

УДК 547.512

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ВИНИЛЦИКЛОПРОПАНОВ

Е. М. Мильвицкая, А. В. Тараканова, А. Ф. Платэ

Рассмотрены различные направления превращений соединений, содержащих винилциклопропановые фрагменты. Особое внимание уделено данным, позволяющим судить о механизме обсуждаемых перегруппировок.

Библиография — 100 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	938
II. Изомеризация винилциклопропанов в циклопентены	938
III. Изомеризация винилциклопропанов, включающая 1,5-водородный сдвиг	949
IV. Изомеризация дивинилциклопропанов (перегруппировка Коупа)	953

I. ВВЕДЕНИЕ

Винилциклопропаны представляют интерес для исследования взаимного влияния циклопропанового кольца и ненасыщенной группы. Это влияние проявляется, в частности, в относительной лабильности указанных систем, претерпевающих под действием различных факторов (например, повышенной температуры) внутримолекулярные перегруппировки.

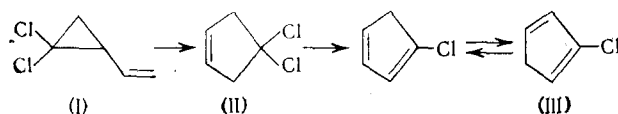
В настоящее время известны многочисленные примеры термических перегруппировок винилциклопропанов. Описание их относится главным образом к последнему десятилетию. Направления превращений рассматриваемых соединений существенно зависят от их строения. Во многих случаях изомеризация идет с образованием циклопентенов. При благоприятном взаимном расположении водородного атома у 1-алкильного заместителя и винильной группы (*цис*-1-алкил-2-винилциклопропановые системы) протекают электроциклические реакции, включающие 1,5-водородный сдвиг и приводящие к диенам. Превращения дивинилциклопропанов являются характерным примером перегруппировки Коупа.

В данном обзоре примеры перегруппировок винилциклопропанов систематизированы в соответствии с направлениями их превращений. При этом основное внимание уделено обсуждению работ, авторы которых пытались подойти к выяснению механизмов рассматриваемых реакций.

II. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЦИКЛОПРОПАНОВ В ЦИКЛОПЕНТЕНЬ

Первый пример этой перегруппировки описал в 1959 г. Нойрейтер¹. Исследуя термоллиз 1,1-дихлор-2-винилциклопропана (I) при 475—500°, он установил, что при этом образуется смесь, основными компонентами которой являются 4,4-дихлорциклопентен (II) и 2-хлорциклопентадиен

(III). Последний получался через стадии дегидрохлорирования (II) и последующей изомеризации:



Позднее было установлено, что при более низкой температуре (200—275°) единственным продуктом реакции является дихлорид (II) ^{2, 3}.

ТАБЛИЦА 1*

Термическая изомеризация винилциклопропанов в циклопентены**




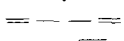

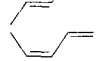
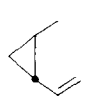


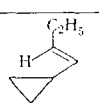
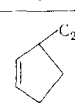







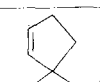
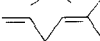

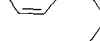
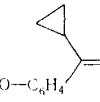
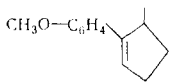
Исходный углеводород	Продукты изомеризации	Температура, °C	lg A, сек ⁻¹	E _a , ккал/моль	Ссылки на литературу
		339—391	13,5	49,60	4
		324,7—390,2	13,6	49,7±0,3	5
		»	14,4	57,3±1,0	5
		»	13,0	53,6±0,8	5
		»	13,9	56,2±0,8	5
		296—328	13,67	48,64	6
		270—290	12,5	45,7±0,6	7
		332,7—373,3	13,79	49,98	8
		332—386	13,89	50,9	9
		313—357	14,11	49,35	10
		325—368	14,14	50,50	11
		350—390	14,00	54,60	12
		»	14,61	56,65	»
		»	13,39	53,00	»
		»	13,25	52,10	»
		332—371	—	50,4	13

ТАБЛИЦА 1 * (окончание)

Исходный углеводород	Продукты изомеризации	Температура, °C	lg A, сек ⁻¹	E _a , ккал/моль	Ссылки на литературу
		341,9—388,5	14,3	51,1	14
		»	14,0	51,3	14
		271—316	13,36±0,1	44,47±0,26	15
		233—257	12,57	39,6±1,0	16
		201,6—258,6 —	14,33±0,24 14,6	43,41±0,54 44,00	17, 18 19
		144—180	12,6	32,4	19
		132—160	9,69	26,3	20
		— 108—138	13,7 13,4	33,5 34,3±1,4	21 22
		— 108—138	13,9 17,1	33,9 39,6±1,4	21 22

* В таблицах 1, 3, 4 приведены лишь те примеры превращений, для которых определены кинетические параметры.

•• Для некоторых углеводородов приведены количественные параметры параллельно протекающей изомеризации в другие олефины.

Возможны два пути образования пятичленного цикла в данной реакции: бирадикальный (через промежуточную стадию раскрытия триметиленового кольца) и синхронный (когда происходит одновременный разрыв трехчленного цикла и образование новой связи). Последний путь (1,3-супраконтактный сдвиг с инверсией у мигрирующего атома, или антараконтактный — с сохранением конфигурации) разрешен по симметрии.

В ряде работ (среди них следует отметить работы Фрея), с целью выяснения механизма перегруппировки исследовали кинетику термолитиза различных замещенных моноциклических и бициклических винилциклопропанов (табл. 1). Сравнение полученных данных с кинетическими параметрами термических превращений соответствующих алкилциклопропанов использовали при обсуждении механизма перегруппировки винилциклопропанов. Предлагался как бирадикальный^{2, 3, 6, 9, 10, 23, 24}, так и синхронный^{4, 5, 8, 12, 25} механизмы образования цикlopентенов.

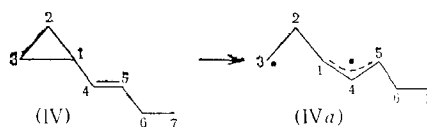
В пользу синхронного механизма говорили меньшие значения энергий активации для превращений винилциклопропанов по сравнению с величинами E_a для геометрической и структурной изомеризаций алкилциклопропанов (табл. 2), а также небольшое значение энтропии активации³¹.

ТАБЛИЦА 2

Термическая изомеризация циклопропанов

Исходный углеводород	Продукты изомеризации	Температура, °C	$\lg A$, сек ⁻¹	E_a , ккал/моль	Ссылки на литературу
		445	16,41	66,1±0,5	26
	CHD=CH-CH ₂ D	»	15,12	65,4±1,1	26
		380—420	15,35	60,5±1	27
	CH ₃ CH=CHD-CH ₂ D	420—475	14,43±0,16	62,3±0,5	»
	CHD=CD-CH ₂ -CH ₃	»	14,4	62,3±0,5	»
		380—453	15,25	59,42	28
	CH ₂ =CH-CH(CH ₃)-CH ₃	»	14,1	61,8	»
	CH ₃ -C(CH ₃)=CH-CH ₃	»	14,1	61,8	»
		447—511	15,05	62,6	29
	CH ₂ =CH-CH(CH ₃)-CH ₃	»	»	»	»
	CH ₃ CH=C(CH ₃) ₂				
		395—452	15,78	60,95	30

Однако полученные кинетические данные могли быть интерпретированы и на основе представлений о промежуточно образующемся бирадикале. В этом случае наблюдаемые значения энтропии активации можно связать с определенной жесткостью промежуточно образующейся аллильной системы. Эта жесткость обусловлена возрастанием потенциального барьера вращения около связи C(1) — C(4) с 3,5 до 16,1 ккал при переходе от углеводорода (IV) к соответствующему аллильностабилизованному бирадикалу (IVa)¹⁵.

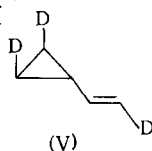


Различия же в энергиях активации при превращении моноциклических винил- и алкилциклопропанов могут быть отнесены за счет участия

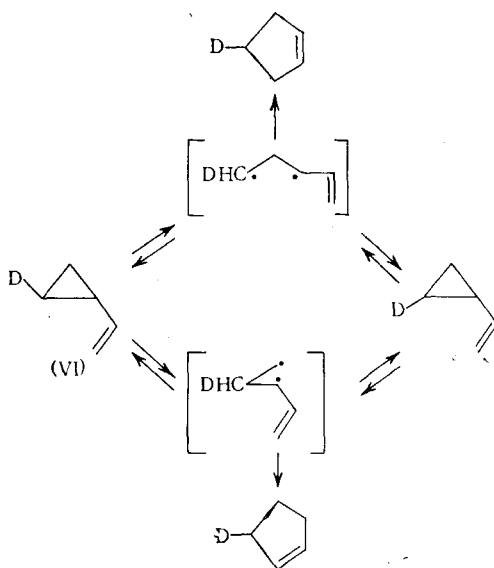
π -электронов двойной связи в стабилизации бирадикала. Действительно, разница в энергиях активации превращений 1-метил-1-винилциклопропана (табл. 1) и 1,1-диметилциклопропана (табл. 2), равная 13,2 ккал/моль, близка к значению энергии резонанса в аллильном радикале $12,6 \pm 0,8$ ккал/моль, определенному Бенсоном и соотр. экспериментальным путем²⁴.

Таким образом, кинетические данные не позволяют сделать однозначный выбор между синхронным и бирадикальным механизмом термической изомеризации винилциклопропанов. В последние годы возросло число фактов, свидетельствующих в пользу бирадикального пути превращения.

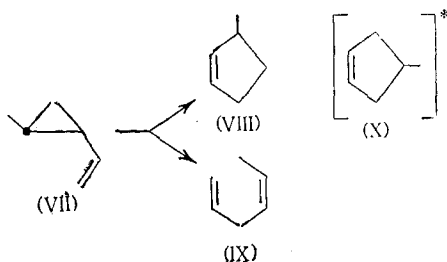
Виллкот и Каргл исследовали термические превращения 1-(*транс*-2-дейтеровинил)-*транс*-, *транс*-2,3-дидейтероциклопропана (V) и *транс*-2-дейтеровинилциклопропана (VI).



При этом наряду со структурной протекает и вырожденная *цис-транс*-изомеризация^{32, 33}. Было установлено, что: 1) перегруппировка осуществляется с обращением конфигурации у двух атомов углерода, и 2) геометрическая изомеризация протекает по меньшей мере в пять раз быстрее, чем образование циклопентенов. Полученные данные позволили заключить, что в исследуемой реакции образуются кинетически независимые промежуточные соединения в соответствии с нижеприведенной схемой:

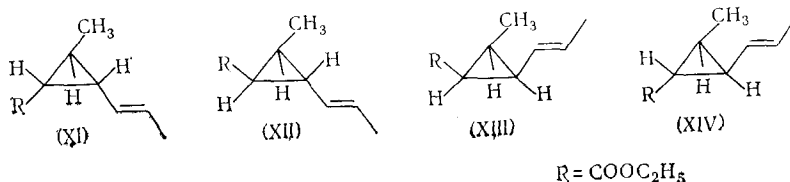


К аналогичному заключению приводит изучение термической изомеризации *транс*-1-метил-2-винилциклопропана (VII), превращения которого при 270—330° протекают с одинаковыми параметрами активации по двум направлениям^{6, 7}.

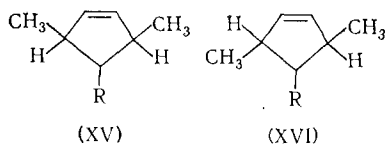


Метилциклопентен является «обычным» продуктом перегруппировки винилциклопропанов. Диен (IX) может образоваться только из *цис*-1-метил-2-винилциклопропана (об этом подробнее см. ниже). Таким образом, и в данном случае наряду с изомеризацией в циклопентен имеет место *транс-цис*-изомеризация.

Против синхронного механизма перегруппировки винилциклопропанов говорят также данные, полученные при исследовании термических превращений сложных эфиров (XI) — (XIV)³⁴:



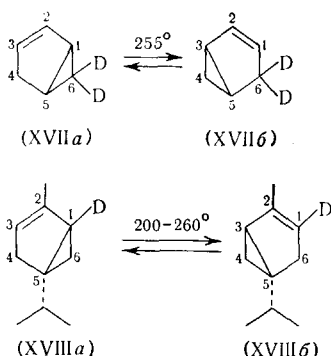
Было найдено, что в ряду указанных соединений происходит легкая взаимная изомеризация, а также наряду с диенами получают в различных соотношениях (в зависимости от строения исходного винилциклопропана) два изомерных циклопентена (XV) и (XVI).



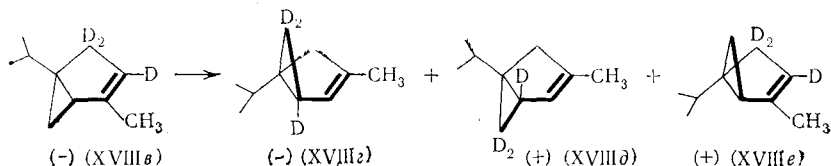
Вместе с тем, состав продуктов реакции был бы иным, если бы осуществлялся один из возможных разрешенных по симметрии процессов 1,3-сигматропного смещения. По мнению авторов работы³⁴, имеющихся данных, однако, недостаточно, чтобы исключить возможность протекания реакции по комбинированному (согласованному и несогласованному) пути.

Аналогичная перегруппировка наблюдается и в ряду бициклических конденсированных соединений, содержащих трехчленный цикл и двойную связь в большем цикле. Примером такого типа перегруппировок является вырожденная изомеризация бицикло[3,1,0]гекс-2-ена (XVII)³⁵ и Δ^3 -туйена (XVIII)^{17, 18, 35, 36}. (При более высоких температурах происходит раскрытие трехчленного цикла — см. ниже.)

* В работе⁶ отмечено образование в исследуемой реакции 3-метил-(VIII), а в работе⁷—4-метилциклопентена (X). При этом получены несколько отличающиеся друг от друга параметры активации (см. табл. 1).

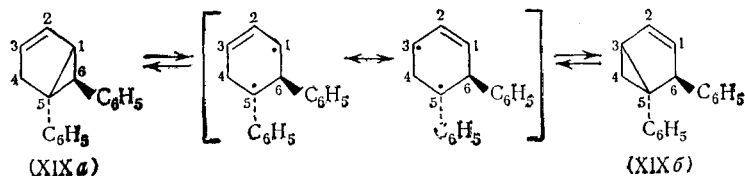


Подробно исследуя превращения оптически активного дейтерированного Δ^3 -тулена (XVIIIb) при 240° , Деринг¹⁷ пришел к выводу, что реакция протекает с промежуточным образованием бирадикалов, поскольку продукты превращений (XVIIIe — e) не соответствуют единственному предсказанному (по согласованному механизму в соответствии с правилами Вудворда — Гоффмана) соединению (XVIIIe).

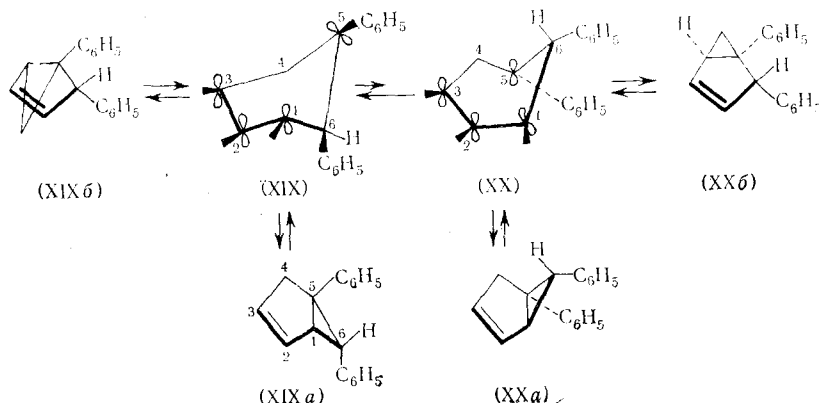


В описанных выше работах для выяснения пути, по которому винилциклопропаны перегруппировываются в циклопентены, использовались два метода: 1) сравнение параметров активации данного превращения с протекающей параллельно геометрической изомеризацией, механизм которой можно считать установленным, и 2) сопоставление наблюдаемого и предполагаемого по синхронному механизму составов продуктов реакции. Для доказательства предполагаемого механизма зачастую пользуются исследованием стереонаправленности превращения. Следствием согласованно протекающей реакции непременно является ее стереоспецифичность. Однако, сама по себе стереоспецифичность не может служить достаточным доказательством в пользу синхронности¹⁷.

Так, например, стереоспецифичность обратимой термической изомеризации *транс*-5,6-дифенилбицикло[3,1,0]гекс-2-ена (XIXa) и *транс*-4,5-дифенилбицикло[3,1,0]гекс-2-ена (XIXб)^{19, 37} может быть либо результатом синхронной реакции, либо процесс может протекать через промежуточную стадию бирадикала, в котором замыкание нового цикла происходит быстрее, чем инверсия конфигурации у C(5).



Рассчитанное минимальное значение энергии активации превращения (XIXa) в (XIXб) через бирадикал (31,5 ккал/моль) оказалось очень близким экспериментально найденной величине $E_a = 32,4$ ккал/моль¹⁹. Стереоспецифичность данной реакции определяется, по-видимому, высоким энергетическим барьером, отделяющим радикалы (XIX) и (XX). При переходе (XIX) → (XX) значительно возрастает стерическое взаимодействие между двумя фенильными группами, что приводит к нарушению копланарности фенильной группы и радикального центра при C(5) и, следовательно, к уменьшению эффекта сопряжения.

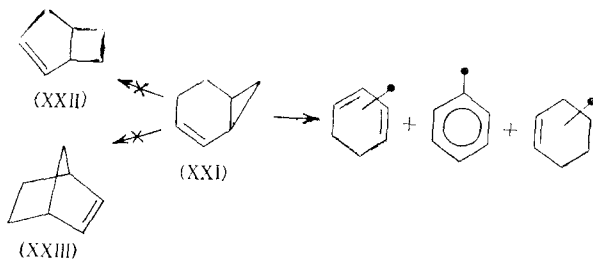


Вероятно, именно поэтому энергия активации термолита (XXa) имеет более высокое значение (36,7 ккал/моль). Отмечено также, что скорость изомеризации (XXa) заметно меньше скорости превращения (XIXa).

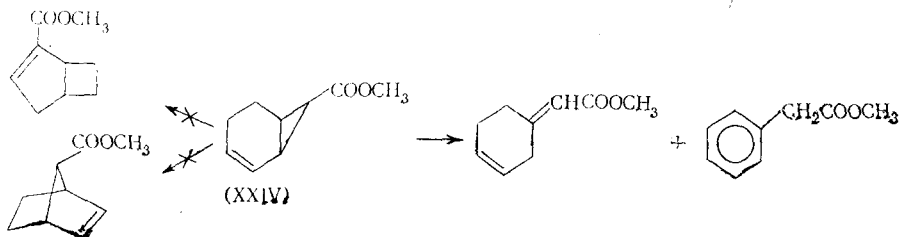
Таким образом, экспериментальные данные Свентона и Векслера¹⁹ подтверждают предлагаемую ими бирадикальную схему превращений.

Обращают на себя внимание более низкие значения энергий активации и более низкие температуры превращений бицикло[3,1,0]гекс-2-еновых систем (табл. 1). Наблюдаемое понижение энергии активации по сравнению с E_a перегруппировки моноциклических винилциклопропанов связывают с вкладом энергии напряжения пятичленного кольца (+6,8 ккал/моль^{17, 38}) и, при наличии заместителей, с дополнительной стабилизацией бирадикального состояния за счет участия заместителей^{19, 20}.

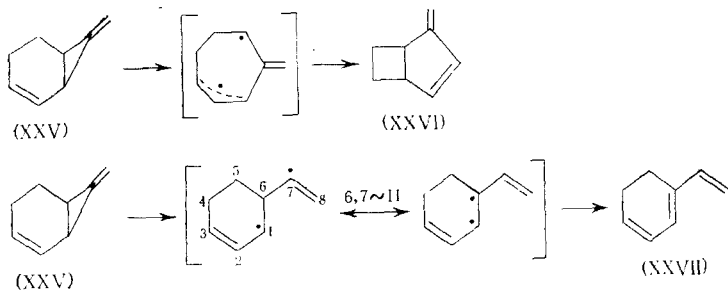
Следует отметить, что термические превращения конденсированных соединений ряда бицикло[4,1,0]гептен-2-ена (в отличие от бицикло[3,1,0]гексенов) протекают не по типу рассмотренной выше перегруппировки винилциклопропанов. Так, из бицикло[4,1,0]гепт-2-ена (XXI) при 300—500° образуется сложная смесь углеводородов, основными компонентами которой являются метилциклогексадиены³⁹.



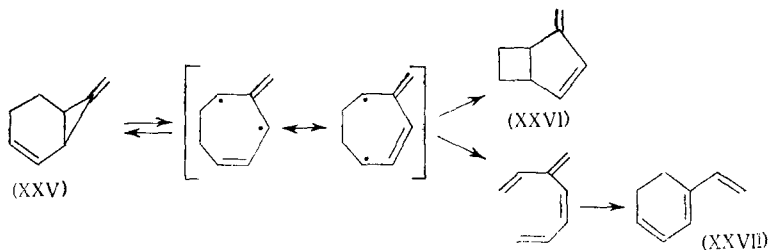
Во всем исследуемом интервале температур бицикло[3,2,0]гекс-2-ен (XXII) и бицикло[2,2,1]гептен (XXIII), образование которых следовало бы ожидать, если бы протекала перегруппировка в соответствующую циклопентеновую систему, обнаружены не были. То же относится и к превращениям эфира (XXIV) ³.



Исключение в ряду указанных соединений составляет 7-метиленбицикло[4,1,0]гепт-2-ен (XXV), содержащий одновременно винил- и метиленициклопропановые фрагменты ^{21, 22}. Последний обуславливает, по-видимому, специфику поведения этого углеводорода. 7-Метиленбицикло[4,1,0]гепт-2-ен в сравнительно мягких условиях (уже при 110°) изомеризуется в двух независимых направлениях с образованием 4-метиленбицикло[3,2,0]гепт-2-ена (XXVI) и 1-винилциклогекса-1,3-диена (XXVII) в отношении 4 : 1. Соотношение продуктов реакции изменяется с повышением температуры выше 300° в пользу углеводорода (XXVII) ²². Параметры активации обоих направлений превращений по данным одной из работ (табл. 1) заметно отличаются друг от друга, что может быть следствием протекания реакций через различные переходные состояния, образующиеся в соответствии с нижеприведенной схемой:



Альтернативная схема превращения соответствует полученным Биллупсом и сотр. одинаковым параметрам активации обоих направлений превращений ²¹:



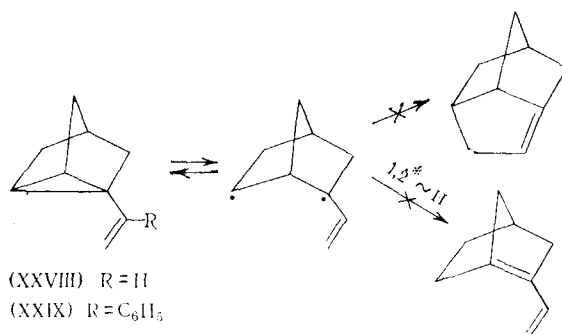
В заключение данного раздела следует привести примеры «аномального» поведения некоторых винилциклопропанов при повышенной температуре.

1. Известны случаи, когда соединения, содержащие винилциклопропановую систему, не изомеризуются в циклопентены. К ним относятся:

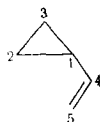
а) упомянутые уже соединения ряда бицикло[4,1,0]гепт-2-ена.

б) 1-алкил-2-винил- и 1,2-дивинилциклопропаны, перегруппировки которых идут в ином направлении (об этом см. ниже);

в) углеводороды (XXVIII) и (XXIX) не изменяются вплоть до 475°. т. е. в тех условиях, когда изомеризуются даже циклопропаны. Это связано, вероятно, с тем, что в результате перегруппировки должны были образоваться напряженные соединения с двойной связью в голове моста.

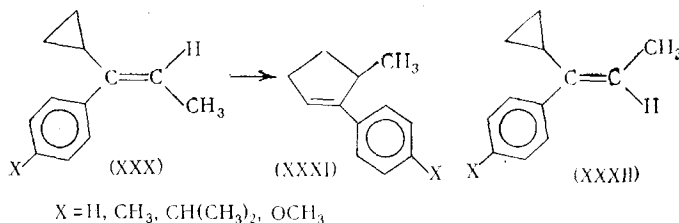


2. Наличие заместителей у атома С(4) винильной группы и в циклопропановом кольце, таких как алкильная группа (табл. 1), фенильная^{2, 41-43}, циклопропильная^{2, 14, 35, 44}, винильная^{15, 25, 35, 45}, эфирная группа^{34, 46, 47}, атомы хлора в циклопропановом кольце¹⁻³ не оказывает влияния на направление перегруппировки моноциклических винилциклопропанов.



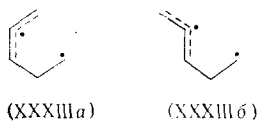
Вместе с тем введение заместителей к атому С(5) при двойной связи существенно сказывается на поведении винилциклопропанов.

Так, *транс*-изомер (XXX) в интервале температур 360—390° почти количественно превращается в замещенный циклопентен (XXXI). В то же время из *цис*-изомера (XXXII) при термоллизе образуется сложная смесь продуктов, содержание в которой ожидаемого циклопентена не превышает 20%; процесс сопровождается сильной полимеризацией (до 60%)⁴¹.

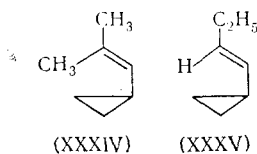


* Знаком ~H — обозначено водородное смещение.

Этот факт объясняют тем, что стерическое взаимодействие циклопропанового кольца и алкильного заместителя в *цис*-изомере препятствует образованию *цис*-аллильного бирадикала типа (XXXIIIa), предшествующего циклопентену. Из соединения (XXXII) должен образоваться *транс*-аллильный бирадикал типа (XXXIIIб) ^{48, 49}.

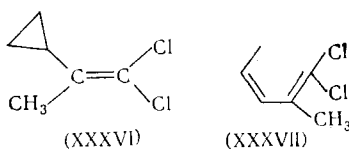


Именно вследствие стерического влияния *цис*-метильной группы для превращения углеводорода (XXXIV) характерна самая высокая энергия активации из известных для термической изомеризации винилциклопропанов (см. табл. 1).

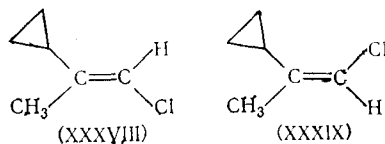


В то же время энергия активации превращения углеводорода (XXXV), содержащего *транс*-этильную группу, не отличается от E_a незамещенного винилциклопропана (см. табл. 1).

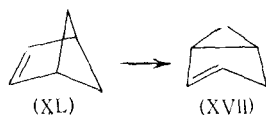
Превращение 1,1-дихлор-2-циклопропилпропена-1 (XXXVI) протекает при 450°; при этом образуется сложная смесь, основным компонентом которой является дихлорид (XXXVII) ³.



Таким образом, введение двух электроноакцепторных заместителей затрудняет участие π -электронов двойной связи в раскрытии циклопропанового кольца. В этом случае осуществляется обычный термический разрыв трехчленного цикла — реакция, имеющая большую энергию активации по сравнению с E_a перегруппировки винилциклопропанов. Исследование термического превращения изомерных монохлоридов (XXXVIII) и (XXXIX) показало, что электронное влияние атома хлора преобладает по сравнению со стерическим влиянием ³.



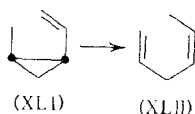
3. Перегруппировка винилциклопропанов является экзотермической реакцией (примерно 25 ккал/моль) и обратная реакция, как правило, не наблюдается ¹⁷. Исключение составляют системы, характеризующиеся большим значением энергии напряжения ⁵⁰⁻⁵⁴. Например, бицикло[2,1,1]гекс-2-ен (XI) превращается в бицикло[3,1,0]гекс-2-ен (XVII) ^{50, 51}, а не наоборот.



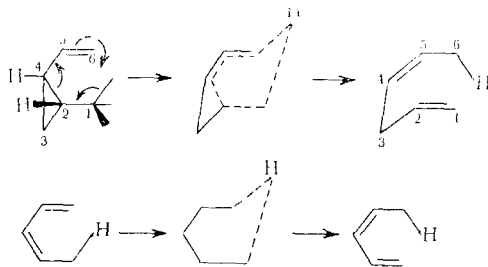
Эта реакция протекает, вероятно, по синхронному механизму, как 1,3-супраконтактное смещение с инверсией конфигурации у мигрирующего атома, что подтверждается стерической направленностью^{52, 54} и кинетическими параметрами превращений^{51, 54}.

III. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЦИКЛОПРОПАНОВ, ВКЛЮЧАЮЩАЯ 1,5-ВОДОРОДНЫЙ СДВИГ

При благоприятной стерической конфигурации 1-алкил-2-винилциклопропанов создаются условия для протекания электроциклической реакции, включающей 1,5-водородный сдвиг, раскрытие циклопропанового кольца и приводящей к изомерным диенам. Самый простой случай перегруппировки этого типа — количественное превращение *цис*-1-метил-2-винилциклопропана (XLI) при температуре выше 160° в *цис*-1,4-гексадиен (XLII)^{6, 7, 55}:



Структурные требования и геометрия переходного состояния для 1,5-водородного сдвига в *цис*-1-алкил-2-винилциклопропанах и *цис*-1,3-диенах изображены ниже:

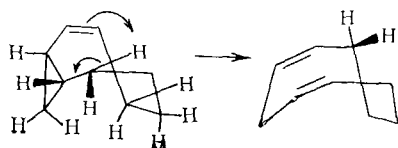


Эта перегруппировка протекает супраконтактно в соответствии с правилами сохранения орбитальной симметрии Вудворда — Хоффмана⁵⁶.

В табл. 3 приведены параметры активации реакций винилциклопропанов, протекающих с 1,5-водородным сдвигом (для сравнения представлены данные для некоторых 1,3-диенов).

Характерно, что энергия активации указанного превращения значительно ниже значений E_a перегруппировки винилциклопропанов в циклопентены. Факторы A также ниже и соответствуют по величине значениям A для перегруппировки Коупа (см. стр. 954). Низкое значение A предполагает жесткий переходный комплекс, в котором потеряны свободные вращения метильной и винильной групп.

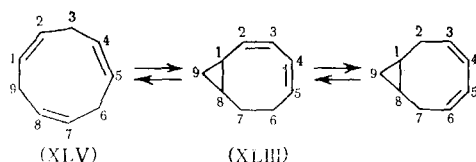
1,5-Водородный сдвиг легко осуществляется в бицикло[$n,1,0$]олефинах ($n=5, 6, 7$), имеющих седловидную конформацию.



Мигрирующий H-атом находится в *транс*-положении по отношению к циклопропановой метиленовой группе, поэтому образуется *цис*-диолефин. Термическое раскрытие циклопропанового кольца в бицикло[$n,1,0$]олефинах ($n=5, 6, 7$) явилось удобным методом синтеза *цис-цис*-1,4-диеновых систем.

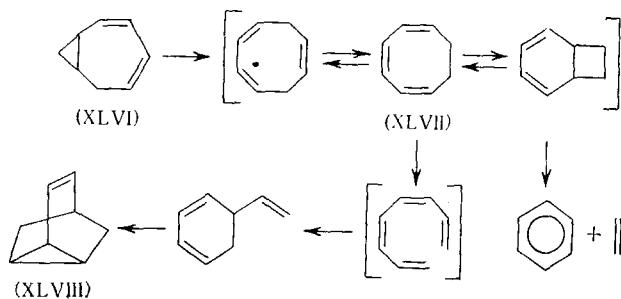
Так, при 130—200° бицикло[5,1,0]окт-2-ен^{35, 61}, бицикло[6,1,0]нон-2-ен^{35, 60}, бицикло[6,1,0]нона-2,5-диен⁶², бицикло[6,1,0]нона-2,4-диен^{60, 62, 63}, бицикло[7,1,0]дец-2-ен⁴⁷ гладко изомеризуются в соответствующие моноклинические соединения.

В системе (XLIII) процесс C(7) — C(3)-водородного сдвига (гомо-диенильный) конкурирует с C(6) — C(2)-водородным смещением (диенильный сдвиг)^{60, 62, 63}.

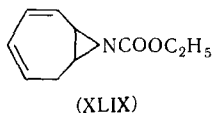


При температурах выше 160° равновесие сдвинуто к циклононтриену (XLV). Так, например, при 170° соотношение (XLV) : (XLIII) : (XLIV) = 93 : 6 : 1⁶².

Из бицикло[5,1,0]окта-2,4-диена (XLVI) при температуре 225° была получена смесь углеводородов (XLVII), (XLVIII) и бензола⁴⁷ в соответствии со следующей схемой превращений:



Аналогичную изомеризацию претерпевает соответствующий гетероаналог (XLIX)⁶⁴.



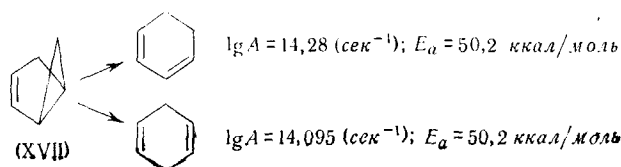
В бицикло[$n,1,0$]олефинах ($n=3, 4$) необходимая для 1,5-водородного сдвига непланарная конформация не достигается. Так, бицик-

ТАБЛИЦА 3

Термическая изомеризация *цис*-1,3-диенов и *цис*-1-алкил-2-винилциклопропанов

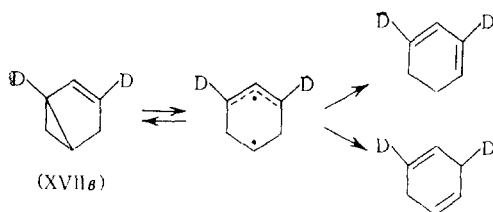
Исходный углеводород	Продукт изомеризации	Температура, °C	$\lg A$, сек ⁻¹	E_a , ккал/моль	ΔH^\ddagger , ккал/моль	ΔS^\ddagger , э. е.	Ссылки на литературу
		185—205	11,93	36,3	—	—	57
		»	11,86	37,7	—	—	»
		202—245	10,80	32,50	—	—	58
		166—220 170—190	11,03 10,95	31,24 31,4 ± 0,6	30,3 30,2	-41,6 -41,0	6,55 7
		—	11,41	33,54	—	—	31
		—	11,32 11,27	33,7 33,6	— —	— —	31 31
		200—240	—	—	27,2	-47,2	59
R = H		»	—	—	33,0	-8,8	59
R = OH		»	—	—	28,6	-6,5	59
R = CH2OH		»	—	—	28,0	-6,7	59
		125—150	—	—	31,4	-6	60
		125—150 »	— —	— —	29,3 32,5	-7 -5	60 60

ло[3,1,0]гекс-2-ен (XVII) при температуре выше 300° изомеризуется в смесь 1,3- и 1,4-циклогексадиенов^{7, 65—67}.



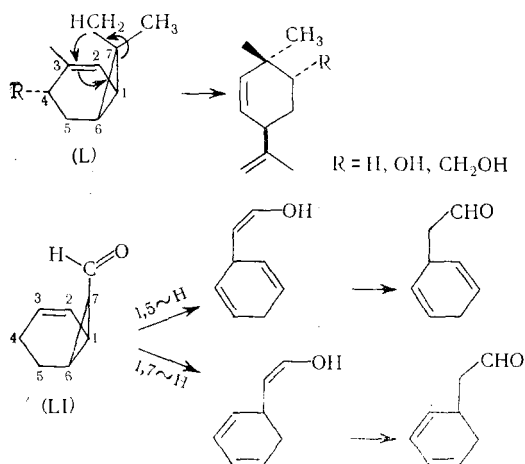
Приведенные значения энергий активации значительно выше величин E_a для превращений, протекающих через 1,5-водородный сдвиг (табл. 3). Кроме того, такой механизм не объясняет преимущественного образования при изомеризации сопряженного диена (1,3- и 1,4-циклогексадиены термически не изомеризуются друг в друга⁶⁸).

Данные исследования термолиты дейтерированного бицикло[3,1,0]гекс-2-ена (XVII₆), полученные в 1973 г., свидетельствуют в пользу бирадикального механизма превращений через 1,2-водородный сдвиг⁶⁷:



Очевидно, что в системе (XXI) ($n=4$) требуются огромные искажения, чтобы образовалось переходное состояние, для которого возможна электроциклическая реакция, включающая 1,5-сдвиг водорода. Термические превращения бициклогептена (XXI) протекают только по радикальному механизму³⁹ (см. главу II).

Некоторые замещенные бицикло[4,1,0]гепт-2-ена (L, LI)^{59, 69-72} и бицикло[3,1,0]гекс-2-ена⁷³ изомеризуются, по-видимому, через шестизвенное электроциклическое переходное состояние, включающее 1,5-водородный сдвиг (что подтверждается стереоспецифичностью превращений и кинетическими параметрами).



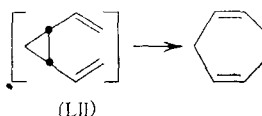
Однако, эти реакции являются лишь формальной аналогией рассматриваемой в данном разделе изомеризации, так как в случае углеводорода (L) происходит миграция H-атома боковой цепи (C(7)—CH₃), а в случае альдегида (LI) — миграция атома водорода, стоящего у атома C в положении 4 или 5, к карбонильной группе.

IV. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ДИВИНИЛЦИКЛОПРОПАНОВ (ПЕРЕГРУППИРОВКА КУПА)

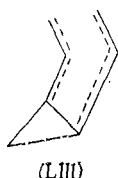
1. *цис*-Дивинилциклопропаны

Интересным примером [3,3] сигматропной перегруппировки является изомеризация *цис*-дивинилциклопропанов, которую можно рассматривать как частный случай перегруппировки Коупа 1,5-диенов.

Цис-изомер дивинилциклопропана (LII) оказывается настолько лабильным, что перегруппировывается в 1,4-циклогептадиен уже в условиях своего образования^{42, 49, 74, 75}.



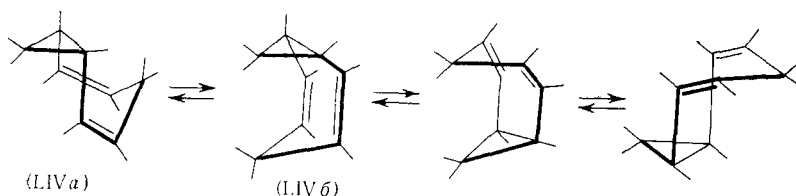
Рассмотрение геометрии дивинилциклопропана приводит к выводу, что единственно возможным переходным состоянием исследуемой перегруппировки может быть структура квази-ванны (LIII), в которой винильные группы нависают над плоскостью трехчленного цикла.



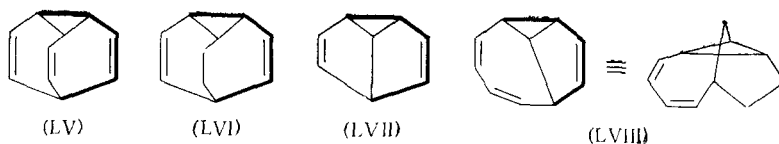
Любые другие ориентации винильных групп привели бы к несуществующим *транс-транс*- или *цис-транс*-гептадиенам. Поскольку в *цис*-изомере для достижения такого переходного состояния необходимы лишь небольшие изменения в расположении винильных групп, перегруппировка осуществляется легко.

К этому же типу реакций относятся обратимые вырожденные перегруппировки ряда би- и трициклических непредельных углеводов.

Цис- и *транс*-бицикло[5,1,0]гепта-2,5-диены (LIVб) и (LIVа) изомеризуются при комнатной температуре через стадию термодинамически менее выгодной *цис*-формы^{35, 49}.



В бульвалене (LV) аллильные группировки жестко закреплены в дисоидной конформации. Быстрая обратимая изомеризация приводит к примерной равноценности всех углеродных атомов бульвалена^{35, 49, 76-79}.



Подобно бульвалену, изомеризуются и его аналоги — дигидробульвален (LVI)⁷⁹, семибульвален (LVII)^{80, 81} и изобульвален (LVIII)^{82, 83}.

В табл. 4 приводятся кинетические параметры изомеризации *цис*-дивинилциклопропанов (для сравнения приведены данные для некоторых 1,5-диенов и *цис*-дивинилциклобутана). Перегруппировка Коупа характеризуется сравнительно низкими энергиями активации и невысокими отрицательными значениями энтропии активации.

Известны и более стабильные, устойчивые при комнатной температуре, *цис*-1,2-дивинилциклопропаны: *цис*-1-(*цис*-1-гексенил)-2-винилциклопропан (LIX)⁸⁹, бициклические углеводороды (LX)^{62, 87, 90, 91}, (LXI)⁸⁸ (см. табл. 4), (LXII) и (LXIII).

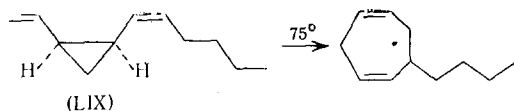
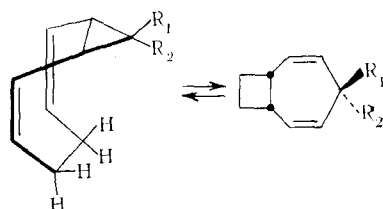


ТАБЛИЦА 4

Термическая изомеризация 1,5-диенов и *цис*-дивинилциклоалканов

Исходный углеводород	Продукт изомеризации	Температура, °C	$\lg A, \text{сек}^{-1}$	$E_a, \text{ккал/моль}$	$\Delta S^\ddagger, \text{э. е.}$	Ссылки на литературу
		—	11,1	35,5	—	84
		220—300	$10,5 \pm 0,1$	34,2	—	85
		220—300	$10,5 \pm 0,1$	35,7	—	86
		65,4—108,5	10,7	22,4	—11,7	86
		5—20	—	—	—5,3	75
		10—83 25—123	12,0 12,9	$11,8 \pm 1,0$ $12,8 \pm 0,1$	—5,0 —2,3	77 78
		11—30	—	—	—10	83
		35—48	13,2	$25,0 \pm 0,5$	—	87
		—	11,7	22,9	—7,2	88

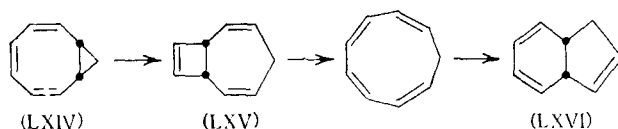
Последние изомеризуются лишь при 150—180°. Затрудненная перегруппировка обусловлена стерическими препятствиями метильных групп в *цис*-конформации⁸⁹.



(LXII) $R_1=H$; $R_2=CH_3$;

(LXIII) $R_1=R_2=CH_3$.

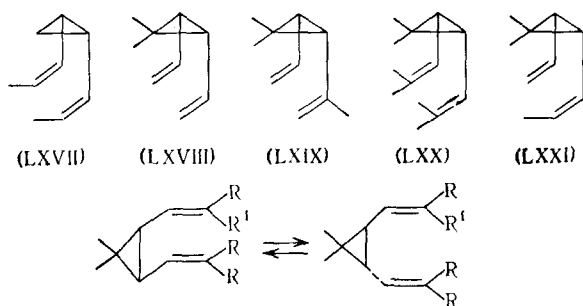
Бицикло[6,1,0]нонатриен (LXIV) при 90° превращается в углеводород (LXVI). Было однако установлено, что реакция идет последовательно через ряд стадий, каждая из которых протекает в соответствии с правилами сохранения орбитальной симметрии⁹². Первая стадия — перегруппировка Коупа в бицикло[5,2,0]нона-2,5,8-триен (LXV).



Таким образом, аналогия превращений углеводорода (LXIV) с винилциклопропановой перегруппировкой в циклопентены, обсуждаемая в некоторых обзорах^{17, 93}, носит формальный характер.

Замещенные *цис*-дивинилциклопропановые системы, в противоположность незамещенному дивинилциклопропану, не изменяются даже в достаточно жестких условиях.

Углеводороды (LXVII) — (LXXI), стабильные при комнатной температуре, при нагревании до 170—180° вместо ожидаемой перегруппировки Коупа претерпевают геометрическую изомеризацию, давая смесь *транс*- и *цис*-олефинов^{94–97}.

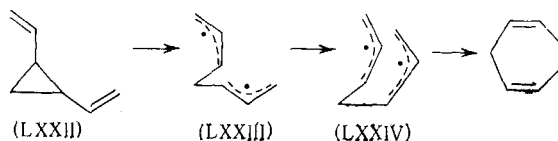


Наблюдаемая для превращения углеводорода (LXX) энергия активации ($E_a=33$ ккал/моль; $\lg A=12,4$ (сек⁻¹); $\Delta S=-3,8$ э. е.⁹⁷) — одна из самых низких для гомолитического разрыва C—C-связей в циклопропане (см. табл. 2), что объясняется участием в стабилизации переходного состояния двух аллильных группировок.

Различие в поведении замещенных и незамещенного *цис*-дивинилциклопропанов обусловлено стерическими взаимодействиями заместителей в переходном состоянии.

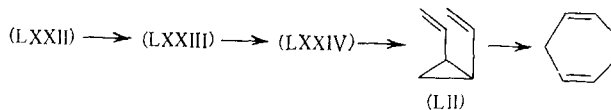
2. *транс*-Дивинилциклопропаны

С момента открытия перегруппировки *транс*-1,2-дивинилциклопропана (LXXII)⁴² и определения для нее параметров в уравнении Аррениуса ($\lg A = 12,09$ (сек⁻¹), $E_a = 32,10$ ккал/моль)⁹⁸ работы в этом направлении не продолжались. Поскольку перегруппировка углеводорода (LXXII) приводила к тому же продукту, что и перегруппировка Коупа *цис*-дивинилциклопропана (LII), было высказано предположение, что из-за жесткой геометрии циклопропанового кольца происходит разрыв центральной связи с образованием *транс*-аллильного бирадикала (LXXIII), два аллильных компонента которого принимают затем *цис*-положение (LXXIV)^{35, 49}.

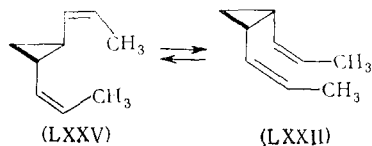


Однако оставалось неясным, идет ли изомеризация только через промежуточные бирадикалы, или происходит циклизация бирадикала (LXXIV) в *цис*-дивинилциклопропан (LII) с последующей перегруппировкой его через шестизвенное переходное состояние квазиванны.

В последние годы из масла *Distyopteris* и морских водорослей *Ectocarpus siliculoseus* выделили продукты, содержащие *транс*-1,2-диалкенилциклопропановые фрагменты; это обусловило повышенный интерес к изучению механизма превращений *транс*-дивинилциклопропанов. Было установлено, что при 150—205° наряду с рацемизацией (—) *транс*-1,2-дивинилциклопропана (LXXII) происходит геометрическая изомеризация в соответствующий *цис*-изомер (LII), который в свою очередь быстро и количественно превращается в 1,4-циклогептадиен; при этом раскрытие циклопропанового кольца в *транс*-изомере является бирадикальным, а не электроциклическим⁹⁹.



Транс-изомер (LXXV) при температуре 180° претерпевал только геометрическую изомеризацию с образованием равновесной смеси *транс*- и *цис*-изомеров; устойчивость последнего к перегруппировке Коупа обсуждалась ранее⁹⁴.



Исследование стереохимической направленности термолитического распада других изомерных *транс*-1,2-диалкенилциклопропанов дало дополнительные до-

казательства, исключаящие возможность прямого образования циклогептадиенов из промежуточных *цис*-аллильных бирадикалов типа (LXXIV)^{94, 100}.

* *
*

Таким образом, данные кинетических исследований термических превращений винилциклопропанов с образованием цикlopентенов могут быть интерпретированы как на основе представлений о синхронном механизме, так и на предположении о промежуточном образовании бирадикала. Однако полученные в последние годы результаты исследования стереохимической направленности термоллиза и изучения превращений дейтеропроизводных винилциклопропанов говорят скорее в пользу бирадикального механизма винилциклопропановой перегруппировки.

При стерически благоприятной конфигурации винилциклопропановых систем (*цис*-1-алкил-2-винилциклопропаны и *цис*-дивинилциклопропаны) создаются условия для протекания согласованных сигматропных реакций через шестичленное циклическое переходное состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. P. Neureiter, J. Org. Chem., 24, 2044 (1959).
2. A. D. Ketley, Tetrahedron Lett., 1964, 1687.
3. A. D. Ketley, A. I. Berlin, E. Gorman, L. P. Fischer, J. Org. Chem., 31, 305 (1966).
4. M. C. Flowers, H. M. Frey, J. Chem. Soc., 1961, 3547.
5. C. A. Wellington, J. Phys. Chem., 66, 1671 (1962).
6. R. J. Ellis, H. M. Frey, J. Chem. Soc., 1964, 5578.
7. W. R. Roth, J. König, Lieb. Ann., 688, 28 (1965).
8. R. J. Ellis, H. M. Frey, J. Chem. Soc., 1964, 4188.
9. H. M. Frey, D. C. Marshall, Там же, 1962, 3981.
10. R. J. Ellis, H. M. Frey, Там же, 1964, 959.
11. C. S. Elliot, H. M. Frey, Там же, 1965, 4289.
12. C. S. Elliot, H. M. Frey, Там же, 1961, 345.
13. A. I. Berlin, L. P. Fischer, A. D. Ketley, Chem. Ind., 1965, 509.
14. G. R. Branton, H. M. Frey, J. Chem. Soc., A, 1966, 1342.
15. H. M. Frey, A. Krantz, Там же, A, 1969, 1159.
16. W. R. Dolbier, J. H. Alonso, J. Am. Chem. Soc., 94, 2544 (1972).
17. W. E. Doering, E. K. G. Schmidt, Tetrahedron, 27, 2005 (1971).
18. P. N. Neumann, Diss. Abstr., 27, 4319-B (1967).
19. J. S. Swenton, A. Wexler, J. Am. Chem. Soc., 93, 3066 (1971).
20. H. Prinzbach, H. Hagemann, J. H. Hartenstein, R. Kitzing, Chem. Ber., 98, 2201 (1965).
21. W. E. Billups, K. H. Leavell, W. Y. Chow, E. S. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 94, 1770 (1972).
22. Н. П. Винникова, А. В. Тараканова, Е. М. Мильвицкая, А. Ф. Платэ, Ж. орг. химии, 10, 684 (1974).
23. H. M. Frey, Trans. Faraday Soc., 58, 516 (1962).
24. K. W. Egger, D. M. Golden, S. W. Benson, J. Am. Chem. Soc., 86, 5420 (1964).
25. A. D. Ketley, J. L. McClanahan, L. P. Fischer, J. Org. Chem., 30, 1659 (1965).
26. E. W. Schlag, B. S. Rabinovitch, J. Am. Chem. Soc., 82, 5996 (1960).
27. D. W. Setzer, B. S. Rabinovitch, Там же, 86, 564 (1964).
28. M. C. Flowers, H. M. Frey, Proc. Roy. Soc., A, 257, 122 (1960).
29. M. C. Flowers, H. M. Frey, J. Chem. Soc., 1959, 3953.
30. H. M. Frey, D. C. Marshall, Там же, 1963, 5717.
31. H. M. Frey, R. Walsch, Chem. Revs., 69, 103 (1969).
32. M. R. Willcott, V. H. Cargle, J. Am. Chem. Soc., 89, 723 (1967).
33. M. R. Willcott, V. H. Cargle, Там же, 91, 4310 (1969).
34. P. H. Mazzocchi, H. J. Tamburin, Там же, 92, 7220 (1970).
35. W. E. Doering, W. R. Roth, Angew. Chem., 75, 27 (1963).
36. W. E. Doering, I. B. Lambert, Tetrahedron, 19, 1989 (1963).
37. J. S. Swenton, A. R. Crumrine, T. J. Walker, J. Am. Chem. Soc., 92, 1406 (1970).
38. P. R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, Там же, 92, 2377 (1970).
39. В. А. Миронов, А. Д. Федорович, Е. М. Мильвицкая, О. Я. Ковнер, А. А. Ахрем, ДАН СССР, 203, 347 (1972).
40. J. A. Berson, M. R. Willcott, J. Org. Chem., 30, 3569 (1965).

41. A. D. Ketley, A. J. Berlin, L. P. Fischer, Там же, 31, 2648 (1966).
42. E. Vogel, Angew. Chem., 72, 4 (1960).
43. И. Г. Болесов, Я. Иу Сейн, А. С. Козьмин, Р. Я. Левина, Ж. орг. химии, 5, 1707 (1969).
44. A. D. Ketley, J. L. McClanahan, J. Org. Chem., 30, 940 (1965).
45. A. D. Ketley, Пат. США, 3283022, 1966 г., С. А, 66, 18545 (1967).
46. M. J. Jorgenson, C. H. Heathcock, J. Am. Chem. Soc., 87, 5264 (1965).
47. G. H. Schmid, A. W. Wolkoff, J. Org. Chem., 32, 254 (1967).
48. H. E. O'Neal, S. W. Benson, J. Phys. Chem., 72, 1866 (1968).
49. W. E. Doering, W. R. Roth, Tetrahedron, 19, 715 (1963).
50. F. T. Bond, L. Scerbo, Tetrahedron Lett., 1968, 2789.
51. H. M. Frey, R. G. Hopkins, H. E. O'Neal, F. T. Bond, Chem. Commun., 1969, 1069.
52. W. R. Roth, A. Friedrich, Tetrahedron Lett., 1969, 2607.
53. M. Meinwald, D. Schmidt, J. Am. Chem. Soc. 91, 5877 (1969).
54. S. Masamune, S. Takada, N. Nakatsuka, R. Vukov, E. N. Cain, Там же, 91, 4322 (1969).
55. R. J. Ellis, H. M. Frey, Proc. Chem. Soc., 1964, 221.
56. Р. Вудвард, Р. Хоффман, Сохранение орбитальной симметрии, «Мир», М. 1971, стр. 126.
57. W. R. Roth, J. König, Lieb. Ann., 699, 24 (1966).
58. H. M. Frey, B. M. Pope, J. Chem. Soc., A, 1966, 1701.
59. G. Ohloff, Tetrahedron Lett., 1965, 3795.
60. D. S. Glass, R. S. Boikess, S. Winstein, Там же, 1966, 999.
61. W. Grimme, Chem. Ber., 98, 756 (1965).
62. W. R. Roth, Lieb. Ann., 671, 10 (1964).
63. D. S. Glass, J. Zirner, S. Winstein, Proc. Chem. Soc., 1963, 276.
64. W. H. Okamura, Tetrahedron Lett., 1969, 4717.
65. R. J. Ellis, H. M. Frey, J. Chem. Soc., A, 1966, 553.
66. В. А. Миронов, Т. М. Фадеева, О. М. Нефедов, Н. Н. Новицкая, А. А. Ахрем. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 916.
67. R. S. Cooke, U. H. Andrews, J. Org. Chem., 38, 2725 (1973).
68. В. А. Миронов, А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 698.
69. K. Gollnick, G. Schade, Tetrahedron, 22, 123 (1966).
70. И. И. Бардышев, Ж. Ф. Лойко, А. Л. Перцовский, Л. А. Попова, ДАН СССР, 194, 325 (1970).
71. G. Ohloff, Chem. Ber., 93, 2673 (1960).
72. M. Schakel, G. W. Klumpp, Rec. trav. chim., 92, 605 (1973).
73. G. W. Klumpp, M. Schakel, Tetrahedron Lett., 1972, 125.
74. E. Vogel, K. H. Ott, K. Gajek, Lieb. Ann., 644, 172 (1961).
75. I. M. Brown, B. T. Golding, I. I. Stofko, Chem. Commun., 1973, 319.
76. J. B. Lambert, Tetrahedron Lett., 1963, 1901.
77. M. Saunders, Там же, 1963, 1699.
78. A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Am. Chem. Soc., 87, 4092 (1965).
79. R. Merenyi, J. F. Oth, G. Schröder, Chem. Ber., 97, 3150 (1964).
80. H. E. Zimmerman, G. L. Grunewald, J. Am. Chem. Soc., 88, 183 (1966).
81. H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald, M. A. Sherwin, J. Am. Chem. Soc., 91, 3316 (1969).
82. E. Vedejs, R. A. Schepherd, R. P. Steiner, Там же, 92, 2158 (1970).
83. K. Hojo, R. T. Seidner, S. Masamune, Там же, 92, 6641 (1970).
84. R. K. Hill, N. V. Gilman, Chem. Tetrahedron, Suppl., 7, 397 (1966).
85. H. M. Frey, R. K. Solly, Trans. Faraday Soc., 64, 1858 (1968).
86. G. S. Hammond, C. D. DeBoer, J. Am. Chem. Soc., 86, 899 (1964).
87. W. Grimme, K. Seel, Angew. Chem., 85, 514 (1973).
88. I. M. Brown, Chem. Commun., 1965, 266.
89. G. Ohloff, W. Pickenhagen, Helv. Chim. Acta, 52, 880 (1969).
90. M. S. Baird, C. B. Reese, J. Chem. Soc., D, 1970, 1519.
91. W. Grimme, J. Am. Chem. Soc., 95, 2381 (1973).
92. J. E. Baldwin, A. H. Andrist, R. K. Pinschmidt, Там же, 94, 5845 (1972).
93. C. D. Gutsche, D. Redmore, Adv. Alicyclic Chem., 1, Suppl. 1, 163 (1968).
94. C. Ullenius, P. W. Ford, J. E. Baldwin, J. Am. Chem. Soc., 94, 5910 (1972).
95. W. R. Roth, P. Peltzer, Lieb. Ann., 685, 56 (1965).
96. T. Sasaki, S. Equchi, M. Ohno, T. Umemura, Tetrahedron Lett., 1970, 3895.
97. T. Sasaki, S. Equchi, M. Ohno, J. Org. Chem., 37, 466 (1972).
98. H. M. Frey, Adv. Phys. Org. Chem., 4, 147 (1966).
99. M. Arai, R. J. Crawford, Canad. J. Chem., 50, 2158 (1972).
100. I. A. Pettus, R. E. Moore, J. Am. Chem. Soc., 93, 3087 (1971).