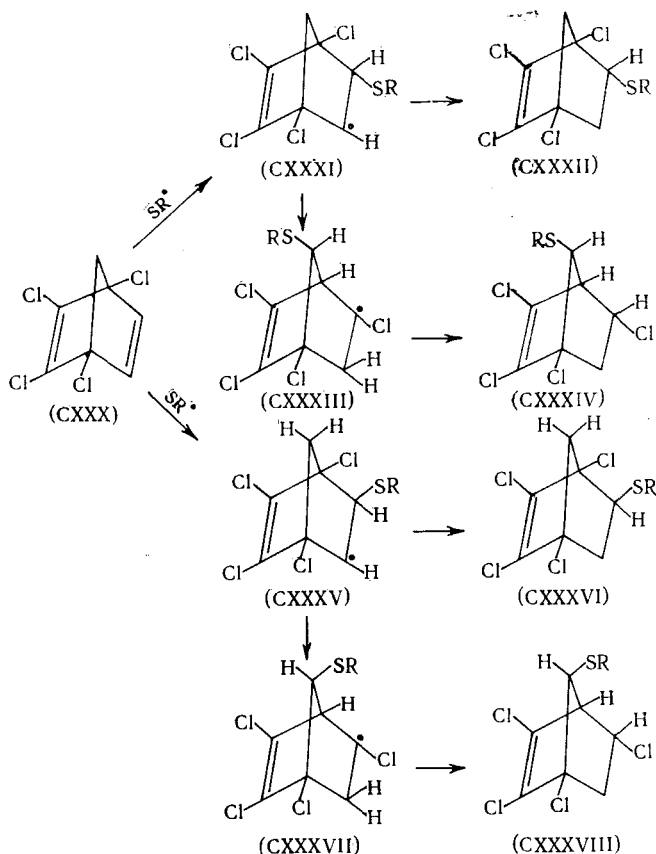


Однако не только заместители, находящиеся на мостике, играют роль стерического барьера для *экзо*-атаки радикалом. Тиолирование 1,2,3,4-тетрахлорнорборнадиена-2,5 (ТХНБД) (СХХХ) тиоуксусной кислотой ^{72, 74} или этилмеркаптаном ⁸⁴ протекает нестереоспецифично с образованием смеси *эндо*- и *экзо*-эпимеров (СХХХII), (СХХХVI) и соответствующих продуктов их перегруппировки [7-*син*- и 7-*анти*-эпимеры (СХХХIV), (СХХХVIII), (схема 7, стр. 1054)], причем ~30% продуктов обязано *эндо*-радикальной атаке.

Очевидно, отсутствие мостиковых атомов хлора в ТХНБД по сравнению с ГХНБД вызывает заметное облегчение *экзо*-подхода радикала к кратной связи. Последнее сказывается и на экспериментальных условиях проведения реакции: нагревание 48 часов при 60° в случае ГХНБД и экзотермичная реакция для ТХНБД ⁷³.

* В работах Дэвиса и сотр. ^{82, 83} принималась *син*-конфигурация заместителя на основании отсутствия соответствующего *экзо*-продукта; в работах ^{72, 74} предполагалась *анти*-конфигурация на основании аналогии с реакцией присоединения к тетрачлорнорборнадиену.

Схема 7



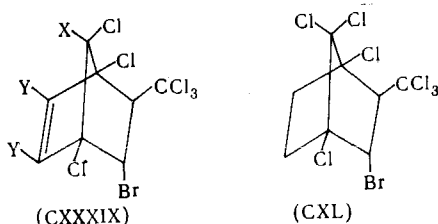
Таким образом, направление радикальной атаки на полихлорзамещенные НБ и НБД контролируется как мостиковыми С-7, так и, хотя и в меньшей степени, подмостиковыми С-1 и С-4-атомами хлора. Однако само по себе введение 1,4-заместителей не является, вероятно, достаточным условием для *эндо*-подхода радикала, поскольку показано, что 1,4-дихлорнорборнен (XXVI) с CH_3SH , CCl_3Br и CHCl_3 образует лишь *экзо*-продукты³³. Отсутствие 2,3-*эндо*-водородных атомов в замещенных НБД заметно облегчает *эндо*-атаку радикалом. При этом экранирующий эффект 2,3-*эндо*-водородных атомов в НБ, вероятно, сравним по величине с подобным, но противоположно направленным эффектом 1,4-атомов хлора в ТХНБД: при присоединении тиоуксусной кислоты к НБД выделено 17%⁶⁴ *эндо*-тиоацетата типа (XCV), а для ТХНБД в сравнимых условиях количество *эндо*-эпимера (CXXXII) удваивается⁷³.

По-видимому, из двух мостиковых заместителей именно 7-*анти*-атом хлора выполняет роль стерического барьера для *экзо*-атаки. Так, показано⁸⁴, что в реакции с этилмеркаптаном и тиофенолом 1,2,3,4-*син*-7-пентахлорнорборнадиен-2,5 (CXXXVIa) ведет себя аналогично ТХНБД, а его 7-*анти*-изомер (CXXXVIб) — аналогично ГХНБД.

Теперь уже можно утверждать, что правило «*экзо*-присоединения» нельзя считать всеобъемлющим и направление атаки свободным радикалом является функцией степени замещения диена, положения и характера заместителей.

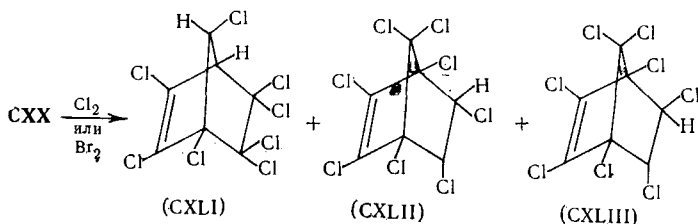
Однако все исследованные выше бициклические олефины содержали однозначные по индуктивному эффекту заместители (OCH_3 , Cl). Оставалось неясным, является ли влияние объемистых заместителей на направление радикальной атаки в полизамещенных НБ и НБД чисто стереическим эффектом или в этом случае проявляется также и электронный фактор.

С этой точки зрения интересно, что присоединение CCl_3Br к ГХНБД, ТХНБД, 7-анти-пентахлорнорборнадиему (СХХVIб), 1,4,7,7-тетрахлорнорборнену (СХХVIII), 2,3-диметилтио-1,4,7,7-тетрахлорнорборнадиему (СХХVIIа) приводит, так же как и в случае самого НБ, только к продуктам *транс*-присоединения с *экзо*-расположением трихлорметильной группы типа (СХХХIX), (СХL)⁸⁶.



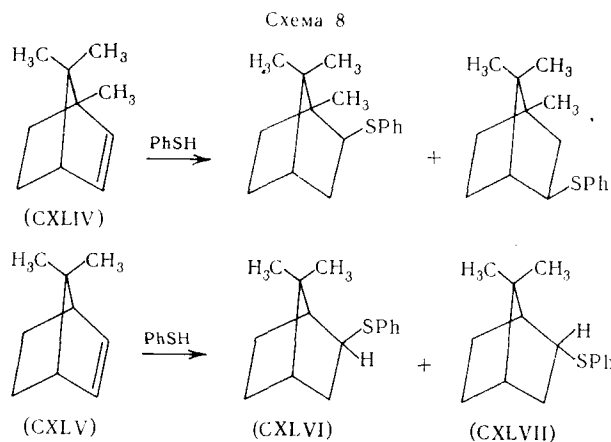
где $\text{X}=\text{Cl}$, H ; $\text{Y}=\text{Cl}$; $\text{X}=\text{Cl}$; $\text{Y}=\text{SCH}_3$

При изучении бромирования и хлорирования ГХНБД, хотя авторам и не удалось ингибировать ионные процессы, также было показано, что происходит *экзо*-радикальная атака атомами галоида и большая часть 7-анти-изомера (СХLI) образуется в результате изомеризации продукта радикального *экзо*-присоединения⁸⁷.



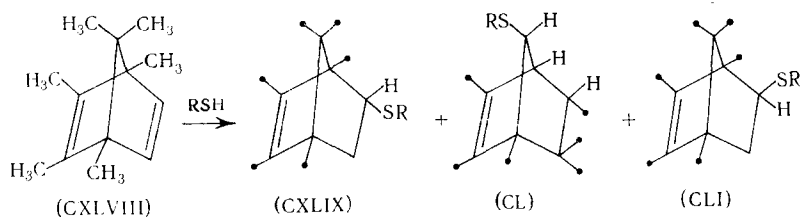
Чисто радикальное хлорирование ГХНБД осуществили те же авторы при действии хлористого сульфурла с образованием тех же трех изомеров, но в другом соотношении. Отметим, что если в реакции с Cl_2 *цис-эндо*-продукт (CXLII) практически отсутствует, то при использовании SO_2Cl_2 он составляет 11% изомерной смеси, что, очевидно, связано с большим размером адденда-переносчика.

На основании исключительной *экзо*-атаки объемистым CCl_3 -радикалом и аналогичного поведения атомов галоида авторы цитированных выше работ⁹,⁸⁶ пришли к выводу, что направление радикальной атаки в ряду замещенных НБ и НБД управляется в основном электронными, а не стерическими факторами. При этом относительно более электрон-дефицитные радикалы $\text{CCl}_3\cdot$ и $\text{Br}\cdot$ будут испытывать некоторое притяжение со стороны мостиковых атомов хлора, а менее электрофильные тиорадикалы $\text{CH}_3\text{S}\cdot$ отталкиваться теми же заместителями, что способствует *эндо*-радикальной атаке. Это предположение, по мнению авторов, согласуется с исключительным *экзо*-присоединением тиофенола к борнилену (CXLIV) и апоборнилену (CXLV)¹⁰⁹ (схема 8).



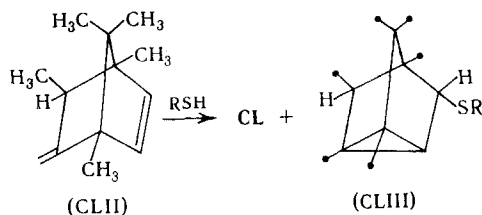
При повторном проведении Брауном последней реакции⁸⁸ была подтверждена высокая степень *экзо*-стереоизбирательности, однако оказалось, что в этом случае образуется все же до 5% *эндо*-тиоэфира (CXLVII), по сравнению с 0,5% для самого НБ.

С другой стороны, недавно показано^{89,90}, что присоединение *трет*-бутилмеркаптана к гексаметилнорборнадиену (ГМНБД) (CXLVIII) происходит с высокой степенью *эндо*-стереоизбирательности с образованием 5-*эндо*-, 7-*син*- и 5-*экзо*-сульфидов (CXLIX—CLI) в соотношении 51:45:4, соответственно:



где $R = \text{трет.}-C_4H_9$.

Стереоспецифичная *эндо*-радикальная атака наблюдалась также в реакции *трет*-бутилмеркаптана с метилепентаметилнорборненом (CLII)^{89,90}. При этом были получены нортрицикленовый и 7-*син*-сульфиды (CL), (CLIII) — оба за счет присоединения тиола к внутрициклической двойной связи диена*:



где $R = \text{трет.}-C_4H_9$.

* В этом случае, кроме уже упоминавшейся свободнорадикальной изомеризации типа Вагнера — Меервейна, наблюдалась 1,3-миграция водорода в промежуточно образующемся радикале. Подробнее об этом смотри ниже, стр. 1060.

Из двух диенов (CXLVIII) и (CLII) первый оказался намного более реакционноспособным в реакции тиолирования, а внутрициклическая двойная связь диена (CLII) намного более реакционноспособна, чем семициклическая, аналогично тому, что было найдено ранее для незамещенных олефинов^{48, 65} (см. стр. 1051).

Учитывая результаты тиолирования полиметилированных бицикленов приходится принять, что стереохимия свободнорадикального присоединения к норборненовым и диеновым системам определяется, вероятно, сложной совокупностью электронных и стерических факторов. Можно полагать, что имеется определенный нижний предел величины большинства обсуждаемых стерических и электронных эффектов, проявляемых заместителями, присутствующими как в норборнильной системе, так и в молекуле атакующего адденда. Адденды с умеренными стерическими требованиями (галониды, галонидводороды, некоторые меркаптаны, тетрафторгидразин, нитрилхлорид) могут атаковать молекулы незамещенных НБ и НБД из *экзо*- и *эндо*-направлений, с предпочтительной *экзо*-атакой. В случае 2-*эндо*-замещенных НБ и НБД соотношение продуктов зависит от стереоэлектронных взаимоотношений 2-*эндо*-заместителя и адденда на обеих стадиях реакции присоединения. В случае же НБ и НБД, имеющих 1,4,7-заместители, 7-заместитель, находящийся над плоскостью двойной связи, и в меньшей степени подмостиковые заместители проявляют существенный стерический контроль. Последний может и не проявиться, однако, в случае аддендов с умеренными стерическими требованиями (как это, очевидно, происходит при реакции тиофенола с борниленом и апоборниленом).

Аналогичное предположение было недавно высказано Брауном⁸⁸, который исследовал присоединение различных реагентов в полярных и радикальных условиях к НБ и апоборнену (CXLV) (в том числе и радикальное тиолирование). Браун пришел к выводу, что нарушение *экзо*-стереоспецифичности в реакциях апоборнилена является следствием проявления стерического контроля со стороны 7-метильных заместителей. Однако последний может и не проявиться в зависимости от механизма присоединения адденда и стерических требований последнего.

В этой связи уместно также упомянуть о двух недавних работах^{91, 92}, в которых отмечено, что относительная реакционная способность олефина в радикальных реакциях присоединения зависит в основном от индукционного эффекта алкильного заместителя в случае присоединения небольших радикалов и определяется стерическими требованиями при атаке объемистыми радикалами.

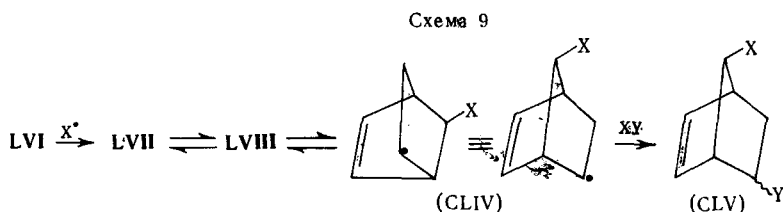
Говоря об электронных эффектах заместителей, не следует, очевидно, ограничиваться рассмотрением лишь электростатического взаимодействия их с атакующим радикалом. Такая точка зрения, принятая в работе⁸⁶ для объяснения исключительного *экзо*-присоединения CCl_3 -радикалов к полихлорзамещенным НБ и НБД, заставляет приписать относительно нуклеофильные свойства тиоильным радикалам, что находится в явном противоречии с известными данными^{93, 94}. Очевидно, наряду с электростатическим взаимодействием заместителей следует в неменьшей степени учитывать и их влияние на двойную связь бициклена. Так, например, известно, что если НБ и НБД очень легко присоединяют различные электрофильные реагенты^{95, 96}, то в молекуле ГХНБД 5,6-двойная связь практически утратила нуклеофильный характер и соответствующие реакции проходят в гораздо более жестких условиях и с очень незначительным выходом^{73, 83}.

Принимая во внимание магнитную анизотропию двойной связи (например, смещение сигналов 2,3-винильных протонов под действием 7-*син*-CH₃-группы⁹⁷), наиболее вероятным кажется, что в рассматриваемых системах направление радикальной атаки будет определяться наряду со стерическими факторами также и сложными стереоэлектронными эффектами заместителей.

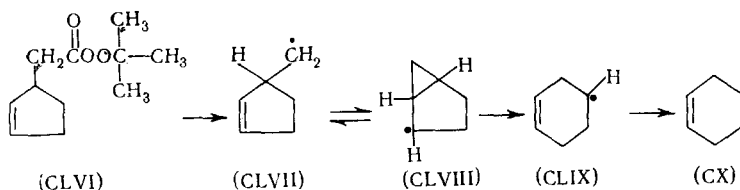
Несомненно, что дальнейшее накопление экспериментальных фактов в этой области позволит более четко разграничить влияние стерических и электронных эффектов на стереохимический результат реакций.

6. Механизм изомеризации норборненильных радикалов

Результаты, описанные в предыдущей главе, свидетельствуют о том, что реакции присоединения к НБД обычно сопровождаются перегруппировкой промежуточных радикалов с образованием нортрицикленовых структур или соединений с 7-*син*- или 7-*анти*-положением заместителя. При этом, как правило, в одной реакции до последнего времени не наблюдалось образования обоих изомеризованных продуктов. Однако казалось весьма странным, почему нортрициклильный (циклопропилкарбинильный) радикал (LVIII), находящийся в равновесии с норборнильным радикалом (LVII)^{61, 62}, не вступает в подобное же равновесие с радикалом (CLIV) за счет, казалось бы, равновероятного разрыва 2,6-связи (схема 9). Тем более, что в ряде недавних работ образование

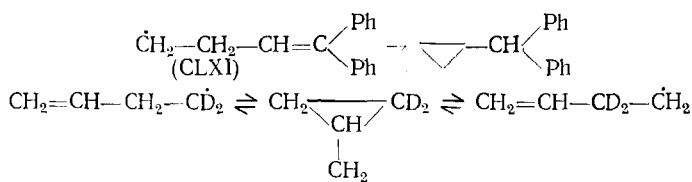


циклопропилкарбинильного радикала принимается в качестве промежуточной стадии 1,2-миграции винильных групп. Такой механизм был, например, предложен для термической перегруппировки *трет*-бутил- Δ^2 -циклопентенилпероксиацетата (CLVI)⁹⁸:



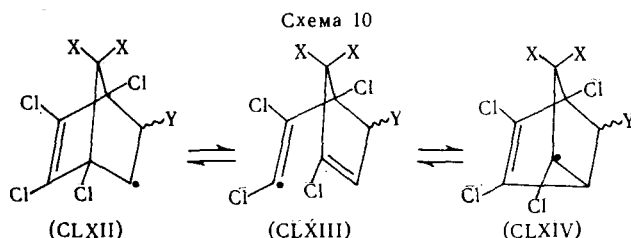
Отметим, что в ходе перегруппировки эфира (CLVI) происходит преобразование первичного радикального центра (CLVII) во вторичный (CLIX). Хотя авторы⁹⁸ и не считают это достаточной движущей силой, тем не менее обратная изомеризация (из соответствующего циклогексенильного производного) в тех же условиях не происходит.

Подтверждением предложенного механизма является образование циклопропилдифенилметана при генерировании 4,4-дифенил-3-бутенильных радикалов (CLXI) из соответствующих перэфиров⁹⁸ или образование смеси 1-бутена-3,3-*d*₂ и 1-бутена-4,4-*d*₂ при радикальном декарбонировании 4-пентенала⁹⁹:



Учитывая все приведенные выше сведения, следовало бы ожидать, что нортрицикльный радикал (LVIII) также может играть роль промежуточного продукта в процессе 1,2-винильной миграции с образованием 7-замещенных НБ (CLV).

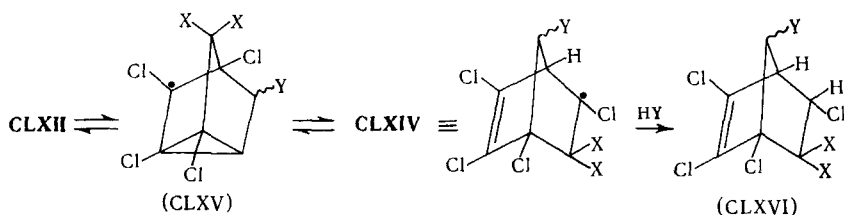
Именно такую схему для механизма упоминавшейся выше радикальной перегруппировки типа Вагнера — Меервейна и предложили Дэвис и Альден¹⁰⁰, а затем надежно подтвердил ряд экспериментальных фактов, и она принимается ныне в работах других исследователей. Первоначально полагали, что перегруппировка протекает по схеме^{10, 72, 101}, аналогичной предложенной ранее для высокотемпературной изомеризации борнанных радикалов³². Однако ни в одном из изученных случаев не был обнаружен замещенный аллилциклопентен, соответствующий радикалу (CLXIII). Возникновение изомеризованного радикала (CLXIV) как непосредственно из CLXII, так и через стадию образования CLXIII требует к тому же относительно неблагоприятного с энергетической точки зрения разрыва C₁—C₂-винильной связи (энергия диссоциации такой связи на 10 ккал/моль больше энергии диссоциации C—C-связи в алканах)¹⁰².



Поскольку до последнего времени в реакциях с участием самого НБД обнаруживали лишь образование замещенных нортрицикленов, очевидно, важным фактором для протекания гомолитической изомеризации по схеме 9 является введение в молекулу диена заместителей, благоприятствующих β-разрыву со смещением равновесия в сторону образования радикала (CLIV). Это находится в полном соответствии с известными общими положениями химии свободных радикалов^{103, 104}.

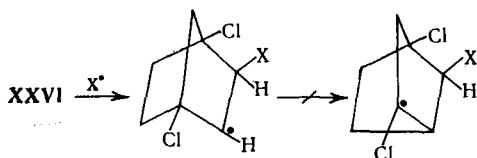
Движущей силой наблюдаемой перегруппировки является, по-видимому, большая устойчивость радикала (CLXIV) по сравнению с радикалом (CLXII), вызванная стабилизацией радикального центра соседним атомом хлора. Последнее согласуется с известными работами Несмеянова и Фрейдлиной и сотр. по изомеризации ациклических галоидсодержащих радикалов^{41, 105, 106}. Аналогичным образом переход от вторичного к третичному радикальному центру является, вероятно, движущей силой перегруппировки в реакциях с участием ГМНБД (схема 12 стр. 1061).

Схема 11



При этом, если в реакции с ГХНБД соотношение *син/эндо* сульфидов (СХХIV)/(СХХIII) (схема 6, стр. 1052) составляло $\sim 3:1$ ⁷³, то в аналогичных условиях с ГМНБД оно становится лишь $\sim 1:1$ ⁹⁰. Это хорошо согласуется с известным большим стабилизирующим эффектом атома хлора, стоящего при радикальном центре, по сравнению с соответствующим эффектом метильной группы⁴¹.

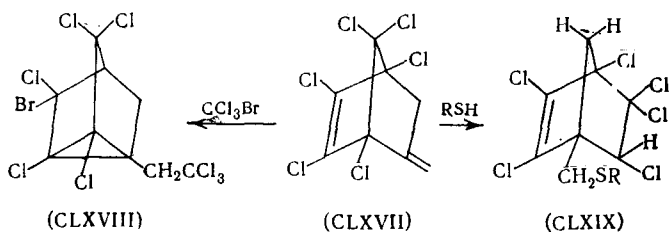
Характерно, что в отсутствие второй двойной связи в молекуле 1,4-дихлорнорборнена (ХХVI) даже при наличии атома хлора, который должен был бы выгодно стабилизировать новый радикальный центр, продуктов изомеризации не было обнаружено³³:



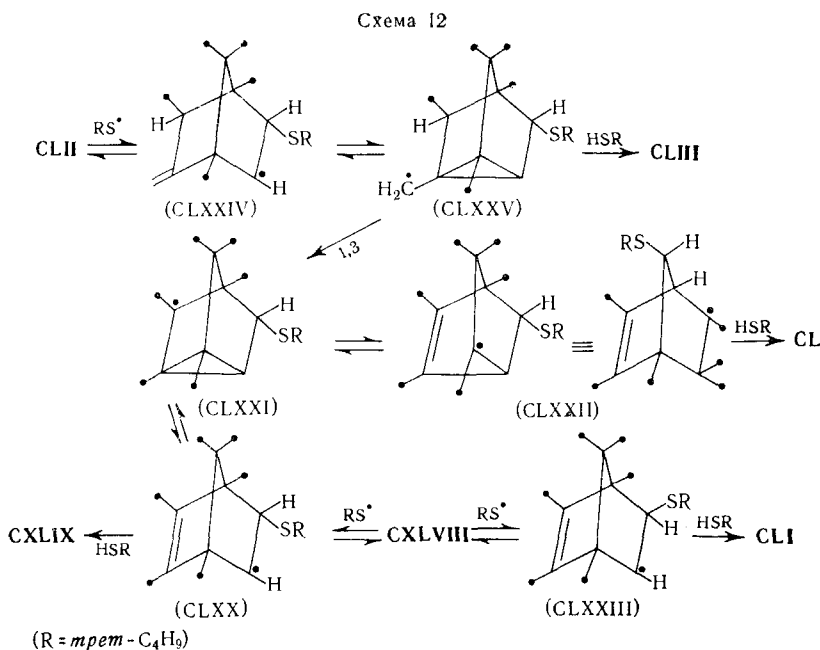
В соответствии с предложенным механизмом строение и соотношение конечных продуктов реакции присоединения к замещенным НБД должно подчиняться воздействию стерических и электронных факторов на положение равновесия $\text{CLXII} \rightleftharpoons \text{CLXV} \rightleftharpoons \text{CLXIV}$ и скорость передачи цепи промежуточно образующимися радикалами.

Действительно, в случае присоединения тиоуксусной кислоты к ГХНБД⁷³ уменьшение стерической напряженности на стадии переноса цепи от *экзо*-радикала (СХХХV) к *эндо*-радикалу (СХХХI) (схема 7), приводит, очевидно, к увеличению времени жизни первого. Это, в свою очередь, существенно изменяет соотношение продуктов: *экзо/анти* СХХХVI/СХХХVIII $\sim 1:1$, в то время как *эндо/син* СХХХII/СХХХIV $\sim 18:1$. Экранирование 7-*анти*-атомом хлора *экзо*-стороны молекулы ГХНБД по сравнению с ТХНБД также проявляется в соотношении полученных тиоацетатов: *эндо/син* СХХХIIIг/СХХХIVг $\sim 0,7:1$, а для *эндо/син* СХХХII/СХХХIV $\sim 18:1$.

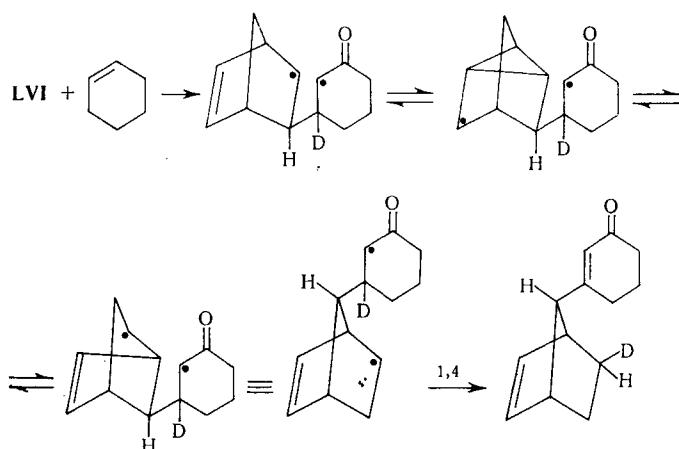
При изучении реакции ГХНБД с метил- и этилмеркаптанами при различных температурах и концентрациях адденда, а также в сравнимых условиях, но с различными тиолами⁷³, было показано, что соотношение продуктов, а следовательно, и положение равновесия соответствующих радикалов (схема 11, X=Cl) существенно зависит от экспериментальных условий и константы скорости передачи цепи участвующим в реакции аддендом. Последнее подтверждается также и на примере реакций с участием гексахлорметиленнорборнена (CLXVII): только соответствующий нортрициклен (CLXVIII) был выделен при взаимодействии этого диена с CCl_3Br , в то время как адденды с меньшей константой переноса (алкилтиолы, тиоуксусная кислота, метилтиогликолят) дают только продукты перегруппировки типа (CLXIX)⁹⁷:



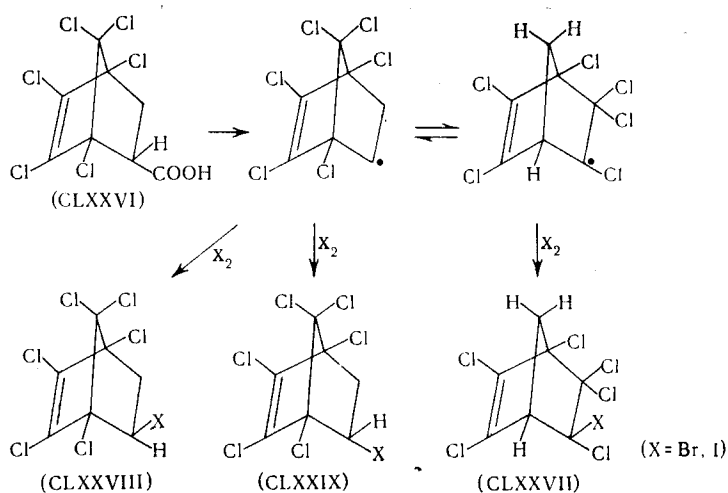
Подтверждением предложенной схемы перегруппировки является также возникновение одного и того же 7-син-сульфида (CL) при тиолировании ГМНБД и метилепентаметилнорборнена (CLII), что может происходить, очевидно, лишь через образование общего промежуточного нортирицкленового радикала (CLXXI) (схема 12)^{89, 90}. Присутствие в реакционной смеси нортирицкленового продукта, соответствующего радикалу (CLXXV), и отсутствие сульфида, соответствующего радикалу (CLXXI), связано, по-видимому, со стерическими препятствиями на стадии переноса цепи с участием последнего:



Интересно, что для образования 7-син-сульфида (CL) из диена (CLII) авторы допускают 1,3-миграцию водорода с соответствующим сдвигом радикального центра в радикале (CLXXV). Возможность такой миграции подтверждается, например, данными, полученными в работе¹⁰⁷, в которой описывается экзо-стереоспецифическая 1,4-миграция водорода при фотохимическом взаимодействии НБД с циклогексеном-2 или 3-метилциклогексеном-2:



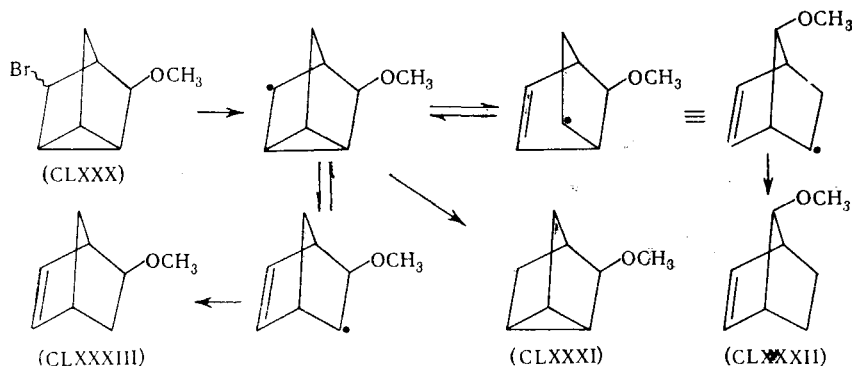
Таким образом, в радикальных реакциях присоединения к полизамещенным НБД устанавливается равновесие промежуточно образующихся радикалов по схеме 9. При этом положение равновесия определяется совокупностью стерических и электронных взаимодействий заместителей реагентов, а также условиями эксперимента. Еще одним примером этому служит проведенная Дэвисом и Масон² модифицированная реакция Хундиккера для 1,4,5,6,7,7-гексахлорнорборнен-2-карбоновой-5 кислоты (CLXXVI) и ее метильного аналога. В обоих случаях при использовании брома происходит образование соответствующих перегруппированных продуктов (CLXXVII). Очевидно, участие в реакции более медленного переносчика цепи (по сравнению с иодом) обеспечивает возможность изомеризации:



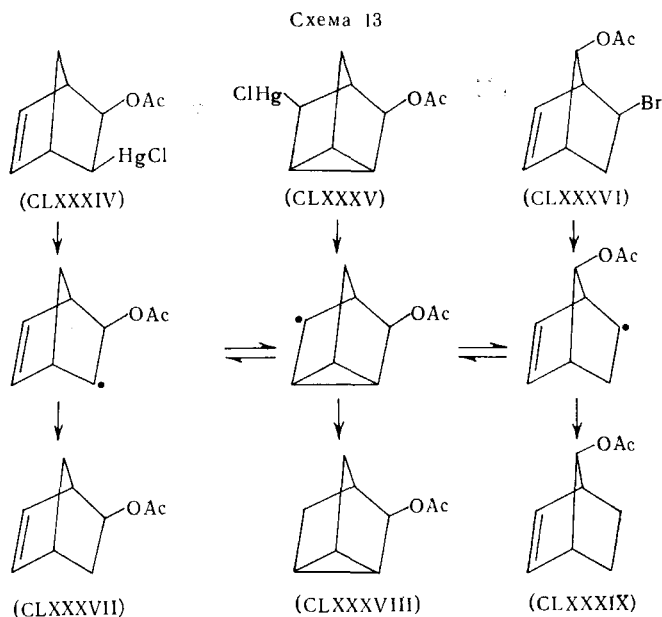
Интересно, что соотношение *экзо*- и *эндо*-галогенидов (CLXXVIII) : (CLXXIX) при использовании иода выше, чем для брома, что также, очевидно, подтверждает в данном случае важность электронного фактора.

В самое последнее время появились сообщения о перегруппировке типа Вагнера—Меервейна при взаимодействии незамещенного НБД с тетрафторгидразином⁴⁶ и циклогексеном-2¹⁰⁷.

Дэвис, Дан и Хей, исследуя реакцию реактивов Гриньяра с метокси-замещенным нортициклилбромидом (CLXXX)*, обнаружили в реакционной смеси, кроме соответствующего нортициклена (CLXXXI), оба норборненовых эфира (CLXXXII) и (CLXXXIII)²:

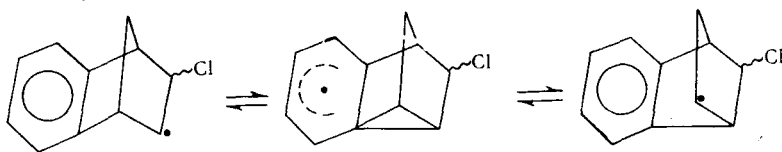


Аналогичные результаты обнаружены при восстановлении ацетокси-замещенных меркурхлоридов (CLXXXIV), (CLXXXV) или бромида (CLXXXVI) натрийборгидридом, три-*n*-бутил- и трифенилоловогидридом или дейтеридом¹⁰⁸. Независимо от исходного ацетата авторы получали равновесную смесь трех продуктов (CLXXXVII) — (CLXXXIX) см. схему 13:



Радикальная перегруппировка с 1,2-сдвигом фенильной группы наблюдалась при взаимодействии бензнорборнадиена (XXIV) с нитрил-хлоридом⁶⁷:

* При катализе CoCl_2 .



Интересно, что в этом случае соотношение изомеров *эндо/син* $\sim 20/1$, а *экзо/анти* $\sim 1,3/1$, что также, по-видимому, свидетельствует о стерическом контроле в промежуточно образующихся радикалах.

Из приведенных примеров становится очевидным, что в различных экспериментальных условиях, в частности при участии в реакции аддендов с низкой константой переноса, время жизни промежуточных радикалов может стать достаточным для установления равновесия по схеме 9 (стр. 1058).

* *
*

Таким образом, в рассматриваемых реакциях обнаруживаются довольно сложные и порой весьма противоречивые взаимоотношения стерических и электронных эффектов заместителей, определяющих направление обеих стадий 1,2-присоединения, а также положение равновесия промежуточно образующихся радикалов.

Поэтому продолжение исследований в этой области с применением современных методов идентификации весьма интересно и полезно для выяснения как общих, так и частных закономерностей химии свободных радикалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. I. Davies, S. J. Cristol, в кн.: *Advances in free radical chemistry*, ed. by G. H. Williams, vol. I, Logos Press, L., 1965, стр. 155.
2. D. I. Davies, Special Publication (London Chem. Soc.), **24**, 201 (1970).
3. Ч. Уоллинг, Э. Хойзер, в кн.: *Органические реакции*, сб. 13, М., 1966, стр. 103.
4. Ф. У. Стэси, Дж. Ф. Гаррис мл., Там же, стр. 170.
5. S. J. Cristol, G. D. Brindell, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5699 (1954).
6. G. D. Brindell, S. J. Cristol, в кн.: *Organic Sulfur Compounds*, ed by N. Kharasch, L.-N. Y., 1961, стр. 121.
7. P. von R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 699; 701 (1967).
8. Hiroshi Fujimoto, Kerichi Fukui, Tetrahedron Letters, **1966**, 5551.
9. D. I. Davies, L. T. Parfitt, C. K. Alden, J. A. Claisse, J. Chem. Soc. (C), **1969**, 1585.
10. H. Stockman, J. Org. Chem., **29**, 245 (1964).
11. Л. А. Хейфиц, Г. И. Ильина, Г. П. Молдованская, ЖОрХ, **9**, 1636 (1969).
12. I. Bokach, C. H. Krauch, D. Elad, Tetrahedron Letters, **1966**, 3253.
13. D. Elad, G. Friedman, J. Chem. Soc. (C), **1970**, 893.
14. D. J. Trecker, J. P. Henry, Chem. Commun., **1966**, 258.
15. M. I. Sheinbaum, J. Org. Chem., **33**, 2586 (1968).
16. E. Tobler, D. J. Foster, Там же, **29**, 2839 (1964).
17. D. J. Davies, J. Chem. Soc., **1960**, 3669.
18. M. S. Kharasch, H. N. Friendlander, J. Org. Chem., **14**, 239 (1949).
19. F. S. Fawcett, Chem. Rev., **1950**, 219.
20. S. J. Cristol, J. A. Reeder, J. Org. Chem., **26**, 2182 (1961).
21. N. O. Brace, Там же, **27**, 3027 (1962).
22. C. L. Osborn, T. V. Van Auken, D. J. Trecker, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5806 (1968).
23. E. Tobler, D. Battin, D. J. Foster, J. Org. Chem., **29**, 2834 (1964).
24. K. Schrage, Tetrahedron, **23**, 3033 (1967).
25. H. Schechter, J. J. Gardikes, T. S. Cantrell, G. V. Tiers, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3005 (1967).
26. C. Pac, S. Tsutsumi, Tetrahedron Letters, **1965**, 2341.
27. P. Boldt, L. Schulz, Там же, **1967**, 4351.

28. J. Q. Madsen, S. O. Lawsson, *Arkiv. kemi.*, **28**, 389 (1968).
29. D. D. Tanner, G. C. Gidley, *J. Org. Chem.*, **33**, 38 (1968).
30. J. A. Berson, R. Swidler, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4366 (1953).
31. J. A. Berson, Там же, **76**, 5748 (1954).
32. J. A. Berson, C. J. Olsen, J. S. Walla, Там же, **84**, 3337 (1962).
33. C. K. Alden, D. I. Davies, P. J. Rowley, *J. Chem. Soc(C)*, **1968**, 705.
34. L. H. Zalkow, C. D. Kennedy, *J. Org. Chem.*, **29**, 1290 (1964).
35. A. G. Ludwick, I. C. Martin, Там же, **34**, 4108 (1969).
36. J. Cristol, R. P. Arganbright, D. Brindell, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6035 (1957).
37. H. Kwart, I. L. Nyce, Там же, **86**, 2601 (1964).
38. J. K. Still, F. M. Sonnenberg, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 4587.
39. Ph. S. Skell, в кн.: *Organic Reaction Mechanisms*, L., 1965, стр. 71.
40. H. L. Goering, P. J. Abelle, B. P. Aycock, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3588 (1952).
41. R. Kh. Freidlina, см.¹, стр. 211.
42. P. A. Abelle, L. H. Piette, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 916 (1962).
43. N. A. Le Bel, Там же, **82**, 623 (1960).
44. N. A. Le Bel, I. E. Huber, L. H. Zalkow, Там же, **84**, 2226 (1962).
45. N. A. Le Bel, P. D. Berne, E. R. Karger, J. C. Powers, P. M. Subramanian, Там же, **85**, 3199 (1963).
46. G. N. Sausen, A. L. Logothetis, *J. Org. Chem.*, **33**, 2330 (1968).
47. J. W. Wilt, A. A. Levin, Там же, **27**, 2319 (1962).
48. D. J. Trecker, J. P. Henry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3204 (1963).
49. J. Gresser, A. Rajbenbach, M. Schwarz, Там же, **83**, 3005 (1961).
50. E. S. Huyser, G. I. Echegary, *J. Org. Chem.*, **27**, 429 (1962).
51. S. J. Cristol, T. W. Russel, D. I. Davies, Там же, **30**, 207 (1965).
52. M. M. Martin, D. C. DeLongh, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3526 (1962).
53. H. H. Hart, F. J. Chloupek, Там же, **85**, 1155 (1963).
54. H. U. Daenker, J. Ducey, *Helv. chim. acta*, **45**, 1972 (1962).
55. H. Bluestone, S. B. Soloway, J. Hyman, R. E. Lidov, *Ам. пат.*, 2782238 (1954); *C. A.* **51**, 8132 (1957).
56. D. I. Davies, L. T. Parfitt, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 2691.
57. S. J. Cristol, G. D. Brindell, J. A. Reeder, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 635 (1958).
58. S. J. Cristol, I. K. Harrington, M. S. Singer, Там же, **88**, 1529 (1966).
59. E. Maham, R. P. Loutham, *Ам. пат.*, 3019267 (1962); *C. A.*, **56**, 12773 (1962).
60. S. J. Cristol, D. I. Davies, *J. Org. Chem.*, **29**, 1282 (1964).
61. R. Warner, R. I. Strunk, H. G. Kuivila, Там же, **31**, 3381 (1966).
62. S. J. Cristol, R. W. Glason, Там же, **34**, 1762 (1969).
63. C. K. Alden, D. I. Davies, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 2007.
64. T. W. VanAuken, E. A. Rick, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 2709.
65. J. A. Claisse, D. I. Davies, *J. Chem. Soc. (C)*, **1966**, 1045.
66. H. G. Kuivila, C. R. Warner, *J. Org. Chem.*, **29**, 2845 (1964).
67. S. J. Cristol, G. Nachtigall, Там же, **32**, 3727 (1967).
68. E. S. Huyser, R. M. Kellogg, Там же, **30**, 3003 (1965).
69. S. J. Cristol, T. W. Russel, D. I. Davies, Там же, **30**, 207 (1965).
70. J. A. Claisse, D. I. Davies, *J. Chem. Soc. (C)*, **1965**, 4894.
71. Е. Н. Прилежаева, В. А. Азовская, Д. В. Цымбал, Е. Н. Гурьянова, Г. М. Андрианова, М. Ф. Шостаковский, *ЖОХ*, **35**, 39 (1965).
72. В. Ф. Быстров, В. А. Азовская, Н. П. Петухова, А. У. Степанынц, Е. Н. Прилежаева, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 381.
73. Е. Н. Прилежаева, В. А. Азовская, Н. П. Петухова, *ЖОрХ*, **4**, 621 (1968).
74. E. N. Prilezhayeva (in collaboration with V. A. Asovskaya, N. P. Petukhova, V. F. Bystrov, A. U. Stepanyantz) in «Organic Sulfur Chemistry», ed. by M. J. Janssen, N. Y.-L., **57** (1967).
75. А. У. Степанынц, В. Ф. Быстров, *Ж. структ. химии*, **9**, 906, 1089 (1968).
76. В. Ф. Быстров, А. У. Степанынц, в сб. *Радиоспектроскопические методы в структурных исследованиях*, «Паука», М., 1967, стр. 147, 161.
77. В. Ф. Быстров, О. П. Яблонский, А. У. Степанынц, Там же, стр. 177.
78. В. Ф. Быстров, О. П. Яблонский, *Ж. Структ. хим.*, **9**, 3 (1968).
79. V. F. Bystrov, A. U. Stepanyantz, *J. Molek. Spectr.*, **21**, 241 (1966).
80. А. У. Степанынц, В. Ф. Быстров, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 1003.
81. В. А. Азовская, Е. Н. Прилежаева, А. У. Степанынц, Там же, **1969**, 662.
82. J. A. Claisse, D. I. Davies, C. K. Alden, *J. Chem. Soc(C)*, **1966**, 1498.
83. C. K. Alden, J. A. Claisse, D. I. Davies, Там же, **1966**, 1540.
84. D. I. Davies, P. J. Rowley, Там же, **1967**, 2249.
85. D. I. Davies, P. J. Rowley, Там же, **1967**, 2245.
86. D. I. Davies, P. J. Rowley, Там же, **1969**, 424.
87. D. I. Davies, M. J. Pagroff, Там же, **1970**, 659.

88. H. C. Brown, J. H. Kawakami, J. Am. Chem. Soc., **92**, 1990 (1970).
89. E. N. Prilezhaeva, V. A. Asovskaia, A. U. Stepanyantz, D. Mondeshka, R. I. Schekhtman, Tetrahedron Letters, **1969**, 4909.
90. В. А. Азовская, А. У. Степанянц, Д. Мондешка, Р. И. Шехтман, И. Кошельская, Е. Н. Прилежаева, ЖОрХ, **12**, 2458 (1970).
91. J. I. Sadogan, I. H. Sadler, J. Chem. Soc. (B), **1966**, 1191.
92. M. Sarpas, V. Chavalovsky, Collect. czechosl. Chem. Commun., **33**, 2872 (1968).
93. Ч. Уоллинг, «Свободные радикалы в растворе», ИЛ, М., 1960.
94. Ю. Л. Спирин, Усп. химии, **7**, 1201 (1969).
95. L. Schmerling, J. P. Luvisi, R. W. Welch, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2819 (1956).
96. S. J. Cristol, L. G. Gaston, D. W. Johnson, Tetrahedron Letters, **1963**, 185.
97. В. Ф. Быстров, А. У. Степанянц, В. А. Миронов, ЖОХ, **34**, 4039 (1964).
98. L. H. Slaughter, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1522 (1965).
99. L. K. Montgomery, I. W. Matt, Там же, **89**, 6556 (1967).
100. C. K. Alden, D. I. Davies, J. Chem. Soc(C), **1967**, 1017.
101. J. A. Claisse, D. I. Davies, Chem. Commun., **1965**, 209.
102. К. Мортимер. Теплота реакций и прочность связей, «Мир», М., 1964, 62.
103. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реактивности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 89.
104. Л. С. Майянец, ЖФХ, **38**, 623 (1964).
105. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Р. Г. Петрова, А. Б. Терентьев, ДАН, **127**, 575 (1959).
106. A. N. Nesmeyanov, R. Kh Freidlina, V. N. Kost, M. Ja. Khorlina, Tetrahedron, **1961**, 94.
107. J. J. McCullough, P. W. Rasmussen, Chem. Commun., **1969**, 387.
108. B. M. Shambars, W. R. Jackson, G. W. Young, Там же, **1970**, 1275.
109. D. I. Davies, P. I. Rowley, J. Chem. Soc. (C), **1968**, 1833.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР, Москва