

УДК 547.315.1+547.315.2

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА СОПРЯЖЕННЫХ ЕНАЛЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

И. З. Эгенбург

Обобщены методы синтеза сопряженных еналленовых углеводов, рассмотрены их физические и химические свойства.

Библиография — 90 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	900
II. Методы синтеза	901
III. Физические свойства	914
IV. Химические свойства	920

I. ВВЕДЕНИЕ

Впервые еналленовые углеводороды, содержащие сопряженную с двойной связью алленовую группировку, получены (со строгим доказательством их строения) в 1958 г. В настоящее время информация, касающаяся способов получения и химического поведения этих соединений, ограничена. Однако имеющиеся данные указывают на то, что сопряженные еналлены являются интереснейшими объектами исследования. Необычная стереохимия алленовой группировки, особенно ярко проявляющаяся в еналленах, определяет способность только одной двойной связи этой группировки участвовать в сопряжении с α -этиленовой связью, что обуславливает своеобразие физических и химических свойств этих углеводов. Перспективность использования сопряженных еналленовых углеводов в экспериментальной органической химии доказана синтезом на их основе малодоступных ароматических и метиленциклогексеновых соединений, сопряженных циклопентенонов, метиленциклобутеновых производных, алленовых спиртов, эпоксидов и др. Установлено, что еналленовая сопряженная система связей входит в состав некоторых природных антибиотиков, аттрактантов, пигментов водорослей, морских ежей, цветов и листьев многих растений. Алленовые соединения с α -этиленовой связью продуцируются также многими видами грибов. Поскольку некоторые из этих соединений обнаруживают ярко выраженное антимикробное и фунгицидное действие, изучение строения и биогенеза природных еналленовых производных является важной практической задачей.

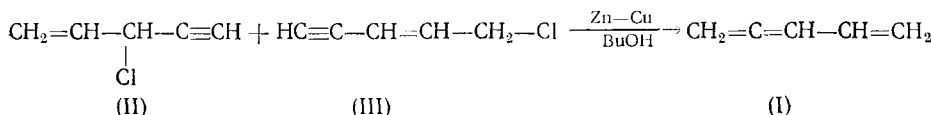
Развитие химии еналленовых углеводов обязано главным образом разработке двух фундаментальных препаративных методов их синтеза: метода Петрова и Кормера и метода Бертрана. Следует ожидать, что дальнейшие исследования в области химии сопряженных еналленовых углеводов приведут к разработке новых способов их получения и к широкому практическому применению этих углеводов.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

1. Анионотропная перегруппировка ениновых и пропаргильных систем

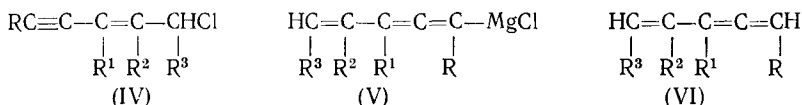
а) Восстановление ениновых галогенидов металлами.

Родоначальник класса сопряженных еналлиеновых углеводородов 1,2,4-пентатриен (I) впервые был получен по аналогии с¹ действием цинк-медной пары в бутаноле на смесь хлорпентенинов (II) и (III)—производных 1-пентен-4-ин-3-ола²; еналлен (I) 94%-ной степени чистоты был выделен с выходом 75%³.



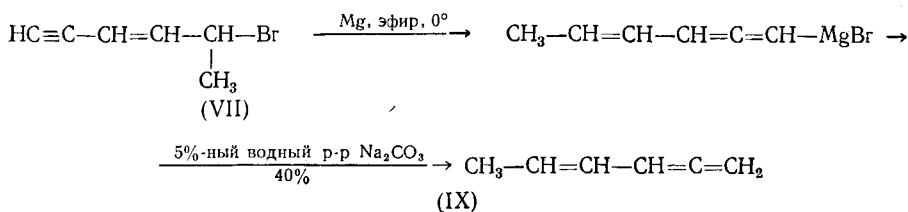
Использование в этих условиях *транс*-изомера хлорпентенина (III) дает возможность получить (I) со степенью чистоты 97% и выходом 70%.

В процессе восстановления ениновых хлоридов цинк-медной парой, сопровождаемого анионотропной перегруппировкой, по-видимому, промежуточно образуется цинкорганическое соединение⁴. Это подтверждается экспериментально установленным фактом образования магнийорганических соединений в реакции аналогов хлорпентенина (III) с магнием. Показано^{5, 6}, что замещенные хлорпентенины (IV) в эфире при низкой температуре образуют с магнием производные (V), имеющие еналлиеновую структуру:



а) $\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$; б) $\text{R}=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$; в) $\text{R}=\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$; г) $\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{CH}_3$; д) $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$; е) $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{CH}_3$; ж) $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^1+\text{R}^2=\text{тетраметил}$, $\text{R}^3=\text{CH}_3$; з) $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2+\text{R}^3=\text{тетраметил}$.

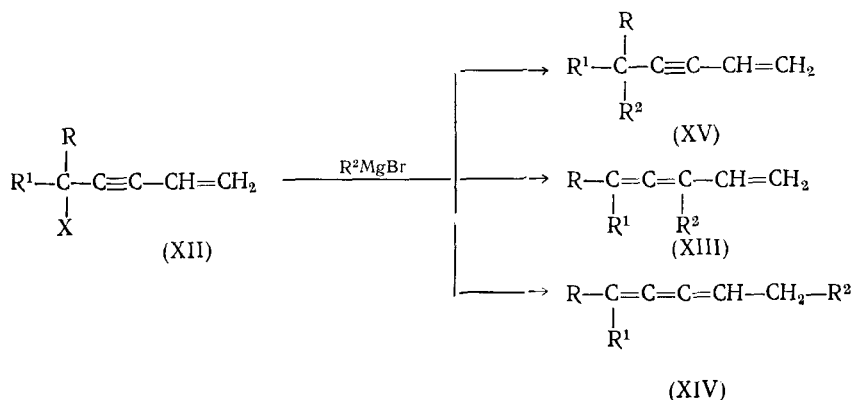
Установление этого факта открыло возможность использования указанной выше реакции для синтеза сопряженных еналлиеновых углеводородов. Так, первичные хлориды (IV, а—в, д) при обработке магнием и последующем гидролизе образующихся магнийорганических соединений (V) превращаются в соответствующие еналлиены (VI, а—в, д) с удовлетворительным выходом (31—55%)^{5, 6}. Вторичные хлоренины (IV, г, е—з) не реагируют с магнием ни в кипящем эфире, ни в ТГФ. Однако соответствующие бромиды легко образуют магнийорганические соединения на холоду в эфире, что показано синтезом из бромидов (VII) и (VIII) еналлиеновых углеводородов (IX) и (X).



прямого замещения в качестве основного продукта реакции. Установлено⁶, что сопряженные еналлиены не могут быть получены из хлоренинов (IV, а—з) при использовании других реактивов Гриньяра.

Сравнение двух приведенных выше способов синтеза еналлиенов с использованием хлорпентенинов типа (IV) приводит к заключению, что второй метод предпочтительнее в препаративном отношении, так как позволяет получать целевые продукты с более высокой степенью чистоты с более высоким выходом. Последний способ дает, кроме того, возможность использовать как первичные, так и вторичные ениновые хлориды.

Показано⁸, что третичные хлориды (XII) $X=Cl$ с реактивом Гриньяра образуют смесь еналлиенового (XIII) и кумуленового (XIV) углеводородов, получающихся из исходного соединения в результате реакции замещения и ацетилен-аллен-кумуленовой перегруппировки. Продукт реакции содержит некоторое количество енинового углеводорода (XV), являющегося результатом «нормального» замещения хлора в (XII):



Енин (XV) отсутствует в реакционной смеси, полученной аналогичной обработкой эфиров (XII), $X=OAlk$, и содержащей только (XIII) и (XIV)⁹. Общий выход и состав углеводородной смеси, образующейся в рассматриваемой реакции при различных X , R , R^1 и R^2 , представлены в табл. 1. При взаимодействии винилмагнийхлорида и 4-хлор-4-метил-2-пентина (XVI) получена смесь сопряженного еналлиена (XVII) и енина (XVIII)¹⁰:

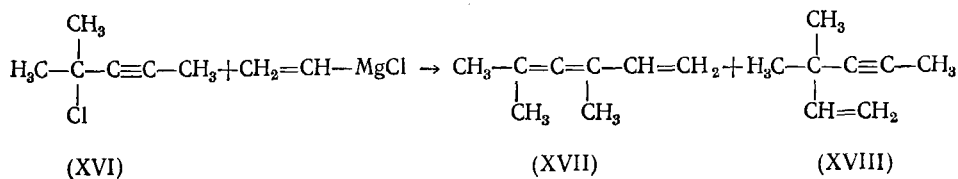
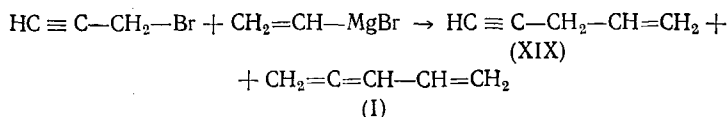


ТАБЛИЦА 2

Состав углеводородной смеси, полученной обработкой енинового ацетата (XX) диалкиллитийкупратами R_2CuLi ¹⁴

R	Содержание в реакционной смеси, %		Общий выход (XXI) + (XXII), %
	(XXI)	(XXII)	
CH ₃	94	6	42
C ₄ H ₉	80	20	60
C ₈ H ₁₇	90	10	52

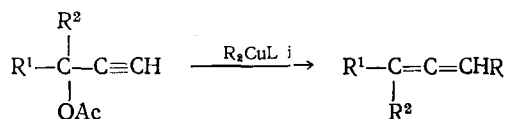
Винилмагнийбромид и пропаргилбромид образуют смесь (2:3) 1-пентен-4-ина (XIX) и 1,2,4-пентатриена (I) ¹¹:



Последующей изомеризацией смеси углеводородов (XIX) и (I) по Бертрону ¹² действием NaOH в метаноле получен индивидуальный еналлен (I). Последний может быть выделен также удалением из реакционной смеси енина (XIX) действием спиртового раствора нитрата серебра.

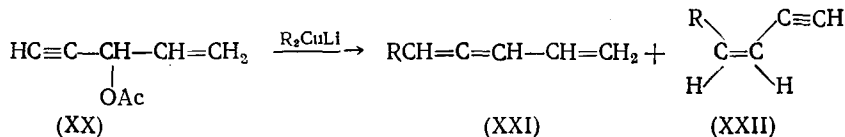
в) Восстановление ениновых ацетатов диалкиллитийкупратами.

Пропаргилацетаты при обработке диалкиллитийкупратами с хорошим выходом образуют алкилаллены ¹³:

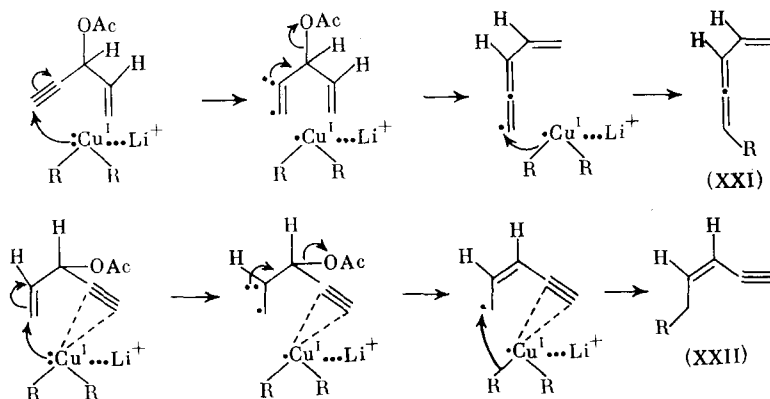


Установлено ¹⁴, что эта реакция может быть распространена на синтез сопряженных еналленов, если в качестве исходных соединений использовать ацетаты ениновой структуры.

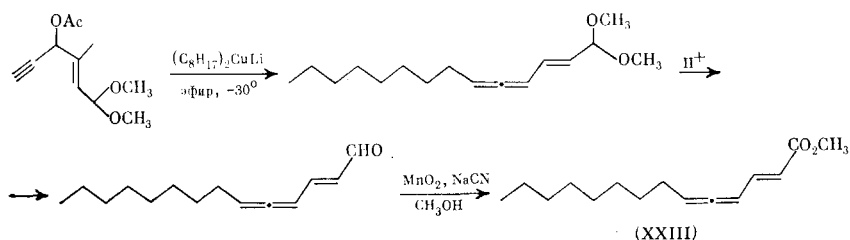
Так, 3-ацетил-1-пентен-4-ин (XX) с R_2CuLi в эфире ($-20 \div -30^\circ$) образует сопряженный еналлен (XXI) наряду с сопряженным енином (XXII) (см. табл. 2):



Из данных табл. 2 следует, что основной продукт реакции — еналленовый углеводород (XXI), образование которого является, как полагают ¹⁴, результатом присоединения диалкиллитийкупрата к тройной связи исходного ацетата (XX), в то время как образование енина (XXII) — результат присоединения реагента к двойной связи:



Этим методом синтезирован эфир (XXIII), являющийся аттрактантом для насекомых и представляющий в связи с этим значительный интерес¹⁴:

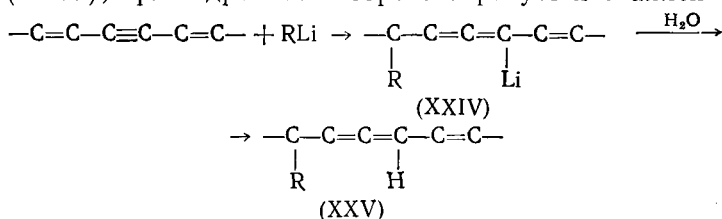


2. Реакции 1,4-присоединения к ениновым и диениновым системам

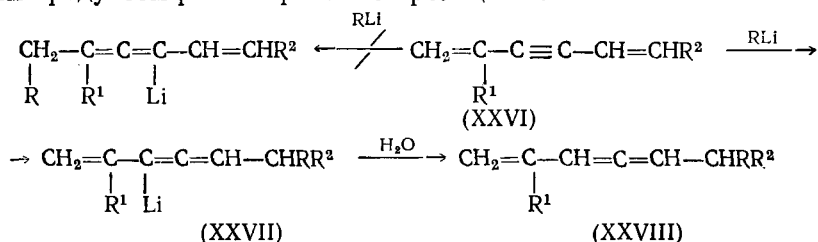
а) Присоединение литий-, кальций- и барийорганических соединений к сопряженным диениновым углеводородам.

Петровым и Кормером разработан широко используемый препаративный метод синтеза еналлинов обработкой сопряженных диениновых углеводородов литийалкилом в эфире при низкой температуре¹⁵⁻¹⁹. При этом установлено следующее.

1) Реагент RLi присоединяется в 1,4-положение енинового фрагмента сопряженной диениновой системы с образованием литийсодержащего аддукта (XXIV), при гидролизе которого образуется еналлен (XXV):



2) 1,4-Присоединение литийалкила, приводящее к образованию алленовой системы, происходит только к ениновым фрагментам, содержащим незамещенную винильную группу. Так, диенин (XXVI), $R^1=CH_3$, $R^2=H$ образует с литийалкилом исключительно литийпроизводное (XXVII) — продукт присоединения реагента по «винилацетиленовому», а не по «изопропенилацетиленовому» фрагменту диениновой системы, вследствие чего еналлиновый углеводород (XXVIII) является единственным продуктом рассматриваемой реакции¹⁶:

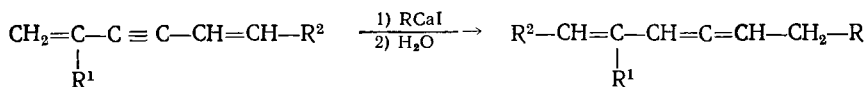


3) Алкильный радикал реагента всегда присоединяется к концевому атому незамещенной винильной группы.

Приведенные выше общие закономерности присоединения литийорганических реагентов к сопряженным диениновым углеводородам могут быть объяснены с позиции координационного механизма реакции¹⁹. Эти же закономерности соблюдаются²⁰ при взаимодействии арил- и нафтиллития с диениновым углеводородом (XXVI), $R^1=CH_3$,

$R^2=H$. Вследствие этого еналленовый углеводород (XXVIII), $R=C_6H_5$, $2-CH_3-C_6H_4$, $3-CH_3-C_6H_4$, α -нафтил является единственным продуктом указанного взаимодействия.

Сопряженные еналленовые углеводороды могут быть получены также в результате реакций диениновых углеводородов (XXIX)²¹, (XXVI)²² и (XXX)²³ с алкил- и арилкальцийиодидами:



(XXIX): $R^1=H$, $R^2=H$; $R=C_2H_5$, $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $изо-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$;

(XXVI): $R^1=CH_3$, $R^2=H$; $R=C_2H_5$, $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $изо-C_4H_9$,

$n-C_5H_{11}$, C_6H_5 , $3-CH_3-C_6H_4$;

(XXX): $R^1=H$, $R^2=CH_3$; $R=C_2H_5$, $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$.

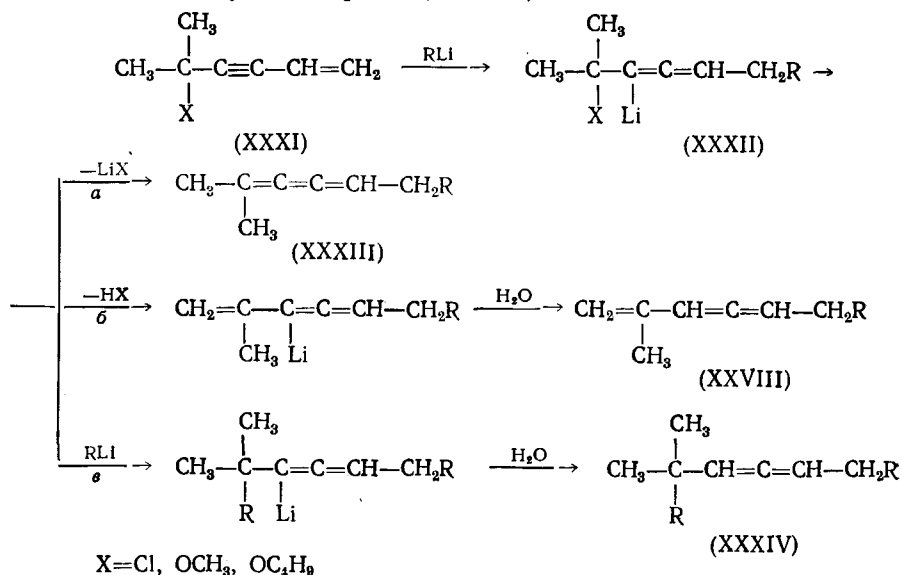
Рассматриваемый процесс, протекающий при комнатной температуре за несколько минут, осложняется однако конкурирующей реакцией типа реакции Вюрца. Выход еналленов в этом случае не превышает 30%.

Диэтилкальций²⁴ и диэтилбарий²⁵ присоединяются к указанным диенинам аналогично. Деметаллированием образующихся аддуктов получают сопряженные еналлены с выходом 25–30%. В то же время использование литийорганических реагентов в реакции с диенинами (метод Петрова и Кормера^{15–19}) дает возможность получать сопряженные еналлены с выходом 70–80%.

Имеются однако некоторые ограничения, налагаемые самой сущностью этого метода, позволяющего синтезировать только дизамещенные еналленовые углеводороды с числом атомов углерода в цепи не менее восьми*.

б) Взаимодействие литийорганических соединений с третичными ениновыми галогенидами и эфирами.

Третичные эфиры и хлориды общей формулы (XXXI) при обработке литийалкилами образуют наряду с кумуленами и алленами сопряженные еналленовые углеводороды (XXVIII)^{19, 26}.



* Метиллитий не присоединяется к сопряженным диенинам¹⁹.

Первая стадия процесса заключается в 1,4-присоединении литийалкила по сопряженной ениновой системе соединения (XXXI) с образованием литийаллена (XXXII). Дальнейшее превращение последнего приводит к образованию углеводородов (XXXIII) (путь а), (XXVIII) (путь б) или (XXXIV) (путь в).

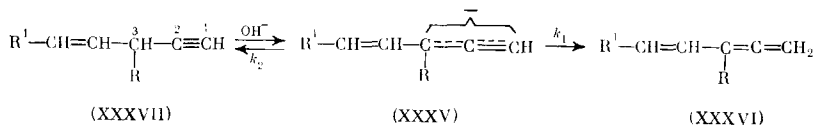
На примере взаимодействия енинового эфира (XXXI), $X=OCH_3$, с литийорганическими реагентами установлена зависимость выхода сопряженного еналлена (XXVIII) от различных факторов, важнейшими из которых являются: полярность растворителя, природа радикала литийалкила и температура проведения процесса. Показано, что высокая полярность среды приводит к преимущественному образованию еналлена (XXVIII), поскольку способствует более легкому разрыву связи $C-O$ эфира. Так, указанный эфир с *n*-бутиллитием в ТГФ при -60° образует еналленовый углеводород (XXVIII) с небольшой примесью кумулена (XXXIII), а в изопентане — исключительно этот кумулен. Образование кумулена (XXXIII) полностью подавляется при повышении температуры до $0 \div +30^\circ$. Продуктами реакции в этом случае являются еналлен (XXVIII) (выход 60%) и углеводород (XXXIV). Более высокие выходы углеводорода (XXVIII) при проведении реакции в эфире при -60° достигаются путем использования литийалкилов, содержащих не первичные, а вторичные или третичные радикалы.

Влияние прочности связи $C-O$ на выход еналлена (XXVIII) в реакции третичных ениновых эфиров с литийалкилами выявляется при сопоставлении продуктов взаимодействия *n*-бутиллития с метокси- и бутоксипроизводными гексена (XXXI), $X=OCH_3$, OC_4H_9 . Большая прочность связи $C-O$ в последнем из указанных эфиров приводит к тому, что при внутримолекулярном превращении аддукта (XXXII) процесс отщепления бутилата лития преобладает над процессом отщепления бутилового спирта. При этом преимущественно образуется кумулен (XXXIII).

Хлорид (XXXI), ($X=Cl$) в реакции с этиллитием и *n*-бутиллитием (эфир, $-30 \div -40^\circ$), образует смесь еналлена ((XXVIII), выход 10—15%) и кумулена ((XXXIII) (выход 20—30%).

3. Прототропная перегруппировка несопряженных ениновых углеводородов (1-ен-4-инов)

Бертран с сотр. разработали препаративный метод синтеза сопряженных еналленовых углеводородов прототропной перегруппировкой 1-ен-4-инов^{12, 27, 28}. Перегруппировка катализируется основанием, атакующим активную метиленовую группу енина с образованием амбидентного карбаниона (XXXV). Стабилизация последнего присоединением протона к атомам C(1) или к C(3) приводит к еналлену (XXXVI) или исходному енину (XXXVII) соответственно:



- а) $R=R^1=H$; б) $R=H$, $R^1=CH_3$; в) $R=H$, $R^1=iso-C_3H_7$;
 г) $R=CH_3$, $R^1=H$; д) $R=CH_3$, $R^1=CH_3$; е) $R=H$, $R^1=C_2H_5$;
 ж) $R=n-C_3H_7$, $R^1=H$.

Предложенный механизм перегруппировки²⁸ полностью подтвержден²⁹⁻³¹ при исследовании кинетики и установлении термодинамических параметров процесса с участием различно замещенных ениновых углеводов (XXXVII, а—д). Установлено, что скорость превращения карбаниона (XXXV) в еналлен (XXXVI) во много раз превышает скорость превращения его в исходный енин (XXXVII), т. е. что $k_1 \gg k_2$. Применение метода УФ-спектроскопии в сочетании с ГЖХ позволило контролировать содержание в реакционной смеси как исходного енинового, так и образующегося еналленового углеводов и установить, что скорость этой реакции может быть описана уравнением второго порядка:

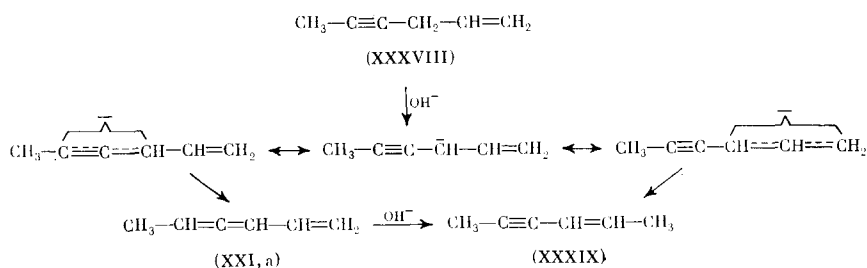
$$v = k[\text{OH}^-] \cdot [1\text{-ен-4-ин}]$$

В соответствии с предложенным механизмом значения энергии активации E^* и энтальпии активации ΔH^* изомеризационного превращения енинов (XXXVII, г) и (XXXVII, д), содержащих алкильный заместитель при атоме С(3), значительно выше, чем у соединений (XXXVII, а—в).

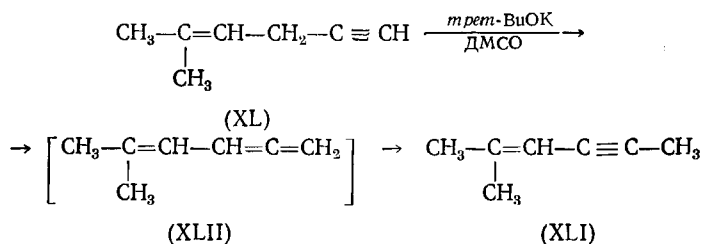
Во всех изученных случаях энтропия активации ΔS^* отрицательна вследствие ограничения в переходном состоянии свободного вращения вокруг связи С(2)—С(3), вызванного изменением гибридизации атома С(3). Последнее способствует некоторому удалению заместителей при С(3) друг от друга за счет увеличения валентного угла, обуславливая более высокие значения ΔS^* изомеризации енинов (XXXVII, г) и (XXXVII, д) по сравнению с незамещенными при С(3) углеводородами ($\Delta S^* = -5,1$ э. е. для процесса (XXXVII, г) \rightarrow (XXXVI, г) и $-45,6$ э. е. для (XXXVII, а) \rightarrow (XXXVI, а)). Переход атома С(3) из sp^3 - в sp^2 -состояние при образовании карбаниона (XXXV) значительно уменьшает стерическое взаимодействие метильной и этильной групп *цис*-изомера енина (XXXVII, б), вследствие чего скорость изомеризации последнего в еналленовый углеводород втрое превышает скорость изомеризации *транс*-изомера ($\Delta S^*_{\text{цис}} > \Delta S^*_{\text{транс}}$).

Промежуточное образование карбаниона (XXXV) объясняет стереоспецифичность прототропной перегруппировки 1-ен-4-инов, в ходе которой конфигурация двойной связи сохраняется. На большом числе объектов установлено, что указанная перегруппировка гладко протекает при кипячении 1-ен-4-инов в течение 3—4 часов с 5%-ным метанольным раствором NaOH, в результате чего образуются еналлены высокой степени чистоты^{27, 30}.

В противоположность этому, прототропная перегруппировка 1-гексен-4-ина (XXXVIII), проведенная в тех же условиях, приводит к образованию смеси еналленового (XXI, а) и сопряженного енинового (XXXIX) углеводов, причем последний является основным продуктом реакции³². При 112° углеводород (XXXVIII) количественно превращается в енин (XXXIX). Изучение хода процесса во времени показало, что и в этом случае реакция протекает с участием еналлена (XXI, а), быстро изомеризующегося при данной температуре в енин (XXXIX). Доказано, что еналлен не является необходимым предшественником последнего и что непосредственная изомеризация исходного гексена в енин (XXXIX) также имеет место. Таким образом, рассматриваемая реакция протекает как параллельно-последовательный процесс в соответствии со схемой:

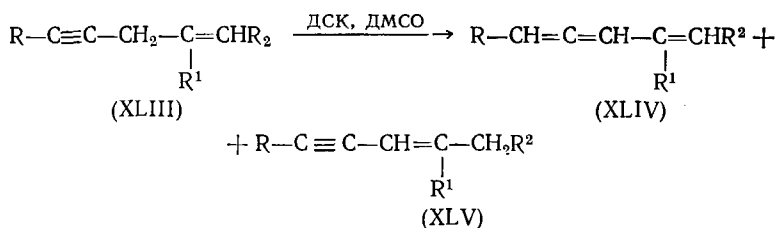


При обработке 2-метил-2-гексен-5-ина (XL) *трет*-BuOK в ДМСО сопряженный енин (XLI) является единственным продуктом реакции³³. Полагают³³, что промежуточно образуется еналлен (XLII), превращающийся в енин (XLI) по классической схеме аллен-ацетиленовой перегруппировки Фаворского:



Неустойчивый еналлен (XLII) может быть получен³³ при проведении реакции в условиях, предложенных Бертраном.

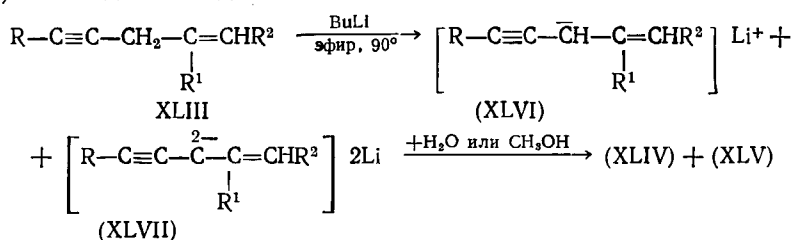
Изучена³⁴ протекающая мгновенно изомеризация 1-ен-4-инов (XLIII) в ДМСО, катализируемая диметилсульфинилкарбанионом (ДСК). Установлено, что сопряженные еналлены (XLIV) могут быть получены только при использовании 1-ен-4-инов, содержащих симметрично замещенную двойную связь (XLIII, в, г). Изомеризацией енинов с концевой С=С-связью (XLIII, а, б, д, е, ж) в тех же условиях получают сопряженные енины (XLV) в результате последующего протропного превращения образующихся еналлинов:



- а) $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$; б) $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{H}$; в) $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$; г) $\text{R}=\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^1=\text{H}$; д) $\text{R}=\text{трет-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$; е) $\text{R}=\text{трет-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{H}$; ж) $\text{R}=\text{n-C}_6\text{H}_{13}$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{H}$

Клейн и Бреннер описали³⁴⁻³⁶ металлирование 1-ен-4-инов (XLIII) бутиллитием в эфире при -90° , приводящее к промежуточному образованию моно- и дилитийпроизводных (XLVI и XLVII). Протонированием последних получают смесь сопряженных еналлинов (XLIV), енинов

(XLV) и исходных соединений^{34, 35}:

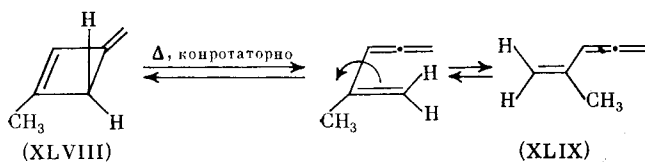


Состав реакционной смеси зависит от условий проведения процесса, а также от того, какое литийпроизводное — (XLVI) или (XLVII) — протонируется³⁵.

4. Перициклические реакции

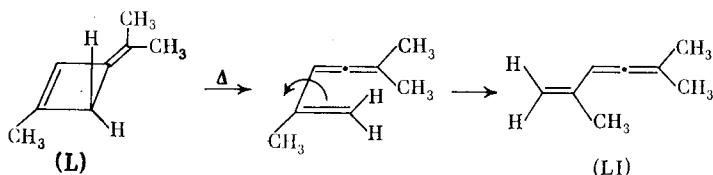
а) Электроциклическое превращение метиленикклобутенов.

Термическое превращение метиленикклобутенов в еналлены аналогично электроциклическому превращению циклобутенов в бутadiены³⁷. Раскрытие цикла метиленикклобутенов, являющихся 4π-электронной системой, при термическом контроле происходит конротаторно³⁸ и приводит к образованию еналленовых углеводородов. Например, пиролизом (при 350—400°) 1-метил-3-метиленикклобутена (XLVIII) получен 2-метил-1,3,4-пентатриен (XLIX)³⁹:



Процесс обратим; равновесная реакционная смесь содержит ~51% еналлена (XLIX) и ~49% метиленикклобутена (XLVIII). Отмечено³⁹, что последний термически более устойчив, чем алкилциклобутены, за счет стабилизирующего влияния экзоциклической C=C-связи.

Аналогично 1-метил-3-изопропилиденциклобутен (L) превращается в 2,5-диметил-1,3,4-гексатриен (LI)⁴⁰:

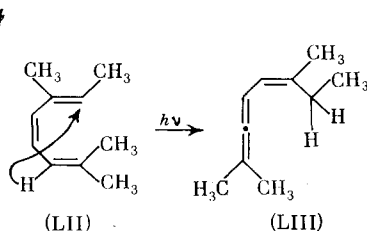


Данные, свидетельствующие об обратимости этого процесса, отсутствуют; процесс осуществлялся введением соединения (L) в испаритель хроматографа (при 340°) и улавливанием продукта реакции (выход 45—55%) в охлаждаемую ловушку. Так как метиленикклобутены малодоступны, этот метод синтеза сопряженных еналленовых углеводородов не может рассматриваться как препаративный.

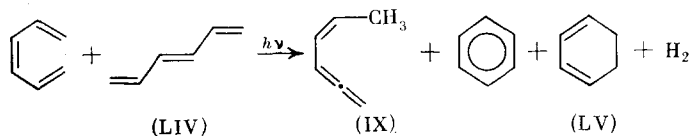
б) Сигматропная перегруппировка сопряженных триенов.

Сопряженные еналлены образуются в результате фотохимической сигматропной перегруппировки сопряженных триенов. Это превращение включает в себя [1,5]-сдвиг водорода, разрешенный по симметрии как антарафациальное смещение⁴¹. По данным Кроули^{42, 43}, при фотолизе

аллооцимена (LII) с выходом 37% образуется неустойчивый еналлен (LIII):



Фотолизом в паровой фазе смеси геометрических изомеров 1,3,5-гексатриена (LIV) получены еналлен (IX), 1,3-циклогексадиен (LV), бензол и водород в качестве основных продуктов реакции⁴⁴:

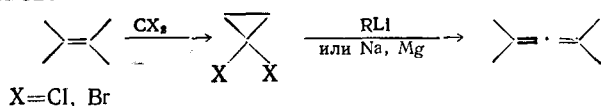


Аналогичные продукты образуются при фотолизе 1,3-циклогексадиена (LV)^{45, 46}. Получаемый в этом случае еналлен (IX) является результатом электроциклического превращения циклогексадиена (LV) в сопряженный триен (LIV)⁴⁷ и [1,5]-сигматропной перегруппировки последнего.

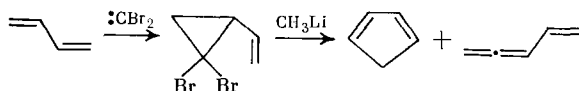
Изомеризация сопряженных триенов в сопряженные еналлины представляет значительный интерес, так как, возможно, она ответственна за биогенетический путь синтеза природных еналлинов⁴².

5. Дегалогенирование *гем*-дигалогенциклопропанов

Дегалогенирование литийорганическими реагентами⁴⁸⁻⁵² или активными металлами^{53, 54} *гем*-дигалогенциклопропанов, полученных присоединением дигалогенкарбенов к олефинам,— один из лучших способов синтеза алленов:



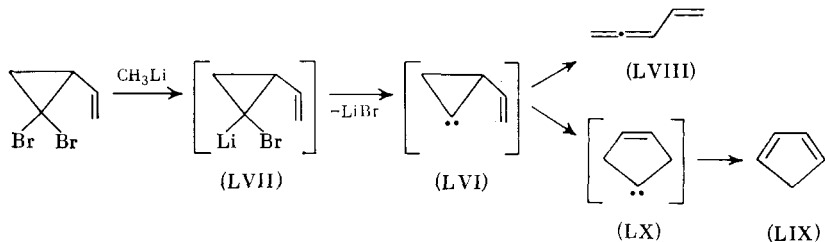
Можно было полагать, что, исходя из сопряженных диенов, по указанной схеме удастся получить и сопряженные еналлиновые углеводороды. Однако Скаттебол показал^{55, 56}, что при обработке метиллитием *гем*-дибромвинилциклопропанов с выходом 70—90% образуются циклопентадиеновые углеводороды и лишь небольшие количества еналлиновых соединений:



Предположительно⁵⁵ такое anomальное течение реакции является результатом превращений циклопропилидена (карбена* (LVI)), возникающего при элиминировании бромида лития из промежуточного

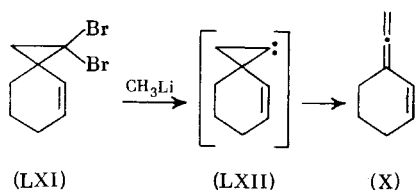
* Полагают^{57, 58}, что циклопропилиден, полученный в этих условиях, не является свободным карбеном, а входит в состав карбенлитийгалогенидного комплекса.

соединения (LVII). Два продукта рассматриваемой реакции — еналлен (LVIII) и цикlopentadiен (LIX) — соответствуют двум различным путям превращения указанного карбена. С одной стороны, как это твердо установлено^{48, 51, 59}, циклопропилиден может непосредственно превращаться в аллен путем раскрытия кольца; с другой стороны, возможно внутримолекулярное взаимодействие карбена с двойной связью, приводящее к новому карбену (LX). Последний стабилизируется, образуя цикlopentadiеновый углеводород (LIX):

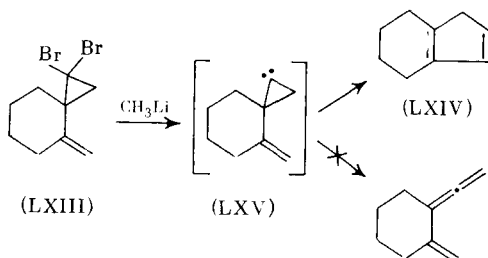


Показано⁶⁰, что преимущественное образование еналленового или цикlopentadiенового углеводорода в рассматриваемой реакции зависит от величины энергии напряжения образующейся системы и стереохимии промежуточного циклопропилидена. *s*-*цис*-Конформация последнего способствует его внутримолекулярному взаимодействию с двойной связью и, следовательно, образованию цикlopentadiенового производного. *s*-*транс*-Конформация циклопропилидена (LVI) благоприятствует непосредственному раскрытию трехчленного цикла с образованием еналленового углеводорода.

Изложенное выше подтверждено синтезом еналлена (X) без примеси цикlopentadiенового производного из дибрида (LXI), являющегося жестко фиксированным *s*-*транс*-изомером и образующего промежуточный циклопропилиден (LXII) той же конформации:

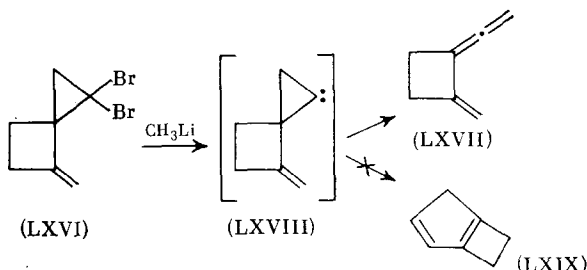


Установлено также, что дибрида (LXIII) в указанных условиях образует исключительно цикlopentadiеновый углеводород (LXIV), чему способствует *s*-*цис*-конформация промежуточного циклопропилидена (LXV):



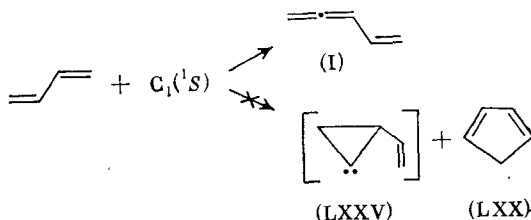
С этой точки зрения получение смеси еналлиеновых и циклопентадиеновых углеводородов в работе⁵⁵ логично объясняется тем, что исходные *гем*-дибромвинилциклопропаны являлись смесью *s-цис*- и *s-транс*-конформеров.

Аддукт карбена CBr_2 и 1,2-диметиленициклобутана (LXVI) образует с CH_3Li ; исключительно еналлен (LXVII), несмотря на то, что это соединение и циклопропилиден (LXVIII) являются *s-цис*-конформерами⁶⁰:



Образованию циклопентадиенового производного (LXIX) в данном случае препятствует высокая энергия напряжения системы.

В связи с проблемой промежуточного образования циклопропилидена как предшественника еналлена теоретический интерес представляют данные работы⁶¹. Установлено, что в реакции 1,3-бутадиена с углеродным атомом, находящимся в метастабильном энергетическом состоянии ^1S , в неопентановой матрице образуется только 1,2,4-пента триен (I). Циклопентадиен (LXX) отсутствует в реакционной смеси:



Из расчетов⁶², выполненных методом MINDO/2, следует, что энергия активации раскрытия циклопропилидена (LXXI) в аллен (LXXII) значительно выше энергии активации образования таких напряженных систем, как спиропентан (LXXIII) и циклопропен (LXXIV):



Энергия напряжения кольца циклопентадиена (LXX) меньше энергии напряжения указанных выше систем, вследствие чего для образования его из предполагаемого промежуточного циклопропилидена (LXXV) требуется, по-видимому, меньшая энергия активации, чем для образования еналлена (I).

Тот факт, что циклопентадиен (LXX) не образуется в рассматриваемой реакции, исключает, на наш взгляд, возможность образования еналлена (I) из циклопропилидена (LXXV)*.

* Имеется в виду «свободный» циклопропилиден, генерированный в отсутствие оснований Льюиса.

2. Магнито-оптическое молекулярное вращение

По данным Лабарре^{69, 70}, экспериментально найденные величины магнито-оптического молекулярного вращения (МОМВ) сопряженных еналлиновых соединений значительно превышают расчетные. К сожалению, 1,2,4-пентатриен оказался единственным еналлиновым углеводородом, указанные свойства которого были изучены. Другие приведенные в этих

ТАБЛИЦА 3

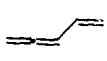
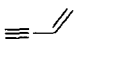
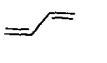
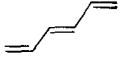
Магнито-оптические свойства еналлиновых структур

Соединение	A*, мкрад	B*, мкрад	E* = A - B, мкрад
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	664	559	+105
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	965	854	+111
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	985	882	+103
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	935	816	+119

* A — экспериментально найденное значение МОМВ, B — вычисленное значение МОМВ, E — экзальтация МОМВ.

ТАБЛИЦА 4

Магнито-оптические свойства некоторых сопряженных систем

Сопряженная система	$E_{\text{ср}}$, мкрад	Обозначение	Сопряженная система	$E_{\text{ср}}$, мкрад	Обозначение
	+110	E_1		+63	E_3
	+119	E_2		+211	E_4

работах данные относятся к сопряженным еналлиновым спиртам. Однако, поскольку ОН-группа существенно не влияет на магнито-оптические свойства этих соединений, можно принять, что экзальтация МОМВ обусловлена конъюгированной еналлиновой группировкой и составляет ~110 мкрад, как это следует из приведенных в табл. 3 данных.

В работе Лабарра⁷⁰ приведены также значения экзальтации МОМВ для некоторых других сопряженных систем, что позволяет сопоставить их со значениями E , найденными для сопряженных еналлинов (табл. 4). Из данных табл. 4 следует, что величина E_1 близка к E_2 и резко отличается от E_4 . Это обстоятельство является дополнительным подтверждением того факта, что только одна связь $\text{C}=\text{C}$ кумулированной системы еналлина участвует в сопряжении. Величина экзальтации МОМВ может служить также критерием, позволяющим отличить сопряженную еналлиновую систему от сопряженной триеновой и ениновой систем.

3. УФ-, ИК-, ПМР-спектры

Ультрафиолетовые спектры. Спектры поглощения в УФ-области широко используются для изучения сопряженных еналлиновых углеводов. В соответствии с ожидаемым, сопряженная еналлиновая группировка ведет себя как хромофор, аналогично сопряженной диеновой системе, обнаруживая интенсивное поглощение в области 215—230 нм

ТАБЛИЦА 5

Сопряженные снелленовые углеводороды

Брутто-формула	Углеводород *	Т. кип., °C (мм рт. ст)	$n_D(t, ^\circ\text{C})$	$d_4(t, ^\circ\text{C})$	ΔMR_D	Поглощение в УФ-области		Метод синтеза **	Ссылки
						$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$	ϵ_{max}		
C_5H_6	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	48,0—48,5 (760)	1,4685 (25)	0,7133 (25)	1,85	225	13 100	3	27, 12, 28
	То же	49	1,4719 (19)	0,7174 (19)	—	—	—	1б	11
	»	47,5—48,0	1,4750 (18)	—	—	216,5	15 600	1а, 5, (6)***	3, 6, 55, (63)
C_6H_8	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	80 (760)	1,4790 (25)	0,749 (25)	1,80	228	18 000	3, 1а, (4б)	27, 12, 28, 5, (6, 44—46)
C_6H_8	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	84—85 (775)	1,4861 (20)	0,7449 (20)	2,37	214	22 050	3, (1а, б, в)	32, (6, 14)
C_6H_8	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	71 (760)	1,4780 (20)	0,725 (20)	—	226	11 500	3, 1а, (5)	27, 5, (6, 55)
C_6H_8	$\text{CH}_2=\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}=\text{CH}_2$	—	—	—	—	220	17 380	4а, (6)	39, (65)
C_7H_{10}	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}=\text{CH}-\text{CH}_3$	62 (260)	1,4925 (20)	0,768 (20)	—	228	17 500	3	27
C_7H_{10}	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}=\text{C}-\text{CH}_3$	55 (60)	1,4997 (22)	—	—	230,5	25 700	3	33
C_7H_{10}	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}=\text{CH}-\text{CH}_3$	—	1,4922 (25)	—	—	219	25 400	5, (1б)	55, (6, 7)
C_7H_{10}	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	56,0—57,5 (98)	1,4800 (24)	0,764 (24)	1,85	227	20 000	3	27, 12, 28
C_6H_{10}	$\text{C}_6\text{H}_9=\text{C}=\text{CH}_2$	—	—	—	—	227	7 350	5, (1а)	60, (5, 6)
C_6H_{12}	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{изо-C}_3\text{H}_7$	—	1,4786 (20)	0,767 (20)	—	—	—	3	27
C_6H_{12}	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ <i>н-C}_3\text{H}_7</i>	56 (180)	1,4765 (20)	0,759 (20)	—	230	23 000	3	27
C_6H_{12}	<i>н-C}_3\text{H}_7-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2</i>	37—38 (20)	1,4742 (20)	0,7685 (20)	1,83	—	—	2а	15, 21, 24
	То же	37—38 (20)	1,4773 (20)	0,7688 (20)	—	—	—	2а	25
C_6H_{12}	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	—	1,4857 (20)	0,773 (20)	2,22	—	—	1б	10

C_8H_{12}	$CH_3-C=C-CH-CH_2$ CH_3 CH_3	46 (45)	1,4808 (18)	—	219	11 700	6	66
C_8H_{14}	To же » $n-C_3H_7-CH=C-CH-CH_2$ CH_3	— — 54—55 (20)	1,4617 (25) 1,4765 (24) 1,4790 (20)	— — 0,7775 (20)	218 220 —	22 000 24 000 —	4a 5, (6) 2a, (26)	40 55, (64) 16, 22, 24, 25, (26)
C_9H_{14}	$n-C_3H_7-CH=C-CH-CH_2$ CH_3	62 (20)	1,4856 (20)	0,7826 (20)	—	—	2a	17, 23—25
C_9H_{14}	$n-C_3H_7-CH=C-CH-CH_2$ CH_3	56 (20)	1,4742 (20)	0,7755 (20)	—	—	2a, (1a)	21, (14)
C_9H_{14}	$CH_3-C=C-C-CH=CH_2$ CH_3 C_2H_5	42—44 (20)	1,4825 (20)	0,8021 (20)	—	—	1b	9, 8
$C_{10}H_{16}$	$n-C_3H_7-CH=C-CH-CH=CH_2$ CH_3 C_2H_5	75—76 (20)	1,4742 (20)	0,7815 (20)	—	—	2a	15, 21
$C_{11}H_{16}$	$n-C_3H_7-CH=C-CH-CH=CH_2$ CH_3	79—80 (20)	1,4837 (20)	0,7869 (20)	—	—	2a	23
$C_{11}H_{16}$	$n-C_3H_7-CH_2-CH=C-CH-CH=CH_2$ CH_3	70, 0—70, 5 (20)	1,4690 (20)	0,7787 (20)	—	—	2a	15, 21
$C_{11}H_{16}$	$n-C_3H_7-CH=C-CH-C=CH_2$ CH_3	71—72 (20)	1,4790 (20)	0,7834 (20)	—	—	2a	16, 22
$C_{11}H_{16}$	$C_2H_5-C=CH-CH=C-C-CH_3$ CH_3	23, 8—24, 1 (0, 45)	1,4989 (25)	—	225	24 600	4b	42, 43
$C_{10}H_{16}$	$C_2H_5-C=C-CH-C=CH_2$ CH_3 CH_3	50—52 (14)	1,4819 (18)	—	220	15 900	6	66
$C_{11}H_{16}$	$n-C_3H_7-CH_2-CH=C-CH-C=CH_2$ CH_3 CH_3	67, 5—68, 5 (20)	1,4750 (20)	0,7793 (20)	—	—	2a	16
$C_{10}H_{16}$	$CH_3-C=C-C-CH=CH_2$ CH_3 $n-C_3H_7$	56—58 (20)	1,4790 (20)	0,7794 (20)	—	—	1b	9
$C_{10}H_{16}$	$CH_3-C=C-C-CH=CH_2$ CH_3 $n-C_3H_7$	42—43 (10)	1,4830 (20)	0,7633 (20)	—	—	1b	9
$C_{11}H_{16}$	$n-C_6H_{13}-CH=C-CH-CH=CH_2$ CH_3	91—92 (20)	1,4738 (20)	0,7844 (20)	—	—	2a	15, 21
$C_{11}H_{16}$	$n-C_6H_{11}-CH=C-CH-CH=CH-CH_3$ CH_3	95—96 (20)	1,4818 (20)	0,7912 (20)	—	—	2a	17, 23

ТАБЛИЦА 5 (Продолжение)

918

И. З. Эренбург

Брутто-формула	Углеводород *	Т. кип., °C (мм рт. ст.)	n_D (t, °C)	d_4 (t, °C)	ΔMR_D	Поглощение в УФ-области		Метод синтеза **	Ссылки
						λ_{max} , нм	ϵ_{max}		
$C_{11}H_{18}$	$n\text{-}C_5H_{11}-CH=C=CH-\overset{\text{CH}_3}{C}=CH_2$	89,5—90,5 (20)	1,4795 (20)	0,7898 (20)	2,40	—	—	2a, (26)	16,22, (26)
$C_{11}H_{18}$	$трет\text{-}C_4H_9-CH_2-CH=C=CH-\overset{\text{CH}_3}{C}=CH_2$	76,5—77,5 (20)	1,4719 (20)	0,7852 (20)	2,52	—	—	2a	16
$C_{11}H_{18}$	$изо\text{-}C_4H_9-CH_2-CH=C=CH-\overset{\text{CH}_3}{C}=CH_2$	83,0—83,5 (20)	1,4762 (20)	0,7853 (20)	2,39	—	—	2a	16,22
$C_{11}H_{18}$	$CH_3-\overset{\text{CH}_3}{C}=C=C-CH=CH_2$	66—68 (12)	1,4770 (20)	0,8181 (20)	—	—	—	16	9
$C_{11}H_{18}$	$CH_3-\overset{\text{CH}_3}{C}=C=\overset{n\text{-}C_4H_9}{C}-CH=CH_2$	57—58 (10)	1,4870 (20)	0,7950 (20)	—	—	—	16	9
$C_{12}H_{20}$	$CH_3-\overset{\text{CH}_3}{C}=C=\overset{C_4H_9\text{-}изо}{C}-CH=CH_2$	77—78 (10)	1,4690 (20)	0,7950 (20)	0,82	—	—	2a	18
$C_{12}H_{20}$	$н\text{-}C_6H_{13}-CH=C=CH-\overset{трет\text{-}C_4H_9}{C}=CH_2$	78 (5)	1,4798 (20)	0,7960 (20)	—	—	—	2a	22
$C_{13}H_{14}$	$C_6H_5-CH_2-CH=C=CH-\overset{\text{CH}_3}{C}=CH_2$	50—51 (0,05)	1,5615 (20)	0,9401 (20)	1,47	—	—	2a	20,22
$C_{14}H_{16}$	$m\text{-}CH_3-C_6H_4-CH_2-CH=C=CH-\overset{\text{CH}_3}{C}=CH_2$	64—65 (0,06)	1,5530 (20)	0,9796 (20)	—	—	—	2a	20,22
$C_{14}H_{16}$	$o\text{-}CH_3-C_6H_4-CH_2-CH=C=CH-\overset{\text{CH}_3}{C}=CH_2$	63—64 (0,06)	1,5575 (20)	0,9894 (20)	—	—	—	2a	20

$C_{11}H_{24}$	$n-C_8H_{11}-CH=C=CH-C=CH_2$ $\text{трет-}C_4H_9$	104,5—106,0 (10)	1,4690 (20)	0,8032 (20)	1,12	—	—	2a	18
$C_{17}H_{16}$	$\alpha\text{-нафтил}-CH_2-CH=C=CH-C=CH_2$ CH_3	123—124	1,6150	1,0060	—	—	—	2a	20

* Следующие еналлины охарактеризованы только спектроскопически: 1-метил-2-винилденциклобутан⁶⁰; 3,4-диметилпентагтриен-1,2,4^{5,56}; 3-метилгексагтриен-1,3,4⁶; 7; 5-метилгексагтриен-1,3,4⁶; 2,3-диметилгексагтриен-1,3,4^{6,7}; 6,6-диметилгексагтриен-1,3,4⁶; 4,5-диметилгексагтриен-1,3,4⁶; 2,6,6-триметилгексагтриен-1,3,4⁶; 1-фенилпентагтриен-1,2,4⁶; 1-этилен-2-пропенилденциклогексан^{6,7}; 2-циклогексенилпентагтриен-2,3^{6,7}; 4-метил-1-фенилпентагтриен-1,2,4⁶; 1-фенилгексагтриен-1,3,4⁶; тридекагтриен-1,3,4⁶; 3,5-диэтилопентагтриен-1,3,4⁶; 1,5-дифенилпентагтриен-1,2,4⁶.

** Обозначения методов синтеза соответствуют таковым в главе II.

*** В скобки заключены ссылки на работы (а также на использованные в них методы синтеза), в которых не приведены физические константы еналлинов.

($\epsilon \sim 20\,000$) в зависимости от природы и числа заместителей (см. табл. 5). Абсорбция обусловлена $\pi-\pi^*$ -электронным переходом.

Инфракрасные спектры. Благодаря наличию характеристических интенсивных полос поглощения в ИК-области сопряженные еналлиновые углеводороды могут быть надежно идентифицированы или обнаружены в смеси непредельных углеводов с помощью ИК-спектроскопии. ИК-Спектры этих соединений содержат полосы поглощения, характеристичные для алленовой группировки⁷¹⁻⁷³ и сопряженной двойной связи. К первым относятся: полоса поглощения в области 1930—1950 cm^{-1} , вызванная асимметричными валентными колебаниями системы $-C=C=C-$; полоса в области 850 cm^{-1} , обусловленная неплоскостными деформационными колебаниями $C-H$ -связей кон-

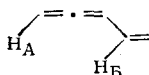
цевой $C=C=C \begin{matrix} N \\ \diagup \\ N \end{matrix}$ -группировки (обер-

тон $\sim 1700\,cm^{-1}$), и поглощение при 875 cm^{-1} за счет аналогичных колебаний $C-H$ -связей симметрично дизамещенной алленовой группировки. Последняя полоса часто не дифференцируется или проявляется в виде выступа на значительно более интенсивной близлежащей полосе, относящейся к деформационным колебаниям $C-H$ -связи концевой α -этиленовой группы. Полоса поглощения при 850 cm^{-1} , напротив, представляет большую аналитическую ценность, и ее присутствие в спектре надежно подтверждает наличие в молекуле еналлина концевой алленовой группировки.

Частоты валентных и деформационных колебаний α -этиленовой связи сопряженных еналлиновых углеводов совпадают с соответствующими частотами колебаний сопряженной $C=C$ -связи диеновых углеводов. В качестве примера можно привести характерное положение в спектре в области 1600—1640 cm^{-1} полосы, обусловленной валентными колебаниями α -этиленовой связи еналлинов^{18, 19}.

Спектры протонного магнитного резонанса. Спектры ПМР сопряженных еналлиновых углеводов сложны и их интерпретация часто оказывается затруднительной. Установлено⁷⁴, что протоны алленовой группировки расположены в по-

ложительной части конуса анизотропии, испытывают положительный экранирующий эффект и вследствие этого их сигналы появляются в более сильном поле по сравнению с сигналами олефиновых протонов. Из всех протонов алленовой группировки в наиболее сильном поле поглощают протоны H_A , связанные с двойной связью этой группировки, которая некопланарна α -этиленовой связи еналлена ($\delta_{H_A} = 4,8$ м. д.). Протону H_B соответствует сигнал в наиболее слабом поле ($\delta_{H_B} = 5,9-6,3$ м. д.)²⁷:



Для еналленовых углеводородов, так же как для всех алленовых соединений, характерно наличие сильного протон-протонного взаимодействия через алленовую систему, которое объясняется взаимодействием σ -электронов $C-H$ связи и π -электронов двойной связи, находящихся в одной плоскости⁶⁷.

Физические свойства сопряженных еналленовых углеводородов суммированы в табл. 5.

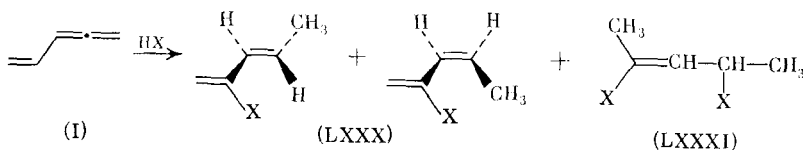
IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Электрофильное присоединение

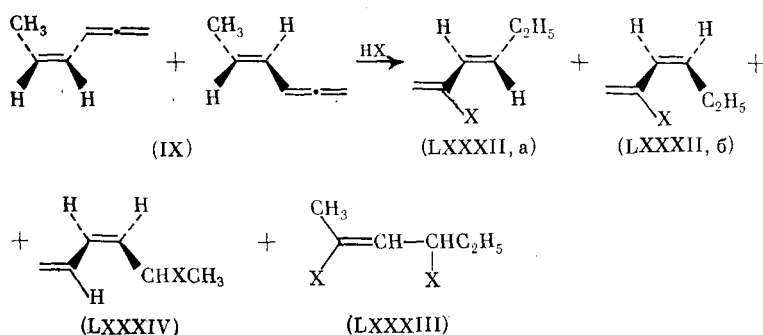
а) Присоединение галогенводородных кислот^{30, 75}.

Обработкой еналлена (I) концентрированной HCl получена смесь моноаддукта и диаддукта в соотношении 3:2 (выход 60%). Моноаддукт является смесью *цис*- и *транс*-изомеров 2-хлор-1,3-пентадиена (LXXX), $X=Cl$, с трехкратным преобладанием последнего изомера. Оба геометрических изомера выделены препаративной ГЖХ и охарактеризованы ИК-, УФ- и ПМР-спектроскопией. Диаддукт (LXXXI), $X=Cl$, идентифицирован как 2,4-дихлор-2-пентен.

Результат присоединения HBr к этому еналлену совершенно аналогичен по характеру продуктов и их количественному содержанию в реакционной смеси:

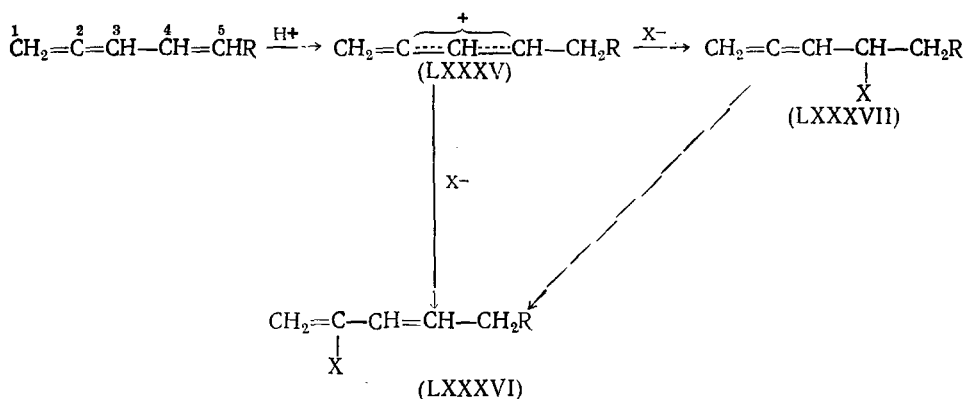


При действии концентрированной HCl на еналлен (IX) также образуется смесь моноаддукта и диаддукта, причем первый составляет 65% продукта и является почти чистым *транс*-изомером 2-хлор-1,3-гексадиена (LXXXII, а), $X=Cl$. *цис*-Изомер этого соединения не выделен ввиду его низкого содержания в реакционной смеси. Диаддукт имеет структуру 2,4-дихлор-2-гексена (LXXXIII), $X=Cl$:



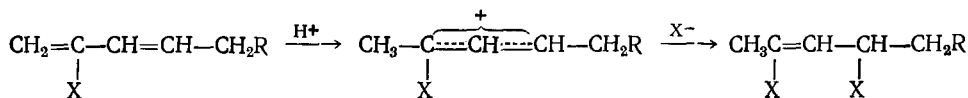
Более сложная смесь аддуктов (выход 50%) получена при действии на еналлен (IX) бромистоводородной кислоты. По данным ГЖХ, смесь состоит из пяти монобромидов и двух дибромидов. Три монобромида выделены препаративной ГЖХ и один из дибромидов — фракционной дистилляцией; 70% смеси монобромидов составляют *транс*- и *цис*-2-бром-1,3-гексадиены в соотношении (LXXXII, а) : (LXXXII, б) = 17 : 3; здесь X = Br. Третий монобромид, являющийся 5-бром-1,3-гексадиеном (LXXXIV), X = Br, выделен лишь в небольшом количестве. Диаддукту приписана структура 2,4-дибром-2-гексена (LXXXIII), X = Br.

Таким образом, галогеноводородные кислоты присоединяются к еналленам (I) и (IX) в 1,4-положение сопряженной этилен-алленовой системы, причем имеет место и вторичное 1,4-присоединение с образованием диаддуктов. Механизм реакции^{75, 30} заключается в протонизации атома C(5) еналлена с образованием карбокатиона (LXXXV). Последний атакуется реагентом в положение 2 или 4, что приводит к галогенпроизводному (LXXXVI) и (LXXXVII) соответственно



R = H, CH₃; X = Cl, Br.

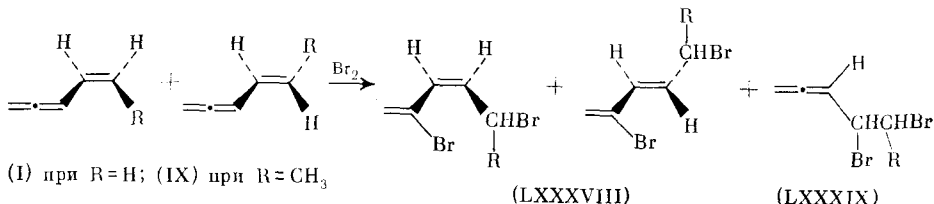
Алленовый галогенид (LXXXVII) не обнаружен в реакционной смеси, вероятно, из-за быстрой аниотропной перегруппировки в термодинамически более устойчивый галогенид (LXXXVI)⁷⁵. При присоединении второй молекулы HX атака протона направляется галогеном:



Изучалось³⁰ также взаимодействие 3-метил-1,2,4-пентатриена и 3-метил-1,2,4-гексатриена с галогенводородными кислотами. Однако из-за быстрой полимеризации этих углеводородов и образующихся галогенпроизводных характер протекающих процессов не установлен.

б) Присоединение брома³⁰.

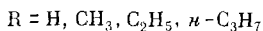
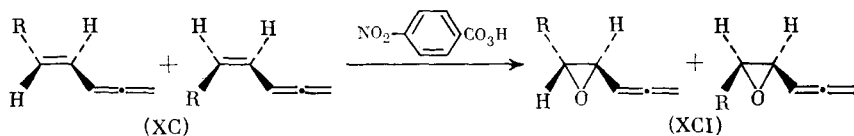
Исследование взаимодействия брома с сопряженными еналлиновыми углеводородами осложнено трудностью разделения образующихся продуктов. Так, при бромировании 1,2,4-пентатриена (I) получена неразделимая дистиляцией смесь трех дибромидов (выход 40%), содержащая по данным спектроскопии *цис*- и *транс*-1,4-дибром-2,4-пентадиены (LXXXVIII), R=H, и 1,2-дибром-3,4-пентадиен (LXXXIX), R=H:



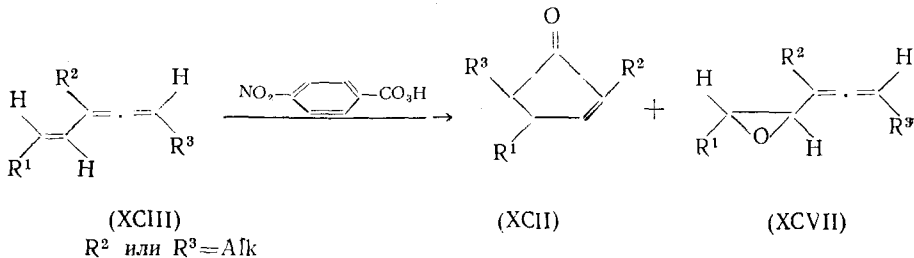
Бромирование 1,2,4-гексатриена (IX) также привело к неразделимой дистиляцией смеси двух дибромидов (выход 30%). В соответствии со спектральными данными, им приписана структура *цис*- и *транс*-изомеров 2,5-дибром-1,3-гексадиена (LXXXVIII), R=CH₃, причем последний является основным продуктом реакции; 1,2-аддукт в этом случае не образуется.

в) Эпоксидирование надкислотами

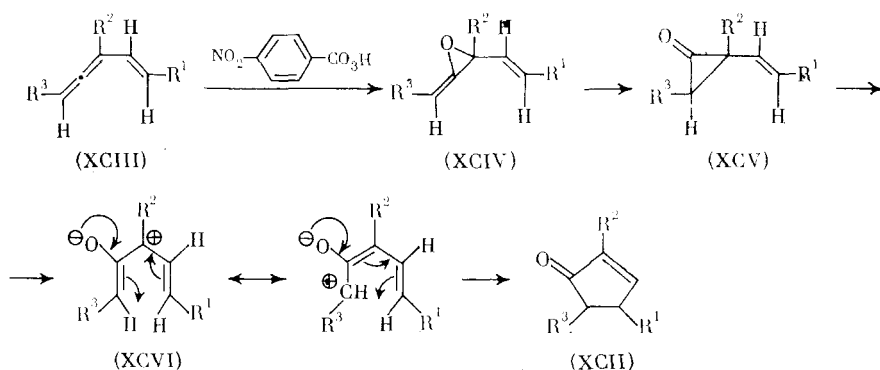
Эта реакция с участием сопряженных еналлиновых углеводородов впервые была изучена на примере эпоксидирования еналлинов (XC) *n*-нитронадбензойной кислотой⁷⁶. Во всех случаях единственными продуктами реакции являются не описанные ранее α -алленовые эпоксиды (XCI):



Их геометрические изомеры разделены препаративной ГЖХ. Показано, что соотношение этих изомеров определяется только соотношением *цис*- и *транс*-изомеров исходных еналлинов, что подтверждает стереоспецифичность данной реакции. Позже было установлено^{30, 77, 78}, что алкилирование алленовой группировки изменяет ход рассматриваемой реакции и приводит к образованию сопряженного циклопентенона (XCII) в качестве единственного или основного продукта:



Такое направление реакции объясняется авторами как результат ряда последовательно протекающих процессов: 1) эпексидирования алкилированной и потому достаточно нуклеофильной алленовой группировки еналлеа (XCIII) с образованием эпексида (XCIV); 2) таутомерного превращения эпексида (XCIV) в циклопропанон (XCV); 3) электроциклического превращения последнего в 1,3-диполь (XCVI) и последующего внутримолекулярного 1,3-дипольного циклоприсоединения, приводящего к образованию сопряженного циклопентенона (XCII):



В табл. 6 представлены результаты проведенного исследования описанной реакции.

Следует отметить, что если в еналлиновом углеводороде алкилирована и алленовая группировка, и α -этиленовая связь, то обе они, конкурируя, подвергаются действию электрофильного реагента, в результате чего образуется смесь циклопентенона (XCII) и алленового эпексида

ТАБЛИЦА 6

Эпексидирование сопряженных еналлинов (XCIII)
p-нитронадбензойной кислотой³⁰

Еналлен (XCIII)	Содержание в реакционной смеси, %		Общий выход (XCII)+(XCVII), %
	(XCVII)	(XCII)	
а) $R^1=R^3=H$, $R^2=CH_3$	0	100	60
б) $R^1=R^3=H$, $R^2=n-C_3H_7$	0	100	60
в) $R^1=R^2=CH_3$, $R^3=H$ (транс)	35	65	60
г) $R^1=R^2=H$, $R^3=n-C_3H_7$	5	95	55

(XCVII). Примером может служить реакция эпексидирования еналлеа (XCIII, в). Показано^{30, 79}, что алленовые эпексиды являются ценным исходным материалом для синтеза ряда неизвестных ранее или труднодоступных соединений, таких, как α - и β -алленовые спирты, алленовые винциальные диолы, ениновые спирты и др. Кроме того, эпексидирование еналлиновых углеводов надкислотами может служить методом синтеза соединений гидриндановой структуры.

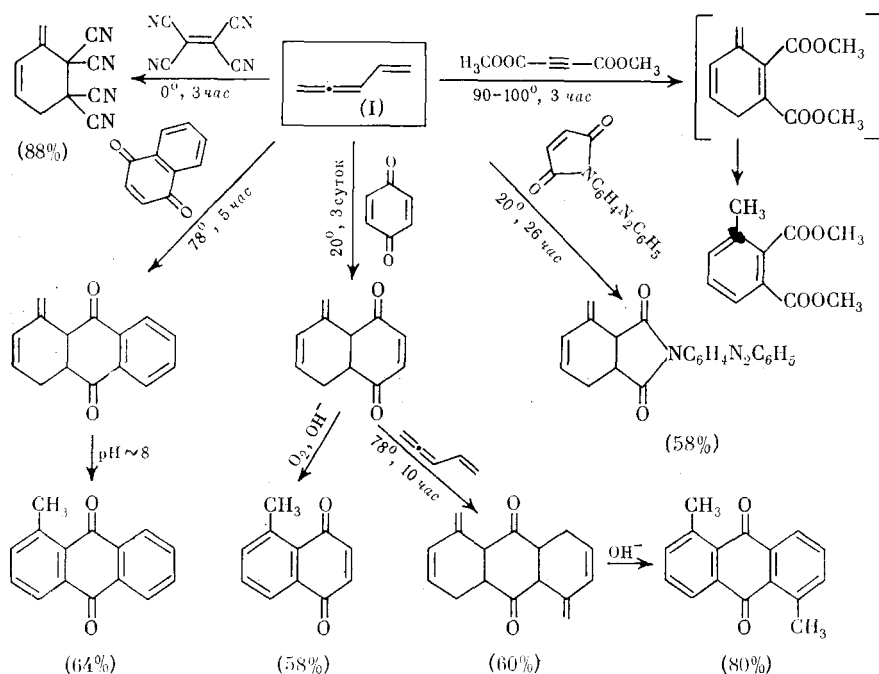
2. Перициклические реакции

а) Термическое циклоприсоединение

Формально сопряженные еналлиновые углеводороды способны участвовать в термических реакциях циклоприсоединения двух типов:

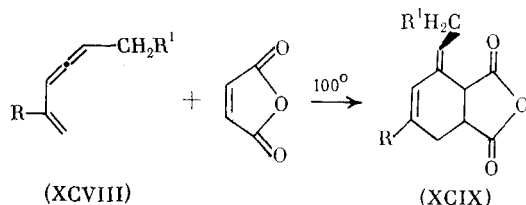
$[\pi 2 + \pi 2]$ и $[\pi 4 + \pi 2]$. Как известно, для соединений с кумулированной системой двойных связей характерно первое из указанных превращений, в результате которого образуются циклобутановые производные⁸⁰, в то время как диены с сопряженной системой связей участвуют предпочтительно в реакции $[\pi 4 + \pi 2]$ -циклоприсоединения, приводящей к образованию циклогексеновых производных. Одновременное присутствие в молекуле сопряженного еналлеина кумулированной и конъюгированной диеновых систем ставит интересную проблему их конкуренции в реакции циклоприсоединения.

Впервые возможность участия сопряженных еналлеров в реакции Дильса — Альдера, относящейся к типу $[\pi 2 + \pi 2]$ -циклоприсоединения, показана³ на примере реакции 1,2,4-пентатриена (I) с различными диенофилами. Этот углеводород в мягких условиях реагирует с тетрацианэтиленом, производными малеиновой и ацетилендикарбоновой кислот, хинона. Ниже приведена схема осуществленных реакций и полученные продукты:



Многие из указанных на схеме аддуктов являются трудно доступными другим путем метиленициклогексеновыми производными. Легкая ароматизация последних делает еналлен (I) ценным сырьем для синтеза мало-доступных ароматических соединений.

Федорова и Петров изучили¹⁸ реакцию еналлеров (XCVIII) и малеинового ангидрида при 100°. Во всех случаях получены гомологи ангидрида 3-алкилиден-4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (XCIX):



а) $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$; б) $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = n\text{-C}_4\text{H}_9$;

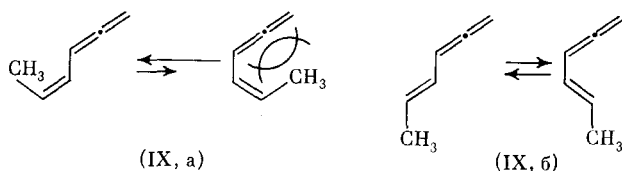
в) $\text{R} = m\text{pet}-\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$;

г) $\text{R} = m\text{pet}-\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}' = n\text{-C}_4\text{H}_9$

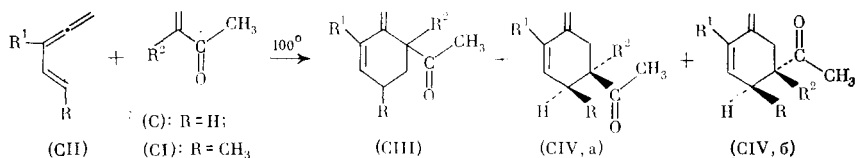
Дальнейшая конденсация не идет, несмотря на присутствие в аддукте (XCIX) конъюгированной диеновой группировки, что обусловлено, как полагают¹⁸, стерическими причинами.

Механизм термического $[\pi 4 + \pi 2]$ -циклоприсоединения сопряженных еналлиеновых углеводородов установлен при исследовании их реакции с 1-бутен-3-оном (C) и 2-метил-1-бутен-3-оном (CI)^{30, 81, 82}. Доказано, что реакция протекает по согласованному циклическому механизму, разрешенному по симметрии как $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -процесс, в котором все π -орбитали участвуют супрафациально. Прямым следствием этого механизма является требование определенной, а именно, цисоидной конформации реагирующего еналлоена, поэтому присоединению диенофила должно предшествовать превращение энергетически более выгодной трансоидной конформации углеводорода в цисоидную.

В случае *цис*-изомера 1,2,4-гексатриена (IX, а) такое превращение затруднено по стерическим причинам, и вследствие этого он не реагирует с указанными кетонами. В тех же условиях *транс*-изомер еналлоена (IX, б) активно взаимодействует с ними:



Сопряженные еналлоены (CII) вступают в реакцию с α , β -ненасыщенными кетонами в качестве диеновой компоненты в соответствии со схемой:



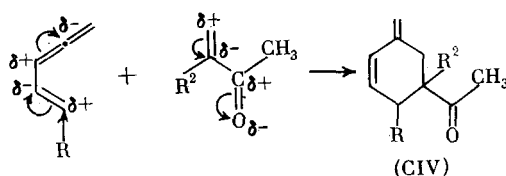
Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 7. Структуры полученных продуктов надежно доказаны методами спектроскопии (ИК, ПМР, УФ), масс-спектрометрии, а также превращением их в соответствующие ароматические соединения с тем, чтобы определить положение ацетильной группы в аддукте, указывающее на взаимную ориентацию

ТАБЛИЦА 7

Состав реакционной смеси, полученной при взаимодействии еналлинов (CII) с α , β -ненасыщенными кетонами ⁸²

Радикалы в (CII) — (CIV)			Суммарный выход (CIII)+(CIV), %	Доля аддукта (CIII), %	Доля аддукта (CIV), %	Доля аддукта (CIV, а) в (CIV), %	Доля аддукта (CIV, б) в (CIV), %
R	R ¹	R ²					
H	H	H	60	28	72	—	—
H	CH ₃	H	75	20	80	—	—
H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	70	15	85	—	—
H	H	CH ₃	40	21	79	—	—
CH ₃	H	H	50	0	100	75	25
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	H	65	0	100	82	18
CH ₃	CH ₃	H	75	0	100	80	20
CH ₃	H	CH ₃	35	0	100	100	0

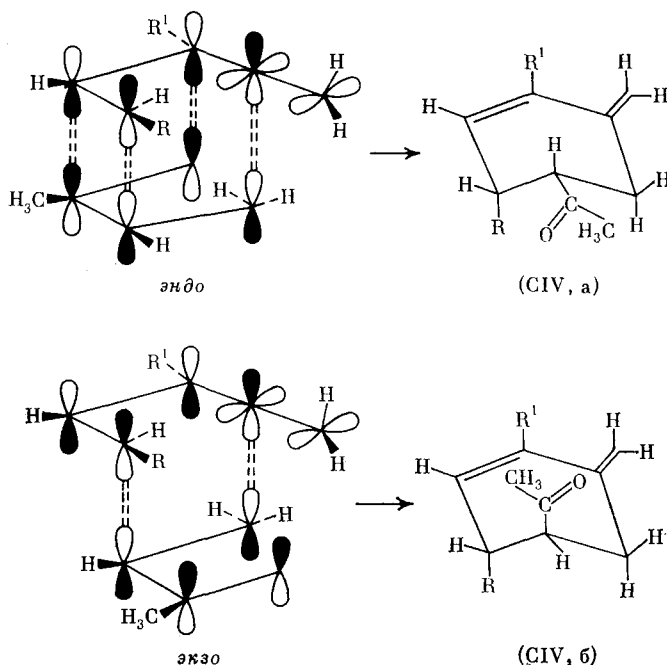
диенофила и еналлона в переходном состоянии. Эта ориентация оказывается однозначной и приводящей к исключительному образованию аддукта (CIV) при условии, что концевой C(5)-атом α -этиленовой связи еналлона (CII) имеет алкильный заместитель (т. е. $R \neq H$):



В противном случае образуется смесь аддуктов (CIII) и (CIV) со значительным преобладанием последнего. Соотношение аддуктов мало зависит от того, имеется ли алкильный заместитель при атоме C(3) углеводорода и является ли связь C=C кетона алкилированной — факт, включающий цвиттер-ионный механизм циклоприсоединения.

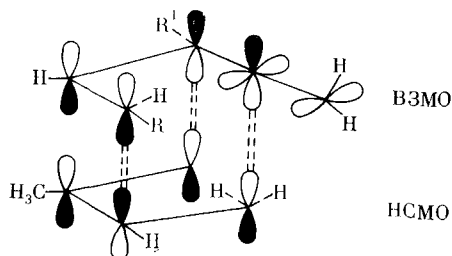
В реакции еналлинов (CII), $R \neq H$, с кетоном (C) аддукт (CIV) получен в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров (CIV, а) и (CIV, б) соответственно. Установлено, что первый из них является кинетически контролируемым, а второй — термодинамически контролируемым продуктом реакции. Тот факт, что кинетически контролируемый *цис*-аддукт значительно преобладает (см. табл. 7), свидетельствует в пользу согласованного механизма. В случае двухстадийного механизма реакции соотношение геометрических изомеров (CIV, а) и (CIV, б) определялось бы термодинамическим равновесием.

Кинетический контроль соотношения стереоизомерных аддуктов в рассматриваемой реакции может быть объяснен на основании правил Вудворда — Хоффмана³⁸, учитывающих взаимодействие между фронтальными орбиталями реагирующих молекул. Взаимодействие между нижней свободной орбиталью (НСМО) конъюгированной диеновой системы еналлона и высшей занятой (ВЗМО) этиленовой системы α , β -ненасыщенного кетона в переходном состоянии при эндо- и экзо-расположении реагирующих молекул представлено на схеме:



Более эффективное перекрывание π -орбиталей двух систем в случае *цис*-аддукта (*эндо*-присоединение) * приводит к понижению энергии активации его образования по сравнению с *транс*-аддуктом (*экзо*-присоединение). Вследствие этого *цис*-аддукт (CIV, а) является кинетически контролируемым основным продуктом реакции.

Альтернативное рассмотрение взаимодействия НСМО этиленовой связи диенофила и ВЗМО диеновой системы еналлиена приводит к заключению, что такое взаимодействие энергетически менее выгодно вследствие меньшего вторичного орбитального эффекта даже при наиболее благоприятном *эндо*-расположении реагирующих молекул:



Отсутствие в продукте реакции соединений с циклобутановой структурой указывает на то, что в условиях эксперимента отсутствует конкуренция между алленовой и конъюгированной группировками сопряженных еналлиеновых углеводородов, т. е. реакция протекает только по схеме $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -циклоприсоединения.

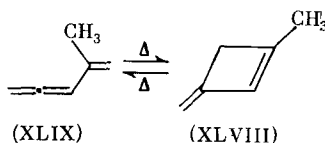
Следует отметить, что эта реакция представляет большой интерес в синтетическом плане. Термическое циклоприсоединение еналлиенов к ненасыщенным кетонам может найти широкое применение в синтезе моноциклических терпеноидов, в частности, производных β -фелландрена^{30, 81}.

* α , β -Ненасыщенные диенофилы реагируют с диенами в *цис*оидной конформации⁸³.

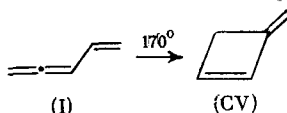
Кроме того, показано ³⁰, что катализируемая основаниями прототропная перегруппировка некоторых аддуктов структуры (СIII) легко приводит к циклическим сопряженным триенам.

б) Электроциклические реакции.

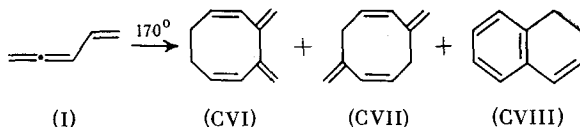
В настоящее время большой интерес проявляется к некатализируемым термическим превращениям триеновых углеводородов, содержащих алленовую группировку ⁸⁴. Электроциклическое превращение последних явилось препаративным способом синтеза некоторых экзотических циклических углеводородов. Однако имеется мало данных, касающихся термического поведения сопряженных еналлиеновых углеводородов. Установлено ³⁹, что пиролаз 2-метил-1,3,4-пентатриена (XLIX) в пентане при 350—450° приводит к образованию 1-метил-3-метиленциклобутена (XLVIII). С увеличением времени пиролиза доля углеводорода (XLVIII) в реакционной смеси оставалась постоянной, что указывало на достижение равновесия. Обратимость процесса доказана также пиролизом метиленициклобутена (XLVIII) и установлением в реакционной смеси того же соотношения углеводородов (XLIX) и (XLVIII).



1,2,4-Пентатриен (I) при 170° испытывает аналогичную циклизацию в метиленциклобутен (CV) ⁸⁵:

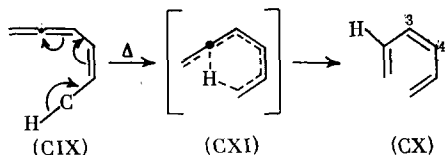


Однако содержание циклического углеводорода (CV) в реакционной смеси не превышает 10%. Основным направлением термического превращения еналлеина (I) является его димеризация, приводящая к образованию не менее семи углеводородов состава $C_{10}H_{12}$. В качестве наиболее интересных указаны ⁸⁵ только три — (CVI), (CVII) и (CVIII):



в) Сигматропные перегруппировки.

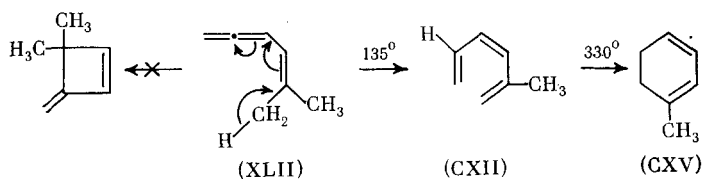
Кроме рассмотренной выше внутримолекулярной циклизации, термическое превращение еналлиенового углеводорода может состоять в сигматропной перегруппировке в сопряженный триен, сопровождаемой [1,5]-H-сдвигом:



Поскольку в этом процессе затрагиваются три электронные пары, синхронная миграция водорода протекает супрафациально⁸⁶.

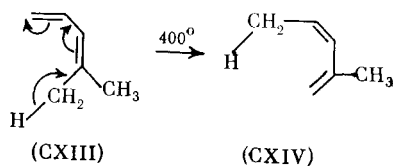
Сигматропная перегруппировка еналлиеновой системы (CIX) в сопряженную триеновую (CX) происходит, как полагают⁸⁷, в результате перестройки орбиталей в шестицентровом переходном состоянии (CXI). Последняя возможна только при условии, что исходный еналлен имеет *цис*-конфигурацию α -этиленовой связи. Экспериментально установленный факт, что 3,4-связь образующегося триена (CX) является *цис*-C=C-связью, подтверждает циклический механизм процесса.

Аналогично протекает сигматропная перегруппировка 5-метил-1,2,4-гексатриена (XLII)³³, быстро превращающегося при 135° в *цис*-2-метил-1,3,5-гексатриен (CXII):



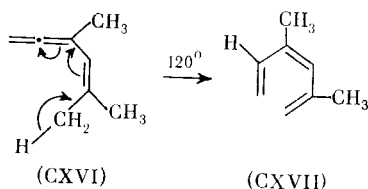
Метиленициклобутеновое производное в этих условиях не образуется. Указанный процесс имеет энергию активации, равную 24,6 ккал/моль, и протекает при аномально низкой температуре.

Аналогичные термические перегруппировки ациклических сопряженных диенов требуют значительно более жестких условий. Так, сигматропная перегруппировка 4-метил-1,3-пентадиена (CXIII) в *цис*-2-метил-1,3-пентадиен (CXIV) протекает при температуре не ниже 400° ($E_a = 32,8$ ккал/моль)⁸⁸:



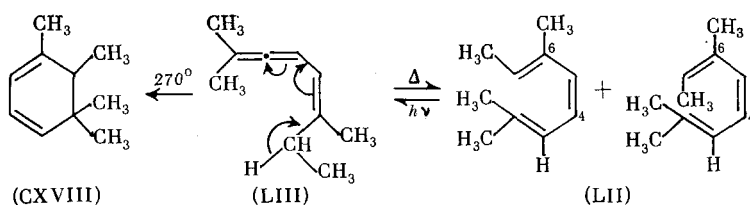
В результате термического превращения еналлена (XLII) при 330° образуется исключительно циклогексадиеновое производное (CXV), что является следствием внутримолекулярной циклизации гексатриена (CXII), обладающего благоприятствующей электроциклическому процессу *цис*-конфигурацией.

Сопряженный еналлиеновый углеводород (CXVI) уже в момент перегонки перегруппировывается в сопряженный триен (CXVII)^{55, 33}:



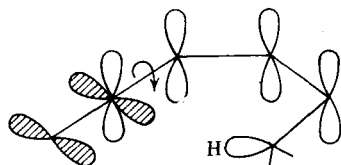
Термически контролируемое превращение сопряженных еналлинов в сопряженные триены интересно сопоставить с фотохимически контролируемым противоположным процессом. Так, 2,6-диметил-2,3,5-октатриен (LII), полученный фотохимической [1, 5]-сигматропной перегруппировкой 2,6-диметил-2,4,6-октатриена (LII), в результате термического [1,5]-Н-сдвига вновь был превращен в исходный триен (LII) восьмиминутным нагреванием при 112—114° (степень конверсии 93%)^{42, 43}. Триен (LII) образуется в виде смеси изомеров 4-*цис*-6-*цис*- и 4-*цис*-6-*транс*-, причем последний значительно преобладает вследствие благоприятных стерических факторов. Как уже отмечено выше, *цис*-конфигурация центральной двойной связи триена (LII) — следствие циклического механизма перегруппировки.

В соответствии с ожидаемым, при более высокой температуре (270°) еналлен (LIII) превращается в циклогексадиен (CXVIII):



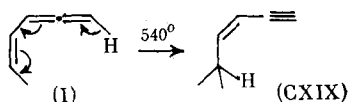
Установлено⁴³, что 4-*транс*-, 6-*транс*- и 4-*транс*-, 6-*цис*-изомеры углеводорода (LII) образуются при хранении еналлена (LIII) в течение нескольких лет при комнатной температуре.

Предполагают³³, что необычная легкость, с которой протекает термическая сигматропная перегруппировка сопряженных еналлинов (по сравнению с сопряженными диенами), объясняется специфическим влиянием алленовой группировки. В случае [1,5]-Н-сдвига в еналлоне водород мигрирует к атому С в *sp*-состоянии, обладающему большей электроотрицательностью, чем атом С в *sp*²-состоянии, к которому мигрирует атом Н в диене. Кроме того, в результате сигматропной перегруппировки еналлена происходит разрыв C_{sp}—H-связи и образование более прочной C_{sp}²—H-связи. Эти эффекты приводят к значительному снижению энергии активации процесса. Стабилизация переходного состояния в процессе перегруппировки еналлена в сопряженный триен может происходить за счет частичного вовлечения в сопряжение π-орбиталей концевой C=C-связи алленовой группировки:



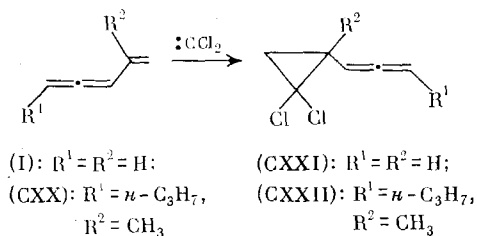
Недавно установлен⁸⁵ новый тип [1,5]-сигматропной перегруппировки 1,2,4-пентатриена (I), при которой водород мигрирует от концевого атома углерода алленовой группировки к концевому С-атому α-этиленовой связи. В результате перегруппировки, протекающей при очень высокой

температуре (540°), образуется 2-пентен-4-ин (CXIX):



г) Хелетропные реакции

Сопряженные еналлиеновые углеводороды реагируют с карбенами. Эта реакция, относящаяся к числу нелинейных хелетропных процессов³⁸, изучена на примере взаимодействия дихлоркарбена с 1,2,4-пентатриеном (I)⁸⁹ и 2-метил-1,3,4-октатриеном (CXX)⁹⁰. Реакция осуществлена при эквимольном соотношении еналлен — дихлоркарбен, причем последний генерирован из *трет*-BuOK и хлороформа. Доказано, что в обоих случаях атаке дихлоркарбена подвергается α -этиленовая связь еналлиенов; это демонстрирует ее большую нуклеофильность по сравнению с $C=C$ -связями алленовой группировки:



Результатом избирательного присоединения CCl_2 к α -этиленовой связи еналлиенов (I) и (CXX) явился синтез новых производных *гем*-дихлорциклопропана (CXXI) и (CXXII), содержащих алленовую группировку, сопряженную с циклопропановым кольцом.

Большая нуклеофильность α -этиленовой связи еналлена (I), проявляющаяся в его реакции с дихлоркарбеном, подтверждается также результатом эпексидирования этого углеводорода *n*-нитронадбензойной кислотой.

3. Каталитическое гидрирование

Избирательное ступенчатое гидрирование сопряженных еналлиеновых углеводородов не изучено. Исчерпывающее гидрирование этих соединений гладко протекает на палладиевом и платиновом катализаторах, что было использовано для доказательства строения многих сопряженных еналлиенов^{45, 47, 42, 43}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Гинзбург, Ж. общ. химии, 10, 513 (1940).
2. J. Bell, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1957, 2597.
3. E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whiting, Там же, 1960, 341.
4. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова, Успехи химии, 27, 162 (1958).
5. J. P. Dulcere, M. L. Roumestant, J. Gore, Tetrahedron Letters, 1972, 4465.
6. J. P. Dulcere, J. Gore, M. L. Roumestant, Bull. soc. chim. France, 1974, 1119.
7. J. Gore, J. P. Dulcere, J. Chem. Soc., 1972, 866.
8. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, З. Т. Карапетян, Арм. хим. ж., 22, 77 (1969).
9. Ш. О. Баданян, М. С. Саргсян, Там же, 27, 651 (1974).
10. J. P. Bianchini, C. Arand, J. Sarraillh, Comp. rend., 267 (C), 1144 (1968).

11. L. Miginiac, Там же, 247, 2156 (1958).
12. M. Bertrand, M. Delepine, Там же, 247, 824 (1958).
13. P. Rona, P. Crabbe, J. Am. Chem. Soc., 40, 9733 (1968).
14. C. Descoins, C. A. Henrick, J. B. Siddal, Tetrahedron Letters, 1972, 3777.
15. А. А. Петров, В. А. Кормер, Изв. ВУЗов, химия и хим. технология, 3, 112 (1960).
16. А. А. Петров, В. А. Кормер, Т. В. Яковлева, Ж. общ. химии, 30, 2238 (1960).
17. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, В. А. Кормер, Там же, 31, 1518 (1961).
18. А. В. Федорова, А. А. Петров, Там же, 32, 3537 (1962).
19. В. А. Кормер, Докт. диссерт., ЛТИ Л., 1971.
20. Л. Н. Черкасов, Х. В. Бальян, Ж. орг. химии, 2, 1751 (1966).
21. Л. Н. Черкасов, ЖВХО им. Менделеева, 17, 111 (1972).
22. Л. Н. Черкасов, Ж. орг. химии, 7, 1319 (1971).
23. Л. Н. Черкасов, Изв. ВУЗов, химия и хим. технология, 16, 980 (1973).
24. Л. Н. Черкасов, Ж. орг. химии, 10, 1546 (1974).
25. Л. Н. Черкасов, Там же, 9, 15 (1973).
26. Т. В. Стадничук, В. А. Кормер, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 34, 3279 (1964).
27. J. Grimaldi, M. Bertrand, Bull. soc. chim. France, 1971, 947.
28. M. Bertrand, Y. Pasternak, J. C. Traynard, J. Le Gras, A. Guillemonat, Ann. Fac. Sci. Marseille, 35, 105 (1964).
29. A. Cozzone, J. Grimaldi, M. Bertrand, Bull. soc. chim. France, 1966, 1656.
30. J. Grimaldi, These doct. sci phys., Fac. Sci Univ. Aix Marseille, 1970, РЖХим., 1975, 17Ж51.
31. J. Grimaldi, M. Bertrand, Bull. soc. chim. France, 1971, 4316.
32. Я. М. Слободин, И. З. Эгенбург, Ж. орг. химии, 9, 1791 (1973).
33. L. Skatteboel, Tetrahedron, 25, 4933 (1969).
34. J. Klein, S. Brenner, Там же, 26, 5807 (1970).
35. J. Klein, S. Brenner, J. Am. Chem. Soc., 91, 3094 (1969).
36. J. Klein, S. Brenner, J. Organometal. Chem., 18, 291 (1969).
37. R. Criegee, K. Noll, Liebigs Ann., 627, 1 (1959).
38. Р. Вудворд, Р. Хоффман, Сохранение орбитальной симметрии, «Мир», М., (1971).
39. E. Gil Av, J. Herling, Tetrahedron Letters, 1967, 1.
40. F. T. Bond, J. Org. Chem., 31, 3057 (1966).
41. Р. Р. Костилов, сб. Современные проблемы органической химии, вып. 3, Изд. ЛГУ, 1974.
42. K. J. Crowley, Proc. Chem. Soc., 1964, 17.
43. K. J. Crowley, J. Org. Chem., 33, 3679 (1968).
44. R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc., 83, 2806 (1961).
45. R. Srinivasan, J. Chem. Phys., 38, 1039 (1963).
46. R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc., 84, 3982 (1962).
47. D. H. R. Barton, Helv. Chim. Acta, 42, 2604 (1959).
48. W. Moor, H. Ward, J. Org. Chem., 25, 2073 (1960).
49. L. Skatteboel, Tetrahedron Letters, 1961, 167.
50. W. R. Moor, H. R. Ward, J. Org. Chem., 27, 4179 (1962).
51. L. Skatteboel, Acta Chem. Scand., 17, 1683 (1963).
52. L. Skatteboel, J. Org. Chem., 31, 2789 (1966).
53. E. Doering, P. M. La Flamme, Tetrahedron, 2, 75 (1958).
54. T. J. Logan, Tetrahedron Letters, 1961, 173.
55. L. Skatteboel, Tetrahedron, 23, 1107 (1967).
56. L. Skatteboel, Chem. Ind., 1962, 2146.
57. H. Nozaki, T. Aratani, R. Noyori, Tetrahedron Letters, 1968, 2087.
58. H. R. Ward, R. Lawler, H. Y. Loken, J. Am. Chem. Soc., 90, 7359 (1968).
59. W. M. Jones, D. L. Krause, Там же, 93, 551 (1971).
60. R. B. Reinarz, G. J. Fonken, Tetrahedron Letters, 1973, 4591.
61. P. S. Skell, R. R. Engel, J. Am. Chem. Soc., 89, 2912 (1967).
62. N. Bodor, M. J. S. Dewar, Z. B. Maksic, Там же, 95, 5245 (1973).
63. Я. М. Слободин, А. П. Хитров, Ж. орг. химии, 10, 1123 (1974).
64. F. T. Bond, D. E. Bradway, J. Am. Chem. Soc., 87, 4977 (1965).
65. A. Ghenculescu, M. Hanack, Tetrahedron Letters, 1970, 2827.
66. A. C. Day, M. C. Whiting, J. Chem. Soc. (B), 1967, 991.
67. D. R. Taylor, Chem. Rev., 67, 317 (1967).
68. В. А. Кормер, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 30, 216 (1960).
69. J. F. Labarre, F. Gallais, Compt. rend., 253, 1935 (1961).
70. J. F. Labarre, Ann. chim., 8, 45 (1963).
71. J. H. Wotiz, W. D. Clemer, J. Am. Chem. Soc., 74, 1860 (1952).
72. J. H. Wotiz, D. E. Mancuso, J. Org. Chem., 22, 207 (1957).
73. А. А. Петров, Т. В. Яковлева, В. А. Кормер, Опт. и спектр., 7, 267 (1959).
74. E. Vincent, L. Pujol, J. Metzger, Ann. Fac. Sci Marseille, 35, 3 (1964).
75. J. Grimaldi, A. Cozzone, M. Bertrand, Bull. soc. chim. France, 1967, 2723.
76. M. Bertrand, J. Grimaldi, Compt. rend., 265 (C), 196 (1967).

77. J. Grimaldi, M. Bertrand, *Tetrahedron Letters*, 1969, 3269.
78. J. Grimaldi, M. Bertrand, *Bull. soc. chim. France*, 1971, 957.
79. J. Grimaldi, M. Bertrand, Там же, 1971, 973.
80. E. C. Ashby, J. Prather, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 729 (1966).
81. M. Bertrand, J. Grimaldi, B. Waegell, *Chem. Commun.*, 1968, 1141.
82. M. Bertrand, J. Grimaldi, B. Waegell, *Bull. soc. chim. France*, 1971, 962.
83. C. G. Cardenas, *Chem. Commun.*, 1970, 134.
84. L. Skatteboel, S. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4506 (1965).
85. H. Hopf, *Angew. Chem.*, 87, 235 (1975).
86. Ж. Матье, Р. Панико, Курс теоретических основ органической химии, «Мир», М., 1975, стр. 410.
87. K. L. Mikolajczak, M. O. Bagby, R. B. Bates, E. A. Wolff, *J. Org. Chem.*, 30, 2983 (1965).
88. J. Wolinsky, B. Chollar, M. D. Baird, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2775 (1962).
89. Я. М. Слободин, И. З. Эгенбург, *Ж. орг. химии*, 6, 2629 (1970).
90. Я. М. Слободин, И. З. Эгенбург, Там же, 6, 188 (1970).

Северо-западный заочный политехнический институт,
кафедра общей химии, Ленинград
