

УДК 547.160

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНОНОВЫХ КАРБЕНОВ

B. V. Ериков, Г. А. Никифоров

Обсуждены строение, мультиплетность и реакционная способность циклогексадиенононовых карбенов. Данные по химическому поведению подобных карбенов до сих пор в литературе не обобщены. В статье рассмотрены только моноциклические карбены указанного типа.

Библиография — 70 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1775
II. Электронное строение	1775
III. Мультиплетность	1778
IV. Реакции циклогексадиенононовых карбенов	1781

I. ВВЕДЕНИЕ

Производные двухвалентного углерода (карбены) являются объектом пристального внимания химиков разных стран. Этот интерес обусловлен возможностью относительно легко рассчитать квантово-механическими методами структуры простейших карбенов и изучить реакционную способность этих частиц в зависимости от их строения. Кроме того, разнообразные карбены широко применяются в препаративной органической химии. В связи с этим химии карбенов посвящен ряд монографий и обзорных работ^{1–9}. Циклогексадиенононовые карбены по химическому поведению весьма резко отличаются от карбенов других типов. Различные аспекты их строения и химических превращений имеют существенное значение для теоретической органической химии и до сих пор не обсуждались в литературе.

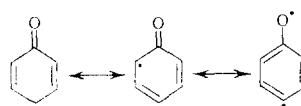
Моноциклические карбены данного ряда с успехом используются для получения производных пространственно-затрудненных фенолов, являющихся ингибиторами радикальных процессов¹⁰. В Институте химической физики АН СССР под руководством академика Н. М. Эмануэля проводятся интенсивные исследования по применению типичных ингибиторов радикальных процессов в различных областях экспериментальной медицины, биологии и химии¹¹. Наиболее широко пространственно-затрудненные фенолы и их производные используются как ингибиторы термоокислительной деструкции полимерных материалов, масел и топлив.

II. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНОНОВЫХ КАРБЕНОВ

Циклогексадиенононовые карбены — особый тип циклических карбенов, сопряженная система которых чрезвычайно склонна к образованию ароматической структуры. При отщеплении молекулы азота от исходного хинондиазида* в образующемся циклогексадиенононом карбене

* О возможностях генерирования циклогексадиенононовых карбенов при фотолизе и термолизе хинондиазидов см.^{11–13}.

несвязывающие электроны первоначально могут размещаться на σ - и p_z -орбиталах. Так же, как в случае циклопентадиенилидена, электрон p_z -орбитали может взаимодействовать с π -системой диена. У циклопентадиенилидена это взаимодействие приводит лишь к стабилизации триплетной формы без перестройки общего электронного строения молекулы. В случае же циклогексадиеноноевых карбенов образуется ароматическая структура с выигрышем энергии за счет сопряжения (примерно 1,5 эв). В результате перераспределения электронов образуется карбен, который можно охарактеризовать таким комплексом структур:



Распределение несвязывающих электронов таково, что σ -система циклогексадиеноноевых карбенов в значительной степени аналогична σ -системе фенильного радикала, а их π -система — π -системе феноксильных радикалов.

Исходя из особенностей электронного строения циклогексадиеноноевых карбенов, можно заключить, что времена их жизни в основном состоянии (во всяком случае, при низких температурах в индифферентной матрице) должны быть гораздо больше, чем для простейших метиленов. Это подтверждается данными ЭПР-спектроскопии^{12, 13}. Спектр ЭПР незамещенного циклогексадиенонового карбена, полученного при фотолизе бензохинондиазида фильтрованным светом в матрице *p*-дихлорбензола при температуре жидкого азота, состоит из нескольких сигналов. Наиболее интенсивный сигнал расположен в области нулевого поля, остальные сигналы (с убывающей интенсивностью) находятся в областях 4550, 4770 и 6670 э. Весьма примечательна тонкая структура наблюдаемых сигналов — все они обладают ярко выраженным мультиплетным характером. Наблюдаемые расщепления соответствуют спин-спиновому взаимодействию неспаренного p_z -электрона с орто- и мета-протонами кольца. При замещении обоих орто-положений карбена трет-бутильными группами или атомами хлора сигналы становятся триплетными.

При низкой температуре в инертной матрице сигналы триплетного карбена наблюдаются без дополнительного облучения в течение продолжительного времени (1—1,5 часа) практически без изменения. Из этого следует, что основное состояние циклогексадиеноноевых карбенов — триплетное.

Реакционная способность циклических карбенов определяется нуклеофильным или электрофильным характером этих молекул. Так как количество π -электронов в кольце обуславливает тип основного спинового состояния циклических карбенов¹⁴, следует ожидать значительных различий в их поведении в зависимости от числа этих электронов. У карбенов с $(4n+2)$ π -электронной системой стабилизируется σ^2 -конфигурация, и их основное состояние — синглетное со свободной p_z -орбиталью у карбенового центра. Свободная p_z -орбиталь включается в общую π -систему молекулы карбена, что приводит к появлению на центральном углеродном атоме повышенной электронной плотности. Такие карбены в основном состоянии имеют нуклеофильный характер. У карбенов же с $(4n)$ π -электронной системой стабилизируется σ_p -конфигурация, их основным состоянием является триплетное; такие карбены проявляют электрофильные свойства.

У циклогексадиеноноевых карбенов включение p_z -орбитали центрального углеродного атома в общую π -систему полиеновой части молекулы

приводит к смещению p_z -электрона и образованию ароматической системы в кольце. В результате этого, электронная плотность на центральном углеродном атоме должна понизиться. По химическому поведению они будут сходны с карбенами, обладающими ($4n$) π -электронной системой в кольце, т. е. они должны быть электрофилами.

Эта оценка подтверждается данными ЭПР-спектроскопии^{12, 15-17}. В таблице приведены параметры расщепления энергетических уровней

ТАБЛИЦА

Параметры расщепления энергетических уровней триплетных метиленов в нулевом поле

Карбен	D , см $^{-1}$	E , см $^{-1}$	Валентный угол, град	Ссылки на литературу
:CH ₂	0,6881	0,00346	136	15
:CHC ₆ H ₅	0,5150	0,02510	140—155	16
:C(C ₆ H ₅) ₂	0,4055	0,01940	140—155	16
	0,4089	0,01200	—	17
	0,3179	0,00550	—	12
	0,3141	0,00510	—	12
	0,3284	0,00860	—	12

триплетных метиленов в нулевом поле. Параметр D характеризует спин-спиновое взаимодействие неспаренных электронов и определяется средним значением величины $(1/r^3)^{18, 19}$, где r — расстояние между спинами. Этот параметр может служить мерой делокализации p_z -электрона по системе сопряженных связей, и характеризовать электрофильность карбенового центра. Из таблицы видно, что у циклогексадиеноновых карбенов величина D наименьшая.

Поскольку величина параметра D по своему физическому смыслу определяет вероятность локализации несвязывающего p_z -электрона на двухвалентном углеродном атоме карбена, то (при допущении одинакового распределения π -электронов в карбенах и соответствующих им радикалах) следует ожидать примерного совпадения значений D для карбенов и спиновой плотности (ρ_i) для радикалов (на том же углеродном атоме)^{12, 18}. В соответствии с этим, как уже говорилось выше, π -система циклогексадиеноновых карбенов близка к π -системе соответствующих феноксильных радикалов.

Параметр E качественно характеризует отклонение спин-спинового взаимодействия от цилиндрической симметрии, и поэтому является критерием изогнутости структуры метиlena^{20, 21}. Отношение E/D соответствует доле s -орбитали в несвязывающей sp^2 -орбитали двухвалентного атома углерода. При $E=0$ ($E/D=0$) доля s -орбитали равна нулю, т. е. несвязывающая гибридизованная sp^2 -орбиталь, лежащая в плоскости

молекулы метилена, преобразуется в чистую *p*-орбиталь, и структура метилена становится линейной (валентный угол $\phi = 180^\circ$). Судя по приведенным значениям *E*, у циклогексадиеноновых карбенов этот угол должен приближаться к 180° . Однако нет причины предполагать, что валентный угол значительно отличается от 120° . Можно предполагать, что σ -связи кольца при карбеновом центре изогнуты (тип «банановых связей»). При таком строении циклогексадиеноновых карбенов, с одной стороны, снимается напряжение в кольце, а с другой — появляется возможность некоторого перераспределения несвязывающего σ -электрона по соседним атомам углерода, что способствует стабилизации системы карбена в целом.

III. МУЛЬТИПЛЕТНОСТЬ РЕАГИРУЮЩИХ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНОНОВЫХ КАРБЕНОВ

Выше показано, что основное состояние циклогексадиеноновых карбенов — триплетное. Однако основное состояние карбена часто не совпадает с его мультиплетностью в ходе реакции. Для целей синтеза необходимо знать мультиплетность карбена в момент его взаимодействия с субстратом.

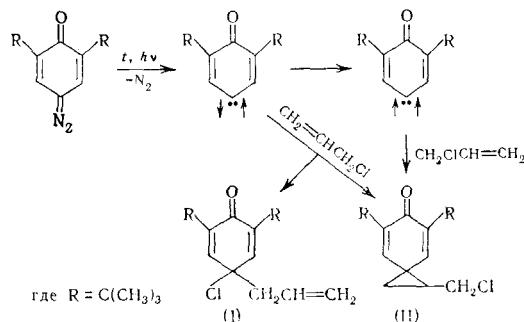
В настоящее время для определения спинового состояния реагирующего карбена широко применяются химические методы. Так, стереоспецифичность реакций присоединения карбенов обусловлена различием в механизмах взаимодействия синглетной и триплетной формы карбена с кратной связью *цис*- или *транс*-олефинов (принцип Скелла²²). По мнению большинства исследователей, синглетные карбены синхронно присоединяются по кратной связи, не нарушая конфигурации исходного олефина, тогда как триплетная форма реагирует с образованием триметиленового бирадикала, что приводит к возникновению смеси *цис*- и *транс*-аддуктов за счет возможного вращения вокруг C—C-связи в бирадикале (нарушение стереоспецифичности). Исследование взаимодействия циклогексадиеноновых карбенов с кратной связью *цис*- и *транс*-олефинов свидетельствует о высокой стереоспецифичности присоединения (более 98%) как при термическом²⁴, так и при фотолитическом²³ способе образования циклогексадиеноновых карбенов. Это указывает на то, что в реакцию вступает синглетная форма циклогексадиенонового карбена.

Поскольку основным состоянием циклогексадиеноновых карбенов является триплетное, то, по аналогии с газофазными реакциями, можно было бы ожидать, что при добавлении к реагирующему субстрату индифферентного полифторированного растворителя будет наблюдаться нарушение стереоспецифичности присоединения вследствие *S*→*T*-конверсии карбена при столкновении его с молекулами разбавителя. Однако этот эффект (лишь в слабо выраженной форме) был обнаружен при фотолизе хинондизидов фильтрованным светом при 0°C ²³ и полностью отсутствовал при термоловом разложении хинондизидов при 93 — 96°C ²⁴. Это объясняется тем, что при повышенных температурах в конкуренции двух процессов — присоединения синглетного карбена по кратной связи и *S*→*T*-конверсии — более существенную роль играет не эффект разбавления полифторированным растворителем, а температурный режим реакции.

Стереохимический метод определения мультиплетности карбенов в ряде случаев оказывается неэффективным, так как в зависимости от соотношения скоростей промежуточных стадий как из синглетного, так и из триплетного карбенов могут образовываться одинаковые вещества⁸. В связи с этим сейчас проводятся исследования по отысканию строго-

специфических реакций, которые протекали бы только либо с триплетной, либо с синглетной формой карбенов. В этом плане весьма перспективными оказались исследования конкурирующих реакций присоединения карбенов по кратным связям и неподеленным парам электронов гетероатомов. Синглетные карбены могут присоединяться как по двойной связи, так и по неподеленным парам электронов гетероатома. Для триплетных же карбенов, как и для других радикальных частиц, направление атаки зависит от величины энергий связей в веществе. Так, при взаимодействии триплетных карбенов с олефинами, содержащими галоген в углеводородной цепи, наиболее уязвимой при радикальной атаке является двойная связь. В результате по изменению величины отношения выхода продуктов внедрению карбена по связям углерод — галоген к выходу продуктов присоединения карбенов по кратным связям можно судить о мультиплетности реагирующих карбенов и о возможности $S \rightarrow T$ -конверсии. Это отношение уменьшается с увеличением доли триплетной формы карбена и растет с увеличением доли синглетного карбена^{25, 26}.

Для исследования мультиплетности циклогексадиеноевых карбенов был использован несколько модифицированный метод конкурирующих реакций²⁴. В качестве субстрата авторы использовали аллилхлорид, а для увеличения вероятности $S \rightarrow T$ -конверсии применяли понижение температуры и разбавление аллилхлорида индифферентным растворителем (гексафторбензолом). Использование аллилхлорида при термолове и фотолизе 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-бензохинондиазида позволило авторам получать реакционные смеси, состоящие из небольшого набора конечных соединений, удобных для спектрального анализа:

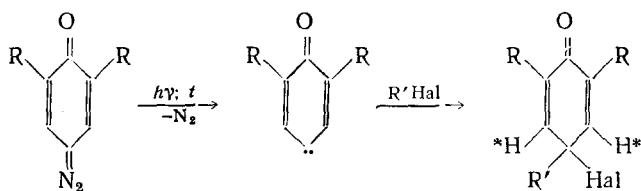


На основании анализа данных УФ- и ПМР-спектроскопии было показано, что выходы циклогексадиенона (I), спиронового диенона (II) и соединения III остаются постоянными до температур, близких к температуре стеклования аллилхлорида. Это указывает на то, что в этом интервале температур скорость взаимодействия синглетного карбена с аллилхлоридом значительно превышает скорость его синглет-триплетной конверсии. При образовании матрицы аллилхлорида выход (I) снижается, а выход (II) повышается, что свидетельствует о возрастающей роли $S \rightarrow T$ -конверсии. Очевидно, при стекловании аллилхлорида процесс становится гетерогенным и протекает на границе раздела твердых фаз. Скорость превращений синглетного карбена будет уже определяться его диффузией к стенкам «клетки» и может по значению быть близкой к скорости $S \rightarrow T$ -конверсии. Дальнейшее понижение температуры способствует увеличению различия в скоростях химического и физического процессов. В отличие от метода понижения температуры, применение техники разбавления приводит к очень незначительному уве-

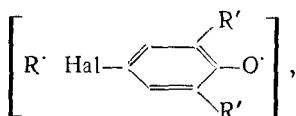
личению доли триплетного карбена. Это совпадает с данными, полученными при изучении стереоспецифичности присоединения циклогексадиеновых карбенов к олефинам.

В заключение раздела следует остановиться на возможностях применения метода химической поляризации ядер (ХПЯ) для исследования мультиплетности реагирующих карбенов. Впервые поляризацию ядер в реакциях карбенов наблюдал Клосс²⁷. На примере реакций дифенилкарбена им впервые была четко сформулирована идея селекции радикалов по ядерно-спиновым состояниям при синглет-триплетных переходах в радикальных парах, ставшая основой теории метода ХПЯ²⁸. Метод был использован и для исследования термолиза и фотолиза хинондиазидов²⁹⁻³¹.

Основными продуктами термолиза и фотолиза хинондиазидов в CCl_4 и гексахлорацетоне являются соответствующие циклогексадиеноноевые производные:



Их образование может быть как следствием перегруппировки илидов, возникающих при взаимодействии синглетного карбена с неподеленными парами электронов атома галогена, так и результатом радикального процесса типа «отрыв — рекомбинация». В последнем случае ответственной за развитие реакции может быть как синглетная, так и триплетная форма карбена. При анализе ПМР-спектров реакционных смесей обнаружена отрицательная поляризация протонов цикла. Это указывает на протекание реакции термолиза и фотолиза хинондиазидов по радикальному пути, причем в качестве промежуточного соединения образуется радикальная пара



в которой $g_{\text{раб}} < g_r$ и $\alpha_{\text{мета}} > 0$. Согласно теории ХПЯ, отрицательная поляризация мета-протонов в продукте рекомбинации радикальной пары возникает при условии, что она была триплетной или парой независимо встречающихся радикалов (пара с некоррелированными спинами).

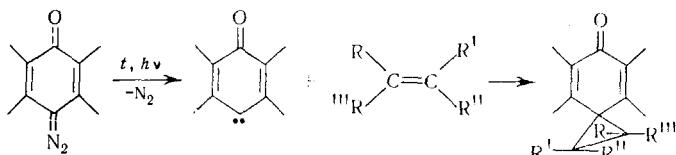
Выше было показано, что циклогексадиеноноевые карбены реагируют с олефинами в обычных условиях в синглетном состоянии. Можно предположить, что и с галогенпроизводными циклогексадиеноноевые карбены также реагируют в синглетной форме. При этом первоначально должна возникнуть синглетная радикальная пара. Радикалы этой пары могут рекомбинировать с образованием циклогексадиенонов или выходить в объем, давая впоследствии пары с некоррелированными спинами. В первом случае на мета-протонах должна наблюдаться положительная поляризация, во втором — отрицательная. По-видимому, поляризация, наблюдавшаяся в работах²⁹⁻³¹, суммарная, причем преобладает поляризация, создаваемая в парах с некоррелированными спинами. Это подтверждают эксперименты с добавками в реакционную среду акцепторов радикалов

(алкилиодидов)^{29, 30}. Авторы показали, что по мере увеличения концентрации алкилиодидов в исходной реакционной смеси отрицательная поляризация уменьшается; при достаточно больших концентрациях алкилиодидов наблюдается обращение знака поляризации. Очевидно, при добавлении к основному растворителю алкилиодидов стационарная концентрация вышедших в объем радикалов (особенно радикалов $\cdot\text{CCl}_3$ или $\cdot\text{CCl}_2\text{COCCl}_3$) уменьшается и вклад рекомбинации вторичных radicalных пар с некоррелированными спинами в поляризацию падает. Наблюдаемое в спектрах ПМР поглощение на мета-протонах циклогексадиеноновых соединений при больших концентрациях алкилиодидов в исходной смеси обусловлено тем, что они образуются только из первичных синглетных radicalных пар. Наличие поляризации ядер ^{13}C ^{29, 30} также подтверждает первичное образование синглетных radicalных пар в реакции подобных карбенов с гексахлорацетоном.

Таким образом, данные ЭПР- и ЯМР-спектроскопии, результаты исследования мультиплетности циклогексадиеноновых карбенов методом конкурирующих реакций и высокая стереоспецифичность их присоединения по кратным связям олефинов свидетельствуют о том, что основным состоянием этих карбенов является триплетное, а их реагирующая форма в обычных условиях — синглетная.

IV. РЕАКЦИИ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНОНОВЫХ КАРБЕНОВ

Присоединение по кратным связям. Наиболее широко исследовано взаимодействие циклогексадиеноновых карбенов с олефинами^{23, 24, 32–35}. В результате взаимодействия циклогексадиеноновых карбенов, образующихся при термолизе или фотолизе 1,4-бензохинондиазидов, с кратной связью олефинов образуются соответствующие спиродиеноны с циклопропановым кольцом:

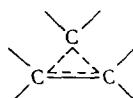


Максимальные выходы спирановых производных достигаются при использовании олефинов с более нуклеофильной двойной связью³². Введение в олефин функциональных групп заметно снижает выход спиродиенона. Это, очевидно, связано с легкой полимеризацией таких олефинов и с трудностями выделения конечных продуктов.

Как отмечалось выше, к стереоизомерным олефинам циклогексадиеноевые карбены присоединяются с высокой стереоспецифичностью^{23, 24, 33}. При исследовании методом ХПЯ термолиза 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-бензохинондиазида в гептене-1 и циклогексене обнаружить поляризацию не удалось²⁴. Это подтверждает заключение о том, что в реакцию вступает синглетный карбен.

Одноступенчатое присоединение, характерное для синглетных карбенов, в действительности сложнее. Действие дисперсионных сил, т. е. взаимодействие дипольного момента карбена с наведенным диполем олефина, приводит к несимметричному присоединению. При этом характерна неодновременность замыкания двух образующихся циклопропановых связей. Расчет показывает³⁶, что при взаимодействии синглетного метилена с этиленом симметричное присоединение запрещено и реакционный путь является асимметричным — начинается как π -приближе-

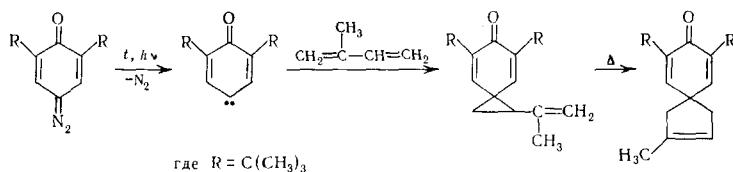
ние и заканчивается как σ -приближение. При этом постулируется образование переходного состояния с некоторым разделением заряда между двухвалентным атомом углерода карбена и π -связью олефина:



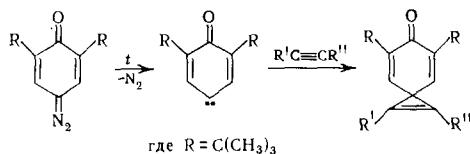
Для дихлор- и дифторметилена существование переходного состояния такого строения подтверждено кинетическими данными^{37, 38}.

Альтернативным механизмом образования спиродиенононов может быть промежуточное возникновение неустойчивых спиралевых пиразолонов при присоединении исходного хинондиазида к кратной связи олефинов. Такие аддукты были выделены при термализации 10-диазоантрона в среде олефинов³⁴. Однако этот путь, очевидно, является побочным и вряд ли реализуется в случае термализа и фотолиза 1,4-бензохинондиазидов.

При взаимодействии циклогексадиеноновых карбенов с сопряженной системой диенов по аналогии с другими карбенами можно было ожидать 1,2-присоединения по наиболее открытой двойной связи. Однако циклогексадиеноевые карбены ведут себя в этой реакции необычно — конечным результатом вне зависимости от наличия и положения заместителей в диене всегда является продукт 1,4-присоединения³⁹. Образование этих продуктов можно представить, с одной стороны, как результат непосредственного 1,4-присоединения карбена по сопряженным связям диена, а с другой — как результат изомеризации первоначально образующихся в ходе реакции продуктов 1,2-присоединения. Как показало кинетическое и спектральное исследование фотолиза 2,6-ди-трет-бутил-*p*-бензохинондиазида, в среде изопрена, при низких температурах, реализуется второй путь³⁹. Авторам удалось зафиксировать спектрально, а затем и выделить промежуточный продукт 1,2-присоединения. Сопоставление кинетики процесса изомеризации этого продукта и процесса термолиза хинондиазида в среде изопрена подтвердило предлагаемый механизм образования продукта 1,4-присоединения:



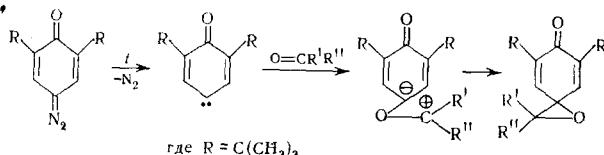
Ацетиленовые связи в отличие от этиленовых обычно не проявляют резко выраженной способности к присоединению электрофильных карбенов^{40, 41}. Выход соответствующих циклопропеновых производных в таких реакциях, как правило, низок⁴⁰. При взаимодействии циклогексадиеноновых карбенов с ацетиленами образуются спиро(2,5)октатриен-1,3,6-оны-5 — новый тип циклопропеновых производных, в которых циклопропеновое и циклогексадиеноное кольца связаны в спироконфигурации⁴²⁻⁴⁵:



Выход этих производных не превышает 40%, в реакционной среде всегда присутствуют побочные продукты внедрения карбена в C—H-связь заместителя.

Реакции присоединения карбенов по кратным связям углерод — гетероатом менее известны. Это обусловлено тем, что диазосоединения могут непосредственно присоединяться по кратным связям C=X без промежуточного образования карбенов. Кроме того, далеко не каждый карбен способен атаковать такую связь (например, триплетные карбены). В кратной связи углерод — гетероатом последний, как правило, обладает большей электроотрицательностью, т. е. является нуклеофильным центром субстрата. Следовательно, в зависимости от электрофильного или нуклеофильного характера двухвалентного атома углерода синглетные карбены могут первоначально атаковать либо гетероатом, либо атом углерода связи C=X; в обоих случаях будут образовываться одинаковые соединения.

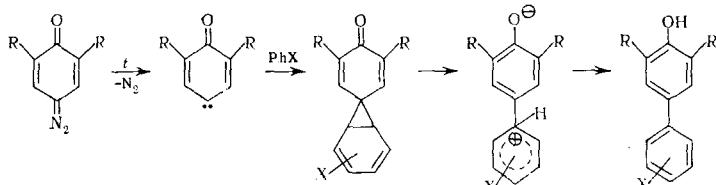
При взаимодействии циклогексадиеноновых карбенов с алифатическими кетонами за счет внутримолекулярной стабилизации 1,3-биполярного иона образуются оксаспирановые диеноны^{46, 47}:



Примечательно, что образование оксаспиранов происходит лишь при использовании алифатических кетонов. Термолиз 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-бензохинондиазида в среде ацетофенона и бензальдегида дает продукты внедрения в C—H-связи ароматического кольца⁴⁷.

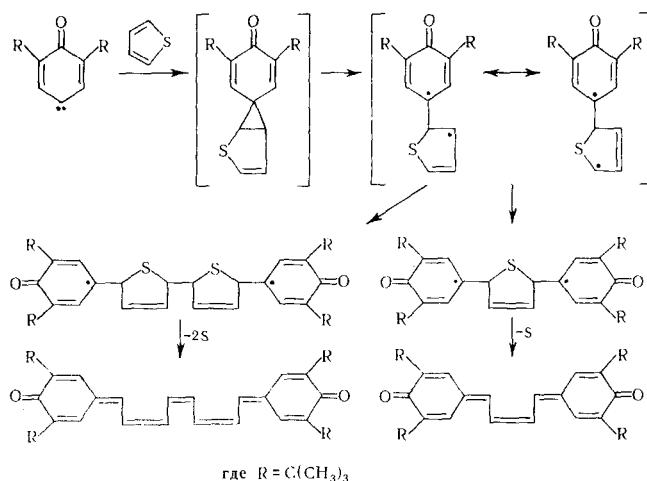
Взаимодействие с ароматическими соединениями. Такая реакция характерна для карбенов, обладающих достаточной электрофильностью. Общепринято, что она начинается с атаки карбеном π-системы ароматического соединения. Дальнейший ход реакции определяется устойчивостью промежуточной норкарадиеновой структуры. В зависимости от природы атакующего карбена могут наблюдаться либо равновесная конверсия норкарадиен — циклогептатриен (равновесие обычно сдвинуто в сторону образования циклогептатриена), либо ароматизация норкарадиеновой структуры с образованием формального продукта внедрения в C—H-связи ароматического кольца. Последний процесс наиболее характерен для циклических карбенов, обладающих π-системой^{48, 49}.

При взаимодействии циклогексадиеноновых карбенов с производными бензола основными продуктами реакции являются 4-арилфенолы^{50–59}. Интересно, что при использовании производных бензола образуется смесь изомерных 4-арилфенолов^{55–57}. Рядом авторов^{51, 55–58} наблюдался так называемый спиртовый эффект, который заключается в повышении выхода 4-арилфенолов при добавлении к ароматическому субстрату небольших количеств спиртов. Наблюдаемые эффекты удовлетворительно объясняются схемой реакции, предложенной Дьюаром⁵⁷:



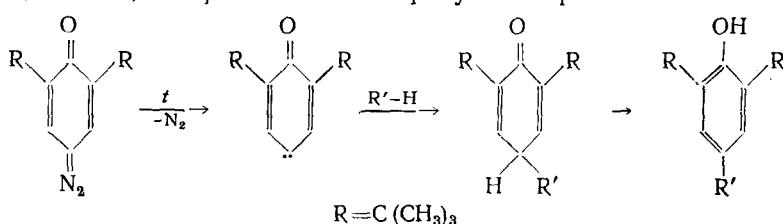
Промежуточной стадией является образование термически неустойчивого норкадиена, который перегруппировывается в формальный продукт внедрения в связь C—H. Увеличение выхода 4-арилфенолов при добавлении спирта, очевидно, связано с увеличением времени жизни синглетного карбена за счет стабилизации его при образовании комплексов с молекулами спирта. Следует отметить, что все попытки зафиксировать образование промежуточного норкадиена окончились неудачей⁵⁹. Однако имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют, что предлагаемый механизм реакции наиболее предпочтителен.

Подтверждением этого являются исследования взаимодействия циклогексадиеноевых карбенов с пиридином⁵¹, тиофеном^{60, 61}, фураном⁶² и N-метилпирролом⁶³. Во всех случаях образуются продукты, возникающие в результате присоединения синглетного карбена по кратным связям субстрата. Наиболее интересны в этом отношении исследования реакций с тиофенами^{60, 61}:



Реакция сопровождается образованием продуктов, не содержащих серу. Их состав хорошо объясняется приведенной схемой, включающей промежуточную стадию образования спиродиенона — продукта присоединения карбена по кратной связи тиофена.

Взаимодействие с углеводородами и галогенуглеводородами. Термическое разложение 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-бензохинондиазида в среде насыщенных циклических углеводородов приводит к 4-циклоалкилфенолам. Их образование можно представить как результат непосредственного внедрения циклогексадиеноевого карбена в C—H-связь углеводорода, приводящего первоначально к возникновению нестабильного хинолидного соединения, которое легко изомеризуется в фенол^{54, 64}:



Отсутствие химической поляризации в феноле указывает на то, что основной процесс протекает по нерадикальному пути.

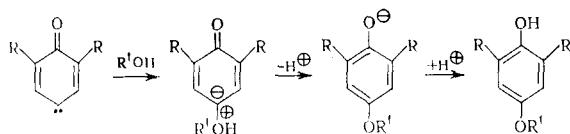
При использовании в реакции алициклических углеводородов образуется смесь фенолов⁶⁴. Незначительная избирательность внедрения ($2^{\circ} : 1^{\circ} = 3,3$) соответствует представлению о прямом внедрении синглетной формы карбена в C—H-связи углеводородов. Необходимо отметить, что в реакционной смеси присутствуют стабильные соединения хинолидного типа, образование которых можно объяснить частичной инверсией карбена в триплетное состояние.

Реакция циклогексадиеноновых карбенов с галогенуглеводородами открывает широкие возможности синтеза циклогексадиеноновых соединений, у которых одним из геминальных заместителей является галоген^{29–31, 65–67}. Интерес к этой реакции обусловлен и своеобразным механизмом внедрения карбенов в связи углерод — галоген. В ряде работ^{54, 65} обосновывается илидный механизм взаимодействия циклогексадиеноновых карбенов с галогенуглеводородами. В качестве подтверждения приводится факт выделения промежуточного илида при фотолизе 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-бензохинондиазида в среде 4-бром-2,6-дизопропилфенола. Образование побочных продуктов связывается с $S \rightarrow T$ -конверсией карбенов. Однако, как было показано выше, $S \rightarrow T$ -конверсия циклогексадиеноновых карбенов наблюдается в исключительных случаях.

Данные метода ХПЯ^{29–31} показывают, что процесс протекает по радикальному типу. Состав конечных продуктов взаимодействия циклогексадиеноновых карбенов с галогенуглеводородами определяется их строением и природой галогена. Так, если в качестве растворителя используется CCl_4 , то основным продуктом реакции является хинохлорид. Замена в CCl_4 одного атома хлора на бром или водород приводит к сложному составу продуктов реакции⁶⁶; тем не менее, их образование хорошо объясняется радикальным механизмом процесса.

Внедрение в связи O—H и C—O. Циклогексадиеноновые карбены являются электрофильными частицами, поэтому для них должны быть характерны реакции присоединения по неподеленным парам гетероатомов с возникновением промежуточных илидных структур. С этой точки зрения механизм их внедрения в связи O—H и C—O должен быть единым.

При исследовании термолиза и фотолиза 1,4-бензохинондиазидов в водной⁶⁸, спиртовой^{50, 69} и кислой средах⁶⁹ было обнаружено, что основными продуктами реакций являются соответствующие гидрохиноны, их простые и сложные эфиры:



Основная реакция, как правило, сопровождается побочными радикальными процессами дегидрирования субстрата и образованием продуктов превращения феноксильных радикалов.

Состав продуктов реакции циклогексадиеноновых карбенов с C—O-связью простых эфиров зависит от структуры исходного хинондиазида. Так, термолиз незамещенного хинондиазида и его диметильного производного в среде тетрагидрофурана дает смесь высокомолекулярных продуктов, в которых чередуются фрагменты хинондиазида и эфира^{52, 53}. При термолизе же 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-бензохинондиазида основными продуктами являются хиноловые эфиры спиранового типа⁷⁰.

Рассмотренные особенности электронного строения, мультиплетности и реакционной способности циклогексадиеноновых карбенов показывают, что карбены этого типа существенно отличаются от других производных двухвалентного углерода. Циклогексадиеноевые карбены являются весьма удобной моделью для исследования механизмов реакций, протекающих с промежуточным образованием метиленов. Простота идентификации конечных продуктов их взаимодействия с субстратом представляет интерес в плане разработки методов определения мультиплетности реагирующих карбенов. Наконец, ряд реакций с успехом может быть использован для препаративного получения замещенных фенолов, их хинолидных и спиранных производных.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Hine, Divalent Carbon, Ronald Press, N.-Y., 1964.
2. Y. Kirmse, Carbene, Carboide und Carbenanaloge, Verlag Chemie, 1969.
3. H. Frey, Progress in Reaction Kinetics, Pergamon Press, Oxford, v. 2, 1964.
4. R. Moss, Chem. Eng. News, 47, № 25, 60; № 27, 50 (1969).
5. W. De More, S. Benson, Advances in Photochemistry, v. 2, Jr. Eds. Interscience, N.-Y., 1964, 219.
6. G. Kobrich, Angew. Chem., 79, 15 (1967);
7. Л. П. Данилкина, М. И. Комендантова, Р. Р. Костиков, Т. В. Мандельштам, В. В. Разан, Э. М. Харичева, Вестник ЛГУ, физ. и хим., 1, 123 (1970).
8. G. Closs, Topics in Stereochemistry, v. 3, Interscience Publisness, N.-Y., 1968.
9. Сб. Современные проблемы органической химии, под ред. И. А. Дьяконова, Изд-во ЛГУ, 1969, 1971.
10. В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, А. А. Володькин, Пространственно-затрудненные фенолы, «Химия», М., 1972.
11. Н. М. Эмануэль, в сб. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», М., 1966, стр. 375.
12. E. Wasserman, R. Murray, J. Am. Chem. Soc., 86, 4203 (1964).
13. Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2341.
14. R. Hoffman, G. Zeiss, G. van Dine, J. Am. Chem. Soc., 90, 1485 (1968).
15. E. Wasserman, W. Jager, V. Kuck, Chem. Phys. Lett., 7, 409 (1970).
16. J. Moritani, S. Murahashi, M. Nishino, J. Jamamoto, K. Jtoh, N. Mataga, J. Am. Chem. Soc., 89, 1259 (1967).
17. E. Wasserman, L. Barash, A. Trozzolo, P. Murray, W. Jager, J. Am. Chem. Soc., 86, 2304 (1964).
18. E. Wasserman, J. Chem. Phys., 42, 3739 (1965).
19. A. Merer, D. Travis, Canad. J. Phys., 44, 1541 (1966).
20. J. Higuchi, J. Chem. Phys., 39, 1339 (1963).
21. J. Higuchi, J. Chem. Phys., 38, 1237 (1963).
22. P. Skell, C. Woodworth, J. Am. Chem. Soc., 78, 4496 (1956).
23. G. Koser, W. Pirkle, J. Org. Chem., 32, 1992 (1967).
24. Б. Д. Свиридов, Г. А. Никифоров, А. У. Степанянц, В. П. Лезина, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2053.
25. C. Bamford, J. Casson, A. Hughes, Chem. Comm., 1967, 1096.
26. W. Ande, S. Kondo, T. Migita, J. Am. Chem. Soc., 91, 6516 (1969).
27. G. Closs, J. Am. Chem. Soc., 91, 4549 (1969).
28. А. Л. Бучаченко, Химическая поляризация электронов и ядер, «Наука», М., 1974.
29. Г. А. Никифоров, L. G. Plechanova, E. T. Lyptmaa, T. I. Pechk, S. V. Pikoov, A. L. Bucharichenko, V. V. Ershov, Org. Magn. Res., 5, 312 (1973).
30. Г. А. Никифоров, Ш. А. Маркарян, Л. Г. Плеханова, Б. Д. Свиридов, Т. И. Пехк, С. В. Рыков, Э. Т. Липпмаа, В. В. Ершов, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 93.
31. M. Kaplan, H. Roth, Chem. Compt., 1972, 970.
32. Г. А. Никифоров, Б. Д. Свиридов, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 558.
33. G. Cauquius, G. Reverdy, Tetrahedron Lett., 1968, 1085.
34. N. Filipescu, J. Pavlik, J. Chem. Soc., (C), 1970, 1851.
35. H. Durr, H. Kober, Ann., 740, 74 (1970).
36. R. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., 90, 1475 (1968).
37. J. Sadler, J. Chem. Soc. (B), 1969, 1024.
38. R. Mitsch, A. Rodgers, J. Chem. Kinetics, 1, 439 (1969).
39. Г. А. Никифоров, Б. Д. Свиридов, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 373.

40. G. Closs, Advances in alicyclic chemistry, v. 1, Academic Press, N.-Y., 1966, 76.
41. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, «Мир», М., 1965, стр. 86.
42. Г. А. Никифоров, Б. Д. Свиридов, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1653.
43. W. Pirkle, D. Chamot, W. Day, J. Org. Chem., 33, 2152 (1968).
44. J. Fleming, H. Schchter, J. Org. Chem., 34, 3962 (1969).
45. Б. Д. Свиридов, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2388.
46. Б. Д. Свиридов, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1852.
47. Б. Д. Свиридов, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2420.
48. Г. Н. Богданов, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1084.
49. M. Jones, A. Harrison, K. Rettig, J. Am. Chem. Soc., 91, 7462 (1969).
50. O. Sus, K. Moller, H. Heiss, Ann., 598, 123 (1956).
51. M. Dewar, A. James, J. Chem. Soc., 1958, 4265.
52. J. Stille, P. Cassidy, L. Plummer, J. Am. Chem. Soc., 85, 1318 (1963).
53. T. Kunitake, C. Price, J. Am. Chem. Soc., 85, 761 (1963).
54. W. Pirkle, G. Koser, Tetrahedron Lett., 1968, 3959.
55. M. Dewar, A. James, J. Chem. Soc., 1958, 917.
56. M. Dewar, R. Dictz, K. Narayanaswami, Пат. США 256.405. 35—1961; С. А., 59, 1500g (1963).
57. M. Dewar, K. Narayanaswami, J. Am. Chem. Soc., 86, 2422 (1964).
58. Г. А. Никифоров, Л. Г. Плеханова, В. В. Ершов, А. Н. Розенберг, Г. Н. Богданов, А. И. Прокофьев, С. П. Соловьевников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 204.
59. H. Dürr, H. Kober, Tetrahedron Lett., 1972, 1259.
60. G. Cauquis, B. Divisia, G. Reverdy, Bull. Soc. chim. France, 1971, 3027.
61. Л. Г. Плеханова, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 846.
62. G. Cauquis, B. Divisia, M. Rastaldo, G. Reverdy, Bull. Soc. chim. France, 1971, 3022.
63. G. Cauquis, B. Divisia, G. Reverdy, Bull. Soc. chim. France, 1971, 3031.
64. Л. Г. Плеханова, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 189.
65. W. Pirkle, G. Koser, J. Am. Chem. Soc., 90, 3598 (1968).
66. Л. Г. Плеханова, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, ЖОрХ, 8, 809 (1972).
67. G. Cauquis, G. Reverdy, Tetrahedron Lett., 1967, 1493.
68. J. de Jonge, R. Dijkstra, Rev. trav. chim., 68, 426 (1949).
69. Л. Г. Плеханова, Г. А. Никифоров, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 961.
70. Г. А. Никифоров, Л. Г. Плеханова, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1819.

Институт химической физики
АН СССР, Москва