

УДК 547.674

## УСПЕХИ ХИМИИ ТРИПТИЦЕНА

*В. Р. Скварченко, В. К. Шалаев и Е. И. Клабуновский*

В обзоре представлены данные по синтезу триптицина, его гомологов и замещенных. Обсуждены спектральные, рентгеноструктурные, оптические, а также другие физические характеристики соединений ряда триптицина. Систематизированы данные о поведении заместителей, находящихся в голове мостикового фрагмента молекулы триптицина, и различной реакционной способности  $\alpha$ - и  $\beta$ -положений ароматических колец при нуклеофильном и электрофильном замещении. Рассмотрены реакции, протекающие с раскрытием мостиковой системы, а также полярографическое восстановление триптицинхинонов и каталитическое гидрирование триптицина.

Библиография — 247 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1983
II. Методы построения системы триптицина	1984
III. Строение и физические свойства соединений ряда триптицина	1991
IV. Реакционная способность мостиковых атомов	1997
V. Реакционная способность ароматических колец	2091
VI. Реакции, протекающие с раскрытием мостиковой системы	2000

## I. ВВЕДЕНИЕ

Триптициен, впервые описанный в 1942 г.<sup>1</sup>, в настоящее время стал доступным соединением благодаря известным работам Виттига<sup>2-9</sup> по получению дегидробензола и его взаимодействию с антраценом.

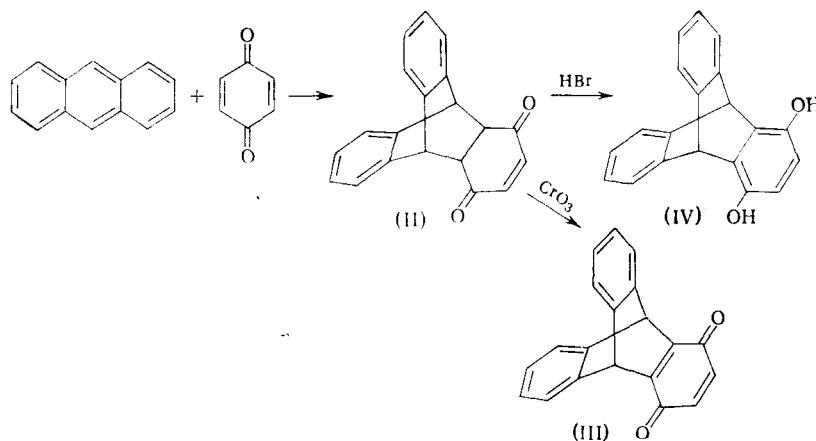
Внимание исследователей привлекли специфические свойства триптицина — малая подвижность мостиковых заместителей, различная активность  $\alpha$ - и  $\beta$ -положений ароматических колец в реакциях замещения, стерические особенности, обусловленные жесткостью молекулы. Существование большого числа изомерных, различно замещенных соединений ряда триптицина связано с наличием трех равноценных ароматических колец в его молекуле. Объемное строение термически устойчивого триптицина позволяет предположить, что некоторые полимерные вещества с фрагментом триптицина могут обладать цennыми специфическими свойствами.

Химия триптицина изучена сравнительно подробно. В последние годы появилось значительное количество интересных работ принципиального характера, однако до сих пор опубликована лишь одна обзорная статья, посвященная триптицину, небольшая по объему и мало доступная для широкого круга читателей<sup>10</sup>.

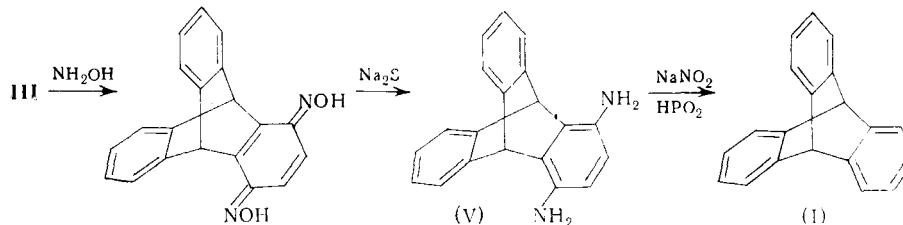
В обзоре рассмотрены методы построения системы триптицина, реакционная способность, спектральные характеристики и некоторые физико-химические свойства соединений ряда триптицина.

## II. МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ СИСТЕМЫ ТРИПТИЦЕНА

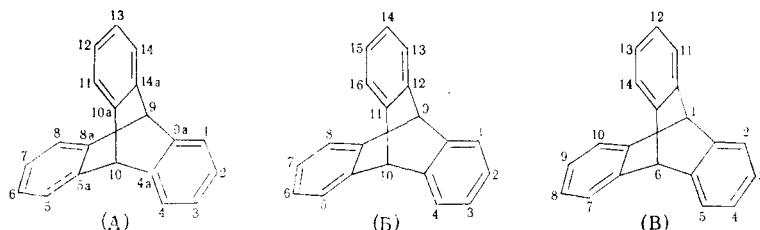
Наиболее общим методом построения полициклической системы триптицина — 9,10-*o*-бензо-9,10-дигидроантрацена\* (I) — является диеновый синтез между антраценом или его замещенными и достаточно активными шестичленными карбоциклическими диенофилами. Так, Клар<sup>14</sup> впервые выделил аддукт (II) антрацина с *p*-бензохиноном и превратил его в соединения ряда триптицина — триптицинхинон (III) и триптигидрохинон (IV), из которых, однако, получить триптицин ему не удалось.



Бартлетт и сотр.<sup>1, 15</sup> продолжили схему Клара и впервые осуществили многостадийный синтез триптицина:

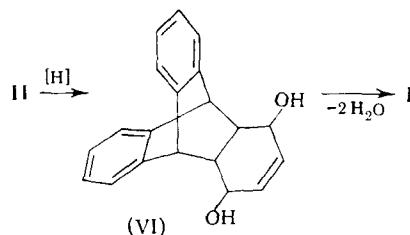


\* В настоящее время общепринятой является номенклатура, рассматривающая триптицин как производное дигидроантрацена<sup>11, 12</sup> с нумерацией углеродных атомов по схемам (А) (использована в данном обзоре) и (Б).

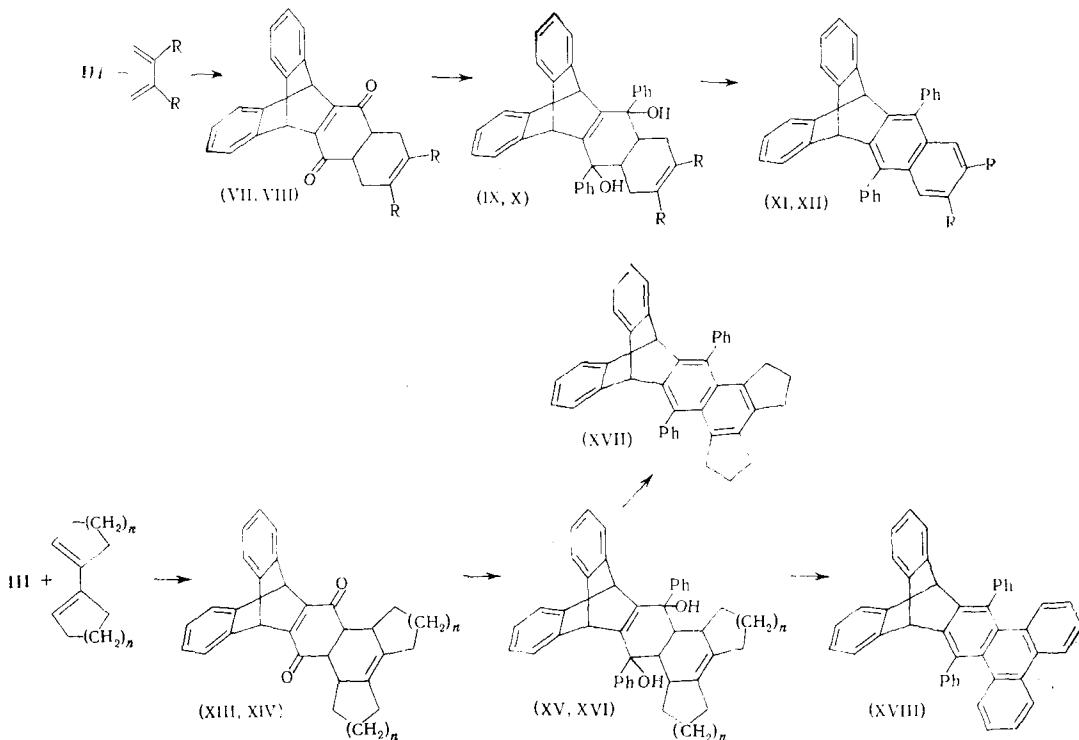


В некоторых работах соединения триптицина рассматривались как замещенные бицикло[2.2.2]октана с нумерацией углеродных атомов по схеме (Б)<sup>1, 13</sup>.

Триптицен был получен также дегидратацией (кипячением со спиртовым HCl<sup>16</sup> или смесью PCl<sub>3</sub> и POCl<sub>3</sub> диола (VI), легко образующегося при прямом восстановлении аддукта (II) алюмогидридом лития<sup>16</sup> или изопропилатом алюминия в изопропиловом спирте<sup>11</sup>.

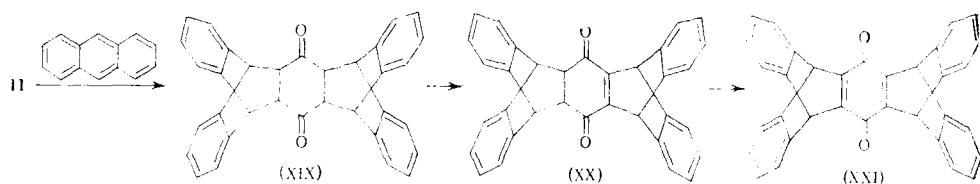


Триптиценхинон (III), использованный Бартлеттом в синтезе триптицена (1)<sup>1, 15</sup>, позднее послужил исходным соединением в синтезах некоторых более сложных структур с фрагментом триптицена. Так, подробно изучена диенофильная способность триптиценхинона (III) в реакции с алифатическими (дивинилом; 2,3-диметилбутадиеном) и бициклическими (1,1'-дициклогексенилом; 1,1'-дициклоцентенилом) диенами (ранее был описан аддукт триптиценхинона (III) с ацециклоном)<sup>17</sup>. Взаимодействие полученных аддуктов (VII, VIII, XIII, XIV) с фениллитием привело к диолам соответствующего строения (IX, X, XV, XVI) при дегидратации которых с количественными выходами получены 5,12-дифенил-6,11-бензотетрагидротетрацены, превращавшиеся при последующем дегидрировании в углеводороды сложного строения — 1,4-дифенил-2,3-бензотриптицены (XI, XII, XVII, XVIII)<sup>18-20</sup>:



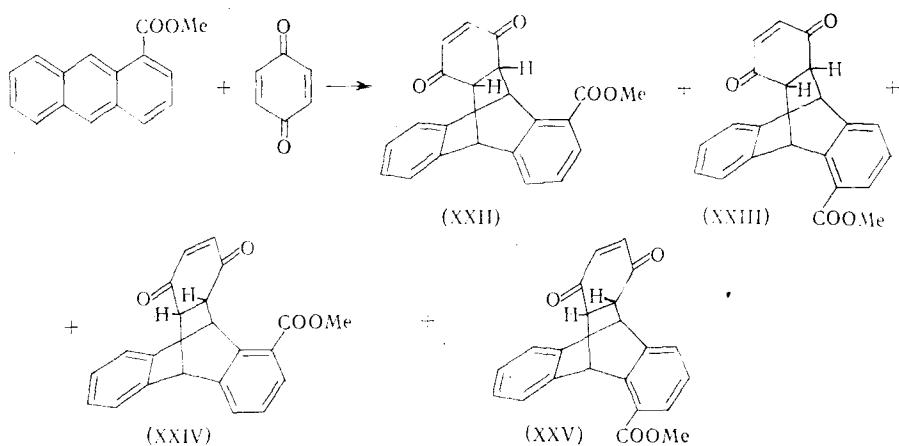
В реакцию с антраценом в качестве диенофилов вводили также производные *p*-бензохинона<sup>21-27</sup> и 1,4-нафтохинона<sup>28-31</sup>, 1,4-антрахинон<sup>32</sup>, хиноны ряда триптицена<sup>33-35</sup>, ангидрид бицикло[2.2.1]гептадиен-2,3-дикарбоновой кислоты<sup>36</sup>; однако попытки получить из этих аддуктов соответствующие углеводороды со структурой триптицена не предпринимались.

Реакция антрацена с *p*-бензохиноном в зависимости от условий приводит не только к аддукту (II), но и к другим соединениям. Так, при избытке антрацена образуется двойной аддукт (XIX), который при 140—165° дегидрируется сначала в дикетон (XX), а при 165° — в хинон (XXI)<sup>11</sup>.

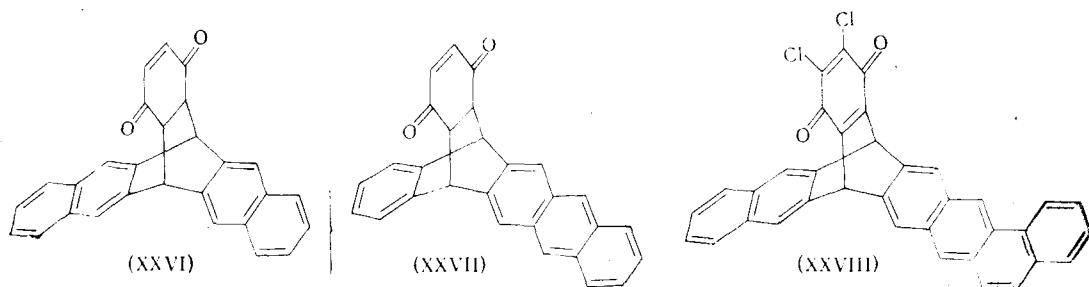


В присутствии хлористого алюминия уже при комнатной температуре с высоким выходом образуется аддукт (II), а при избытке антрацена — двойной аддукт (XIX)<sup>37</sup>.

*p*-Бензохинон с замещенными антраценом образует изомерные соединения; так, с метиловым эфиром 1-антройной кислоты получаются аддукты *экзо*- и *эндо*-конфигурации, каждый из которых, в свою очередь, является рацемической смесью стереоизомеров (XXII—XXV):

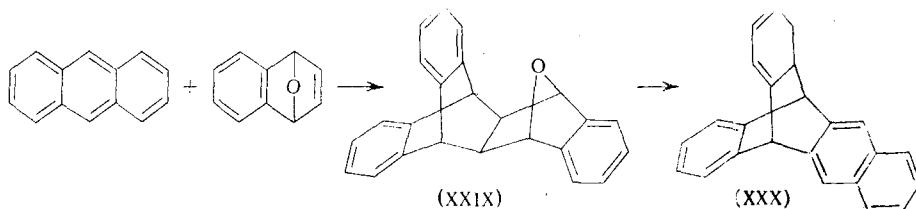


Другие ацены взаимодействуют с *p*-бензохиноном подобно антрацену. Так, пентациен вступает в реакцию диенового синтеза с образованием двух аддуктов: симметричного (XXVI) и несимметричного (XXVII) строения<sup>38</sup>. Аналогично пентациен реагирует с хлоранилом<sup>14</sup>; описано также взаимодействие хлоранила с 1,2-бензо-7,14-дигидрогексаценом, приводящее к аддукту (XXVIII)<sup>39</sup>.



К углеводородам со структурой частично гидрированного триптицена приводит диеновый синтез между антраценом и циклогексеном<sup>40</sup>, 1,4-дигидронафталином<sup>28</sup>, 1,4-метилено-1,4-дигидронафталином<sup>41</sup> и бицикло[2.2.1]гептадиеном<sup>42, 43</sup>.

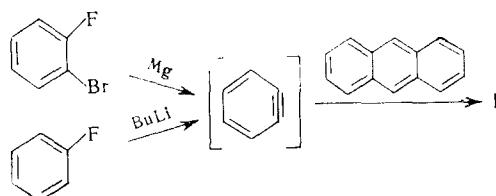
Оригинальный путь синтеза 2,3-бензотриптицена (XXX) предложен Виттигом и сотр.<sup>41</sup>. Авторы ввели в реакцию диенового синтеза антрацен с 1,4-эпокси-1,4-дигидронапталином (получаемым, в свою очередь, диеновым синтезом из фурана и дегидробензола) и образовавшийся аддукт (XXIX) подвергли нагреванию в уксусной кислоте<sup>41</sup>:



Прямой метод получения триптицина, предложенный Виттигом в 1956 г.<sup>2</sup>, представляет собой реакцию диенового синтеза антрацена с дегидробензолом и в настоящее время является наиболее простым и удобным. С разработкой этого метода триптицин стал доступным соединением и послужил объектом многих интересных исследований.

Описаны разнообразные способы генерирования дегидробензола из многочисленных монозамещенных и орто-дизамещенных бензола\* и методики проведения реакции диенового синтеза дегидробензола с антраценом.

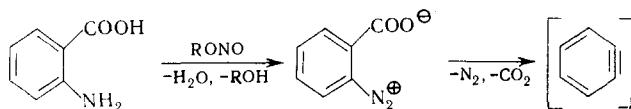
В зависимости от способа получения дегидробензола и от условий проведения его взаимодействия с антраценом триптицен получается с различными выходами. Так, Виттиг и сотр. получили триптицен с 30%-ным выходом действием магния на *o*-фторбромбензол (в ТГФ или эфире) в присутствии антрацена<sup>2, 3, 6</sup>. Взаимодействие антрацена с дегидробензолом, генерируемым обработкой фторбензола *n*-бутиллитием в ТГФ, привело к триптицену лишь с 10%-ным выходом<sup>5</sup>:



\* Дегидробензолу и аринам посвящена специальная монография<sup>45</sup>.

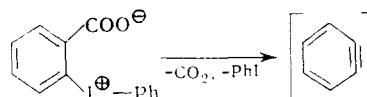
С целью получения триптицена использовался также дегидробензол, генерируемый из фторбензола действием гексафенилантимоната лития<sup>7</sup>, из галогенбензолов — действием *трет*-бутилата калия<sup>46, 47</sup>, а также разложением N-нитрозоацетанилидов<sup>47-52</sup>, окислением 1-аминобензотриазола<sup>53</sup>, разложением N-окиси N-(2-карбоксифенил)-N'-тозилдимида<sup>54</sup>, нагреванием двуокиси 1,2,3-бензотиадиазола в ТГФ<sup>8, 9</sup>, разложением *o*-диодбензола цинком в газовой фазе (при 550°)<sup>55</sup>.

Наиболее удобным в препаративном отношении способом генерирования дегидробензола для получения триптицена является разложение при нагревании в аprotонном растворителе *o*-диазонийбензоата — бетаина, получаемого диазотированием антракениловой кислоты<sup>56, 57</sup>.



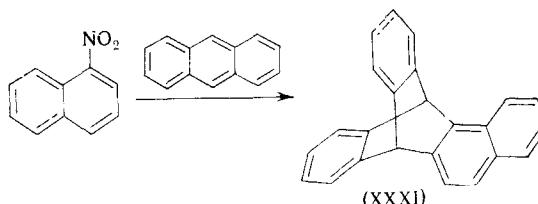
По методике, усовершенствованной Фридманом и Логулло<sup>58, 59</sup>, антракениловую кислоту, растворенную в ацетоне (ТГФ, метилэтилкетоне или диглиме), прибавляют в кипящий раствор антрацена и амилнитрита (или бутилнитрита) в хлористом метилене (хлороформе или хлористом этилене). Выход триптицена составляет 50—60%, а при одновременном смешении реагентов иногда снижается до 10%; использование молярного избытка антрацена или антракениловой кислоты способствует повышению выхода до 70—80%. Для труднодоступных замещенных антрацена иногда лучше использовать модификацию рассматриваемого метода, которая включает стадию выделения промежуточного *o*-диазонийбензоата<sup>60</sup>. При получении замещенных триптицена в качестве высококипящих растворителей применялись также диоксан<sup>61</sup> и *p*-ксилол<sup>62</sup>.

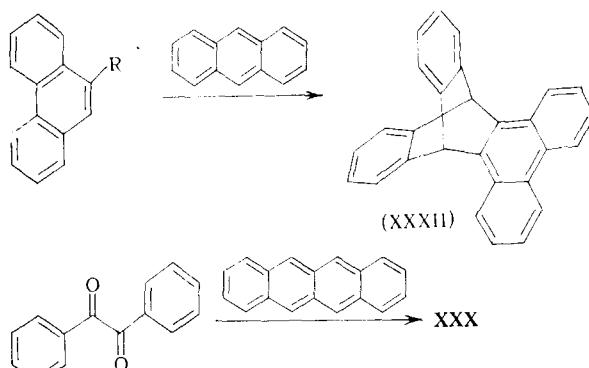
Использование в некоторых случаях дегидробензола, образующегося при разложении *o*-фенилиодонийбензоата (в кипящем диглиме<sup>63</sup> или триглиме<sup>64</sup>, иногда в присутствии каталитических добавок иода, сульфата или ацетата меди<sup>65</sup>), не имеет существенных преимуществ перед методом<sup>58, 59</sup>.



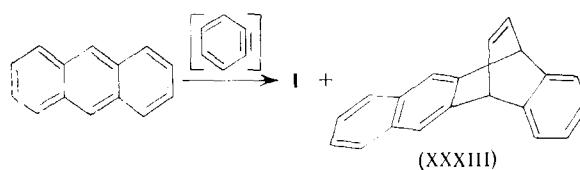
В диеновом синтезе с антраценом кроме дегидробензола и его замещенных использовались также другие арины: 2,3-дегидрофенантрен<sup>58</sup>, 9,10-дегидрофенантрен<sup>66</sup>, 2,3-дегидро-9,10-антрахинон<sup>67</sup>, дегидро[2.2]парициклофан<sup>68</sup>.

Многие реакции, приводящие к бензотриптиценам (XXX—XXXII), также протекают с промежуточным образованием аринов — например взаимодействие антрацена (при 300°) с 1-нитрофеналином<sup>28</sup>, 9-нитро-<sup>66</sup> и 9-бромфенантреном<sup>69</sup>, пиролиз бензила в присутствии тетрацена<sup>70</sup>:

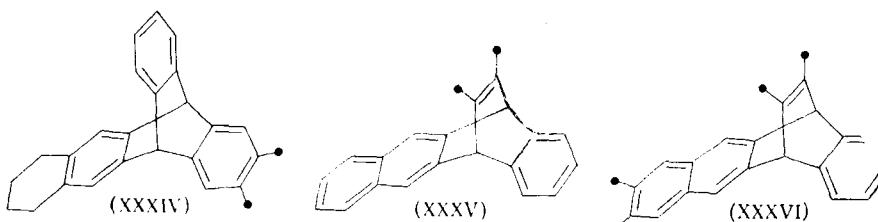




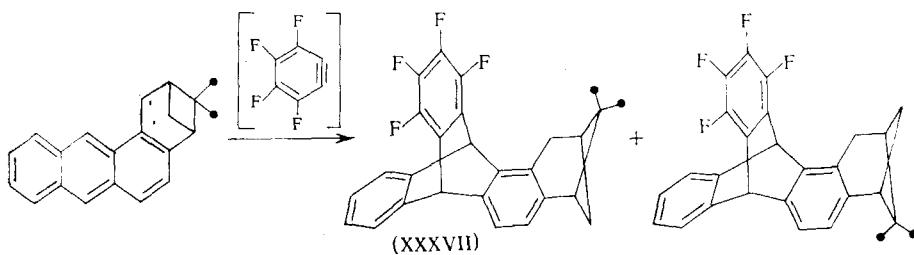
Присоединение дегидробензола к антрацену протекает не только в положения 9,10 (мезо-положения) но и, частично, в положения 1,4, что приводит, наряду с триптицином, к следам 5,12-этено-5,12-дигидротетрацена (XXXIII)<sup>71</sup>:



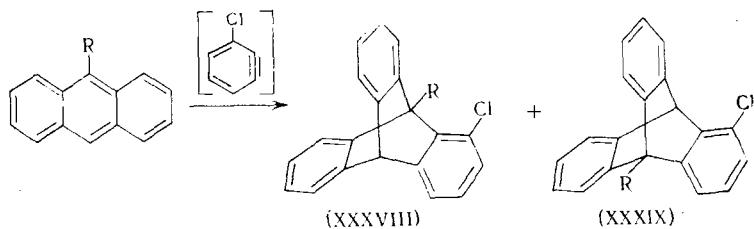
Аналогично реагируют замещенные антрацена, причем характер заместителей и их положение в молекуле антрацена определяют соотношение образующихся изомерных аддуктов. Электроноакцепторные или достаточно объемные заместители заметно снижают диеновую активность системы антрацена по отношению к дегидробензолу и направляют его присоединение преимущественно в незамещенные кольца<sup>53, 72</sup>. Так, наличие двух нитрильных групп в мезо-положениях дезактивирует как среднее, так и крайние кольца, в результате чего изомерные аддукты получаются в равных количествах, но с очень низким общим выходом (4%)<sup>71</sup>. Активность 9,10-дифенилантрацена составляет лишь 0,20 активности антрацена, а соотношение продуктов присоединения в положения 9, 10 и 1,4 снижается до 0,08<sup>53</sup>. Электронодонорные заместители направляют присоединение дегидробензола преимущественно в замещенное кольцо, повышая в то же время диеновую активность системы антрацена<sup>72</sup>. Показано<sup>73</sup>, что в зависимости от строения исходных метилантраценов присоединение дегидробензола протекает либо только в положения 9,10 с образованием соединения триптицинового ряда XXXIV, в случае 2,3-диметил-6,7-циклогексаноантрацена), либо также и в положения 1,4 с образованием замещенных этенотетраценов (XXXV, XXXVI, в случае 2,3-диметил- и 2,3,6,7-тетраметилантрацена).



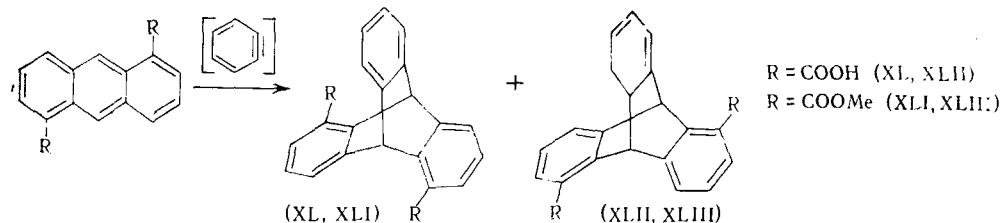
Взаимодействие тетрафтордегидробензола<sup>74</sup> с 3,3-диметил-2,4-метилено-1,2,3,4-тетрагидробензо[а]антраценом приводит к смеси двух изомерных соединений с преимущественным содержанием продукта (XXXVII) присоединения с наиболее стерически затрудненной стороны исходной антраценовой молекулы<sup>75</sup>:



Некоторые замещенные антрацена в реакции диенового синтеза с замещенными дегидробензолом образуют смесь *квази-цис*- (XXXVIII) и *квази-транс*-изомеров (XXXIX). На примере реакций 9-замещенных антрацена с 3-хлордегидробензолом показано, что соотношение образующихся изомеров зависит, в основном, от индуктивного эффекта заместителя R, а не от его размера<sup>76</sup>:

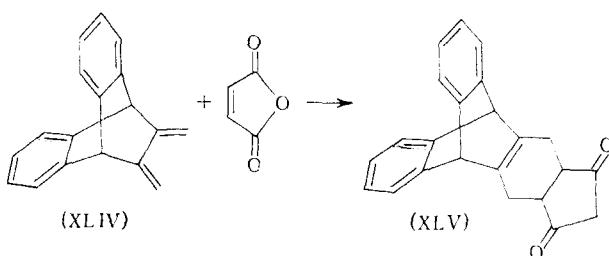


Производные антрацена с заместителями в крайних кольцах при реакции с дегидробензолом дают рацемическую смесь оптических антиподов. Так, стереоизомерные дизамещенные триптицина (XL — XLIII) были получены из 1,5-дизамещенных антрацена<sup>77</sup>

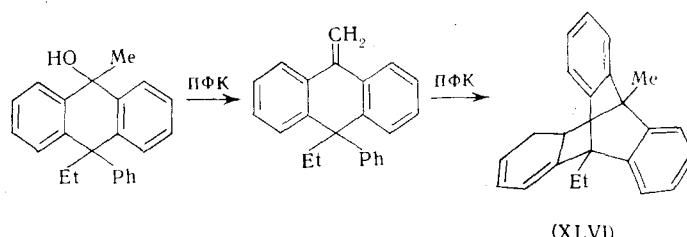


Описаны и другие реакции замещенных дегидробензола с замещенными антрацена<sup>78-80</sup>.

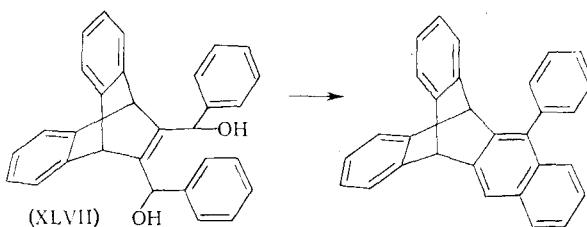
Специфическим методом построения частично гидрированной триптициновой системы с помощью диенового синтеза является реакция малеинового ангидрида с соединением (XLIV), приводящая к ангидриду 1,2,3,4-тетрагидротриптицен-2,3-дикарбоновой кислоты (XLV)<sup>81</sup>:



В синтезе некоторых замещенных триптицина использовались реакции циклизации; например, 9-метил-10-этилтриптицен (XLVI) получен с количественным выходом из 9-метил-10-этил-10-фенил-9-окси-9,10-дигидроантрацена под действием полифосфорной кислоты <sup>82</sup>:



1-Фенил-2,3-бензотриптицен получен циклодегидратацией соединения (XLVII) <sup>44</sup>:



### III. СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ТРИПТИЦЕНА

Триптицен — бесцветное, хорошо растворимое в обычных органических растворителях вещество с температурой плавления 254,03° при чистоте 99,999 мол. % <sup>83</sup>. Триптицен кристаллизуется в орторомбической системе с ячейкой пространственной группы  $P2_12_12_1$  и параметрами 0,822; 2,064 и 0,816  $\text{нм}$ ; число формульных единиц в ячейке  $z=4$ ; объем ячейки — 1,384  $\text{нм}^3$ ; кристаллографическая плотность — 1,227  $\text{г}/\text{см}^3$ ; симметрия молекулы  $6m2$  <sup>84, 85</sup>.

Изменения энталпии триптицина соответствуют значениям интеграла теплоемкости по температуре в пределах 429—519° К; температурная зависимость теплоемкости подчиняется закону Дебая. Большая разница теплоемкостей (11,48  $\text{кал}/\text{моль}\cdot\text{град}$ ) твердого и жидкого триптицина указывает на сильную связь молекул в кристаллической решетке; движение молекул ограничено несколько выше температуры плавления. Теплоемкость триптицина в хорошем приближении описывается теплоемкостью модели, включающей наложение трех бензольных колец на бицикло[2.2.2]октан <sup>83</sup>.

Высокосимметрическая структура молекулы триптицина подтверждена данными ИК-, УФ-спектроскопии и спектроскопии ПМР. В ИК-спектре характеристическими являются полосы поглощения с волновыми числами ( $\nu_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$ ): 3040 (валентные колебания ароматических связей C—H), 2960 (мостиковые алифатические связи C—H метиновых групп), 1470—1450 (ароматические связи C—C), 755—740 (деформационные колебания связей C—H *o*-дизамещенных бензола)<sup>65, 86, 87</sup>. В УФ-спектрах триптицина и его 9,10-замещенных характеристическими являются полосы поглощения с  $\lambda_{\text{макс}}(\text{нм}) (\lg \epsilon)$ : 263(3,25), 271(3,56) и 278(3,66)<sup>87-92</sup>. Согласно интерпретации Уилкокса<sup>89</sup>, УФ-спектр триптицина может быть представлен суперпозицией трех бензольных хромофоров, что подтверждается расчетом интенсивностей наиболее длинноволновых полос поглощения ряда хлор<sup>76</sup>- и бензопроизводных<sup>87</sup> триптицина. В УФ-спектрах проявляется лишь индуктивный эффект мостиковых заместителей, поскольку невозможно их сопряжение с ароматическими кольцами<sup>87</sup>.

Спектр ПМР триптицина содержит мультиплет ароматических протонов (с центром  $\delta$  7,05) *m. д.* и синглет мостиковых протонов ( $\delta$  5,21 *m. д.*)<sup>93, 94</sup>. Измеренные частоты переходов в мультиплете ароматических протонов хорошо согласуются с вычисленными для четырехспиновой системы AA'BB'<sup>93, 95</sup>. Некоторое уширение AA'-части спектра обусловлено взаимодействием  $\alpha$ -протонов с мостиковыми<sup>95</sup>.

Для триптицинов, замещенных в ароматическом кольце, спектры ПМР резко различаются в зависимости от положения заместителя. Так,  $\beta$ -заместители почти одинаково влияют на химические сдвиги обоих мостиковых протонов, поскольку в спектре их сигналы проявляются как единичный синглет. Исключение представляет, по-видимому, лишь нитро-группа: сигнал одного из мостиковых протонов 2-нитротриптицина смещен относительно сигнала второго на 3  $\text{гц}$ <sup>86</sup>, а в случае 2,7-динитротриптицина — на 5  $\text{гц}$ <sup>97</sup>. В спектрах ПМР  $\alpha$ -монозамещенных триптицина всегда присутствуют два синглета мостиковых протонов (ввиду неэквивалентности мостиковых протонов относительно  $\alpha$ -заместителя)<sup>44</sup>. Анализ спектров показал, что в область более слабых полей обычно смещается сигнал мостикового протона, соседнего с заместителем<sup>44, 62, 76, 96, 98</sup>.

В ряду 1-хлор-, 1,8-дихлор- и 1,8,14-трихлортриптицинов разность химических сдвигов сигналов мостиковых протонов увеличивается в среднем на 0,43 *m. д.*; эта величина является суммой вкладов эффектов магнитной анизотропии, электрического поля и эффекта ван-дер-Ваальса, причем основной вклад (0,29 *m. д.*) обусловлен эффектом электрического поля<sup>76</sup>. Производные триптицина являются, таким образом, удобными объектами для изучения магнитной анизотропии<sup>76</sup>.

В 1,4-дифенилтриптицине в силу пространственных факторов затруднено копланарное расположение фенильных заместителей, что также проявляется в их спектрах<sup>98</sup>.

Изомерные винилтриптицины явились удобными простейшими моделями для изучения некоторых структурных особенностей различно замещенных непредельных соединений ряда триптицина. Так, по данным спектров ПМР, протоны винильной группы в положении 2 молекулы триптицина менее экранированы, чем винильной группы в положении 1 и, естественно, в положении 9. Анализ спектральных данных (УФ и ПМР-спектров) подтвердил копланарность винильной группы и бензольного кольца в 1- и 2-винилтриптицинах<sup>99</sup>.

Структура триптицина надежно подтверждена данными рентгеноструктурного анализа<sup>84, 85, 100-102</sup>. Молекула триптицина обладает осью

симметрии третьего порядка и перпендикулярной ей плоскостью симметрии. Алифатические C—C-связи в системе бицикло[2.2.2]октана, входящей в молекулу триптицена, а также C—C-связи в ароматических кольцах имеют нормальную длину, однако связь C(4a)—C(9a), общая с бициклической системой, несколько удлинена. Наличие в молекуле триптицена напряженной бициклической системы проявляется также в изменении углов между связями. Так, углы между алифатическими C—C-связями составляют  $105^\circ$  (вместо  $109^\circ 47'$ ), а углы между алифатическими и ароматическими C—C-связями, общими с бициклической системой,  $113^\circ$  (вместо обычных  $120^\circ$ ). Искажение углов вызывает соответствующие изменения в гибридизации орбиталей, связывающих атомы бициклической системы и соседние с ней атомы ароматических колец.

В молекулах соединений ряда триптицена с заместителями в положениях 9,10 наблюдаются некоторые искажения. Так, несколько увеличенные межъядерные расстояния атомов, находящихся по соседству с мостиковыми заместителями в молекулах 9-бром-<sup>100</sup> и 9-( $\beta$ -хлорэтил) триптицена <sup>101</sup>; углы между алифатическими C—C-связями в молекуле 9-бромтриптицена составляют  $107^\circ$ . В молекуле 9-( $\beta$ -хлорэтил) триптицена вращение хлорэтильной группировки заторможено вследствие пространственной близости  $\alpha$ -водородных атомов ароматических колец, что, в свою очередь, вызывает общее искажение структуры и неэквивалентность ароматических колец <sup>101</sup>. Затрудненное вращение хлорметильной группировки, расположенной у мостикового атома углерода, проявляется также определенным образом в спектрах ПМР 9-хлорметил- и 9,10-дихлорметилтриптиценов. Определенная на основании спектральных данных энергия активации вращения такой хлорметильной группировки ( $\sim 16$  ккал/моль) оказалась примерно в три раза больше, чем для обычной  $\sigma$ -связи <sup>103</sup>.

Изучены спектры ПМР некоторых других 9-замещенных триптицена <sup>104</sup>. В спектре ПМР аддукта *p*-бензохинона с 9,10-ди(*трет*-бутил)антраценом протоны метильных групп проявляются в виде трех одиночных синглетов <sup>105</sup>. При наличии достаточно объемных мостиковых заместителей возможно образование устойчивых поворотных изомеров. Так, в реакции дегидробензола с 9,10-бис-( $\alpha$ -метил- $\alpha$ -цианоэтил)антраценом выделены и охарактеризованы два конформера; их равновесные взаимные превращения протекают при температуре  $200^\circ$  <sup>106</sup>.

Пространственная затрудненность заместителей в положении 9 вызывает некоторые особенности химического поведения 9-замещенных триптицена. Так, стерическими затруднениями, по-видимому, обусловлена устойчивость 9-триптицилодформиата, невозможность получения ди(9-триптицил)оксалата, низкая реакционная способность 9-окситриптицена по отношению к щелочным металлам <sup>107</sup>, трудность образования 9,9'-дитриптицила <sup>15</sup> (хотя ди-(9-триптицил)ртуть и получена с хорошим выходом меркурированием 9-триптициллития <sup>108</sup>). Низкий выход  $\alpha$ -нитротриптицена при нитровании триптицена, по мнению авторов <sup>97</sup>, определяется пространственной затрудненностью  $\alpha$ -положений ароматических колец триптицена. Затрудненность сольволиза соединений, содержащих мостиковые галоидметильные группы, также объясняется особенностями пространственного строения системы триптицена <sup>109, 110</sup>.

Масс-спектры триптицена обсуждались в ряде работ <sup>111–113</sup>, следует, однако, отметить неоднозначную трактовку экспериментальных данных. Изучались также спектры ЭПР триптицена <sup>12, 114–121</sup>, его замещенных <sup>124–125</sup> и семихинонов ряда триптицена <sup>126–130</sup>. Отсутствие тонкой

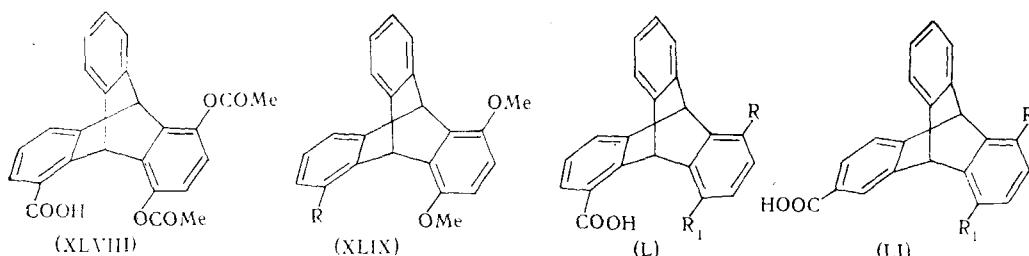
структуре спектра ЭПР в последнем случае указывает на то, что мостиковые атомы углерода полностью прерывают сопряжение электронов между бензольными кольцами и хиноидной частью молекулы.<sup>129</sup>

Высказанное в ряде работ предположение<sup>88, 95, 98</sup> о возможности трансаннулярных взаимодействий между ароматическими кольцами в молекуле триптицина в дальнейшем не было подтверждено<sup>67, 97, 131</sup>.

Таким образом, факторами, определяющими особенности химического поведения соединений ряда триптицина, являются, по-видимому, эффекты, обусловленные напряженностью бициклического структурного фрагмента и пространственным строением системы триптицина.

Молекула замещенного триптицена с тремя неэквивалентными кольцами хиральна, что приводит к появлению оптических изомеров. Такая система представляет собой идеальную модель для изучения влияния заместителей на оптическую активность, поскольку жесткая структура молекулы исключает возможность взаимодействия между ее различными частями, и превращения могут осуществляться без рацемизации или обращения конфигурации<sup>13</sup>.

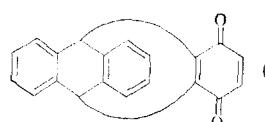
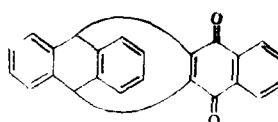
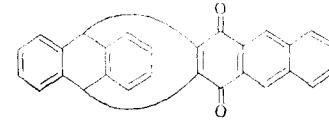
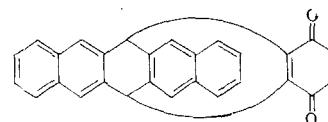
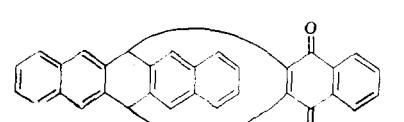
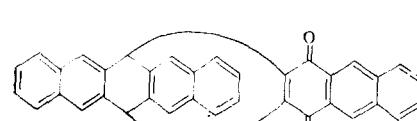
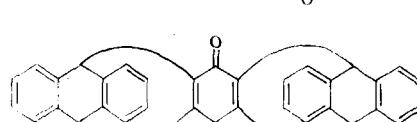
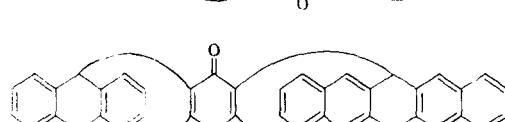
Впервые оптическая активность соединения типа триптицена была показана на примере 1,4-диацетокси-5-триптойной кислоты (XLVIII), полученной превращением изомерных соединений (XXII—XXV) и разделенной на энантионы<sup>13</sup>.



Из соединения (+)-**XLVIII** получен ряд (+)-1,4-диметокси-5-замещенных триптицена (**XLIX**)<sup>77, 132-134</sup>, из которых для бромгидрата (+)-1,4-диметокси-5-N,N'-диметиламинотриптицена (**XLIX**, R-(Me<sub>2</sub>)N··HBr) рентгеноструктурным анализом по методу Бейвута<sup>102</sup> установлена абсолютная конфигурация 9R, 10S. Эту конфигурацию имеют и другие члены ряда (**XLIX**), а также метиловые эфиры 1,4-дизамещенной 5-триптоиной кислоты (**L**)<sup>135</sup>, для которых изучена также дисперсия оптического вращения<sup>132</sup>. Строение метиловых эфиров изомерных 1-метокси-4-окси- и 1-окси-4-метокси-5-триптоиновых кислот установлено на основании измерения дипольных моментов<sup>136</sup>; в первом из эфиров по данным ИК-спектроскопии обнаружена внутримолекулярная водородная связь пространственно сближенных метоксикарбонильной и гидроксильной групп.

Из энантиомерных 1- и 4-замещенных 5-триптоиновых кислот получены другие оптически активные производные триптоцина<sup>137</sup>. Химической корреляцией с (+)-**XIX** в (+)-1-метокси-5-триптоиной кислоте определена абсолютная конфигурация хиральных центров (*9R, 10R*), которая была подтверждена и сравнением спектров кругового дихроизма с (+)-метиловым эфиром 1-ацетокси-4-метокси-5-триптоиной кислоты (L). Для (–)-1-метокси-5-триптоиной кислоты абсолютная конфигу-

Полярографические характеристики хинонов ряда триптицина  
(в ДМФ на фоне 0,1 N  $\text{KNO}_3$ )

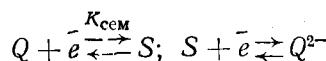
Хинон	Первая волна		Вторая волна		$E, \text{мв}$	$E^0, \text{мв}$	$\lg K_{\text{сем.}}$
	$K'$	$E^{\prime\prime}, \text{мв}$	$K''$	$E^{\prime\prime\prime}, \text{мв}$			
	1,55	644	1,34	1248	946	666	10,237
	1,62	877	1,33	1473	1175	437	10,169
	1,53	944	1,28	1400	1172	440	7,728
	1,09	673	1,14	1280	977	635	10,305
	1,11	806	0,92	1352	1079	533	9,254
	1,06	819	0,91	1350	1085	527	8,983
	1,57	665	1,56	1342	1004	608	11,592
	1,42	633	1,31	1260	947	667	10,644

рация (9S, 10S) установлена рентгеноструктурным анализом и химической корреляцией; определена также конфигурация (+)-1-хлор-5-триптоиной кислоты. Изучены хиральные 1,4-дизамещенные 6-триптоиной кислоты и ее эфиры (LI); для правовращающих энантиомеров химической корреляцией определена абсолютная конфигурация (9R, 10S)<sup>138</sup>. Получены также хиральные 1,5- и 1,8-дизамещенные триптицина. Для 1-метокси-8-триптоиной кислоты химической корреляцией установлена абсолютная конфигурация правовращающего энантиомера (9R, 10R)<sup>77, 139</sup> и обратная конфигурация для левовращающего энантиомера<sup>77, 139</sup>.

Определение абсолютной конфигурации 1,5-дизамещенных триптицина методом кругового дихроизма привело авторов<sup>140</sup> к результатам, прямо противоположным полученным ранее рентгеноструктурным и химическим методами. Вскоре, однако, выводы работы<sup>140</sup> были пересмотрены<sup>141</sup>.

Изучено полярографическое восстановление триптицинхинона (III) и бензотриптицинхинонов (XXI, LII—LVI) с различным числом аннелированных бензольных колец в хиноидной и триптициновой частях молекулы<sup>32, 34, 142—148</sup>.

Хиноны при полярографическом восстановлении в диметилформамиде (ДМФ) характеризуются двумя одноэлектронными полярографическими волнами. Восстановление протекает обратимо:



и через стадию образования семихинона приводит к дианиону гидрохинона (или при достаточной концентрации  $H^{\oplus}$ -ионов — к гидрохинону).

Таблица<sup>148</sup> иллюстрирует влияние аннелирования на окислительно-восстановительные потенциалы хинонов  $E^{\circ}$ , константы диффузионного тока ( $K$ ), потенциалы полуволны и эффективные константы образования семихинона  $K_{\text{сем}}$ .

$$K_{\text{сем}} = \left[ 10^{\frac{0,5(E'_{1/2} - E''_{1/2})F}{RT}} - 3 \cdot 10^{\frac{0,5(E'_{1/2} - E''_{1/2})F}{RT}} \right]^2,$$

где  $E'_{1/2}$  и  $E''_{1/2}$  — потенциалы первой и второй полуволны.

Из таблицы видно, что константа диффузионного тока для триптицинхинонов (III, LII, LIII), а также для дibenзотриптицинхинонов (LIV—LVI) изменяется мало; отношение констант диффузионного тока ( $K''/K'$ ) для всех хинонов составляет, примерно, 0,85, что указывает на частичное протонирование семихинона, который восстанавливается далее при этом же потенциале. При аннелировании в хиноидной части молекулы в ряду триптицинхинона (III, LII, LIII) и дibenзотриптицинхинонов (LIV—LVI) отрицательные потенциалы  $E'_{1/2}$  и  $E''_{1/2}$  увеличиваются,  $K_{\text{сем}}$  убывает, и восстановление затрудняется лишь на первой стадии.

Аннелирование в углеводородной части молекулы хинонов вызывает сдвиг  $E'_{1/2}$ ,  $E''_{1/2}$  и величины  $1/2 (E'_{1/2} - E''_{1/2})$  в отрицательную сторону; при этом  $K_{\text{сем}}$  возрастает, возрастают и затруднения при каталитическом гидрировании (ср. хиноны III и LIV). Для хинонов (LII) и (LV), а также (LIII) и (LVI) аннелирование смещает  $E'_{1/2}$ ,  $E''_{1/2}$  в положительную сторону; для первой пары этих хинонов  $K_{\text{сем}}$  уменьшается, а для второй, наоборот, возрастает с увеличением аннелирования. Для хинонов (XXI) и (LVII) аннелирование смещает  $E'_{1/2}$  и  $E''_{1/2}$  в положительную сторону, уменьшает константу диффузионного тока и  $K_{\text{сем}}$ , т. е. в этом случае с

усложнением структуры восстановление протекает легче; если же сопоставить хиноны (III) и (XXI), то с усложнением структуры восстановление затрудняется. В случае хинонов (III) и (LVII) это влияние почти не сказывается.

#### IV. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МОСТИКОВЫХ АТОМОВ

Как было показано еще в первых работах по химии триптицена, атомы галогена в голове моста 9-галогентриптиценов отличаются инертностью по отношению к различным нуклеофильным реагентам. Так, Бартлетт и сотр. не смогли ввести 9-бром-<sup>88, 149</sup> или 9-иодтриптицен<sup>15</sup> в реакции с этилатом натрия, с хлористым оловом, сульфидом натрия или нитритом серебра даже в жестких условиях. Нуклеофильное замещение у мостикового атома углерода в молекуле триптицена затруднено по структурным причинам. Реакции, протекающие по механизму  $S_N1$ , маловероятны, поскольку промежуточное образование карбкатиона потребовало бы перехода мостикового углерода в  $sp^2$ -гибридизованное состояние и копланарного расположения алифатических C—C-связей\* в уже напряженном бициклическом фрагменте триптицена; кроме того, образовавшийся карбкатион не мог бы стабилизироваться за счет сопряжения с ароматическими кольцами и, наоборот, должен был бы дестабилизироваться благодаря отрицательному индуктивному эффекту трех *o*-фениленовых заместителей<sup>88, 152</sup>. Описана неудачная попытка генерировать мостиковый карбкатион из 9-триптицилиодформиата действием борфорида серебра<sup>107</sup>; из продуктов реакции был выделен только 9-триптицилфторформиат.

Реакции, протекающие по механизму  $S_N2$ , также невозможны, так как атомы углерода в голове моста экранированы и недоступны для атаки нуклеофильными реагентами<sup>88, 152</sup>. Это обстоятельство явилось подтверждением  $S_N2$ -правила, согласно которому замещение по механизму  $S_N2$  всегда протекает с обращением конфигурации<sup>153</sup>.

Как уже отмечалось выше<sup>84–86</sup>, искажение тетраэдрического угла у мостикового атома углерода в молекуле триптицена вызывает изменение гибридизации соответствующих орбиталей, и C—C-связи приобретают больший *p*-характер, а мостиковая C—H-связь обогащается *s*-компонентой, приближаясь по характеру к связям с  $sp^2$ -гибридизацией орбиталей C-атома. Одновременно увеличивается электроотрицательность мостикового C-атома, и положительным полюсом диполя C—H-связи становится атом водорода, приобретая поэтому более кислый характер (например, по сравнению с метиновыми атомами водорода алканов<sup>88</sup>). Эти особенности строения триптицена находят подтверждение в его ИК-спектре<sup>88, 87</sup>: частота полосы поглощения мостиковой C—H-связи приближается к частоте олефиновой C—H-связи ( $3000\text{ cm}^{-1}$ ). По данным рентгеноструктурного анализа C-атом мостиковой C—H-связи имеет  $sp^{2, 26}$ -гибридизацию (из константы взаимодействия  $J_{^{13}\text{C}-\text{H}} - sp^{2, 45}$ -гибридизацию). Меньшее значение величины гибридизации, вычисленное на основании кристаллографических данных, объясняется, по мнению авторов<sup>154</sup>, изогнутостью алифатических C—C-связей в молекуле триптицена.

\* Адамантил-катион с третичным карбониевым атомом в голове моста, для которого в силу пространственного строения также невозможна плоская конфигурация, как оказалось, все же образуется и существует в растворе  $\text{SbF}_5 - \text{SO}_2$ <sup>150</sup>; считают, что в этом случае его стабилизация осуществляется за счет поляризации электронов C—H-связей третичных углеродных атомов (в положениях 3, 5, 7), притягивающихся к катионоидному центру внутри адамантанового скелета<sup>151</sup>.

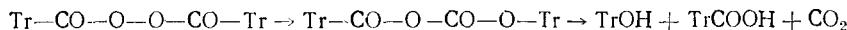
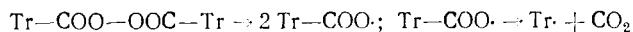
В условиях, в которых невозможна нуклеофильная атака на мостиковый углеродный атом триптицена, галоидтриптицины все же реагируют с металлоорганическими соединениями; например 9-бромтриптицен взаимодействует с *n*-бутиллитием, давая 9-триптициллитий<sup>4, 108, 155</sup>; так же реагируют 9-бром- и 9,10-дигром-2,3-бензотриптицины<sup>41</sup>. Переходное состояние, ведущее к 9-триптициллитию, может быть четырехчленным с незначительным карбанионным характером, а само литиевое соединение — в значительной мере ковалентным<sup>152</sup>. 9-Триптициллитий вступает в реакции замещения с промежуточным образованием мостикового карбаниона и обычным образом взаимодействует с двуокисью углерода, бензофенином, трифенилбором, борфторидом фенилдиазория, сулемой, хлоридом селена; его гидролиз приводит к триптицену<sup>108</sup>.

Образованию мостикового тетраэдрического карбаниона, в отличие от мостикового карбкатиона, не препятствуют структурные особенности молекулы триптицена. Напряжение валентных углов у мостикового атома углерода должно дестабилизировать карбанион, однако этот эффект, возможно, компенсируется увеличением электроотрицательности мостикового С-атома. Стабильность карбаниона должна также повышаться за счет —*I*-эффекта трех *o*-фениленовых групп (хотя стабилизация за счет сопряжения исключается).

Сравнительно легкое образование мостикового карбаниона триптицена подтверждается изучением кинетической кислотности мостикового атома водорода<sup>154, 156</sup>. По своей способности отщеплять мостиковый протон триптицен аналогичен ароматическим углеводородам: кислотность мостикового водорода близка кислотности орто-водородного атома толуола и гораздо выше, чем в циклогексане. По данным Стрейтвизера и Циглера<sup>154</sup>, повышенная кислотность мостикового водорода в триптицене на  $\frac{2}{3}$ , обусловлена —*I*-эффектом трех *o*-фениленовых групп и лишь на  $\frac{1}{3}$  — усилением *s*-характера мостиковой С—Н-связи. С этим выводом согласуются данные о кинетической кислотности мостиковых Н-атомов триптицена и 2,3-бензотриптицена<sup>157</sup>, а также тот факт, что в 2-метилтриптицене, в котором бициклическая часть молекулы остается неизменной, кислотность Н-атомов по сравнению с триптиценом уменьшается вдвое для атома Н(9) и втрое — для атома Н(10)<sup>154</sup>.

9-Бромтриптицен реагирует с магнием в эфире<sup>88</sup> или ТГФ<sup>158</sup>, но образующийся 9-триптицилмагнийбромид, который при гидролизе превращается в триптицен, не удается карбонилировать<sup>88</sup>. 9-Бромтриптицен не изменяется под действием натрия в кипящем толуоле, но взаимодействует с ним при нагревании до 140° в минеральном масле (даже в атмосфере двуокиси углерода), почти количественно превращаясь в триптицен<sup>88</sup>. Эта реакция протекает, по-видимому, через промежуточную стадию образования 9-триптицил-радикала.

Бартлетт и сотр.<sup>15</sup> показали, что термическое разложение перекиси 9-триптоила примерно на 66% протекает с гомолитическим разрывом связи О—О. Свободнорадикальный распад сопровождался инверсией карбоксила, приводившей при последующем гидролизе к 9-окситриптицену и 9-триптоиной кислоте.



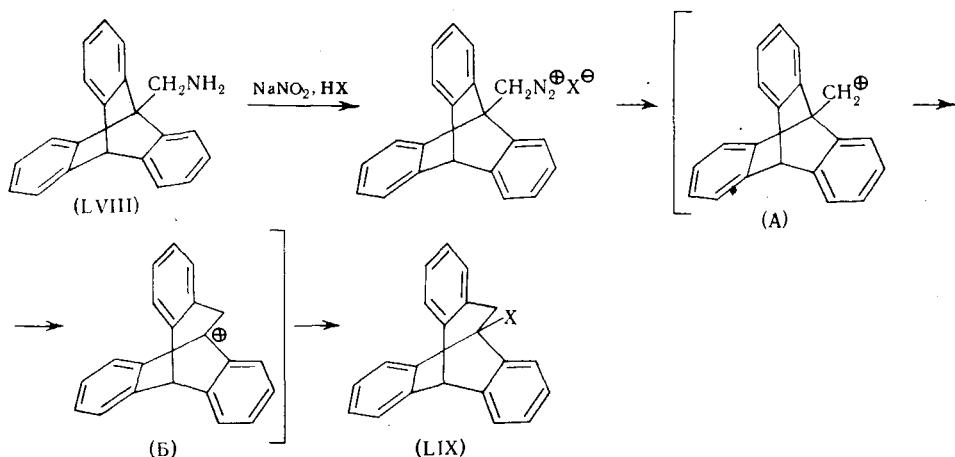
Возникавший в процессе распада перекиси 9-триптицил-радикал обладал высоким сродством к водороду и иоду. По-видимому, образование триптицена в реакциях 9-триптициллития, с галогенидами тяжелых металлов (Ag, Cu, Co, Ni) и 9-бромтриптицена с металлическим серебром связано с промежуточной стадией 9-триптицил-радикала<sup>108</sup>. При разложении перекиси триптоила было выделено с небольшим выходом высокоплавкое вещество, которому по данным ИК-спектра была приписана структура 9,9'-дитриптицила. (9,9'-Дитриптицил, полученный присоединением дегидробензола к 9,9'-диантрилу, плавился при 577° и имел сходный ИК-спектр<sup>159</sup>). В других реакциях, протекающих через стадию 9-триптицил-радикала, образования димера не наблюдалось (например, при разложении ди-(9-триптицил)рутти или ди-(9-триптицил)диселенида в присутствии металлических серебра или меди)<sup>108</sup>.

При термическом разложении *трет*-бутилового эфира 9-пертриптической кислоты триптицен был получен с 92%-ным выходом. Высокий выход триптицена в этом случае объясняется тем, что *трет*-бутильные группы в исходном эфире и продуктах разложения *трет*-бутоксирадикала являются активными донорами водорода. Разложение этого же эфира в хлорбензоле дало триптицен с 80%-ным выходом (со следами 9-триптической кислоты)<sup>160</sup>.

При разложении 9-формилтриптицена в  $CCl_4$  в присутствии перекиси *трет*-бутила после обработки метанолом были выделены 9-хлортриптицен и метиловый эфир 9-триптической кислоты<sup>160</sup>. На основании полученных данных установлено резкое преобладание процесса отщепления атома хлора от растворителя над декарбонилированием. Термическое разложение 9-триптицилиодформиата, приводящее к 9-иодтриптицену (выход 52%), является своеобразной реакцией замещения мостиковой кислородной функции при гомолизе связи C—O<sup>161</sup>. 9-Иодтриптицен получен также облучением 9-триптической кислоты в присутствии иода и тетраацетата свинца<sup>155</sup>.

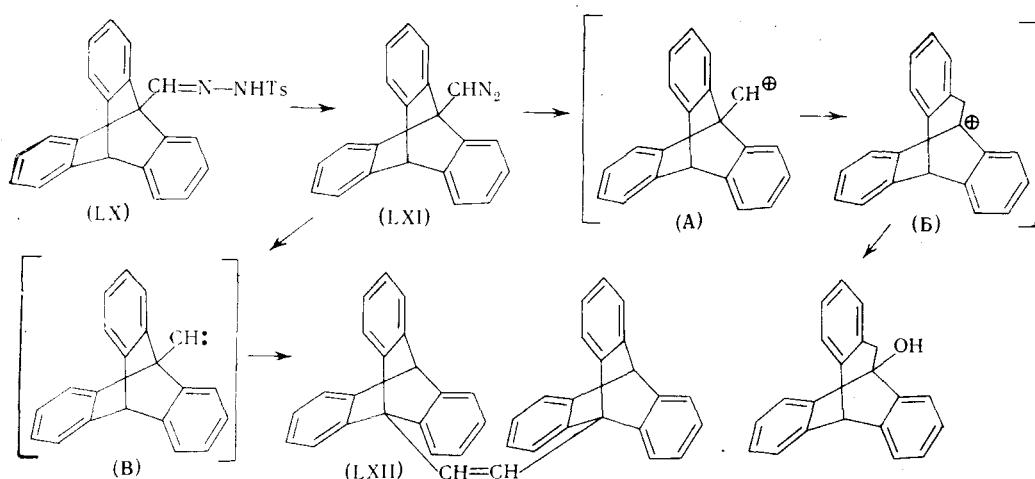
Способность мостиковых положений в триптицене к радикальному замещению является, таким образом, хорошо установленным фактом. Образующийся радикал имеет, очевидно, тетраэдрическую конфигурацию и не стабилизирован сопряжением с ароматическими кольцами. По своей устойчивости 9-триптицил-радикал близок к 1-норборнил-радикалу<sup>160</sup>, что подтверждает предположение Бартлетта<sup>15</sup> об аналогии в свойствах бициклических систем бицикло[2.2.1]гептана и триптицена, имеющих близкие величины углового напряжения; очевидно также, что дестабилизация радикала трептицена, связанная с отрицательным индуктивным эффектом трех ароматических колец, незначительна<sup>150</sup>.

Повышенная кислотность атомов водорода и реакционная способность атомов галогена в голове моста молекулы триптицена делают мостиковые атомы углерода триптицена похожими на ароматические. Из других реакций 9-замещенных триптицена описаны некоторые превращения 9-нитро<sup>161</sup>, 9-нитрозо<sup>161, 162</sup> и 9-бромтриптиценов<sup>163–165</sup> реакции 9-амино-1,4-триптиценхинона<sup>166</sup>, 9-триптической кислоты<sup>167</sup> и 9-аминометилтриптицена<sup>168</sup>. Диазотирование 9-аминометилтриптицена (LVIII) приводит к соединениям, являющимся производными гомолога триптицена — гомотриптицена (трибензобицикло[3.2.2]нонатриена, LIX) образующимся в результате перегруппировки Демьянова, протекающей с расширением цикла<sup>168</sup>.



Изучены<sup>169</sup> превращения 9-триптицилдиазометана (LXI), полученного при взаимодействии тозилгидразона 9-формилтриптицина (LX) с метилатом натрия в пиридине.

Разложение тозилгидразона (LX) при 80—90° протекало с промежуточным образованием карбкатионов (А) и (Б) и карбена (В); разложение сухой натриевой соли этого тозилгидразона при 170—200° в вакууме — с преимущественным образованием карбена (В), который с высоким выходом превращался в углеводород (LXII).



Попытки синтезировать мостишковую иодониевую соль триптицина<sup>155</sup>, а также подвергнуть сольволизу хлорметильную группировку, находящуюся в голове моста триптицина<sup>109</sup>, оказались безуспешными. Нереакционноспособен и атом брома в молекуле 9-бромметилтриптицина<sup>110</sup>.

Функциональные заместители, удаленные от мостиковых атомов углерода на два метиленовых звена и более, проявляют нормальную реакционную способность<sup>61</sup>.

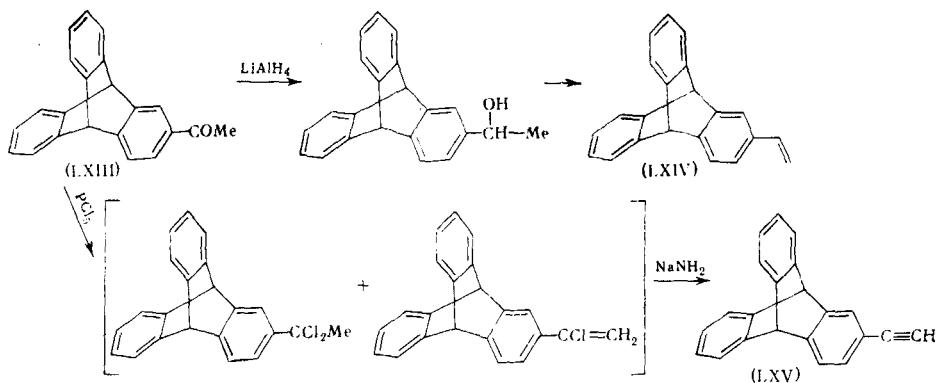
Для некоторых 10-замещенных 9-триптоиновых кислот изучены константы диссоциации и этерификации дифенилдиазометаном. Полученные данные анализировались с применением линейного уравнения свободной энергии. Как и следовало ожидать, кислотность и скорость эте-

рификации этих кислот определяются, в основном, индуктивным эффектом заместителя<sup>170</sup>.

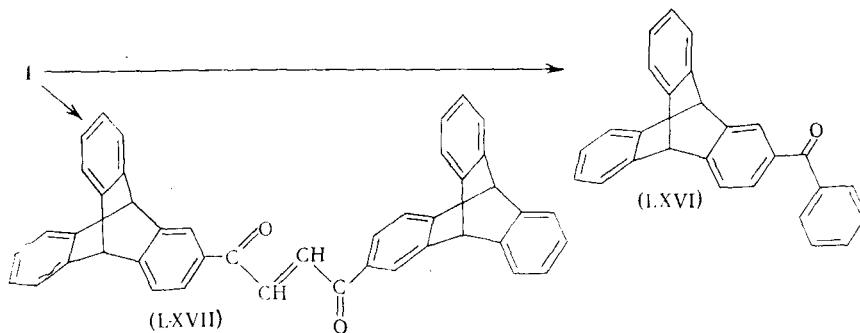
Осуществлен синтез 9-винил<sup>99, 171</sup> и 9-этинилтриптиценов<sup>172</sup>, изучены их свойства. Большое число 9- и 9,10-замещенных триптицена получено с целью изучения их физиологической активности<sup>61, 173, 174</sup>. Некоторые амины этого ряда обладают антивоспалительным действием<sup>61</sup>; сам триптицен слабо связывается нуклеозидами<sup>175</sup>. Некоторые 9,10-дизамещенные триптицена вводились в реакцию поликонденсации; полученные полиефиры отличались термостойкостью, а в ряде случаев и пластичностью и могли быть переработаны в пленки и волокна<sup>42, 43, 60</sup>. Описана пленка на основе полиамида, содержащего фрагменты триптицена, позволяющая отделять водород и гелий от метана<sup>176</sup>.

## V. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ КОЛЕЦ

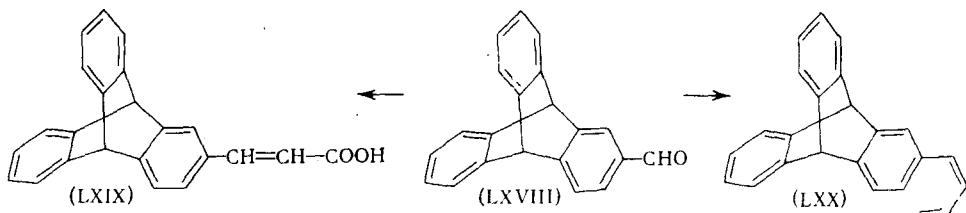
Электрофильное замещение, как правило, протекает преимущественно в  $\beta$ -положения ароматических колец триптицена. Так, ацетилирование триптицена хлористым ацетилом в присутствии  $\text{AlCl}_3$  ( $-20^\circ$ ) приводит с высоким выходом к 2-ацетилтриптицену (LXIII)<sup>96</sup>. Это соединение было использовано в качестве доступного исходного реагента для получения непредельных углеводородов ряда триптицена — 2-винил (LXIV)<sup>99</sup> и 2-этинилтриптиценов (LXV)<sup>177</sup>.



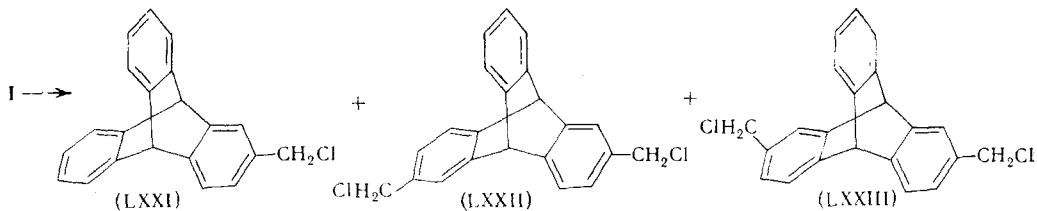
Триптицен ацилируется хлорангидридами бензойной и фумаровой кислот также исключительно в положение 2 с образованием кетонов соответствующего строения (LXVI, LXVII)<sup>178</sup>.



Прямое формилирование триптицена избытком  $\alpha, \alpha$ -дихлорметиолового эфира в присутствии  $AlCl_3$  ( $-20^\circ$ ) привело к 2-формилтриптицену (LXVIII, выход 51%)<sup>179</sup>. Ранее этот альдегид был получен в несколько стадий, исходя из 2-ацетилтриптицена (LXIII)<sup>180</sup>. 2-Формилтриптицен (LXVIII) использовался в синтезе 2-бутаденилтриптицена (LXX)<sup>179</sup> и 2-триптицилакриловой кислоты (LXIX)<sup>180</sup>.



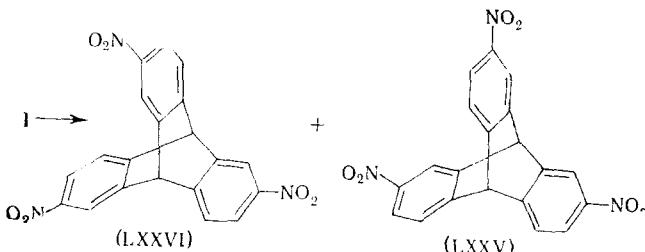
Хлорметилирование триптицена протекает в сравнительно жестких условиях с образованием трех продуктов реакции — 2-хлорметилтриптицена (LXXI, 15%), 2,6-*bis*-(хлорметил)- (LXXII, 52%) и 2,7-*bis*-(хлорметил)триптиценов (LXXIII, 16%)<sup>181</sup>.



При нитровании триптицена конц. азотной кислотой в уксусном ангириде были выделены 2-нитро- (44%), 2,6-динитро- и 2,7-динитротриптицены, а также следы 1-нитротриптицена (2,3%; идентифицирован по спектру ПМР)<sup>97</sup>.

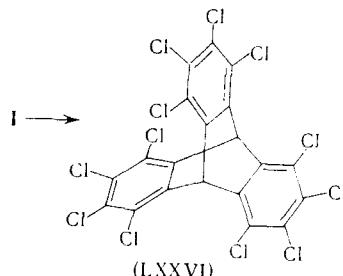
Образование изомерных динитро- и *bis*-(хлорметил)триптиценов (при нитровании и, соответственно, хлорметилировании) и наличие в реакционной смеси непрореагировавшего исходного триптицена свидетельствуют о незначительном влиянии заместителя в одном из ароматических колец на реакционную способность незамещенных колец по отношению к достаточно активным электрофильным реагентам.

При обработке триптицена дымящей азотной кислотой образуется смесь изомерных 2,6,12-тринитро- (XXIV) и 2,7,13-тринитро-триптиценов (LXXV), не содержащая  $\alpha$ -замещенных изомеров<sup>182</sup>.

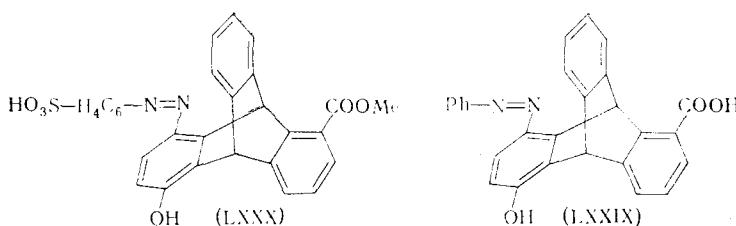
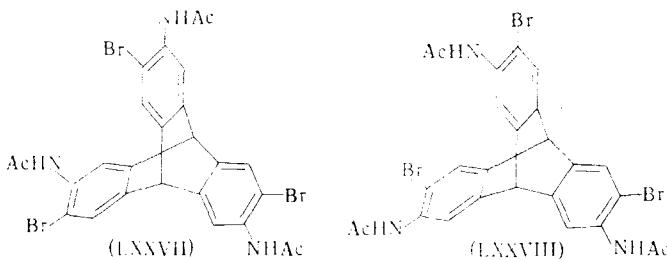


В патентной литературе описано получение гексанитротриптицена неустановленного строения<sup>183</sup>. При действии комплексного хлорирующего реагента (хлористого сульфурила в присутствии однохлористой серы и

хлористого алюминия) с высоким выходом получен додекахлортриптицен (LXXXVI)<sup>184</sup>;



Среди других соединений ряда триптицина в реакциях электрофильтного замещения наиболее изучен 9,10-диметилтриптицен<sup>185</sup>; его бромирование, ацилирование и нитрование приводят к  $\beta$ -монозамещенным<sup>186</sup>. Монозамещенные неустановленного строения получены при нитровании и ацилировании 1,2-бензотриптицина, но бромировать его не удалось<sup>28</sup>. Хлорметилирование 2-хлорметилтриптицина (LXXI) с количественным выходом приводит к 2,6-бис-(хлорметил)триптицину (LXXII)<sup>181</sup>. Бромирование изомерных *трист*-(ацетамино)триптицинов (полученных восстановлением смеси тринитротриптицинов в уксусной кислоте) дает смесь изомерных трибром-*трист*(ацетамино)триптицинов (LXXVII и LXXVIII) с высоким выходом<sup>182</sup>. Описано также взаимодействие 5-окси-1-триптикойной кислоты с хлористым фенилдиазонием и метилового эфира этой кислоты с диазотированной сульфаниловой кислотой, приводящее к соответствующим азосоединениям (LXXIX и LXXX)<sup>137</sup>.



Количественно реакционная способность  $\alpha$ - и  $\beta$ -положений ароматических колец в молекуле триптицина по отношению к электрофильным и нуклеофильным реагентам была изучена на примере дейтерообмена, осуществляющегося в присутствии трифтормукусной кислоты<sup>187, 188</sup> и циклогексиламида цезия<sup>188</sup>, соответственно. В присутствии трифтормукусной кислоты обмен атома водорода в  $\beta$ -положении протекает, как оказалось, в 7–8 раз быстрее, чем в  $\alpha$ -положении, а изотопный обмен в присутствии

циклогексиламида цезия в  $\alpha$ -положении протекает в 7,3—7,5 раз быстрее, чем в  $\beta$ -положении. Атомы водорода в обоих  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях ароматических колец триптицина в условиях электрофильного изотопного обмена менее подвижны, чем в  $\sigma$ -ксилоле и 9,10-дигидроантрацене<sup>187</sup>, а в условиях нуклеофильного изотопного обмена — более подвижны, чем в бензole<sup>154</sup>.

Различия в реакционной способности  $\alpha$ - и  $\beta$ -положений ароматических колец молекулы триптицина объясняются влиянием напряженной системы бицикло[2.2.2]октана<sup>188</sup>, что проявляется в искажении углов между ароматическими и алифатическими C—C-связями<sup>84, 85</sup>. Как следствие, — изменение гибридизации орбиталей и длины C—C-связей ароматического кольца. В ароматическом ядре связь общая с бициклической системой, приобретает повышенный  $p$ -характер — так же, как и алифатическая C—C-связь, а остающаяся орбиталь пограничных C-атомов — больший  $s$ -характер, становясь более электроотрицательной. Поэтому связанный с электроотрицательной орбиталью  $\alpha$ -углеродный атом менее активен в электрофильном замещении, чем  $\beta$ -углеродный атом (на котором уже не сказывается эффект напряженного кольца); вследствие этого H-атом в  $\alpha$ -положении проявляет повышенную кислотность.

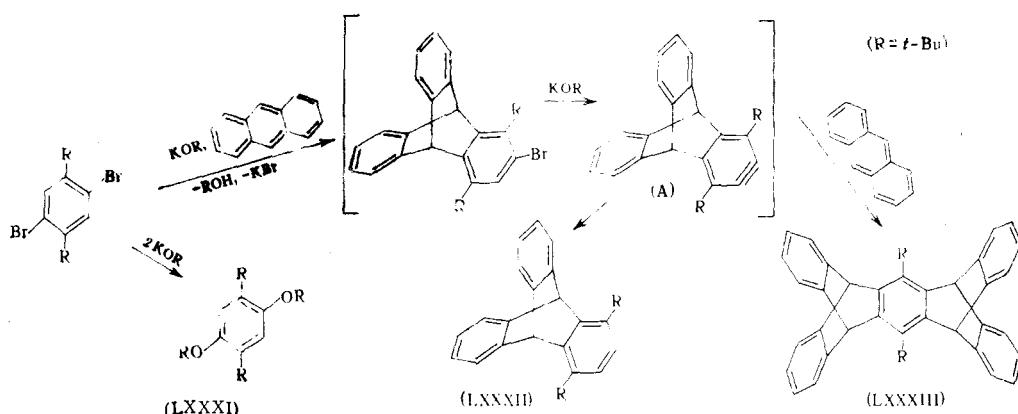
Преимущественное  $\beta$ -замещение при электрофильной атаке пытались объяснить также эффектом Миллса-Никсона<sup>189</sup> — фиксацией кратных связей в положениях 1—9а, 2—3 и 4—4а ароматических колец триптицина, вызванной напряженностью бициклической системы. Косвенное подтверждение наличия такого эффекта в молекуле триптицина получено при сравнении окислительных потенциалов триптиценхинона и других  $p$ -хинонов<sup>88</sup>. Не исключено также влияние и динамических факторов, определяющих конечные результаты реакции электрофильного замещения и связанных с различной напряженностью образующихся  $\sigma$ -комплексов при  $\alpha$ - и  $\beta$ -замещении<sup>190</sup>.

Нуклеофильное замещение в активированном ароматическом кольце триптицина было осуществлено для 2,3-дихлор-1,4-триптиценхинона, по своему химическому поведению аналогичному 2,3-дихлор-1,4-нафтохинону. Это производное триптицина реагировало с аминами с образованием соединений хинойдной структуры, которые, однако, не окрашивали ацетатное волокно, по-видимому, вследствие некопланарности структуры<sup>191, 192</sup>.

Нуклеофильное замещение в неактивированном ароматическом кольце триптицина протекает с промежуточным образованием 1,2-дегидротриптицина, о чем свидетельствуют реакции 2-бромтриптицина с амидом калия и пиперидидом лития, а также 1-хлортриптицина с пиперидидом лития, приводящие к смеси ( $\sim 1:3$ ) 1- и 2-замещенных триптицина. Аналогично фениллитий реагирует с 2-фтор- и 2-хлортриптиценами, но для 2-бромтриптицина в этих условиях протекает обмен атома брома на литий<sup>193</sup> \*. Промежуточное образование 1,2-дегидротриптицина не согласуется, на первый взгляд, с распределением длины связей в ароматическом кольце триптицина<sup>84, 85</sup>, поскольку 1,2-дегидротриптицен должен быть более напряженным, чем 2,3-дегидротриптицен. Однако по этой же причине 1,2-дегидротриптицен, очевидно, является более реакционноспособным, чем, вероятно, и объясняется состав продуктов реакций<sup>193</sup>. Образование *sp*-гибризованной связи C(2)—C(3) для соединений ряда триптицина (2,3-дегидротриптицина, А) постулировано<sup>47</sup> лишь в случае взаимодействия 1,4-ди-*трет*-бутил-2,5-дигидробензола с *трет*-бутилатом калия в присутствии антрацена. При этом были выде-

\* 2-Триптициллитий образовывался также в реакции 2-бромтриптицина с *n*-бутиллитием<sup>96</sup>; гидролизом этого соединения был получен триптицен<sup>193</sup>, а обработкой ацетонитрилом — 2-ацетилтриптицен<sup>96</sup>.

лены 1,4-ди-*трет*.-бутил-2,5-ди-*трет*.-бутоксибензол (LXXXI), 1,4-ди-*трет*.-бутилтриптицен (LXXXII) и аддукт (LXXXIII), что позволило предположить следующую схему реакции:



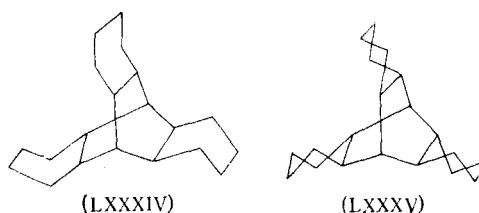
Гомолитическое замещение в ароматическом кольце триптицена не изучалось. Из продуктов радикального хлорирования триптицена выделено вещество с незначительным содержанием хлора, строение которого не установлено<sup>1</sup>.

Производные триптицена с функциональными заместителями в ароматических кольцах существенно не отличаются по своим свойствам от других ароматических соединений<sup>1, 96, 99, 133, 135, 137, 139, 178–182, 193–195</sup>.

Так, 2-хлорметилтриптицен (LXXI) по реакционной способности сравним с хлористым бензилом: он подвергается нуклеофильному замещению (сольволизу, цианолизу), восстановлению, а также образует магнийорганическое соединение — в тех же условиях, что и хлористый бензил. Константа скорости гидролиза (40%-ном водном ацетоне) 2-хлорметилтриптицена (LXXI) в 2,73 раза больше, чем хлористого бензила, что свидетельствует о положительном индуктивном эффекте дигидроантриленового фрагмента триптицена<sup>109</sup>.

Реакции нуклеофильного замещения для 1-хлорметилтриптицена протекают в более жестких условиях; константа скорости гидролиза его в 5,8 раза меньше, чем 2-хлорметилтриптицена<sup>194</sup>. Различаются по кислотности и изомерные  $\alpha$ - и  $\beta$ -триптоиновые кислоты: 1-триптоиновая кислота сильнее 2-триптоиновой кислоты, уступающей по силе бензойной кислоте (установлено потенциометрическим титрованием в неводных растворителях (ацетонитриле и ДМФА)<sup>196</sup>. Это обстоятельство также подтверждает общую закономерность в различном поведении заместителей в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях ароматических колец триптицена и согласуется с изменением гибридизации орбиталей соответствующих С-атомов.

Триптицен гидрируется над палладием или рутением на угле (100–200°, 30–100 atm) в зависимости от условий частично или полностью<sup>197</sup>.



При исчерпывающем гидрировании быстро образуется изо-*цис*-пергидротриптицен (LXXXIV) и гораздо медленнее (выход 60% при проведении реакции в течение месяца) — изо-*транс*-пергидротриптицен (LXXXV).

В случае триптигидрохинона (IV) в зависимости от условий восстанавливается либо замещенное, либо незамещенные кольца<sup>1</sup>.

Каталитическое гидрирование различно аннелированных хинонов ряда триптицина, протекающее по электронному механизму, осуществляется с большой скоростью<sup>198–205</sup>. Пространственные факторы оказывают слабое влияние на скорость гидрирования. Как правило, с увеличением степени аннелирования хинонов скорость их гидрирования возрастает. Сопоставление данных каталитического гидрирования хинонов над Ni и Pd/C и полярографического восстановления (см. выше табл.) показало, что справедливо линейное соотношение:  $\lg K_1 - \lg K_2 = \chi(E_1^0 - E_2^0)$ , где  $K_1$  и  $K_2$  — константы скоростей гидрирования двух членов ряда,  $E_1^0$  и  $E_2^0$  — их стандартные потенциалы; значение  $\chi$  найдено равным 1,7  $e^{-1}$ .

Таким образом, скорость каталитического гидрирования должна возрастать по мере уменьшения стандартного потенциала хинона (в результате уменьшения устойчивости промежуточно образующегося семихинона). Кроме того, установлено, что при гидрировании над Ni константа скорости первого порядка возрастает вместе с энергией активации за счет роста энтропийного фактора.

Гидрирование аддуктов антрацена и пентацена с *p*-бензохиноном было исследовано в рамках мультиплетной теории катализа<sup>206–214</sup>. Поскольку последовательное усложнение структуры нереагирующей части молекулы соединения (II, XXVI, XXVII) существенно не влияло на скорость и глубину процесса, был сделан вывод о наличии на поверхности катализатора (Ni) выступающих активных центров, на которые накладывается индексная группа гидрируемой молекулы (гидрогенизация C(2)–C(3)-связи). Полученные данные позволили построить модель активного комплекса и определить число активных центров (1·20<sup>20</sup> на 1 г Ni) и их оптимальные размеры (высота не более 3,9 Å).

Гидроароматические соединения ряда триптицина дегидрируются серой или палладием на угле с образованием замещенных триптицина<sup>18, 19, 28, 215</sup>.

Получен высокоплавкий комплекс триптицина с трикарбонилом хрома, хорошо растворимый в органических растворителях и разлагающийся при плавлении, возгонке или освещении; спектр ПМР указывал на координацию атома хрома с одним из ароматических колец<sup>216</sup>.

Некоторые замещенные триптицина легко образуют клатраты<sup>30, 34, 35, 88, 98, 139</sup>. Например 1,4-дифенилтриптицен дает устойчивые клатраты с четыреххлористым углеродом и циклогексаном, содержащие одну молекулу растворителя на две молекулы углеводорода<sup>98</sup>.

Описано применение гидрохинонов ряда триптицина в качестве фотопоявителей<sup>217, 218</sup> и стабилизаторов для синтетических эластомеров<sup>219, 220</sup>. В условиях радикальной гомо- и сополимеризации реакционная способность 2-винилтриптицина (LXIV) близка к таковой для стирола, в то время как 9-винилтриптицен со стерически экранированной и не сопряженной с ядром винильной группой в этих условиях инертен и не полимеризуется. Полимеризация 2-винилтриптицина (LXIV) протекает по винильной связи с образованием полимера, имеющего линейное строение; этот полимер, содержащий триптициновый фрагмент в боковой цепи, менее термостабилен, чем полимеры с триптициновым остатком в основной цепи<sup>220</sup>.

## VI. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С РАСКРЫТИЕМ МОСТИКОВОЙ СИСТЕМЫ

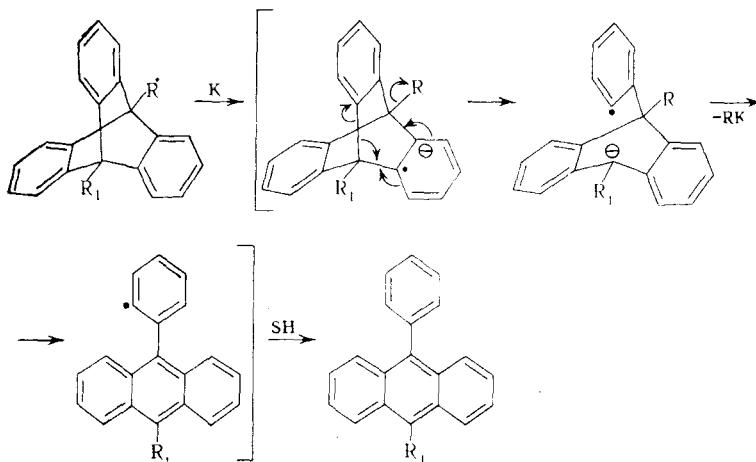
Триптицин сравнительно легко окисляется такими сильными окислителями, как хромовый ангидрид или перманганат калия в уксусной кислоте с образованием устойчивого к дальнейшему окислению в этих условиях антрахинона<sup>1</sup>. Формально окисление протекает с раскрытием бициклической системы, однако не исключено, что сначала атаке окислителя подвергается одно из ароматических колец. Выделить промежуточные продукты окисления не удалось (по-видимому, из-за их повышенной активности в условиях реакции).

Триптиценхинон (III) также окисляется в антрахинон<sup>14</sup>. При окислении 1,4-дифенилтриптицина выделены антрахинон и 1,4-дифенилантрахинон (2 : 1); очевидно, соотношение продуктов реакции определяется не только статистическими факторами (иначе это соотношение было бы обратным)<sup>98</sup>. Окисление 1,2-бензо-<sup>28</sup> и 9,10-дигром-2,3-бензотриптиценов<sup>41</sup> также привело к антрахинону; другие продукты реакции идентифицировать не удалось. Таким образом, производные антрахинона являются наиболее обычными продуктами окисления соединений ряда триптицина. Вместе с тем, окисление замещенных триптиценхинона персульфатом аммония приводит к раскрытию хиноидного кольца с образованием замещенных 9,10-этено-9,10-дигидроантрацена<sup>134</sup>.

В более мягких условиях может быть осуществлено окисление функциональных групп с сохранением структуры триптицина. Так, трипто-гидрохинон (IV) удается окислить в триптиценхинон (III)<sup>1</sup>, 9,10-бис-(оксиметил)триптицен — в триптицен-9,10-дикарбоновую кислоту<sup>60</sup>, 2-ацетилтриптицен (LXIII) — в 2-триптойную кислоту<sup>178</sup>, 2-оксиметилтриптицен — в 2-формилтриптицен (LXVIII)<sup>180</sup>. Соединения ряда триптицина с заместителями, содержащими кратные связи, можно озонировать, не затрагивая при этом структуру триптицина<sup>178, 222</sup>.

Раскрытие мостиковой системы триптицина происходит при восстановлении в жестких условиях. Так, 1,4-трипто-гидрохинон (IV) и триптиценхинон (III) при перегонке с цинковой пылью дают 9,10-дигидроантрацен<sup>14</sup>; 1,2-бензотриптицен распадается на нафталин и 9,10-дигидроантрацен<sup>28</sup>.

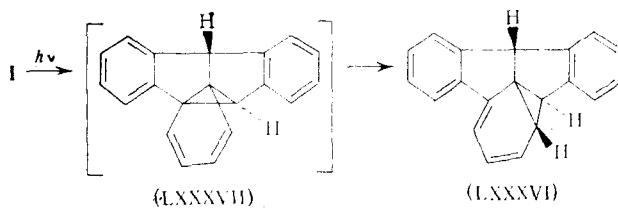
Интересную реакцию расщепления претерпевают углеводороды ряда триптицина при действии калия в ТГФ<sup>223</sup> или сплава калия и натрия в эфире<sup>224</sup>. Спектры ЭПР продуктов реакции указывают на промежуточное образование анион-радикала антрацена. Изучение влияния замещающей группы на устойчивость промежуточного анион-радикала позволило авторам предложить следующий механизм реакции<sup>223</sup>



Отщепление заместителей в положении 9,10 ускоряется в ряду  $\text{Me} < \text{Ph} < \text{H}, \text{PhCH}_2$ ; это подтверждает, что один из мостиковых заместителей уходит в виде аниона. Металлический натрий слабо влияет на расщепление 9-фенилтриптицина и вовсе не взаимодействует с другими углеводородами ряда триптицина.<sup>223</sup>

Упоминавшиеся выше реакции diaзотирования 9-аминометилтриптицина (LVIII)<sup>168</sup> и разложения 9-триптицилдиазометана (LXI)<sup>169</sup> также протекают с раскрытием бициклической системы триптицина.

Продуктом фотохимической изомеризации триптицина, в отличие от родственных ему баррелена и бензобаррелена (превращающихся в смесь семибульваленов и циклооктатетраенов)<sup>225</sup>, является углеводород (LXXXVI), который, по мнению авторов<sup>226</sup>, образуется в результате сигматропной перегруппировки промежуточного семибульвалена (LXXXVII):



\* \* \*

Недавно опубликованы работы по химии триптицина. Так, в синтезе триптицина использовался дегидробензол, генерируемый из 1-фенил-3,3-диметилтриазена в присутствии трихлорацетата натрия и трихлоруксусной кислоты<sup>227</sup>; описано получение дейтеротриптицина<sup>228</sup>. Определены энталпия образования и энергия напряжения триптицина<sup>229</sup>. В спектре ПМР высокого разрешения 2-аминотриптицина обнаружены сигналы неэквивалентных мостиковых протонов<sup>230</sup>. Изучены спектры ЭПР и оптические спектры ион-радикалов некоторых производных триптицина<sup>231</sup>. Для 9-метилтетрахлор- и 9-метилоктахлортриптицинов обнаружено заторможенное вращение метильной группы<sup>232, 233</sup>. Исследована оптическая активность 1,4-диметокси-5-замещенных триптицина<sup>234</sup>. Осуществлен синтез 9-бутаденилтриптицина<sup>235</sup> и некоторые превращения 9-бром- и 9,10-дibромтриптицина<sup>236</sup>. Показано, что при нитровании триптицина ацетилнитратом образуются  $\beta$ -замещенные моно-, ди- и тринитротриптицины<sup>237</sup>, а при бромировании 2-аминотриптицина получен 2-бром-3-аминотриптицин<sup>238</sup>.

При реакции 2-фтор-3-бромтриптицина с магнием (в ТГФ) в присутствии антрацена получен ди-(ортобензо)тетрагидропентадиен, что свидетельствует о промежуточном образовании 2,3-дегидротриптицина<sup>238</sup>. Исследована фотоизомеризация триптицина в метаноле, протекающая через стадию карбена<sup>239</sup>. Опубликованы также другие работы<sup>240-247</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. D. Bartlett, M. J. Ryan, S. G. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 64, 2649 (1942).
2. G. Wittig, R. Ludwig, Angew. Chem., 68, 40 (1956).
3. G. Wittig, E. Benz, Chem. Ber., 91, 873 (1958).
4. G. Wittig, U. Schöllkopf, Tetrahedron, 3, 91 (1958).
5. G. Wittig, E. Benz, Angew. Chem., 70, 166 (1958).
6. Г. Виттиг, Синтезы органических препаратов, Сб. 11, стр. 61, ИЛ, М., 1961.
7. G. Wittig, E. Benz, Tetrahedron, 10, 37 (1960).

8. G. Wittig, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **73**, 435 (1961).
9. G. Wittig, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.*, **95**, 2718 (1962).
10. B. H. Klanderman, *Org. Chem. Bull.*, **37**, 1 (1965).
11. W. Theilacker, U. Berger-Brose, K. H. Beyer, *Chem. Ber.*, **93**, 1658 (1960).
12. H. Joela, Suom. Kemistilehti, (B), **46**, 1 (1973).
13. A. Sonoda, F. Ogura, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 853 (1962).
14. E. Clar, *Chem. Ber.*, **64**, 1676 (1931).
15. P. D. Bartlett, F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1088 (1954).
16. A. C. Craig, C. F. Wilcox, *J. Org. Chem.*, **24**, 1619 (1959).
17. B. С. Абрамова, Н. П. Цыплекова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1944, 60.
18. B. Р. Скварченко, А. Г. Шильникова, Р. Я. Левина, ЖОрХ, **2**, 1320 (1966).
19. B. Р. Скварченко, А. Г. Шильникова, Н. Н. Кондратьева, Р. Я. Левина, ЖОрХ, **3**, 1477 (1967).
20. B. Р. Скварченко, А. Г. Шильникова, Р. Я. Левина, ЖОрХ, **6**, 178 (1970).
21. R. Adams, C. R. Walter, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1152 (1951).
22. R. Adams, J. D. Edwards, Там же, **74**, 2603 (1952).
23. R. Adams, J. D. Edwards, Там же, **74**, 2605 (1952).
24. W. F. Gum, M. M. Joulie, *J. Org. Chem.*, **30**, 2583 (1965).
25. K. Wallenfels, G. Bachmann, D. Hoffmann, R. Kern, *Tetrahedron*, **21**, 2239 (1965).
26. J. F. Munohi, M. M. Joulie, *J. Heterocyclic Chem.*, **4**, 133 (1967).
27. D. Bryce-Smith, A. Gilbert, M. G. Johnson, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 383.
28. C. D. Hurd, L. H. Juel, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 601 (1955).
29. A. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Л. В. Антик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 2189.
30. Л. В. Антик, Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Б. В. Лопатин, В. А. Петухов. Там же, 1964, 1260.
31. R. Adams, W. Moje, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2593 (1952).
32. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Р. Ю. Мамедзаде, Л. В. Антик, М. В. Горелик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1707.
33. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, ДАН, **129**, 102 (1959).
34. Л. В. Антик, Р. Ю. Мамедзаде, Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 568.
35. Л. В. Антик, Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Б. В. Лопатин, Там же, 1967, 1552.
36. J. R. Edman, H. E. Simmons, *J. Org. Chem.*, **33**, 3803 (1968).
37. Yates, Ph. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4436 (1960).
38. Л. В. Антик, Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Б. Кареле, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1470.
39. E. Clar, Ch. Marschalk, *Bull. Soc. chim. France*, **1950**, 444.
40. C. L. Thomas, Ам. пат. 2406645 (1946); C. A., **41**, 487 (1947).
41. G. Wittig, H. Härle, E. Knauss, K. Niethammer, *Chem. Ber.*, **93**, 951 (1960).
42. B. H. Klanderman, J. W. Faber, *J. Polymer Sci., A-1*, **6**, 2955 (1968).
43. B. H. Klanderman, J. W. Faber, Франц. пат. 1520625 (1968); C. A., **70**, 107005 (1969).
44. T. H. Regan, J. B. Miller, *J. Org. Chem.*, **32**, 2789 (1967).
45. R. W. Hoffmann, *Dehydrobenzene und Cycloalkines (Organic chemistry — A series of monographs)*, Vol. **II**. Academic Press, N. Y., 1967.
46. J. I. Cadogan, J. K. Hall, J. T. Sharp, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 1860.
47. J. I. Cadogan, M. J. Harger, J. T. Sharp, *J. Chem. Soc. (B)*, **1971**, 602.
48. J. I. Cadogan, P. G. Hibbert, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 338.
49. J. I. Cadogan, J. R. Mitchell, J. T. Sharp, *Chem. Communns.*, **1971**, 1.
50. J. I. Cadogan, J. Cook, M. J. Harger, P. G. Hibbert, J. T. Sharp, *J. Chem. Soc. (B)*, **1971**, 595.
51. J. A. Kampmeier, B. H. Klanderman, D. P. Maier, G. W. Clark, *Chem. Communns.*, **1971**, 1003.
52. D. L. Brydon, J. I. Cadogan, J. Cook, M. J. Harger, J. T. Sharp, *J. Chem. Soc. (B)*, **1971**, 1996.
53. B. H. Klanderman, T. R. Criswell, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 510 (1969).
54. T. E. Stevens, *J. Org. Chem.*, **33**, 855 (1968).
55. H. Günther, *Chem. Ber.*, **96**, 1801 (1963).
56. M. Stiles, R. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3802 (1960).
57. M. Stiles, R. G. Miller, U. Burckhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1792 (1963).
58. L. Friedman, F. M. Logullo, Там же, **85**, 1549 (1963).
59. L. Friedman, F. M. Logullo, *J. Org. Chem.*, **34**, 3089 (1969).
60. E. Hoffmeister, J. E. Kropp, T. L. McDowell, R. H. Michel, W. L. Rippie, *J. Polymer Sci., A-1*, **7**, 55 (1969).
61. E. C. Kornfeld, P. Barney, J. Blankley, W. Faul, *J. Med. Chem.*, **8**, 342 (1965).
62. B. К. Шалаев, Л. А. Князева, В. Р. Скварченко, ЖОрХ, **8**, 1067 (1972).
63. E. Le Goff, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3786 (1962).
64. G. F. Morrison, J. Hooz, *J. Org. Chem.*, **35**, 1196 (1970).

65. F. M. Beringer, S. J. Huang, Там же, 29, 445 (1964).
66. G. Wittig, W. Uhlenbrock, P. Weinhold, Chem. Ber., 95, 1692 (1962).
67. M. Sugihashi, R. Kawagita, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2836 (1972).
68. D. T. Longone, G. R. Chipman, Chem. Commun., 1969, 1358.
69. H. P. Grätzmacher, J. Lohman, Lieb. Ann., 726, 47 (1969).
70. G. W. Taylor, Canad. J. Chem., 35, 739 (1957).
71. B. H. Klanderman, J. Am. Chem. Soc., 87, 4649 (1965).
72. B. H. Klanderman, T. R. Criswell, J. Org. Chem., 34, 3426 (1969).
73. B. Р. Скварченко, А. Г. Шильников, Г. Захарова, Р. Я. Левина, ЖОрХ, 6, 174 (1970).
74. J. P. Brewer, I. F. Eckhard, H. Heaney, B. A. Marples, J. Chem. Soc. (C), 1968, 669.
75. J. G. Miller, A. Singerman, L. Friedman, J. Am. Chem. Soc., 93, 7109 (1971).
76. I. Mori, T. Kadosaka, Y. Sakata, S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1649 (1971).
77. M. Kuritani, Y. Sakata, F. Ogura, M. Nakagawa, Chimia, 26, 470 (1972).
78. H. Heaney, J. M. Jablonski, J. Chem. Soc. (C), 1968, 1895.
79. J. M. Vernon, L. J. Kricka, Chem. Commun., 1971, 942.
80. J. Ficini, A. Krief, Tetrahedron Letters, 1968, 4143.
81. J. S. Meek, R. D. Stacy, J. Org. Chem., 26, 300 (1961).
82. H. M. Walborsky, T. Bohnert, Там же, 33, 3934 (1968).
83. J. T. Andrews, E. T. Westrum, J. Chem. Thermodyn., 2, 245 (1970).
84. K. Anzenhofer, J. J. de Boer, Ztschr. Kristallogr., 131, 103 (1970).
85. R. G. Hazell, G. S. Pawley, C. E. Lund-Petersen, J. Cryst. Mol. Struct., 1, 319 (1971).
86. M. Avram, G. D. Mateescu, J. I. Pagany, Rev. chim. Acad. RPR, 7, 665 (1962).
87. W. Theilacker, K. Albrecht, H. Uffmann, Chem. Ber., 98, 428 (1965).
88. P. D. Bartlett, E. S. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 72, 1005 (1950).
89. C. F. Wilcox, J. Chem. Phys., 33, 1874 (1960).
90. C. F. Wilcox, A. C. Craig, J. Org. Chem., 26, 2491 (1961).
91. H. Birnbaum, R. C. Cookson, N. Lewin, J. Chem. Soc., 1961, 1224.
92. M. Yamakawa, T. Kubota, Shionogi Kenkyusho Nempo, 15, 109 (1965); C. A., 64, 12053 (1966).
93. K. G. Kydd, G. Kotowycz, T. Shaefer, Canad. J. Chem., 45, 2155 (1967).
94. M. A. Cooper, S. L. Manatt, J. Am. Chem. Soc., 92, 1605 (1970).
95. W. S. Smith, B. A. Shoulders, J. Phys. Chem., 69, 2022 (1965).
96. C. J. Paget, A. Burger, J. Org. Chem., 30, 1329 (1965).
97. B. H. Klanderman, W. C. Perkins, Там же, 34, 630 (1969).
98. C. F. Wilcox, F. D. Roberts, Там же, 30, 1959 (1965).
99. B. Р. Скварченко, Невен Бик Ха, ЖОрХ, 10, 1269 (1974).
100. K. J. Palmer, D. H. Templeton, Acta crystallogr., (B) 24, 1048 (1968).
101. I. L. Karle, J. A. Estlin, Ztschr. Kristallogr., 128, 371 (1969).
102. N. Sakabe, K. Sakabe, K. Ozeki-Minakata, J. Tanaka, Acta crystallogr. (B), 28, 3441 (1972).
103. N. M. Sergeev, Kandil Farouk Abdulla, V. R. Skvarchenko, Chem. Commun., 1972, 368.
104. K. Bowden, J. G. Irving, M. J. Price, Canad. J. Chem., 46, 3903 (1968).
105. M. Oki, M. Suda, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1876 (1971).
106. H. Iwamura, Chem. Commun., 1973, 232.
107. K. Bartel, A. Goosen, A. Scheffer, J. Chem. Soc. (C), 1971, 3766.
108. G. Wittig, W. Tochtermann, Lieb. Ann., 660, 23 (1962).
109. B. Р. Скварченко, Кандил Фарук Абдулла, З. А. Мамыкина, Р. Я. Левина, ЖОрХ, 8, 834 (1972).
110. J. W. Wilt, T. P. Malloy, J. Org. Chem., 37, 2781 (1972).
111. M. I. Bruce, Chem. Commun., 1967, 593.
112. L. H. Schwartz, J. Org. Chem., 33, 3977 (1968).
113. S. Meyerson, Org. Mass Spectrom., 3, 119 (1970).
114. M. S. Le Groot, J. H. van der Waals, Mol. Phys., 6, 545 (1963).
115. A. Hudson, A. D. McLachlan, J. Chem. Phys., 43, 1518 (1965).
116. J. Eloranta, H. Joela, Suom. Kemistilehti (B), 42, 416 (1969).
117. P. Kottis, Ann. phys. (Paris), 4, 459 (1969).
118. J. P. Le Fahler, J. P. Lemaistre, P. Kottis, Chem. Phys. Letters, 4, 491 (1970).
119. J. Eloranta, H. Joela, Suom. Kemistilehti (B), 43, 266 (1970).
120. H. Joela, Там же, 44, 216 (1971).
121. R. M. Dessau, J. Chem. Phys., 54, 5430 (1971).
122. P. H. Heller, D. H. Geske, J. Org. Chem., 31, 4249 (1966).
123. E. G. Ianzen, J. L. Gerlock, Там же, 32, 820 (1967).
124. J. Eloranta, S. Salonen, Suom. Kemistilehti (B), 44, 50 (1971).
125. J. Eloranta, S. Salonen, Там же, 44, 269 (1971).
126. Tsu-Wen-Chin, K'o Hsueh T'ung Pao, 1960, 574; C. A., 56, 13690 (1962).

127. *L. M. Stock, J. Suzuki, J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3909 (1965).
128. *K. E. Anderson, D. Kosman, C. J. Mayers, B. P. Rueckberg, L. M. Stock*, Там же, **90**, 7168 (1968).
129. *А. И. Бродский, Л. Л. Гордиенко, А. Г. Чухланцева, А. А. Баландин, Р. Ю. Алиева, Е. И. Клабуновский, Л. В. Антик*, ЖСХ, **11**, 604 (1970).
130. *D. Kosman, L. M. Stock*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 409 (1970).
131. *J. Koutecky, J. Paldus*, Tetrahedron, **19**, Suppl. 2, 201 (1963).
132. *F. Ogura, M. Nakagawa*, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 155 (1965).
133. *F. Ogura, Y. Sakata, M. Nakagawa*, Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 3646 (1972).
134. *Y. Shimizu, H. Tatemitsu, F. Ogura, M. Nakagawa*, Chem. Commun., **1973**, 22.
135. *F. Ogura, M. Nakagawa*, Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 651 (1973).
136. *F. Ogura, Y. Toshiyasu, K. Kimura, R. Fujishiro, M. Nakagawa*, Там же, **37**, 757 (1964).
137. *Y. Sakata, F. Ogura, M. Nakagawa*, Там же, **46**, 611 (1973).
138. *Y. Shimizu, T. Naito, F. Ogura, M. Nakagawa*, Там же, **46**, 1520 (1973).
139. *M. Kuritani, Y. Sakata, F. Ogura, M. Nakagawa*, Там же, **46**, 605 (1973).
140. *J. Tanaka, F. Ogura, M. Kuritani, M. Nakagawa*, Chimia, **26**, 471 (1972).
141. *A. M. F. Negemans, M. P. Groenewegen*, Tetrahedron, **29**, 1223 (1973).
142. *Е. И. Клабуновский, Л. В. Антик, Н. А. Езерская*, Изв. АН СССР, хим., **1962**, 1877.
143. *Е. И. Клабуновский, Л. В. Антик, А. А. Баландин*, Там же, **1964**, 971.
144. *Е. И. Клабуновский, Л. В. Антик, А. А. Баландин*, Там же, **1964**, 1412.
145. *Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Р. Ю. Мамедзаде, Л. В. Антик, Л. А. Горская*, Там же, **1964**, 1554.
146. *Р. Ю. Мамедзаде, Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин*, Там же, **1967**, 1009.
147. *Р. Ю. Мамедзаде, Е. И. Клабуновский, Л. В. Антик, А. А. Баландин, М. В. Горелик*, Там же, **1967**, 306.
148. *Е. И. Клабуновский, Р. Ю. Мамедзаде-Алиева, А. А. Баландин*, ЖФХ, **42**, 1177 (1968).
149. *P. D. Bartlett, S. G. Cohen, J. D. Cotman, N. Korblum, J. R. Landry, E. S. Lewis*, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1003 (1950).
150. *P. R. Schleyer, R. C. Fort, W. E. Watts, M. P. Comisarov, G. A. Olah*, Там же, **86**, 4195 (1964).
151. *R. C. Fort, P. R. Schleyer*, Chem. Rev., **64**, 277 (1964).
152. *U. Schöllkopf*, Angew. Chem., **72**, 147 (1960).
153. *К. Ингольд*, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973, стр. 427.
154. *A. Streitwieser, G. R. Ziegler*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5081 (1969).
155. *J. B. Dence, J. D. Robertss*, J. Org. Chem., **33**, 1251 (1968).
156. *A. Streitwieser, R. A. Caldwell, M. R. Granger*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3578 (1964).
157. *A. Streitwieser, M. J. Maskornick, G. R. Ziegler*, Tetrahedron Letters, **1971**, 3927.
158. *C. Agami, M. Chauvin, J. Levisalles*, Bull. Soc. chim. France, **1970**, 2712.
159. *C. Koukotas, S. P. Mehlman, L. H. Schwartz*, J. Org. Chem., **31**, 1970 (1966).
160. *S. F. Nelsen, E. F. Travucedo*, Там же, **34**, 3651 (1969).
161. *W. Theilacker, K. H. Beyer*, Chem. Ber., **94**, 2968 (1961).
162. *D. Klamann, P. Weyerstahl, M. Fligge, J. Kratzer*, Lieb. Ann., **686**, 122 (1965).
163. *E. J. Kupchik, R. J. Kiesel*, J. Org. Chem., **29**, 764 (1964).
164. *J. W. Sease, P. Chang, J. L. Groth*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3154 (1964).
165. *L. Horner, H. Röder*, Chem. Ber., **101**, 4179 (1968).
166. *D. Y. Curtin, B. H. Klanderman, D. F. Tavares*, J. Org. Chem., **27**, 2709 (1960).
167. *E. J. Kupchik, R. J. Kiesel*, Там же, **31**, 456 (1966).
168. *S. J. Cristol, D. K. Pennelle*, Там же, **35**, 2357 (1970).
169. *Н. И. Бруновленская, Т. А. Гудашева, В. Р. Скварченко*, ЖОрХ, **10**, 1495 (1974).
170. *K. Bowden, D. C. Parkin*, Canad. J. Chem., **47**, 177 (1969).
171. *H. Bouas-Laurent, R. Lapouyade, F. Moulines*, Tetrahedron Letters, **1967**, 5281.
172. *S. Akiyama, F. Ogura, M. Nakagawa*, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 3443 (1971).
173. *E. C. Kornfeld*, Ам. пат. 3370092 (1968); С. А., **43**, 43678 (1968).
174. *R. M. Peck, A. P. O'Connell*, J. Med. Chem., **13**, 919 (1970).
175. *R. G. Harvey, M. Halonen*, Cancer Res., **28**, 2183 (1968).
176. *W. L. Rippie*, Ам. пат. 3542734 (1970); С. А., **74**, 32182 (1971).
177. *B. Р. Скварченко, Нгуен Бик Ха, Е. Э. Френкель*, ЖОрХ, **10**, 1493 (1974).
178. *B. Р. Скварченко, И. И. Бруновленская, А. М. Новиков, Р. Я. Левина*, ЖОрХ, **6**, 1501 (1970).
179. *Нгуен Бик Ха, В. Р. Скварченко*, Вестник МГУ, **1974**, 74.
180. *B. Р. Скварченко, Нгуен Бик Ха, В. Н. Кокин, Р. Я. Левина*, ЖОрХ, **7**, 1951 (1971).
181. *B. Р. Скварченко, И. И. Бруновленская, Фарук Кандил Абдулла, Т. М. Верещагина, Р. Я. Левина*, ЖОрХ, **7**, 1948 (1971).
182. *В. К. Шалаев, Е. В. Гетманова, В. Р. Скварченко*, Вестник МГУ, **1973**, 740.

183. И. Ш. Абдурахманов, С. П. Смирнов, А. Р. Хусаинов, Авт. свид. СССР 262891 (1970), Бюлл. изобр., 1970, № 7.
184. M. Ballester, J. Riera, J. Castaner, C. Badia, J. M. Monso, J. Am. Chem. Soc., 93, 2215 (1971).
185. P. de Koe, A. J. Van Bennekom, J. Coops, Rec. trav. chim., 82, 1051 (1963).
186. P. de Koe, C. de Rijke, Там же, 86, 731 (1967).
187. R. Taylor, G. I. Wright, A. J. Homes, J. Chem. Soc. (B), 1967, 780.
188. A. Streitwieser, G. R. Ziegler, P. C. Mowery, A. Lewis, R. G. Lawler, J. Am. Chem. Soc., 90, 1357 (1968).
189. W. H. Mills I. Nixon, J. Chem. Soc., 1930, 2510.
190. J. Vaughan, C. J. Welch, G. I. Wright, Tetrahedron, 21, 1665 (1965).
191. B. D. Tilak, S. S. Rao, Chem. a. Ind., 1957, 1320.
192. E. H. Daruwalla, S. S. Rao, B. D. Tilak, J. Soc. Dyers Colourists, 76, 418 (1960).
193. C. E. Lund-Petersen, A. Berg, Acta chem. scand., 35, 375 (1971).
194. Кандил Фарук Абдулла, В. Р. Скварченко, ЖОРХ, 9, 791 (1973).
195. Кандил Фарук Абдулла, В. Н. Чернецкий, В. Р. Скварченко, Вестник МГУ, 1973, 470.
196. Кандил Фарук Абдулла, Кандил, диссерт., Химфак МГУ, 1972.
197. F. Morandi, E. Mantica, N. Botta, M. Gramigna, Tetrahedron Letters, 1973, 1141.
198. Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Л. В. Антик, Каталитические реакции в жидкой фазе, Труды Всес. конф. Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1963, стр. 135.
199. Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Л. В. Антик, Авт. свид. СССР 159826 (1963); Бюлл. изобр., 1964, 1.
200. Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Л. В. Антик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1610.
201. Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Л. В. Антик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1785.
202. Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Р. Ю. Мамедзаде, Л. В. Антик, в сб. «Проблемы кинетики и катализа», т. XII, «Глубокий механизм каталитических реакций», «Наука», М., 1968, стр. 198.
203. Р. Ю. Мамедзаде-Алиева, Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Кинетика и катализ, 9, 338 (1968).
204. Р. Ю. Мамедзаде-Алиева, Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Там же, 9, 75 (1968).
205. Р. Ю. Алиева, Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Там же, 9, 386 (1968).
206. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, ДАН, 110, 571 (1956).
207. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Там же, 113, 585 (1957).
208. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, ЖФХ, 33, 2480 (1959).
209. Р. Ю. Мамедзаде, Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1570.
210. Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Р. Ю. Мамедзаде, ДАН, 162, 853 (1965).
211. Е. И. Клабуновский, в сб. «Проблемы кинетики и катализа», т. XI, «Научные основы подбора катализаторов гетерогенно-катализитических реакций», «Наука», М., 1966, стр. 170.
212. Е. И. Клабуновский, Р. Ю. Мамедзаде, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 300.
213. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Л. В. Антик, Р. Ю. Алиева, ДАН, 173, 825 (1967).
214. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Р. Ю. Алиева, Каталитические реакции в жидкой фазе. Труды второй Всес. конф. Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1967, стр. 125.
215. B. Hankinson, H. Heaney, R. P. Sharma, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1972, 2372.
216. R. L. Rohl, B. R. Willeford, J. Organometal. Chem., 23, 45 (1970).
217. S. Dershowitz, Ам. пат. 3065075 (1962); С. А., 58, 13872 (1963).
218. S. Dershowitz, Ам. пат. 3242186 (1966); С. А., 64, 15816 (1966).
219. E. Perrotti, G. Castelfranchi, Chim. e ind. (Milano), 42, 1333 (1960).
220. E. Perrotti, G. Castelfranchi, Итал. пат. 635607 (1962); С. А., 60, 5424 (1964).
221. Нгуен Бик Ха, М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. Р. Скварченко, Высокомол. соед., 15 (серия Б), 753 (1973).
222. В. Р. Скварченко, И. Е. Покровская, А. Г. Шильникова, Р. Я. Левина, ЖОРХ, 5, 1998 (1969).
223. T. D. Walsh, R. T. Ross, Tetrahedron Letter, 1968, 8123.
224. W. Theilacker, E. Möllhoff, Angew. Chem., 74, 781 (1962).
225. N. J. Turro, M. Tobin, L. Friedman, J. B. Hamilton, J. Am. Chem. Soc., 91, 516 (1969).
226. T. D. Walsh, Там же, 91, 515 (1969).
227. P. C. Buxton, H. Heaney, Chem. Commun., 1973, 545.
228. J. J. Cadogan, C. D. Murray, J. T. Sharp, Там же, 1974, 133.
229. P. L. Rodgers, E. F. Westrum, J. T. S. Andrews, J. Chem. Thermodyn., 5, 733 (1973).
230. L. M. Stock, M. P. Wasielewsky, J. Am. Chem. Soc., 95, 2743 (1973).

- 
- 231. *F. Tanaka, N. Mataga*, Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 2591 (1973).
  - 232. *J. E. Anderson, D. I. Pawson*, Chem. Commununs, **1973**, 830.
  - 233. *M. Nakamura, M. Oki, H. Nakanishi*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 7169 (1973).
  - 234. *J. Tanaka, K. Ozeki-Minakata, F. Ogura, M. Nakagawa*, Spectrochim. acta, (A) **29**, 897 (1973).
  - 235. *S. Akiyama, F. Ogura, M. Nakagawa*, Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, 2907 (1973).
  - 236. *H. Böhm, J. Kalo, C. Yarnitzky, D. Ginsburg*, Tetrahedron, **30**, 217 (1974).
  - 237. *S. Terabe, R. Konaka*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 4976 (1973).
  - 238. *B. P. Скварченко, В. К. Шалаев*, ДАН, **216**, 110 (1974).
  - 239. *H. Iwamura*, Chem. Letters, **1974**, 5.
  - 240. *J. De Wit., H. Wynberg*, Tetrahedron, **29**, 1379 (1973).
  - 241. *H. Iwamura*, Tetrahedron Letters, **1973**, 4575.
  - 242. *G. Yamamoto, M. Oki*, Chem. Letters, **1974**, 67.
  - 243. *M. Hashimoto, Y. Shimizu, F. Ogura, M. Nakagawa*, Bull. Chem. Soc. Japan, **47**, 1761 (1974).
  - 244. *G. Märkel, A. Mayer*, Tetrahedron Letters, **1974**, 1817.
  - 245. *В. К. Шалаев, В. Р. Скварченко*, Вестн. МГУ, **1974**, 600.
  - 246. *V. Z. Mylroie, J. F. Stenberg*, Ann. N.-Y. Acad. Sci, **214**, 255 (1973); C. A., **79**, 66085 (1973).
  - 247. *H. Iwamura, K. Yoshimura*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 2652 (1974).

МГУ им. М. Ломоносова  
хим. факультет  
Институт органической  
химии им. Н. Д. Зелинского  
АН СССР, Москва

---