

# УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XLII

1973 г.

Вып. 12

УДК 547.15

## УСПЕХИ ХИМИИ СТАБИЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАДИКАЛОВ

*B. Д. Шолле и Э. Г. Розанцев*

Рассмотрены современные данные по строению радикалов трехвалентного углерода, приведены их основные спектральные характеристики. Наряду с классическими рассмотрены новейшие работы по синтезу стабильных углеводородных радикалов, в том числе сверхстабильных перхлорированных триарилметилов. При рассмотрении химических свойств большое внимание уделено димеризации триарилметилов, поскольку именно этот вопрос радикально изменил традиционное представление о радикалах трехвалентного углерода. Даны современные представления о некоторых углеводородных бирадикалах.

Библиография — 150 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |      |
|---|------|
| I. Введение . . . . .   | 2176 |
| II. Основные типы стабильных углеводородных радикалов . . . . . | 2176 |
| III. Строение и спектры . . . . .                               | 2179 |
| IV. Методы синтеза . . . . .                                    | 2181 |
| V. Химические свойства . . . . .                                | 2182 |
| VI. Бирадикалы . . . . .  | 2189 |

### I. ВВЕДЕНИЕ

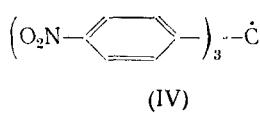
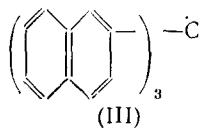
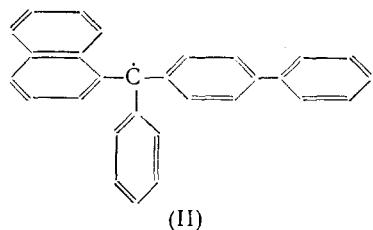
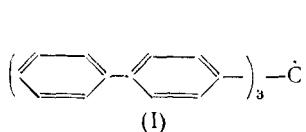
После открытия Гомбергом<sup>1</sup> трифенилметильного радикала было опубликовано громадное количество работ по химии и физике стабильных углеводородных радикалов. Многие из этих работ разобраны в известных обзорах советских и зарубежных авторов<sup>2-4</sup>. Однако прогресс в этой области знания за последние годы был столь значительным, что многие положения, считавшиеся твердо установленными, ныне устарели. В предлагаемом обзоре наряду с классическими подробно рассмотрены и новейшие работы, в значительной мере изменившие традиционное представление о радикалах трехвалентного углерода.

В литературе, как правило, все стабильные углеводородные радикалы определяются одним термином — триарилметилы, что не совсем правильно. В связи с этим целесообразно до рассмотрения свойств и методов получения стабильных углеводородных радикалов рассмотреть их основные типы.

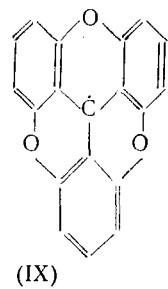
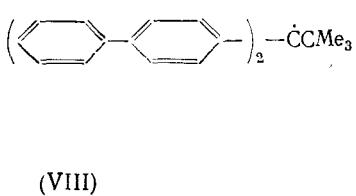
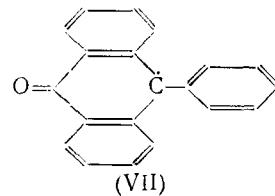
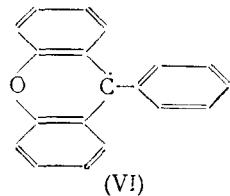
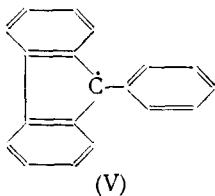
### II. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СТАБИЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Как известно, Гомберг синтезировал не трифенилметильный радикал, а его димер, и только в 1909 г. Виланд<sup>5</sup> показал, что этот димер в растворе находится в равновесии с радикалом. После установления природы трифенилметила синтезировано большое число его производных, причем некоторые, а именно: три *p*-бифенилметил(1)<sup>6</sup>, фенил-*p*-бифенил-

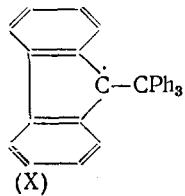
$\alpha$ -нафтилметил (II)<sup>7</sup>, три- $\beta$ -нафтилметил (III)<sup>8</sup> и три-*p*-нитрофенилметил (IV)<sup>9</sup> выделены в кристаллическом виде:



Радикалы — 9-фенилфлуоренил (V)<sup>6</sup>, фенилксантинил (VI)<sup>10</sup>, фенантренил (VII)<sup>11</sup>, ди-*p*-бифенил-*трет.*-бутилметил (VIII)<sup>12</sup>, сесквиксантигидрил (IX)<sup>13, 14</sup> существуют в равновесии со своими димерами:

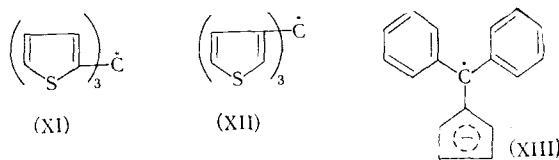


Еще в 1922 г. Шленк и Марк получили высший гомолог трифенилметила — пентафенилметил — и его бифениленовый аналог (X)<sup>15</sup>:

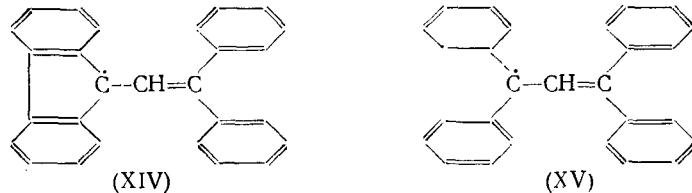


Недавно синтезированы высокоустойчивые фторированные<sup>16-18</sup> и хлорированные<sup>19</sup> производные трифенилметила; получены также аналоги трифенилметильных радикалов — тритиенилметилы (XI) и (XII)<sup>20</sup> и

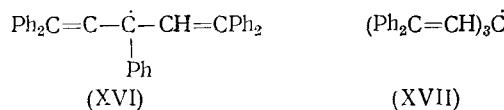
анион-радикал дифенилфульвена (XIII) <sup>21</sup>:



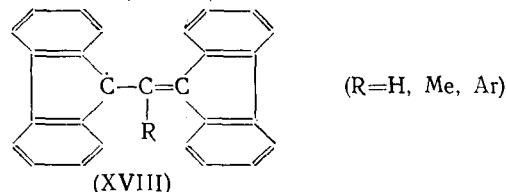
В 1922 г. Циглер<sup>22, 23</sup> осуществил синтез радикалов аллильного типа (XIV) и (XV) — представителей нового ряда радикалов трехвалентного углерода:



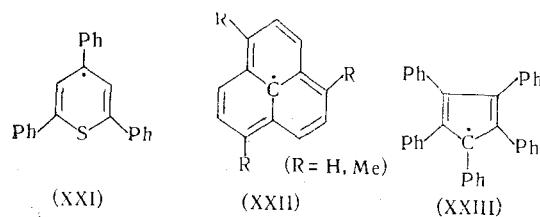
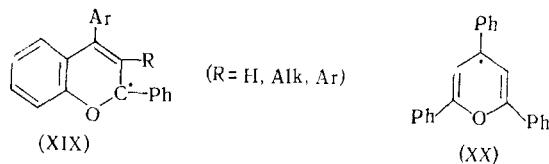
Виттиг расширил этот ряд, синтезировав би-(XVI) и триаллильные (XVII) радикалы<sup>24</sup>:



Позднее Кёльш<sup>25</sup>, Солар<sup>26</sup> и Кун с сотр.<sup>27, 28</sup> изучили целый ряд бис-бифенилен-аллилов типа (XVIII):

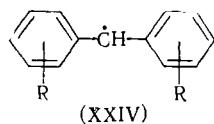


К радикалам аллильного типа можно отнести также хроменилы (XIX)<sup>29, 30</sup>, пирилы (XX)<sup>31</sup> и тиапирилы (XXI)<sup>32</sup>, фениленилы (XXII)<sup>33</sup> и выделенный в кристаллическом виде высокосимметричный пентафенилцикlopентадиенил (XXIII)<sup>34</sup>:



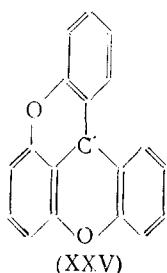
Недавно получены гетероцепные радикалы  $(PhS)_3\dot{C}$  и  $MeS(PhS)_2\dot{C}$ , оказавшиеся малоустойчивыми<sup>35</sup>.

Диарилметильные радикалы (XXIV), подробно изученные Наута<sup>36, 37</sup> и Тайлакером<sup>38</sup>, значительно менее стабильны, чем триарилметилы. В настоящее время в индивидуальном виде выделен лишь перхлордифенилметил<sup>39</sup>:



### III. СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ

Электронные спектры триарилметилов характеризуются двумя областями: очень сильного поглощения при 200—400 нм ( $\epsilon \sim 10^4$ ) и менее интенсивного поглощения при 500—650 нм ( $\epsilon \sim 10^2$ — $10^3$ )<sup>40</sup>. Сам трифенилметил поглощает в видимой области при 484 и 515 нм<sup>41</sup>. Заместители в пара-положении вызывают батохромный сдвиг этой полосы, в то время как орто-заместители — гипсохромный, что вызвано уменьшением копланарности фенильных колец. Однако радикал (XXV) поглощает при 490 и 500 нм<sup>42</sup>:



поскольку кислородные мостики препятствуют нарушению копланарности. Спектр 9-фенилфлуоренила (V) близок к спектру трифенилметила, но полосы сдвинуты на 800 см<sup>-1</sup> в сторону высших частот<sup>43</sup>. Теоретическая интерпретация электронного спектра дифенилметила дана в работе<sup>44</sup>.

Для ди- и трифенилметильных радикалов<sup>45</sup> были сняты также спектры люминесценции, из которых следует, что дифенилметил более копланарен, чем трифенилметил.

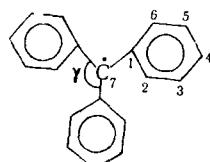
ИК-спектры радикалов трехвалентного углерода не характеристичны<sup>46, 47</sup>.

Дипольный момент трифенилметила, как следовало ожидать по соображениям симметрии, близок к нулю<sup>47</sup>.

Ранние квантово-механические расчеты<sup>48</sup> исходили из предположения, что молекула трифенилметила плоская. Однако позже было отмечено<sup>49</sup>, что необходимо учитывать взаимное отталкивание ортовородородных атомов. Расчет с учетом такого отталкивания показывает, что фенильные кольца должны быть повернуты относительно плоскости связей центрального углеродного атома на 30° (угол  $\theta$ ), т. е. молекула трифенилметила должна иметь форму пропеллера. В этом случае энергия сопряжения уменьшается незначительно, а энергия отталкивания падает весьма сильно.

Угол  $\theta$  в три-*p*-нитрофенилметиле, определенный методом рентгенографии, оказался равным 30°<sup>50</sup>. В газовой фазе для трифенилметила это

значение несколько больше — 40—45°<sup>51</sup>



Длина связи  $C_7-C_1$  составляет для трифенилметила 1,48 Å, что меньше, чем в трифенилметане (1,53 Å). Угол  $\gamma$  при переходе от трифенилметана к радикалу возрастает от 112 до 118°, что соответствует изменению гибридизации центрального атома от  $sp^3$  до  $sp^2$ .

Рентгенограммы перхлордифенилметила свидетельствуют о том, что фенильные кольца выведены из тригональной плоскости центрального атома<sup>52</sup>.

Поскольку ди- и триарилметилы — типичные π-электронные радикалы, неспаренный электрон в них делокализован по всей системе π-связей, что отчетливо проявляется в спектрах ЭПР. Константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с протонами, определенные из спектров ЭПР, для трифенилметила составляют  $a_{H(\text{орт})}=2,55$  гс,  $a_{H(\text{мета})}=1,11$  гс,  $a_{H(\text{пара})}=2,78$  гс<sup>53</sup>. Близкие значения получены из спектров электронноядерного двойного резонанса (ЭЯДР)<sup>54</sup>. Константа СТВ с изотопом  $^{13}\text{C}$  в центральном положении составляет 26 гс,  $g$ -фактор равен 2,0026<sup>55</sup>.

Более 50% спиновой плотности неспаренного электрона сосредоточено на центральном атоме углерода. В орто- и пара-положениях фенильных колец спиновая плотность положительна, в мета-положениях отрицательна.

Заместители в пара- и мета-положениях незначительно влияют на распределение спиновой плотности, в то время как при введении орто-заместителей спиновая плотность на центральном углеродном атоме увеличивается, а в фенильных кольцах уменьшается<sup>13</sup>. Это вызвано увеличением отклонения фенильных колец от копланарности. Увеличение копланарности колец, как например, в сесквиксантидриле (IX) приводит к возрастанию  $a_{H(\text{пара})}$  до 3,17 гс<sup>14</sup>.

ТАБЛИЦА I

## Константы СТВ (в гс) некоторых триарилметилов

| Радикал  | $a_{H}$ (орт) | $a_{H}$ (мета) | $a_{H}$ (пара) | Ссылка на литературу |
|--|---------------|----------------|----------------|----------------------|
| $\text{Ph}_3\dot{\text{C}}$                                | 2,55          | 1,11           | 2,78           | 53                   |
| $(p\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\dot{\text{C}}$        | 2,70          | 1,13           | 6,5 (F)        | 55                   |
| $(m\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\dot{\text{C}}$        | 2,64          | 1,09 (F)       | 2,85           | 55                   |
| $(2,6\text{-F}_2-\text{C}_6\text{H}_3)_3\dot{\text{C}}$    | 2,11 (F)      | 1,06           | 2,61           | 57                   |
| $(3,5\text{-F}_2-\text{C}_6\text{H}_3)_3\dot{\text{C}}$    | 2,14          | 1,67 (F)       | 2,52           | 57                   |
| $(p\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4)_3\dot{\text{C}}$     | 2,50          | 1,14           | 0,66 (N)       | 58                   |
| $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3\dot{\text{C}}$              | 2,89          | 1,05           | 0,34 (Me)      | 59                   |
| $(2,6\text{-}(MeO)_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\dot{\text{C}}$ | 0,14 (Me)     | 1,06           | 2,26           | 13                   |
| Сесквиксантидрил (IX)                                      | —             | 0,89           | 3,17           | 14                   |

В 9-фенилтриаксантильном радикале необычное отношение  $a_{\text{H(опто)}} : a_{\text{H(пара)}}$  = 2 свидетельствует о затрудненном вращении фенильной группы, угол отклонения которой от плоскости гетероцикла составляет  $72^\circ$ <sup>58</sup>.

В табл. 1 приведены константы СТВ некоторых триарилметилов.

Спектр ЭПР перхлортрифенилметильных радикалов представляет собой синглет с сателлитами от ядер  $^{13}\text{C}$ ,  $g$ -фактор равен 2,0025. В этих радикалах 70% спиновой плотности находится на центральном углеродном атоме, что соответствует углу поворота фенильных колец  $\theta \approx 60^\circ$ <sup>60</sup>.

ТАБЛИЦА 2

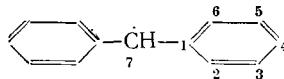
Константы СТВ на протонах  $a_i$  и спиновые плотности в симметричных диарилметилах

| Заместитель                 | $a_2$ | $a_3$ | $a_4$ | $a_5$ | $\rho_c^\pi$ | Ссылки на литературу |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|--------------|----------------------|
| H                           | 3,05  | 1,22  | 3,05  | 8,36  |              | 62                   |
| 2,6-Me <sub>2</sub>         | 2,15  | 1,43  | 3,25  | 16,27 | 0,71         | 63                   |
| 2,6-Et <sub>2</sub>         | 1,47  | 1,7   | 3,17  | 16,22 | 0,70         | 63                   |
| 2,6-(i-Pr) <sub>2</sub>     | 2,22  | 0,74  | 2,22  | 16,69 | 0,73         | 63                   |
| 2-трет.-Bu                  | 3,42  | 1,37  | 3,42  | 15,92 | 0,69         | 63                   |
| 2,5-(трет.-Bu) <sub>2</sub> | 3,15  | 1,20  | 3,50  | 15,15 | 0,66         | 64                   |

В работе<sup>61</sup> показано, что в радикалах (XXVI) и (XXVII) примерно 10% спиновой плотности делокализовано в дальних фенильных кольцах:



Распределение спиновой плотности в диарилметилах в общих чертах мало отличается от ее распределения в триарилметилах. В табл. 2 даны константы СТВ и спиновые плотности ( $\rho_c^\pi$ ) на центральном углеродном атоме:

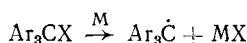


Константа СТВ на  $^{13}\text{C}$  в центральном положении радикала  $(\text{C}_6\text{Cl}_5)\dot{\text{C}}\text{Cl}$  составляет 39  $gc$ , что соответствует  $\rho_c^\pi = 0,9$ ,  $g$ -фактор равен 2,0055. Угол поворота  $\theta$  составляет  $60^\circ$ <sup>60</sup>.

Из сравнения спектров ЭПР различных диарилметилов Бучаченко и Вассерман<sup>65</sup> пришли к выводу, что в дифенилметильном радикале, в отличие от его замещенных, гибридизация центрального углеродного атома отличается от  $sp^2$ .

#### IV. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

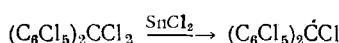
Разработанный Гомбергом метод получения триарилметилов восстановлением галоидтриарилметанов металлами<sup>1</sup> остается важным и в наше время.



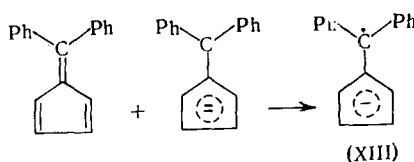
В качестве восстановителей чаще всего применяют серебро, ртуть, цинк, различные амальгамы. Вместо галогенидов триарилметилов используют также перхлораты. Реакция проводится в инертной среде, свободной от влаги, в таких растворителях как бензол, ацетон, эфир, петро-

лейный эфир, этилацетат и др. Вообще галогенид- (и перхлорат) триарилметилы — настолько сильные акцепторы электронов, что очень легко восстанавливаются широким кругом нуклеофилов таких, как магний-органические соединения<sup>22, 66</sup>, алкоголяты и феноляты<sup>67</sup>, диэтилфосфит натрия<sup>68</sup>, иодистый натрий<sup>16</sup>, неорганические анионы<sup>69</sup>, трифенилфосфин и дифениламин<sup>70</sup>, ртутьорганические соединения<sup>70</sup>, дианион циклооктатетраена<sup>71</sup>, металлокетиля<sup>72</sup>.

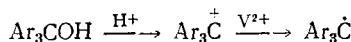
Диарилметилы получаются, в основном по Гомбергу, восстановлением соответствующих хлоридов металлами<sup>64, 73</sup>. Перхлоридфенилметил впервые был получен восстановлением соответствующего хлорида хлористым оловом<sup>39</sup>:



Анион-радикал дифенилфульвена (XIII) был получен восстановлением дифенилфульвена его же дианионом<sup>21</sup>:

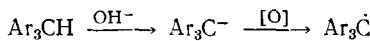


Другой общий метод получения триарилметилов — восстановлением триарилметилкарбокатионов — был предложен Конантом<sup>74</sup>. В качестве восстановителя использовался хлористый и сернокислый ванадий. Ион карбония получался при растворении трифенилхлорметана или трифенилкарбинола в серной или соляной кислотах:



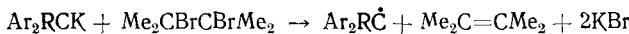
В качестве восстановителя предложены соли хрома<sup>42, 57</sup> и титана<sup>18</sup>, в качестве ионизирующих растворителей — трифтторуксусная кислота<sup>57</sup>, смесь уксусной и соляной кислот<sup>42</sup>.

Триарилметилкарбанионы, образующиеся при растворении триарилметанов в щелочах, легко окисляются в триарилметилы. Реакция протекает в водной среде, из которой радикал легко экстрагируется<sup>17</sup>. В качестве окислителей используются  $KMnO_4$ <sup>17</sup>,  $K_3Fe(CN)_6$ <sup>28</sup>,  $AgNO_3$ <sup>8</sup>, соли ртути и трифенилбромметан<sup>70</sup>.



Перхлор-ди- и -трифенилметилы получены окислением соответствующих карбанионов иодом и кислородом<sup>19</sup>.

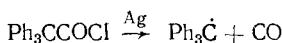
Циглер<sup>75, 76</sup> разработал удобный метод получения алкилароматических радикалов, используя дибромтетраметилэтлен как акцептор электронов:



$Ar_2RCK$  получали действием металла на эфир карбинола



Модификацию метода Гомберга предложил Шмидлин<sup>77</sup>, который получил трифенилметил действием серебра на хлорангидрид трифенилуксусной кислоты:



Отметим еще несколько способов получения триарилметилов, которые, однако, не имеют промышленного значения.

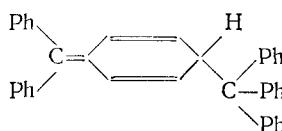
Трифенилметил образуется при распаде азосоединений, содержащих трифенилметильный остаток<sup>5, 78</sup>, трет.-бутилтрифенилперацетата<sup>79</sup>, N-бензогидрил- $\alpha, \alpha$ -дифенилнитронов,<sup>80</sup> при пиролизе тритиловых эфиров<sup>81, 82</sup> в фотохимических<sup>83</sup> и некоторых других реакциях<sup>84-87</sup>.

Основной метод получения нестабильного дифенилметила — фотолиз и термолиз различных производных дифенилметана<sup>45, 62, 88</sup>.

## V. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

### 1. Димеризация

Радикалы трехвалентного углерода находятся в термодинамическом равновесии со своими димерами. Поскольку трифенилметил впервые был получен при попытке синтеза гексафенилэтана, именно последний сочли димером радикала. Однако уже в 1905 г. Якобсон<sup>89</sup> предложил для димера формулу циклогексадиена (XXVIII):



(XXVIII)

Гомберг<sup>90</sup> тоже допускал возможность нескольких путей димеризации трифенилметила. Отсутствие надежных физических методов установления структуры не позволило тогда окончательно решить этот вопрос, а дискуссия по поводу строения димеров трифенилметила привела к тому, что единственным возможным димером стал считаться гексафенилэтан. Однако тот факт, что димеризация три-(*p*-трет.-бутилфенил) метила<sup>91</sup>, ди-(2,5-трет.-бутилфенил) метила<sup>92</sup> и ди-пара-замещенных диарилметилов протекает весьма трудно, побудил Лэнкэмпа, Наута и МакЛина пересмотреть гипотезу о строении димеров три- и диарилметилов<sup>93</sup>. Изученные ими спектры ЯМР димеров ди- и триарилметилов согласуются с циклогексадиеновой структурой и противоречат структуре полиарилэтана.

Эти же авторы синтезировали истинные тетраарилэтаны действием на диарилкарбинолы избытка ионов двухвалентного ванадия или хрома в солянокислом растворе ацетона. Истинные тетраарилэтаны с трудом, лишь при высокой температуре, диссоциируют на диарилметильные радикалы, а последние при димеризации образуют уже не тетраарилэтаны, а циклогексадиены. Температуры плавления истинных тетраарилэтанов намного выше температур плавления димеров радикалов.

Впоследствии, циклогексадиеновая структура димеров трифенилметила была еще раз подтверждена спектрами ПМР<sup>94</sup> и ЯМР<sup>13C</sup><sup>95</sup>.

Как это нередко случается, установленный факт не только не покончил со старыми проблемами, но и породил новые. Во-первых, не все радикалы димеризуются «по-новому», так, например, 9-фенилфлуоренил (V) ассоциируется в этан<sup>95</sup>, и, вероятно, для каждого радикала необходимо каждый раз устанавливать структуру его димера\*. Во-вторых,

\* Недавно опубликована работа, в которой в связи с уточнением строения димеров пересмотрены литературные данные по термодинамическому равновесию радикал — димер и к диссоциации димеров с успехом применено корреляционное уравнение с использованием стерических констант Тафта<sup>150</sup>.

не ясно, например, почему ди-(2-трет.-бутилфенил)метил димеризуется в циклогексадиен, а 2,4- и 2,5-трет.-бутильные производные образуют этаны<sup>96</sup>. В-третьих, вся химия полиарилэтанов, разрабатываемая уже более семидесяти лет, оказалась вдруг совершенно не изученной.

На термодинамическое равновесие радикал — димер при прочих равных условиях влияют два главных фактора: 1) мезомерная стабилизация радикала и 2) способствующие диссоциации стерические взаимодействия в димере. Оценки относительной важности этих факторов, основанные на термохимических данных<sup>97</sup>, показывают, что для промотирования диссоциации мезомерный эффект (50—55 ккал/моль) примерно вдвое важнее стерического (17—22 ккал/моль).

Теплота диссоциации димеров трифенилметила, определенная методом ЭПР, составляет 11 ккал/моль<sup>98</sup>. Энергия активации диссоциации, определенная из реакции этого радикала с кислородом, равна 19 ккал/моль<sup>37, 99</sup>. Сравнение термохимических данных по рекомбина-

ТАБЛИЦА 3  
Константы и теплоты диссоциации димеров трифенилметила<sup>100</sup>

| Растворитель               | Константа диссоциации $K \cdot 10^4$ при 20° | Теплота диссоциации, ккал/моль | Растворитель   | Константа диссоциации $K \cdot 10^4$ при 20° | Теплота диссоциации, ккал/моль |
|----------------------------|--|--------------------------------|----------------|--|--------------------------------|
| Нитрил пропионовой кислоты | 1,2  | 11,4                           | Этилендибромид | 3,9  | 11,4                           |
| Этилбензоат                | 1,67   | 12,0                           | Бензол         | 4,1  | 11,3                           |
| Ацетэфенон                 | 1,70   | 11,5                           | Хлороформ      | 6,9  | 10,5                           |
| Диоксан                    | 2,5  | 11,6                           | Сероуглерод    | 19,2   | 11,0                           |
| Бромбензол                 | 3,7  | 11,5                           |                |  |                                |

ции и диссоциации ди- и триарилметилов проведено в работе<sup>37</sup>. В то время как теплоты диссоциации димеров практически не зависят от растворителя, константы диссоциации изменяются очень сильно (табл. 3).

По классификации Уолтерса<sup>101</sup> триарилметильные радикалы относятся к классу S, т. е. диссоциация их димеров увеличивается при введении как электронодонорных, так и электроноакцепторных заместителей. Очень сильное влияние на диссоциацию димеров оказывают пара-чиро- и пара-фенильные заместители (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4  
Диссоциация димеров триарилметила<sup>102</sup>

| Образующийся радикал                       | Процент диссоциации в бензole при 5° | Образующийся радикал                        | Процент диссоциации в бензole при 5° |
|--|--------------------------------------|---|--------------------------------------|
| $(C_6H_5)_3\dot{C}$                        | 2—3                                  | $(C_6H_5)_2C=CH(C_6H_5)_2\dot{C}$           | 80                                   |
| $p\text{-}C_6H_5C_6H_4(C_6H_5)_2\dot{C}$   | 15                                   | $(CH_3)_3C(p\text{-}C_6H_5C_6H_4)_2\dot{C}$ | 74                                   |
| $(p\text{-}C_6H_5C_6H_4)_2(C_6H_5)\dot{C}$ | 79                                   | $\alpha\text{-}C_{10}H_7(C_6H_5)_2\dot{C}$  | 60                                   |
| $(p\text{-}C_6H_5C_6H_4)_3\dot{C}$         | 100                                  | $\beta\text{-}C_{10}H_7(C_6H_5)_2\dot{C}$   | 33                                   |
| $(C_6H_5)_3C(C_6H_5)_2\dot{C}$             | 100                                  | $(\beta\text{-}C_{10}H_7)_3\dot{C}$         | 24                                   |
| $(p\text{-}NO_2C_6H_4)_3\dot{C}$           | 100                                  |   |                                      |

Отмечено, что *p*-алкилзамещенные триарилметилы не димеризуются даже при низкой температуре. Это подтверждает циклогексадиеновую структуру димера. Мета- и пара-алкильные заместители увеличивают степень диссоциации, но особенно сильное влияние оказывают орто-заместители<sup>104</sup>. Так, три-(2,6-диметоксифенил)метил не димеризуется даже в твердом состоянии<sup>13</sup>. Корантрил (XXV) также полностью диссоциирован<sup>42</sup>. В противоположность этому, сесквиксантигидрил (IX) практически весь существует в виде димера<sup>13</sup>. Это, вероятно, связано с отсутствием стерических препятствий к димеризации.

*Бис*-бифениленалильные радикалы (XVIII) в растворе высоко диссоциированы, хотя в твердом состоянии находятся главным образом в виде димеров<sup>27</sup>.

Фторированные триарилметилы диссоциированы в твердом виде на 80—90%<sup>16</sup>. Перхлортриарилметилы полностью мономерны как в растворе, так и в твердом виде<sup>19</sup>.

Диарилметильные радикалы димеризуются аналогично триарилметилам, но диссоциация их димеров происходит в значительно меньшей степени. Сам дифенилметил не удается получить гомолитическим разложением димера. В табл. 5 даны теплоты и степени диссоциации димеров диарилметилов в *m*-ксилоле при 25°, определенные методом ЭПР.

ТАБЛИЦА 5

Теплоты и степени диссоциации димеров диарилметилов<sup>105</sup>

| Димер диарилметила                     | Степень диссоциации, % | Теплоты диссоциации, ккал/моль |
|--|------------------------|--------------------------------|
| Ди-(2,6-диметилфенил) метила           | 0,35                   | 22                             |
| Ди-(2- <i>трет</i> -бутилфенил) метила | 0,61                   | 49,7                           |
| Ди-(2,6-диэтилфенил) метила            | 1,97                   | 12,0                           |
| Трифенилметила                         | 12,0                   | 10,9                           |
| Ди-(2,6-диизопропилфенил) метила       | 100                    | *                              |

\* Не определена из-за накладывающегося процесса диспропорционирования.

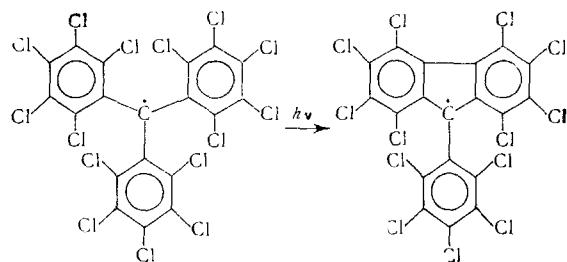
Введение алкильных заместителей в мета- и пара-положения не приводит к диссоциации димера. Лишь наличие двух орто-заместителей, таких как метил, этил, изопропил или одного такого как *трет*-бутил, приводит к диссоциации димера. В случае *бис*-(2,5-ди-*трет*-бутилфенил)метила димер в растворе диссоциирует практически полностью<sup>64, 96</sup>. Перхлордифенилметил — единственный пример полностью мономерного даже в кристаллическом состоянии радикала этого типа<sup>39</sup>.

## 2. Диспропорционирование

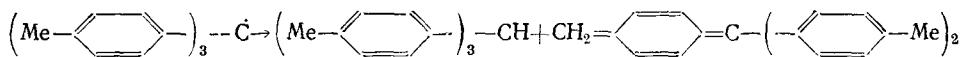
Растворы трифенилметила в неполярных растворителях при стоянии на свету быстро обесцвечиваются, при этом образуется трифенилметан<sup>106</sup> и 1,2-дифенил-*бис*-дифениленэтан<sup>107</sup>, т. е. промежуточно образуется 9-фенилфлуоренил, ассоциированный сильнее, чем трифенилметил. Растворы

трифенилметила в таком ионизирующем растворителе как сернистый ангидрид фотохимически стабильны<sup>108</sup>.

Аналогичным образом протекает фотохимическое превращение перхлортрифенилметила<sup>109</sup>:



Пара-алкильные заместители настолько повышают склонность триарилметилов к диспропорционированию, что радикал самопроизвольно, сразу же после получения, разлагается на соответствующий триарилмезан и хиноидное соединение, которое быстро полимеризуется<sup>104</sup>:

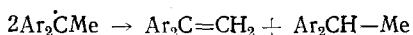


Исключение составляет ди-*p*-*трет.*-бутилдифенилметил. Последний не может образовывать хиноидную форму при потере водорода. Мета- и орто-алкильные заместители повышают устойчивость триарилметилов.

Радикалы аллильного типа устойчивы даже при нагревании<sup>27</sup>.

В ряду диарилметилов 2,4,6-триалкил- и 2,5-ди-*трет.*-бутилзамещенные быстро диспропорционируют<sup>36, 91</sup>. Продукты реакции не изучены.

Диарилалкилметилы спонтанно диспропорционируют<sup>10</sup> по уравнению:



### 3. Окисление и восстановление

Ди- и триарилметилы легко восстанавливаются до соответствующего углеводорода амальгамой натрия<sup>27</sup>, цинком в соляной кислоте<sup>28</sup>, фенилгидразином<sup>64</sup> и катализически возбужденным водородом<sup>16</sup>. Бис-бифениленаллилы не восстанавливаются такими восстановителями, как гидрохинон, сульфит и аскорбиновая кислота<sup>28</sup>.

Щелочные металлы обратимо присоединяются к трифенилметилу с образованием кирпично-красных солей<sup>111</sup>. Бент с сотр.<sup>112</sup>, воспользовавшись этой реакцией, определили средство трифенилметила к электрону, которое оказалось равным 17,9 ккал/моль.

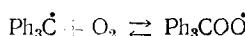
Инертные перхлорированные радикалы восстанавливаются калием в эфире до соответствующего карбаниона<sup>19</sup>.

Трифенилметил может также восстанавливаться смесью магния и бромистого магния; при этом образуется магнийорганическое соединение<sup>113</sup>.

Соли Fe<sup>III</sup>, Hg<sup>II</sup>, Ag<sup>I</sup> и Au<sup>III</sup> легко окисляют трифенилметил. В системе SO<sub>2</sub>—O<sub>2</sub> трифенилметил окисляется до карбокатиона<sup>114</sup>, а на вращающемся Pt-электроде перхлортрифенилметил может обратимо восстанавливаться и окисляться до соответствующего иона<sup>115</sup>.

#### 4. Реакции с радикалами

Почти все радикалы трехвалентного углерода взаимодействуют с кислородом, образуя при этом бесцветную перекись  $\text{Ar}_3\text{COOCAr}_3$ . На этой реакции основан метод качественного определения триарилметилов — так называемая проба Шмидлина<sup>116</sup>. Окрашенный раствор радикала при встряхивании на воздухе обесцвечивается, но затем, в результате диссоциации димера, окраска появляется вновь. Пробу Шмидлина можно повторить много раз, пока не произойдет количественного образования перекиси. Джанцел с сотр.<sup>117</sup> методом ЭПР показали, что первой стадией этой реакции является обратимое образование пероксильного радикала:

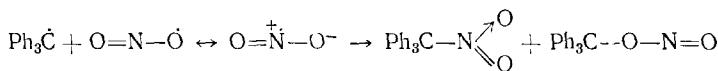


*Бис*-бифениленаллилы (XVIII, R=Ar) устойчивы по отношению к кислороду<sup>25</sup>. Триарилметилы присоединяют окись азота<sup>118</sup> с образованием гипонитритов; предполагается, что эта реакция протекает через стадию образования нитронов<sup>119</sup>.

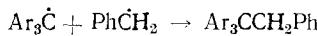
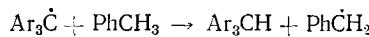
Перекись, образующаяся при действии кислорода на диарилметилы, нестабильна и распадается с образованием  $\text{Ar}_2\text{CO}$ ,  $\text{Ar}_2\text{CHONH}$  и  $\text{Ar}_2\text{CHOCOAr}_2$ <sup>120</sup>. Те же продукты образуются при взаимодействии диарилметилов с NO.

Реакции ди- и триарилметилов с  $\text{O}_2$  и NO неоднократно использовались для получения термодинамических данных по диссоциации radicalных димеров.

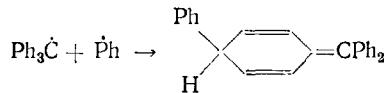
Двуокись азота реагирует с трифенилметилом как по азоту, так и по кислороду с образованием двух продуктов — трифенилнитрометана и трифенилметилнитрита<sup>118</sup>:



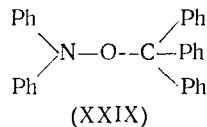
Триарилметилы при нагревании способны отрывать водород от некоторых углеводородов, например, от толуола с образованием триарилметана и триарилбензилметана по схеме<sup>121</sup>:



Активные радикалы, взаимодействуя с триарилметилами, присоединяются в пара-положение фенильного кольца<sup>83</sup>:

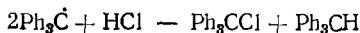


Ароматические нитроксильные радикалы реагируют с трифенилметилом<sup>122</sup> с образованием **XXIX**, в то время как неароматические с ним не взаимодействуют<sup>123</sup>.



### 5. Прочие реакции

При действии сухого хлористого водорода на свету трифенилметил диспропорционирует на трифенилхлорметан и трифенилметан<sup>9</sup>:

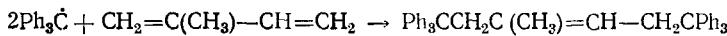


С соляной кислотой образуется так называемый углеводород Ульмана — Барсума (XXX)<sup>124</sup>. Строение этого соединения, которое сначала принимали за гексафенилэтан, установил Чичибабин<sup>125</sup>:



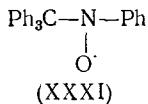
Триарилметилы быстро реагируют с галогенами с образованием триарилхлорметанов<sup>1</sup>. С иодом эта реакция обратима. Бис-бифениленаллилы реагируют с хлором и бромом, но не реагируют с иодом<sup>27</sup>. При взаимодействии триарилметилов с серой образуются триарилметилполисульфины<sup>126</sup>.

Триарилметилы способны присоединяться по двойной связи<sup>127</sup>, например, в случае изопрена происходит 1,4-присоединение<sup>128</sup>:



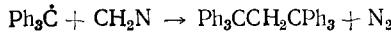
Присоединяясь к хинону, трифенилметил образует дитрифенилметиловый эфир гидрохинона<sup>82</sup>.

Нитрозобензол при взаимодействии с трифенилметилом образует стабильный нитроксильный радикал (XXXI)<sup>129</sup>:



Реакция трифенилметила с перекисью бензоила приводит к тетрафенилметану, бензойной кислоте и ее тритиловому эфиру<sup>130</sup>. Кинетика этой реакции, протекающей по ионному механизму, изучена в работе<sup>131</sup>.

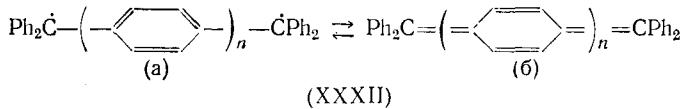
При взаимодействии трифенилметила с диазометаном в основном образуется гексафенилпропан<sup>132</sup>:



Заканчивая рассмотрение химических свойств триарилметилов, остановимся на необычной инертности перхлорированных ди- и триарилметилов. Эти радикалы, полученные и исследованные Баллестром<sup>19, 39</sup>, по своим свойствам резко отличаются от других радикалов трехвалентного углерода. Как уже отмечалось выше, радикалы Баллестера полностью мономерны в растворе и в твердом виде. Перхлортрифенилметилы не реагируют с кислородом, окисью азота, активными радикалами, хиноном, кислотами (даже концентрированными), щелочью, галогенами, фосфинами и фосфитами<sup>133</sup>. Несколько менее стабилен перхлордифенилметил, но и он превосходит в этом отношении почти все известные триарилметилы. Перхлордифенилметил реагирует с концентрированной азотной кислотой, образуя соответствующий бензофенон, при кипячении в толуоле происходит отрыв водорода от растворителя с образованием  $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{CHCl}$ . Инертность этих радикалов объясняется экранированием реакционных центров.

## VI. БИРАДИКАЛЫ

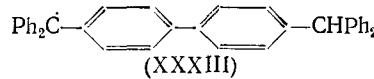
Вскоре после открытия трифенилметила были предприняты попытки получения триарилметилов, содержащих несколько радикальных центров в молекуле



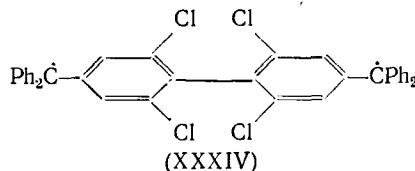
Соединения этого типа могут существовать как в виде бирадикальной — триплетной (а) формы, так и в виде хиноидной — синглетной (б). Количество бирадикальной формы зависит от разности энергий синглетного и триплетного уровня. Для углеводорода Тиля<sup>134</sup> (XXXII,  $n=1$ ) эта разность энергии велика (5,3 ккал)<sup>135</sup>, вследствие чего соединение диамагнитно<sup>136</sup>.

Сложнее обстоит дело с углеводородом Чичибабина<sup>137</sup> (XXXII,  $n=2$ ). Для него энергия возбуждения составляет 2,5 ккал, т. е. уже при комнатной температуре возможно термодинамическое равновесие с небольшим участием (1—3%) парамагнитных частиц. Такая небольшая примесь парамагнетизма не может быть обнаружена магнитными методами<sup>138</sup>, но обнаруживается методом ЭПР<sup>136</sup>. Однако здесь возникает новая проблема, которая позволила Мак-Коннеллу сформулировать так называемый «бирадикальный парадокс»<sup>139</sup>. Дело в том, что теория предсказывает для бирадикалов типа углеводорода Чичибабина величину электрон-электронного взаимодействия  $J=15 \cdot 10^6$  мГц, в то время как на опыте она равна всего лишь 70 мГц. Решить эту проблему удалось при анализе спектров ЭЯДР<sup>140</sup>.

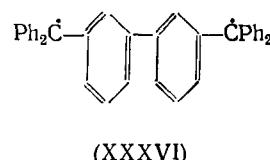
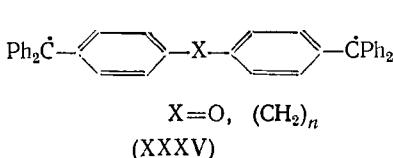
Оказалось, что спектр ЭПР растворов углеводорода Чичибабина обусловлен наличием монорадикала (XXXIII), который образуется из (XXXII,  $n=2$ ) при отрыве атома водорода от растворителя:



Нарушение копланарности фенильных колец, вызванное наличием орто-заместителей, может сделать бирадикальную форму устойчивой<sup>141, 142</sup>, однако, хотя XXXIV в твердом виде и дает спектр ЭПР, он тоже не является бирадикалом<sup>143</sup>.

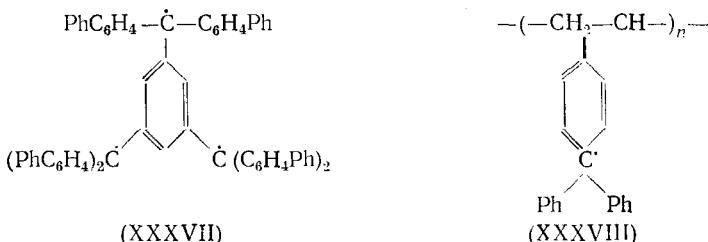


Введение таких непроводящих мостиков, как O и CH<sub>2</sub>, позволяет получить устойчивые углеводородные бирадикалы (XXXV)<sup>136</sup>:

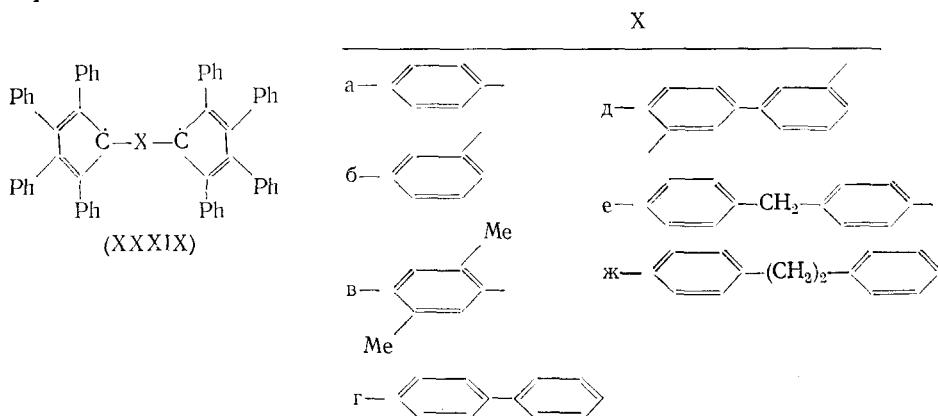


Для углеводорода Шленка (XXXVI), неспособного давать хиноидные формы, основное состояние также триплетное<sup>144</sup>. В растворе **XXXVI** в значительной степени ассоциирован<sup>145</sup>, кроме того его спектр ЭПР усложняется присутствием монорадикалов<sup>146</sup>.

Получены три-XXXVII<sup>147</sup> и поли-XXXVIII<sup>148</sup> радикалы триарилметильного ряда. В растворе эти радикалы, вероятно, ассоциированы:



В отличие от вышеописанных соединений бирадикалы (**XXXIX а–ж**) не ассоциированы<sup>149</sup>. Для всех из них, за исключением **XXXIX а** основное состояние — триплетное; **XXXIX а**, хотя и парамагнитен, не является бирадикалом:



Химические свойства би- и полирадикалов мало отличаются от свойств монорадикалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Gomberg, Ber., 33, 3150 (1900).
  2. A. E. Arbusov, Усп. химии, 1, 197 (1932).
  3. Л. В. Кошкин, Ю. С. Мусабеков, Возникновение и развитие представлений об органических свободных радикалах, «Наука», М., 1967.
  4. A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomson, Organic Chemistry of stable free radicals, London, Academic Press, 1968.
  5. H. Wieland, Ber., 42, 3029 (1909).
  6. W. Schlenk, A. Herzenstein, Там же, 43, 1753 (1910).
  7. W. Schlenk, A. Herzenstein, L. Mair, I. Renning, Ann., 394, 178 (1912).
  8. А. Е. Чичибабин, С. Е. Корягин, ЖРФХО, 45, 766 (1918).
  9. K. Ziegler, E. Rothe, Lieb. Ann., 458, 248 (1927).
  10. W. Schlenk, I. Renning, Там же, 394, 190 (1912).
  11. C. Liebermann, A. Glawe, S. Lindebaum, Ber., 37, 3337 (1904).
  12. J. Conant, R. Schulz, J. Am. Chem. Soc., 55, 2098 (1933).
  13. M. J. Sabacky, C. S. Johnson, R. G. Smith, H. S. Gutowsky, J. C. Martin, Там же, 89, 2054 (1967).
  14. E. Müller, A. Moosmayer, A. Rieker, K. Scheifler, Tetrahedron Letters, 1967, 3877.
  15. W. Schlenk, H. Mark, Ber., 55, 2285, 2299 (1922).

16. Т. Н. Герасимова, В. А. Бархаш, Н. Н. Ворожцов, ЖОХ, **38**, 519 (1968).
17. S. V. Kulkarni, A. E. Fiebig, R. Filler, Chem. a. Ind., **1970**, 364.
18. G. Trapp, C. S. Wang, R. Filler, J. Chem. Phys., **45**, 3472 (1966).
19. M. Ballester, J. Riera, J. Castoner, C. Badia, J. Monso, J. Am. Chem. Soc., **93**, 2215 (1971).
20. A. Mangini, G. F. Pedulli, M. Tiecco, Tetrahedron Letters, **1968**, 4941.
21. C. M. Camaggi, M. J. Perkins, P. Ward, J. Chem. Soc. (B), **1971**, 2416.
22. K. Ziegler, C. Ochs, Ber., **55**, 2257 (1922).
23. K. Ziegler, Lieb. Ann., **434**, 34 (1923).
24. G. Wittig, H. Kosack, Там же, **529**, 167 (1937).
25. C. F. Koelsch, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4439 (1957).
26. S. L. Solar, J. Org. Chem., **28**, 2911 (1963).
27. R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neugebauer, H. Fischer, Lieb. Ann., **654**, 64 (1962).
28. R. Kuhn, F. A. Neugebauer, Monatsh. Chem., **95**, 3 (1964).
29. A. Löwenbeim, B. Rosenbaum, Lieb. Ann., **448**, 223 (1926).
30. K. Ziegler, F. Fries, F. Sälzer, Там же, **448**, 249 (1926).
31. Б. А. Палчиков, Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеенко, ЖОрХ, **1**, 1171 (1965).
32. I. Degani, L. Lunazzi, G. F. Pedulli, C. Vincenzi, A. Mangini, Mol. Phys., **18**, 613 (1970).
33. D. H. Reed, Tetrahedron, **3**, 339 (1958).
34. K. Ziegler, B. Schnell, Lieb. Ann., **445**, 266 (1925).
35. D. Seebach, H. B. Steggemann и др., Chem. Ber., **105**, 3905 (1972).
36. J. Coops, W. Th. Nauta, M. J. E. Ernsting, A. C. Faber, Rec. trav. chim., **59**, 1109 (1940).
37. K. H. Fleurke, W. Th. Nauta, Там же, **85**, 86 (1966).
38. W. Theilacker и др. Agew. Chem., **69**, 322 (1957).
39. M. Ballester, J. Riera, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4505 (1964).
40. T. L. Chu, S. I. Weissman, J. Chem. Phys., **22**, 21 (1954).
41. L. C. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1673 (1935).
42. O. Neunhoeffer, H. Haase, Chem. Ber., **91**, 1801 (1958).
43. G. N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1579 (1944).
44. N. Kanamatsu, S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 3443 (1970).
45. Ю. И. Козлов, Д. Н. Шигорин, В. М. Возняк, ЖФХ, **44**, 788 (1970).
46. G. Karagounis, Helv. chim. acta, **34**, 994 (1951).
47. G. Karagounis, Th. Jannakopoulos, Ztschr. Phys. Chem., **B47**, 343 (1940).
48. L. Pauling, G. W. Wheland, J. Chem. Phys., **1**, 362 (1953).
49. С. Самойлов, М. Дяткина, ЖФХ, **22**, 1294 (1948).
50. P. Andersen, B. Klewe, Acta chem. Scand., **16**, 1817 (1962); **21**, 2599 (1967).
51. P. Andersen, Там же, **19**, 622, 629 (1965).
52. J. Silverman, L. J. Soltzberg, N. F. Yannoni, A. P. Kruckonis, J. Phys. Chem., **75**, 1246 (1971).
53. P. B. Ayscough, A. P. McCann, R. Wilson, Proc. Chem. Soc., **1961**, 16.
54. A. H. Maki, R. D. Allendoerfer, J. C. Danner, R. T. Key, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4225 (1968).
55. J. Sinclair, D. Kivelson, Там же, **90**, 5074 (1968).
56. L. Lunazzi, A. Mangini, G. Placucci, C. Vincenzi, Mol. Phys., **19**, 543 (1970).
57. S. V. Kulkarni, G. Trapp, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4801 (1970).
58. M. T. Jones, J. Chem. Phys., **35**, 1146 (1961).
59. H. Judekulis, D. Kivelson, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1132 (1962).
60. H. R. Falle, G. R. Luckhurst, A. Horsfield, M. Ballester, J. Chem. Phys., **50**, 258 (1969).
61. Н. И. Попова, Г. И. Скубневская, Ю. Н. Молин, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1969**, 2424.
62. D. K. Dalton, S. A. Liebman, H. Waldman, R. S. Sheinson, Tetrahedron Letters, **1968**, 145.
63. J. de Jong, K. H. Fleurke, R. Van Hardeveid, Rec. trav. chim., **85**, 284 (1966).
64. W. Theilacker, F. Koch, Chem. Ber., **102**, 2020 (1969).
65. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», М., 1973.
66. J. Schmidlin, Ber., **41**, 423 (1908).
67. K. A. Bilevitch, N. N. Bubnov, O. Ju. Okhlobystin, Tetrahedron Letters, **1968**, 3465.
68. А. Е. Арбузов, Б. А. Арбузов, ЖРФХО, **61**, 1923 (1929).
69. J. E. Leffler, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3598 (1953).
70. И. П. Белецкая, В. Б. Вольева, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 1669.

71. З. В. Тодрес, Н. Т. Иоффе, Д. Н. Курсанов, Там же, **1968**, 523.
72. W. Schlenk, A. Thal, Ber., **46**, 2840 (1913).
73. K. H. Fleurke, W. Th. Nauta, Rec. trav. chim., **84**, 1059 (1965).
74. J. B. Conant, A. W. Sloan, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2466 (1923).
75. K. Ziegler, B. Schnell, Lieb. Ann., **437**, 277 (1924).
76. K. Ziegler и др., Там же, **551**, 150 (1942).
77. J. Schmidlin, Ber., **43**, 1140 (1910).
78. C. M. Camaggi, R. Leardini, M. Tucco, A. Tundo, J. Chem. Soc., **B**, **1969**, 1251.
79. J. P. Lorand, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3294 (1966).
80. E. J. Grubbs, J. A. Villarreal, J. D. McCullough, J. S. Vincent, Там же, **89**, 2234 (1967).
81. R. Anschütz, Lieb. Ann., **359**, 196 (1908).
82. J. Schmidlin, J. Wohl, H. Thommen, Ber., **43**, 1298 (1910).
83. C. Harris, T. Mole, F. D. Looney, Tetrahedron Letters, **1966**, 4195.
84. H. Hoberg, E. Ziegler, Angew. Chem., **79**, 411 (1967).
85. И. П. Белецкая, В. Б. Вольева, О. А. Рейтова, ДАН, **195**, 360 (1970).
86. E. J. Grubbs, J. A. Villarreal, Tetrahedron Letters, **1969**, 1841.
87. M. D. Bell и др., Chem. Comm., **1968**, 624.
88. И. П. Грагеров, И. З. Коростышевский, М. П. Пономарчук, Б. В. Чижов, ЖОРХ, **4**, 537 (1968).
89. P. Jacobson, Ber., **38**, 196 (1905).
90. M. Gomberg, C. Schoepfle, J. Am. Chem. Soc., **39**, 1652 (1917).
91. P. W. Selwood, R. M. Dobres, Там же, **72**, 3860 (1950).
92. W. Theilacker, F. Koch, Angew. Chem., **78**, 207 (1966).
93. H. Lankamp, W. Nauta, C. MacLean, Tetrahedron Letters, **1968**, 249.
94. W. B. Smith, J. Chem. Educ., **47**, 535 (1970).
95. H. A. Staab, H. Brettschneider, M. Brunner, Chem. Ber., **103**, 1101 (1970).
96. F. Bölsing, K. D. Korn, Tetrahedron Letters, **1971**, 3865.
97. H. E. Bent, F. R. Cuthbertson, J. Am. Chem. Soc., **58**, 170 (1936).
98. K. H. Fleurke, J. de Jong, W. Th. Nauta, Rec. trav. chim., **82**, 713 (1963).
99. R. Ziegler, Trans. Faraday Soc., **30**, 13 (1934).
100. K. Ziegler, L. Ewald, Lieb. Ann., **473**, 163 (1929).
101. R. J. Walter, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1923, 1930 (1966).
102. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИЛ, М., 1948.
103. N. L. Bauld и др., J. Am. Chem. Soc., **91**, 6666 (1969).
104. C. S. Marvel, M. R. Mueller, C. M. Himel, J. F. Kaplan, Там же, **61**, 2771 (1939).
105. K. H. Fleurke, J. de Jong, W. Th. Nauta, Rec. trav. chim., **84**, 1380 (1965).
106. M. Gomberg, L. H. Cone, Ber., **37**, 3545 (1904).
107. J. Schmidlin, A. Garcia-Banus, Там же, **45**, 1344 (1912).
108. S. T. Bowden, W. J. Jones, J. Chem. Soc., **1928**, 1149.
109. G. Luckhurst, J. Ockwoll, Tetrahedron Letters, **1968**, 4123.
110. K. Ziegler, R. Whitney, P. Herte, Lieb. Ann., **551**, 187 (1942).
111. W. Schlenk, E. Marcus, Ber., **47**, 1664 (1914).
112. H. E. Bent, M. Dogzman, W. F. Bruce, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3250 (1932).
113. M. Gomberg, W. Bachmann, Там же, **52**, 2455 (1930).
114. H. Takeuchi, T. Nagai, N. Tokura, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 1747 (1970).
115. G. Fuente, P. Federlin, Tetrahedron Letters, **1972**, 1497.
116. J. Schmidlin, Ber., **41**, 2471 (1908).
117. E. G. Janzen, F. J. Johnston, C. L. Ayers, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1173 (1967).
118. W. Schlenk, L. Mair, C. Bornhardt, Ber., **44**, 1170 (1911).
119. H. Sonneborn, F. Wiselogel, J. Am. Chem. Soc., **64**, 860 (1942).
120. W. Th. Nauta, D. Mulder, Rec. trav. chim., **58**, 1070 (1938).
121. R. M. Dobres, P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5731 (1950).
122. J. Kenyon, S. Sugden, J. Chem. Soc., **1932**, 170.
123. Б. А. Голубев, Р. И. Жданов, В. М. Гида, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 2815.
124. M. Gomberg, Ber., **36**, 276 (1903).
125. А. Е. Чичибабин, ЖРФХО, **37**, 109 (1905).
126. W. Schlenk, L. Mair, C. Bornhardt, Lieb. Ann., **394**, 178 (1912).
127. C. S. Marvel, J. Dec, J. O. Corner, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1855 (1945).
128. J. R. Copant, H. W. Scherp, Там же, **53**, 1941 (1931).
129. Г. А. Абакумов, Г. А. Разуваев, ДАН, **182**, 95 (1969).
130. G. S. Hammond, J. T. Rudesill, F. J. Modic, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3920 (1951).
131. T. Suehiro и др., Tetrahedron, **24**, 1551 (1968).
132. E. Müller, A. Moosmayer, A. Riecker, Naturforsch., **B18**, 982 (1963).

133. E. Bindexter, G. Neil, J. Chem. Phys., **52**, 5648 (1970).
134. J. Thiele, H. Balhorn, Ber., **37**, 1463 (1904).
135. М. Е. Дяткина, Я. К. Сыркин, Усп. химии, **16**, 29 (1947).
136. H. S. Jarrett, G. J. Sloan, W. R. Vaughan, J. Chem. Phys., **25**, 697 (1956).
137. A. E. Tschitschibabin, Ber., **40**, 1810 (1907).
138. E. Müller, J. Müller-Rodloff, Там же, **68**, 1276 (1935).
139. H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **33**, 115 (1960).
140. H. D. Brauer, H. Steiger, J. S. Hyde, L. D. Kispert, G. R. Luckhurst, Mol. Phys., **17**, 457 (1969).
141. G. Wittig, F. Dreher, W. Reuther, Lieb. Ann., **726**, 188 (1969).
142. E. Müller, H. Neuhoff, Ber., **72**, 2063 (1939).
143. R. Sartorius, H.-D. Brauer, Angew. Chem., **84**, 546 (1972).
144. G. Kothe, R.-H. Denkel, W. Sümmermann, Там же, **82**, 935 (1970).
145. R. Schmidt, H.-D. Brauer, Naturforsch., **B27**, 1363 (1972).
146. G. R. Luckhurst, G. F. Pedulli, M. Tiecco, J. Chem. Soc. (B) **1971**, 329.
147. G. Schmauss, H. Baungärtel, H. Zimmerman, Angew. Chem., **77**, 619 (1965).
148. D. Braun, R. J. Faust, Makromol. Chem., **121**, 205 (1969).
149. D. Janzen, H. Kurreck, Tetrahedron Letters, **1972**, 5231.
150. Д. В. Иоффе, Л. С. Эфрос, сб. Реакционная способность органических соединений, Тарту, **9**, 1165 (1972).

Институт химической физики АН СССР,  
Москва