

УДК 547.15

УСПЕХИ ХИМИИ СТАБИЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАДИКАЛОВ

В. 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

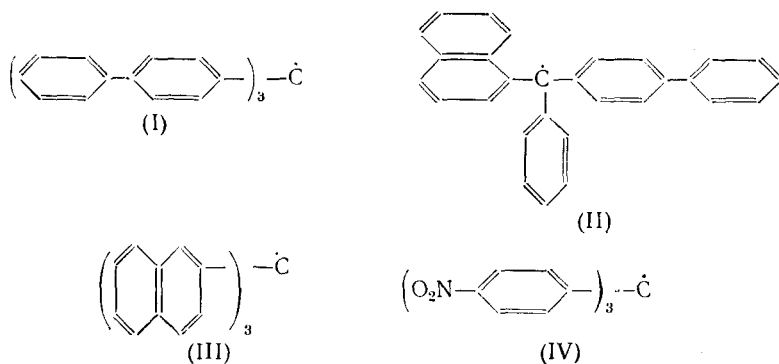
После открытия Гомбергом¹ трифенилметильного радикала было опубликовано громадное количество работ по химии и физике стабильных углеводородных радикалов. Многие из этих работ разобраны в известных обзорах советских и зарубежных авторов²⁻⁴. Однако прогресс в этой области знания за последние годы был столь 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.

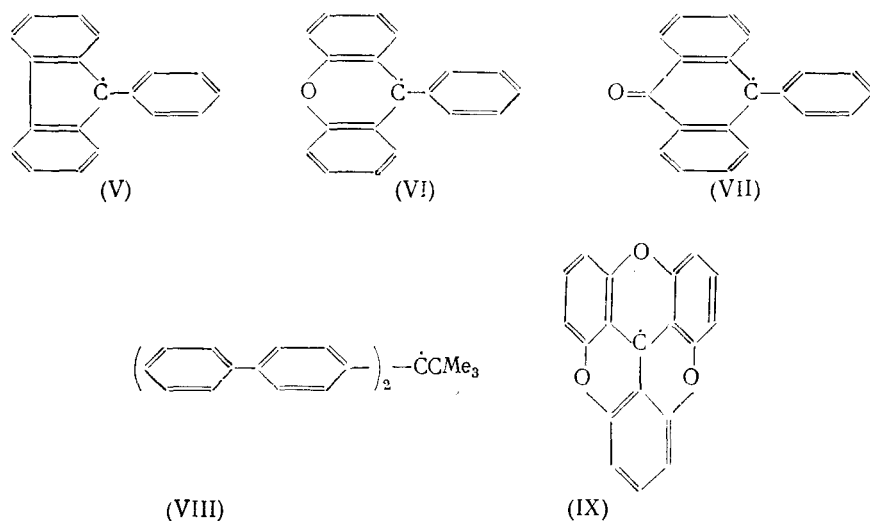
II. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СТАБИЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Как известно, Гомберг синтезировал не трифенилметильный радикал, а его димер, и только в 1909 г. Виланд⁵ 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)⁶, фенил-*p*-бифенил-

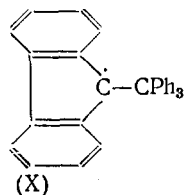
α -нафтилметил (II)⁷, три- β -нафтилметил (III)⁸ и три-*p*-нитрофенилметил (IV)⁹ выделены в кристаллическом виде:



Радикалы — 9-фенилфлуоренил (V)⁶, фенилксантил (VI)¹⁰, фенантропил (VII)¹¹, ди-*p*-бифенил-*трет*-бутилметил (VIII)¹², сесквиксантигидрил (IX)^{13, 14} существуют в равновесии со своими димерами:

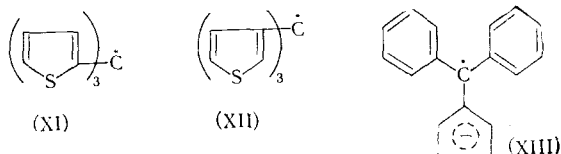


Еще в 1922 г. Шленк и Марк получили высший гомолог трифенилметила — пентафенилметил — и его бифениленовый аналог (X)¹⁵:

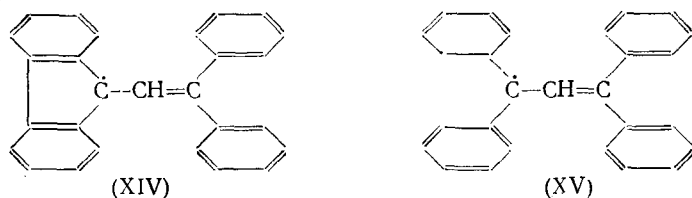


Недавно синтезированы высокоустойчивые фторированные^{16–18} и хлорированные¹⁹ производные трифенилметила; получены также аналоги трифенилметильных радикалов — тритиенилметилы (XI) и (XII)²⁰ и

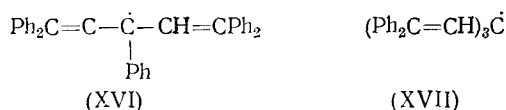
анион-радикал дифенилфульвена (XIII) ²¹:



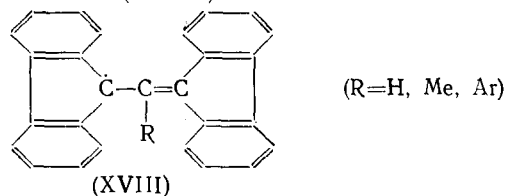
В 1922 г. Циглер ^{22, 23} осуществил синтез радикалов аллильного типа (XIV) и (XV) — представителей нового ряда радикалов трехвалентного углерода:



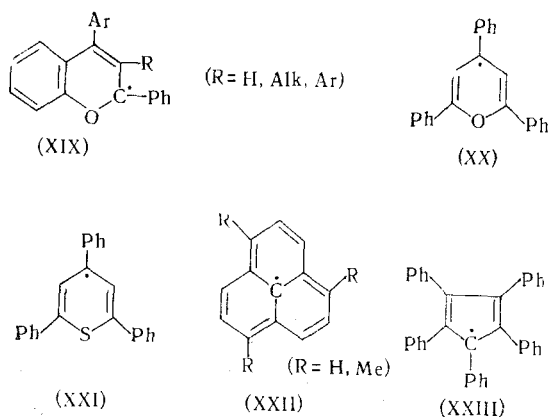
Виттиг расширил этот ряд, синтезировав би-(XVI) и триаллильные (XVII) радикалы ²⁴:



Позднее Кёльш ²⁵, Солар ²⁶ и Кун с сотр. ^{27, 28} изучили целый ряд бис-бифенилен-аллилов типа (XVIII):

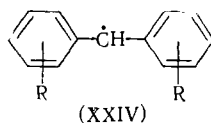


К радикалам аллильного типа можно отнести также хроменилы (XIX) ^{29, 30}, пирилы (XX) ³¹ и тиапирилы (XXI) ³², фениленилы (XXII) ³³ и выделенный в кристаллическом виде высокосимметричный пентафенил-циклопентадиенил (XXIII) ³⁴:



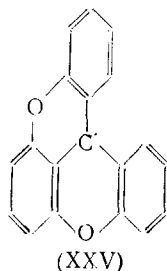
Недавно получены гетероцепные радикалы $(\text{PhS})_3\dot{\text{C}}$ и $\text{MeS}(\text{PhS})_2\dot{\text{C}}$, оказавшиеся малоустойчивыми³⁵.

Диарилметильные радикалы (XXIV), подробно изученные Наута^{36, 37} и Тайлакером³⁸, значительно менее стабильны, чем триарилметилы. В настоящее время в индивидуальном виде выделен лишь перхлордифенилметил³⁹:



III. СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ

Электронные спектры триарилметиллов 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)⁴⁰. Сам трифенилметил поглощает в видимой области при 484 и 515 нм⁴¹. 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 нм⁴²:



поскольку кислородные мостики препятствуют нарушению копланарности. Спектр 9-фенилфлуоренна (V) близок к спектру трифенилметила, но полосы сдвинуты на 800 см^{-1} в сторону высших частот⁴³. Теоретическая интерпретация электронного спектра дифенилметила дана в работе⁴⁴.

Для ди- и трифенилметильных радикалов⁴⁵ были сняты также спектры люминесценции, из которых следует, что дифенилметил более копланарен, чем трифенилметил.

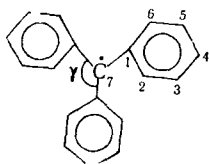
ИК-спектры радикалов трехвалентного углерода не характерны^{46, 48}.

Дипольный момент трифенилметила, как следовало ожидать по соображениям симметрии, близок к нулю⁴⁷.

Ранние квантово-механические расчеты⁴⁸ исходили из предположения, что молекула трифенилметила плоская. Однако позже было отмечено⁴⁹, что необходимо учитывать взаимное отталкивание ортоводородных атомов. Расчет с учетом такого отталкивания показывает, что фенильные кольца должны быть повернуты относительно плоскости связей центрального углеродного атома на 30° (угол θ), т. е. молекула трифенилметила должна иметь форму пропеллера. В этом случае энергия сопряжения уменьшается незначительно, а энергия отталкивания падает весьма сильно.

Угол θ в три-*p*-нитрофенилметиле, определенный методом рентгенографии, оказался равным 30° ⁵⁰. В газовой фазе для трифенилметила это

значение несколько больше — $40\text{--}45^\circ$ ⁵¹



Длина связи C_7-C_1 составляет для трифенилметила $1,48 \text{ \AA}$, что меньше, чем в трифенилметане ($1,53 \text{ \AA}$). Угол γ 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 ⁵².

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 $a_{H(\text{орто})} = 2,55 \text{ гс}$, $a_{H(\text{мета})} = 1,11 \text{ гс}$, $a_{H(\text{пара})} = 2,78 \text{ гс}$ ⁵³. Близкие значения получены из спектров электронноядерного двойного резонанса (ЭЯДР) ⁵⁴. Константа СТВ с изотопом ^{13}C в центральном положении составляет 26 гс , g -фактор равен $2,0026$ ⁵⁵.

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 ¹³. Это вызвано увеличением отклонения фенильных колец от копланарности. Увеличение копланарности колец, как например, в сесквиксантигидриле (IX) приводит к возрастанию $a_{H(\text{пара})}$ до $3,17 \text{ гс}$ ¹⁴.

ТАБЛИЦА 1

Константы СТВ (в гс) некоторых триарилметиллов

Радикал	a_H (орто)	a_H (мета)	a_H (пара)	Ссылка на литературу
$\text{Ph}_3\dot{\text{C}}$	2,55	1,11	2,78	53
$(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\dot{\text{C}}$	2,70	1,13	6,5 (F)	55
$(m\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\dot{\text{C}}$	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
Сесквиксантигидрил (IX)	—	0,89	3,17	14

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

В табл. 1 приведены константы СТВ некоторых триарилметилов.

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

ТАБЛИЦА 2

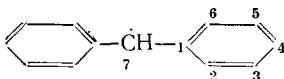
Константы СТВ на протонах α_i и спиновые плотности в симметричных диарилметилах

Заместитель	a_2	a_3	a_4	a_i	ρ_C^π	Ссылки на литературу
H	3,05	1,22	3,05	8,36		62
2,6-Me ₂	2,15	1,43	3,25	16,27	0,71	63
2,6-Et ₂	1,47	1,7	3,17	16,22	0,70	63
2,6-(i-Pr) ₂	2,22	0,74	2,22	16,69	0,73	63
2-гпер.-Bu	3,42	1,37	3,42	15,92	0,69	63
2,5-(гпер.-Bu) ₂	3,15	1,20	3,50	15,15	0,66	64

В работе⁶¹ 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 (ρ_{C}^{π}) на центральном углеродном атоме:

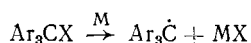


Константа СТВ на ^{13}C в центральном положении радикала $(\text{C}_6\text{Cl}_5)\dot{\text{C}}\text{Cl}$ составляет 39 гс, что соответствует $\rho_{\text{C}}^{\pi}=0,9$, g -фактор равен 2,0055. Угол поворота θ составляет 60° ⁶⁰.

Из сравнения спектров ЭПР различных диарилметиллов Бучаченко и Вассерман⁶⁵ пришли к выводу, что в дифенилметильном радикале, в отличие от его замещенных, гибридизация центрального углеродного атома отличается от sp^2 .

IV. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

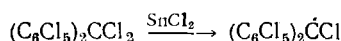
Разработанный Гомбергом метод получения триарилметиллов восстановлением галоидтриарилметанов металлами¹ остается важным и в наше время.



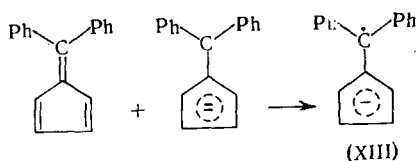
В качестве восстановителей чаще всего применяют серебро, ртуть, цинк, различные амальгамы. Вместо галогенидов триарилметиллов используют также перхлораты. Реакция проводится в инертной среде, свободной от влаги, в таких растворителях как бензол, ацетон, эфир, петро-

лейный эфир, этилацетат и др. Вообще галогенид- (и перхлорат) триарилметилы — настолько сильные акцепторы электронов, что очень легко восстанавливаются широким кругом нуклеофилов таких, как магнийорганические соединения^{22, 66} алколяты и феноляты⁶⁷, диэтилфосфит натрия⁶⁸, иодистый натрий¹⁶, неорганические анионы⁶⁹, трифенилфосфин и дифениламин⁷⁰, ртутьорганические соединения⁷⁰, дианион циклооктатетраена⁷¹, металл-кетилы⁷².

Диарилметилы получают, в основном по Гомбергу, восстановлением соответствующих хлоридов металлами^{64, 73}. Перхлордифенилметил впервые был получен восстановлением соответствующего хлорида хлористым оловом³⁹:



Анион-радикал дифенилфульвена (XIII) был получен восстановлением дифенилфульвена его же дианионом²¹:



Другой общий метод получения триарилметиллов — восстановлением триарилметилкарбокатионов — был предложен Конантом⁷⁴. В качестве восстановителя использовался хлористый и сернокислый ванадий. Ион карбония получался при растворении трифенилхлорметана или трифенилкарбинола в серной или соляной кислотах:



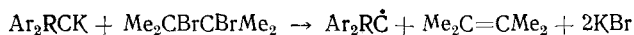
В качестве восстановителя предложены соли хрома^{42, 57} и титана¹⁸, в качестве ионизирующих растворителей — трифторуксусная кислота⁵⁷, смесь уксусной и соляной кислот⁴².

Триарилметилкарбанионы, образующиеся при растворении триарилметанов в щелочах, легко окисляются в триарилметиллы. Реакция протекает в водной среде, из которой радикал легко экстрагируется¹⁷. В качестве окислителей используются KMnO_4 ¹⁷, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ²⁸, AgNO_3 ⁸, соли ртути и трифенилбромметан⁷⁰.

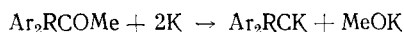


Перхлор-ди- и -трифенилметиллы получены окислением соответствующих карбанионов иодом и кислородом¹⁹.

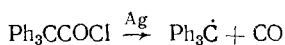
Циглер^{75, 76} разработал удобный метод получения алкилароматических радикалов, используя дибромтетраметилэтилен как акцептор электронов:



Ar_2RCK получали действием металла на эфир карбинола



Модификацию метода Гомберга предложил Шмидлин⁷⁷, который получил трифенилметил действием серебра на хлорангидрид трифенилуксусной кислоты:



Отметим еще несколько способов получения триарилметиллов, которые, однако, не имеют препаративного значения.

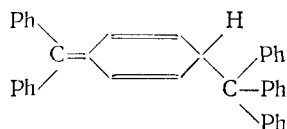
Трифенилметил образуется при распаде азосоединений, содержащих трифенилметильный остаток^{5, 78}, трет.-бутилтрифенилперацетата⁷⁹, N-бензгидрил- α, α -дифенилнитронов,⁸⁰ при пиролизе тритиловых эфиров^{81, 82} в фотохимических⁸³ и некоторых других реакциях^{84–87}.

Основной метод получения нестабильного дифенилметила — фотолиз и термолиз различных производных дифенилметана^{45, 62, 88}.

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. Якобсон⁸⁹ предложил для димера формулу циклогексадиена (XXVIII):



(XXVIII)

Гомберг⁹⁰ 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 единственно возможным димером стал считаться гексафенилэтан. Однако тот факт, что димеризация три-(*p*-трет.-бутилфенил)метила⁹¹, ди-(2,5-трет.-бутилфенил)метила⁹² и ди-пара-замещенных диарилметиллов протекает весьма трудно, побудил Лэнкэмпа, Наута и Мак-Лина пересмотреть гипотезу о строении димеров три- и диарилметиллов⁹³. Изученные ими спектры ЯМР димеров ди- и триарилметиллов 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 ПМР⁹⁴ и ЯМР^{13C}⁹⁵.

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 этан⁹⁵, 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 Тафта¹⁵⁰.

не ясно, например, почему ди-(2-трет.-бутилфенил)метил димеризуется в циклогексадиен, а 2,4- и 2,5-трет.-бутильные производные образуют этаны⁹⁶. 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 данных⁹⁷, 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/моль⁹⁸. Энергия активации диссоциации, определенная из реакции этого радикала с кислородом, равна 19 ккал/моль^{37, 99}. Сравнение термодинамических данных по рекомбина-

ТАБЛИЦА 3

Константы и теплоты диссоциации димеров трифенилметила¹⁰⁰

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
Ацетофенон	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 триарилметиллов проведено в работе³⁷. В то время как теплоты диссоциации димеров практически не зависят от растворителя, константы диссоциации изменяются очень сильно (табл. 3).

По классификации Уолтера¹⁰¹ 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 парачитро- и пара-фенильные заместители (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Диссоциация димеров триарилметила¹⁰²

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

Отмечено, что *p*-алкилзамещенные триарилметилы не димеризуются даже при низкой температуре. Это подтверждает циклогексadiensовую структуру димера. Мета- и пара-алкильные заместители увеличивают степень диссоциации, но особенно сильное влияние оказывают орто-заместители¹⁰⁴. Так, три-(2,6-диметоксифенил)метил не димеризуется даже в твердом состоянии¹³. Корантрил (XXV) также полностью диссоциирован⁴². В противоположность этому, сесквиксантгидрил (IX) практически весь существует в виде димера¹³. Это, вероятно, связано с отсутствием стерических препятствий к димеризации.

Бис-бифениленаллильные радикалы (XVIII) в растворе высоко диссоциированы, хотя в твердом состоянии находятся главным образом в виде димеров²⁷.

Фторированные триарилметилы диссоциированы в твердом виде на 80—90%¹⁶. Перхлортриарилметилы полностью мономерны как в растворе, так и в твердом виде¹⁹.

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 диарилметилов¹⁰⁵

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	19,7
Ди-(2,6-диэтилфенил) метила	1,97	12,0
Трифенилметила	12,0	10,9
Ди-(2,6-динизопропилфенил) метила	100	*

* Не определена из-за накладывающегося процесса диспропорционирования.

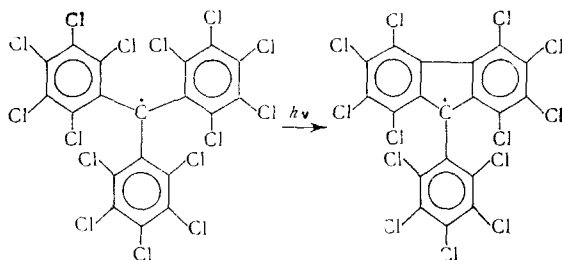
Введение алкильных заместителей в мета- и пара-положения не приводит к диссоциации димера. Лишь наличие двух орто-заместителей, таких как метил, этил, изопропил или одного такого как *трет.*-бутил, приводит к диссоциации димера. В случае *бис*-(2,5-ди-*трет.*-бутилфенил)метила димер в растворе диссоциирует практически полностью^{64, 96}. Перхлордифенилметил — единственный пример полностью мономерного даже в кристаллическом состоянии радикала этого типа³⁹.

2. Диспропорционирование

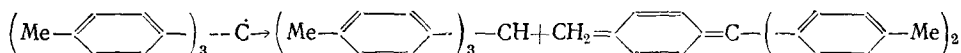
Растворы трифенилметила в неполярных растворителях при стоянии на свету быстро обесцвечиваются, при этом образуется трифенилметан¹⁰⁸ и 1,2-дифенил-*бис*-дифениленэтан¹⁰⁷, т. е. промежуточно образуется 9-фенилфлуоренил, ассоциированный сильнее, чем трифенилметил. Растворы

трифенилметила в таком ионизирующем растворителе как сернистый ангидрид фотохимически стабильны¹⁰⁸.

Аналогичным образом протекает фотохимическое превращение перхлортрифенилметила¹⁰⁹:



Пара-алкильные заместители настолько повышают склонность триарилметиллов к диспропорционированию, что радикал самопроизвольно, сразу же после получения, разлагается на соответствующий триарилметан и хиноидное соединение, которое быстро полимеризуется¹⁰⁴:

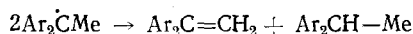


Исключение составляет ди-*p*-*трет*-бутилдифенилметил. Последний не может образовывать хиноидную форму при потере водорода. Мета- и орто-алкильные заместители повышают устойчивость триарилметиллов.

Радикалы аллильного типа устойчивы даже при нагревании²⁷.

В ряду диарилметиллов 2,4,6-триалкил- и 2,5-ди-*трет*-бутилзамещенные быстро диспропорционируют^{38, 91}. Продукты реакции не изучены.

Диарилалкилметилы спонтанно диспропорционируют¹⁰ по уравнению:



3. Окисление и восстановление

Ди- и триарилметилы легко восстанавливаются до соответствующего углеводорода амальгамой натрия²⁷, цинком в соляной кислоте²⁸, фенилгидразином⁶⁴ и каталитически возбужденным водородом¹⁶. Бис-бифениленаллилы не восстанавливаются такими восстановителями, как гидроксид, сульфит и аскорбиновая кислота²⁸.

Щелочные металлы обратимо присоединяются к трифенилметилу с образованием кирпично-красных солей¹¹¹. Бент с сотр.¹¹², воспользовавшись этой реакцией, определили сродство трифенилметила к электрону, которое оказалось равным 17,9 ккал/моль.

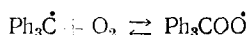
Инертные перхлорированные радикалы восстанавливаются калием в эфире до соответствующего карбаниона¹⁹.

Трифенилметил может также восстанавливаться смесью магния и бромистого магния; при этом образуется магнийорганическое соединение¹¹³.

Соли Fe^{III} , Hg^{II} , Ag^{I} и Au^{III} легко окисляют трифенилметил. В системе SO_2-O_2 трифенилметил окисляется до карбокатиона¹¹⁴, а на вращающемся Pt-электроде перхлортрифенилметил может обратимо восстанавливаться и окисляться до соответствующего иона¹¹⁵.

4. Реакции с радикалами

Почти все радикалы трехвалентного углерода взаимодействуют с кислородом, образуя при этом бесцветную перекись $\text{Ar}_3\text{COOAr}_3$. На этой реакции основан метод качественного определения триарилметиллов — так называемая проба Шмидлина¹¹⁶. 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. Джанчен с сотр.¹¹⁷ методом ЭПР показали, что первой стадией этой реакции является обратимое образование пероксильного радикала:

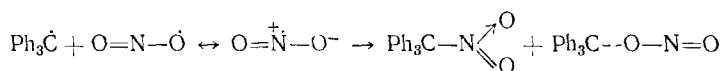


Бис-бифениленаллилы (XVIII, $\text{R}=\text{Ar}$) устойчивы по отношению к кислороду²⁵. Триарилметиллы присоединяют окись азота¹¹⁸ с образованием гипонитритов; предполагается, что эта реакция протекает через стадию образования нитронов¹¹⁹.

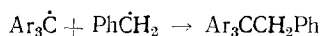
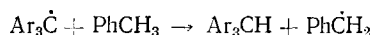
Перекись, образующаяся при действии кислорода на диарилметиллы, нестабильна и распадается с образованием Ar_2CO , Ar_2CHON и $\text{Ar}_2\text{CHONAr}_2$ ¹²⁰. Те же продукты образуются при взаимодействии диарилметиллов с NO .

Реакции ди- и триарилметиллов с O_2 и NO неоднократно использовались для получения термодинамических данных по диссоциации радикальных димеров.

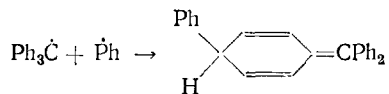
Двуокись азота реагирует с трифенилметилом как по азоту, так и по кислороду с образованием двух продуктов — трифенилнитрометана и трифенилметилнитрита¹¹⁸:



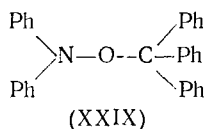
Триарилметиллы при нагревании способны отрывать водород от некоторых углеводородов, например, от толуола с образованием триарилметана и триарилбензилметана по схеме¹²¹:



Активные радикалы, взаимодействуя с триарилметилами, присоединяются в пара-положение фенильного кольца⁸³:

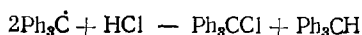


Ароматические нитроксильные радикалы реагируют с трифенилметилом¹²² с образованием **XXIX**, в то время как неароматические с ним не взаимодействуют¹²³.

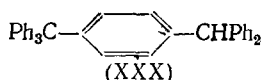


5. Прочие реакции

При действии сухого хлористого водорода на свету трифенилметил диспропорционирует на трифенилхлорметан и трифенилметан⁹:

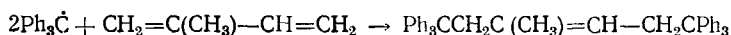


С соляной кислотой образуется так называемый углеводород Ульмана — Барсума (XXX)¹²⁴. Строение этого соединения, которое сначала принимали за гексафенилэтан, установил Чичибабин¹²⁵:



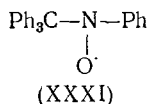
Триарилметилы быстро реагируют с галогенами с образованием триарилхлорметанов¹. С иодом эта реакция обратима. Бис-бифениленаллилы реагируют с хлором и бромом, но не реагируют с иодом²⁷. При взаимодействии триарилметиллов с серой образуются триарилметилполисульфиды¹²⁶.

Триарилметилы способны присоединяться по двойной связи¹²⁷, например, в случае изопрена происходит 1,4-присоединение¹²⁸:



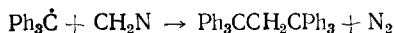
Присоединяясь к хинону, трифенилметил образует дитрифенилметилловый эфир гидрохинона⁸².

Нитрозобензол при взаимодействии с трифенилметилом образует стабильный нитроксильный радикал (XXXI)¹²⁹:



Реакция трифенилметила с перекисью бензоила приводит к тетрафенилметану, бензойной кислоте и ее тритиловому эфиру¹³⁰. Кинетика этой реакции, протекающей по ионному механизму, изучена в работе¹³¹.

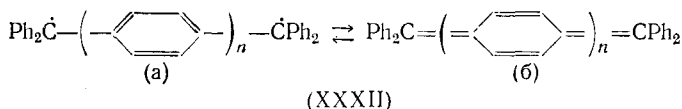
При взаимодействии трифенилметила с диазометаном в основном образуется гексафенилпропан¹³²:



Заканчивая рассмотрение химических свойств триарилметиллов, остановимся на необычной инертности перхлорированных ди- и триарилметиллов. Эти радикалы, полученные и исследованные Баллестром^{19, 39}, по своим свойствам резко отличаются от других радикалов трехвалентного углерода. Как уже отмечалось выше, радикалы Баллестера полностью мономерны в растворе и в твердом виде. Перхлортрифенилметиллы не реагируют с кислородом, окисью азота, активными радикалами, хиноном, кислотами (даже концентрированными), щелочью, галогенами, фосфинами и фосфитами¹³³. Несколько менее стабилен перхлордифенилметил, но и он превосходит в этом отношении почти все известные триарилметиллы. 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

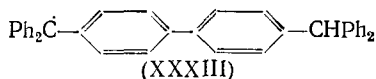
Вскоре после открытия трифенилметила были предприняты попытки получения триарилметиллов, содержащих несколько радикальных центров в молекуле



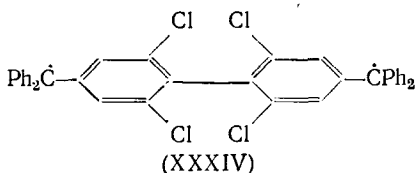
Соединения этого типа могут существовать как в виде бирадикальной — триплетной (а) формы, так и в виде хиноидной — синглетной (б). Количество бирадикальной формы зависит от разности энергий синглетного и триплетного уровня. Для углеводорода Тиле¹³⁴ (XXXII, $n=1$) эта разность энергии велика (5,3 ккал)¹³⁵, вследствие чего соединение диамагнитно¹³⁶.

Сложнее обстоит дело с углеводородом Чичибабина¹³⁷ (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 методами¹³⁸, но обнаруживается методом ЭПР¹³⁶. Однако здесь возникает новая проблема, которая позволила Мак-Коннеллу сформулировать так называемый «бирадикальный парадокс»¹³⁹. Дело в том, что теория предсказывает для бирадикалов типа углеводорода Чичибабина величину электрон-электронного взаимодействия $J=15 \cdot 10^9$ мгц, в то время как на опыте она равна всего лишь 70 мгц. Решить эту проблему удалось при анализе спектров ЭЯДР¹⁴⁰.

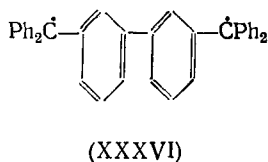
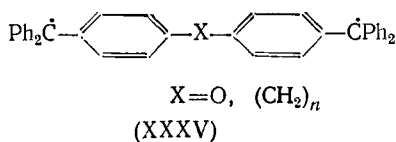
Оказалось, что спектр ЭПР растворов углеводорода Чичибабина обусловлен наличием монарадикала (XXXIII), который образуется из (XXXII, $n=2$) при отрыве атома водорода от растворителя:



Нарушение копланарности фенильных колец, вызванное наличием орто-заместителей, может сделать бирадикальную форму устойчивой^{141, 142}, однако, хотя XXXIV в твердом виде и дает спектр ЭПР, он тоже не является бирадикалом¹⁴³.

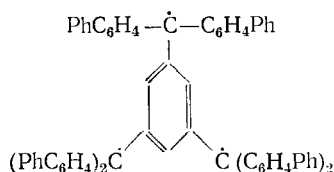


Введение таких непроводящих мостиков, как О и CH_2 , позволяет получить устойчивые углеводородные бирадикалы (XXXV)¹³⁶:

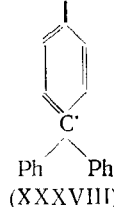
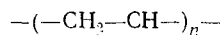


Для углеводорода Шленка (XXXVI), неспособного давать хиноидные формы, основное состояние также триплетное¹⁴⁴. В растворе XXXVI в значительной степени ассоциирован¹⁴⁵, кроме того его спектр ЭПР усложняется присутствием монадиалов¹⁴⁶.

Получены три-XXXVII¹⁴⁷ и поли-XXXVIII¹⁴⁸ радикалы триарилметильного ряда. В растворе эти радикалы, вероятно, ассоциированы:

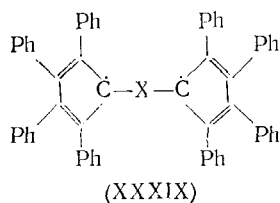


(XXXVII)



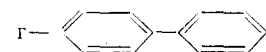
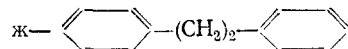
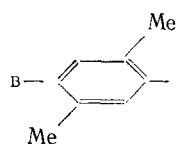
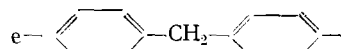
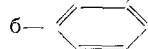
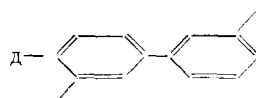
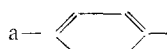
(XXXVIII)

В отличие от вышеописанных соединений бирадикалы (XXXIX а—ж) не ассоциированы¹⁴⁹. Для всех из них, за исключением XXXIX а основное состояние — триплетное; XXXIX а, хотя и парамагнитен, не является бирадикалом:



(XXXIX)

X



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

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Gomberg, Ber., 33, 3150 (1900).
2. А. Е. Арбузов, 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 (1913).
9. K. Ziegler, E. Roze, 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. Scheffler, 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. Löwenheim, B. Rosenbaum, Lieb. Ann., **448**, 223 (1926).
30. K. Ziegler, F. Fries, F. Sälzer, Там же, **448**, 249 (1926).
31. В. А. Палчков, Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеевко, 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. Stegmann 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. Kanamaru, 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. Krukonis, 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. Judekalis, 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 Hardeveld, 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. К. А. Билевич, Н. Н. Бубнов, О. Ю. Охлобистин, 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. Реутов, 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, В. Б. 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. Dorfman, 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**, 1176 (1967).
118. W. Schlenk, L. Mair, C. Bornhardt, Ber., **44**, 1170 (1911).
119. H. Sonneborn, F. Wiselogle, 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. В. А. Голубев, Р. И. Жданов, В. М. Гнда, 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. Conant, 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. Vougham, 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. Neuhoif, Ber., **72**, 2063 (1939).
143. R. Sartorius, H.-D. Brauer, Angew. Chem., **84**, 546 (1972).
144. G. Kothe, R.-H. Denkel, W. Sümmernann, 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. Zimmermann, 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
