

УДК 547.1.14; 542.91; 541.11

## РЕАКЦИЯ 1,5-СДВИГА

Миронов В. А., Федорович А. Д., Ахрем А. А.

Рассмотрены и систематизированы опубликованные по июнь 1979 г. данные относительно реакции 1,5-сдвига водорода и заместителей в циклических и ациклических диенах и триенах, а также в гомодиенильных системах.

Библиография — 197 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1272
II. Циклопентадиены	1273
III. Индены	1281
IV. Циклогексадиены-1,3	1283
V. Циклогептадиены-1,3	1283
VI. Циклогептатриены	1288
VII. Циклооктадиены-1,3	1290
VIII. Циклооктатриены	1290
IX. Циклононадиены	1292
X. Ациклические диены	1292
XI. Гомодиенильные системы	1294
XII. Общность, характерные признаки и механизм реакций	1297

## I. ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия в 1961 г. [1] реакции 1,5-сдвига водорода изомерные превращения диеновых и полиеновых углеводородов привлекают значительное внимание исследователей. Можно без преувеличения сказать, что работы в этом направлении, а также изучение других видов термических внутримолекулярных перегруппировок превратились к настоящему времени в самостоятельную интенсивно развивающуюся область органической химии. Исследования в этой области имеют важное значение для понимания общей проблемы валентной таутомерии и валентной изомеризации.

В ряду так называемых сигматропных перегруппировок 1,5-сдвиг водорода и заместителей в настоящее время является наиболее хорошо изученной реакцией, однако какая-либо обзорная литература по данному вопросу отсутствует. Настоящий обзор имеет целью восполнить упомянутый пробел. Имеющиеся литературные данные при рассмотрении классифицируются по типам углеводородных систем; при этом расположение материала примерно соответствует последовательности его опубликования.

Исторически первой и наиболее хорошо изученной системой, в которой зарегистрирован 1,5-сдвиг как водорода, так и заместителей, является ряд циклопентадиенов.

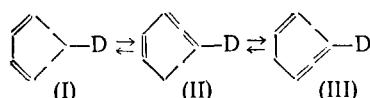
## II. ЦИКЛОПЕНТАДИЕНЫ

### 1. 1,5-Сдвиг водорода

Рассмотрение ранних литературных данных позволяет отметить, что во многих случаях, когда строение замещенного циклопентадиена было достаточно надежно установлено, расположение двойных связей в веществе не соответствовало тому, которого можно было бы ожидать исходя из схемы синтеза. Так, при декарбоксилировании 2,4-дифенилцикlopентадиен-1,3-карбоновой-1 кислоты [2] получен 1,4-дифенилцикlopентадиен вместо ожидавшегося 1,3-изомера. Циклопентадиенкарбоновая кислота, образующаяся при обработке циклопентадиенилкалия углекислотой, представляет собой 1-изомер [3], а не 5-изомер, как это предполагалось ранее. Дегидратация 2,3,4-триметилцикlopентен-2-ола-1 приводит к 1,2,3-триметилцикlopентадиену вместо 1,2,5-замещенного соединения [4]. Метиловый эфир циклопентадиен-1,3-карбоновой-1 кислоты при димеризации реагирует частично в виде 2-изомера [5—7]. Пиролиз 3,3-дихлорцикlopентена-1 приводит к 2-хлорцикlopентадиену, а не к соответствующему 1-изомеру [8]. Наконец, при дегидратации 1-фенилцикlopентен-2-ола-1 получен 1-фенилцикlopентадиен вместо 2-фенилцикlopентадиена [9]. Аномальные явления наблюдались также при алкилировании натриевых, литиевых и магниевых производных циклопентадиенил-аниона. Рассмотрение схемы данной реакции позволяет убедиться, что при присоединении заместителя к любому из равноценных С-атомов циклопентадиенил-аниона должен образоваться 5-замещенный циклопентадиен. Однако в действительности в результате данной реакции обычно образовывались смеси 1- и 2-изомеров [10—13], а в более мягких условиях — в основном 1-изомеры [12, 14, 15].

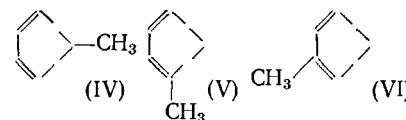
Независимость строения замещенного циклопентадиена от метода синтеза показана Мироновым и др. [16, 17], которые установили, что пять различных путей синтеза, формально направленных к 1,4- или 2,5-диметилцикlopентадиенам, во всех случаях приводят только к 1,3-диметилцикlopентадиену. Авторы, наблюдавшие ранее упомянутые выше аномалии, или не пытались объяснить их, или объясняли необратимой изомеризацией первоначально образовавшегося замещенного циклопентадиена в энергетически более выгодный изомер. Среди большинства исследователей господствовала убежденность в достаточно строгой фиксированности внутрициклических двойных связей в циклопентадиеновом ядре; более того, отсутствие изомеризации циклопентадиенов считалось доказанным [18, 19].

В 1961 г. Миронов и др. [20—26] доказали, что система двойных связей в циклопентадиеновом ядре обладает исключительно высокой подвижностью. Были разработаны специальные низкотемпературные методы синтеза циклопентадиенов, позволившие получить индивидуальные изомеры и исследовать их термические превращения. Впервые непосредственные превращения изомерных циклопентадиенов друг в друга наблюдались [20] на примере 5-дейтероцикlopентадиена (I), приготовленного при обработке циклопентадиенилмагнийбромида окисью дейтерия при  $-5^{\circ}$ . В течение 1 ч при  $60^{\circ}$  диен (I) превращается в смесь равных количеств 5-, 1- и 2-дейтероцикlopентадиенов (I), (II) и (III), причем это превращение не сопровождается водородным обменом между молекулами [20, 26].

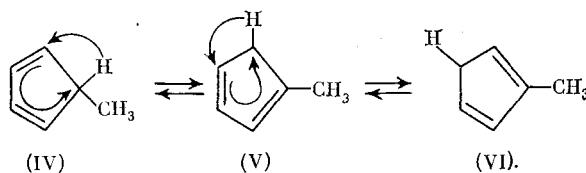


Авторы [20, 26] объяснили этот процесс обратимой миграцией системы двойных связей при одновременном перемещении атома водорода из положения 5 циклопентадиенового ядра, что приводит к установлению термодинамического равновесия между изомерами (I)–(III). В структуре (I) сдвиг двойных связей возможен также за счет аналогичной миграции атома дейтерия, однако такая перегруппировка является вырожденной, так как не изменяет структуры вещества. При последовательном во времени получении ИК-спектров диена (I) в процессе установления рассматриваемого равновесия обнаружено [26, 27], что последовательность изомеризации дейтероцикlopентадиенов соответствует схеме: (I)  $\rightleftharpoons$  (II)  $\rightleftharpoons$  (III).

В работах [22, 23] описаны низкотемпературные методы синтеза всех трех возможных изомеров метилцикlopентадиена (IV), (V) и (VI):



Установлено [22, 23, 26], что при 298° К в жидкой и газовой фазах 5-метилцикlopентадиен (IV) изомеризуется в 1-замещенный диен (V). Превращение практически завершается в жидкой фазе за 3 ч, а в газовой фазе за 4 ч; при этом 2-метилцикlopентадиен (VI) образуется лишь в незначительных количествах (<5%). Отмечено: концентрация изомера (IV) за равные интервалы времени уменьшается вдвое (период полуреакции постоянен). Диен (V) изомеризуется намного медленнее, однако при 25° в течение 2–3 сут в жидкой фазе (и еще медленнее в газовой фазе) вещество превращается в смесь примерно равных количеств 1-замещенного (V) и 2-замещенного (VI) изомеров, содержащую <3% изомера (IV); в дальнейшем состав этой смеси не изменяется. Перегонка диенов (IV), (V) или (VI) при атмосферном давлении [22, 23, 26] (т. кип. ~72°) приводит к образованию той же смеси диенов (V) и (VI). Образование при термической изомеризации каждого из метилцикlopентадиенов одной и той же, впоследствии не изменяющейся их смеси, позволило авторам [22, 23, 26] сделать вывод, что между названными диенами устанавливается термодинамическое равновесие. Возникновение однородного 1-метилцикlopентадиена (V) на промежуточных стадиях превращения 5-метилцикlopентадиена в смесь диенов (V) и (VI) показывает, что в процессе установления равновесия и, очевидно, в равновесном состоянии перемещение двойных связей осуществляется избирательно по схеме, соответствующей миграции водорода из положения 5 цикlopентадиенового ядра к соседнему атому углерода или по схеме 1,5-сдвига водорода<sup>1</sup>:



<sup>1</sup> Нетрадиционное обозначение электронного переноса в данной статье (как и в цитируемых) используется для того, чтобы подчеркнуть, что сущностью 1,5-сдвига является перемещение именно системы двух двойных связей.

Аналогичные циклы экспериментов проделаны теми же авторами на примерах 1,2-диметил- [25], 1,2,3-триметил- [24] и 1,2,3,4-тетраметилзамещенных [21] циклопентадиенов. В каждом из упомянутых случаев наблюдалась легко осуществляющаяся изомеризация диенов, которая завершается установлением термодинамического равновесия между изомерами, отличающимися положением системы внутрициклических двойных связей. Зафиксирована также [24] последовательность взаимных превращений изомеров, соответствующая схеме 1,5-сдвига водорода.

Изложенные экспериментальные данные позволили авторам [26] сделать следующие выводы. В циклопентадиеновом ядре при относительно низкой температуре (20—80°) осуществляется миграция системы внутрициклических двойных связей; в результате реакции образуются равновесные смеси изомеров. Взаимные превращения изомерных циклопентадиенов осуществляются строго избирательно в результате перемещения водорода из положения 5 циклопентадиенового ядра к соседнему атому углерода (в положение 1), что соответствует схеме 1,5-сдвига водорода. Реакция осуществляется по внутримолекулярному механизму, так как не сопровождается водородным обменом между молекулами и имеет первый порядок (постоянство периода полуреакции и сравнимая скорость изомеризации в жидкой и газовой фазах).

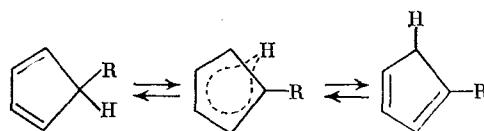
В 1964 г. Рот [28], по аналогии с работами [20, 26], синтезировал 1,2,3,4,5-пентадейтероцикlopентадиен и установил, что при нагревании его до 45—65° атомы водорода равномерно располагаются между положениями 1,2 и 5 циклопентадиенового ядра, причем реакция не сопровождается водородным обменом. Это подтвердило сделанные в [20, 26] выводы. В [28] получены кинетические параметры изомеризации пентадейтероцикlopентадиена:  $\Delta G^{\ddagger} = 24,3$  ккал/моль<sup>2</sup>,  $\lg A = 12,06$ .

В работах [29—31] воспроизведены эксперименты [22, 23, 26] по синтезу и исследованию изомерных превращений диена (IV), подтвержден первый порядок реакции и найдены для превращения (IV)→(V) значения  $\Delta H^{\ddagger} = 20,4$  ккал/моль,  $\Delta S^{\ddagger} = -10$  э. е. Установлено [29], что скорость реакции не изменяется при разбавлении пробы вещества четыреххлористым углеродом или при проведении реакции в плановом сосуде. Подтверждены также [29, 30] данные работ [16, 22, 25, 26] в составе равновесных смесейmono- и диметилцикlopентадиенов. Те же авторы [31] воспроизвели описанные ранее [20, 26] эксперименты по синтезу и изомеризации 5-дейтероцикlopентадиена.

В 1969 г. Мак-Лин и др. [32] по методу, сходному с описанным в [22, 23, 26], синтезировали 5-метилпентадейтероцикlopентадиен, сравнили кинетические параметры его превращения в 1-изомер ( $\Delta H^{\ddagger} = 22,35$  ккал/моль,  $\Delta S^{\ddagger} = -6,2$  э. е.) с соответствующими величинами для 5-метилцикlopентадиена ( $\Delta H^{\ddagger} = 19,9$  ккал/моль,  $\Delta S^{\ddagger} = -10,8$  э. е.) и вычислили изотопный эффект  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 6$ . Измеренная величина представляет собой сумму первичного кинетического изотопного эффекта и вторичного эффекта, создаваемого четырьмя D-атомами, находящимися при двойных связях, однако последний вряд ли составляет 10% от приведенной величины. Таким образом, первичный кинетический изотопный эффект 1,5-сдвига водорода в ряду цикlopентадиенов намного превышает величину, которую можно было ожидать исходя из разности энергий разрыва связей C—D и C—H. Это показывает, что в переходном состоянии мигрирующий атом водорода (дейтерия) равноудален от исход-

<sup>2</sup> Здесь и далее для перевода приводимых в статье величин  $\Delta G^{\ddagger}$ ,  $\Delta H^{\ddagger}$  и  $\Delta S^{\ddagger}$  в систему СИ следует умножать эти величины на 4, 18.

ного (С(5)) и конечного (С(1)) центров миграции:



Такой механизм подтверждается также высокой отрицательной величиной энтропии активации реакции  $\Delta S^{\ddagger} = -8 \div -10$  э. е., соответствующей строго упорядоченному переходному состоянию, и хорошо объясняет строгую последовательность взаимных превращений изомеров.

Практически все последующие работы [33–50] по изучению произвольных циклопентадиена проделаны с учетом высокой скорости их изомеризации.

Скорость изомерных превращений циклопентадиенов существенно зависит от характера замещения. Так, в 5-замещенных циклопентадиенах 1,5-сдвиг водорода происходит со скоростью много большей, чем в их изомерах со свободной метиленовой группой [22, 23]. Накопление алкильных групп в циклопентадиеновом ядре заметно снижает скорость реакции [26, 30]. Электроноакцепторные заместители, по-видимому, оказывают противоположный эффект [5].

Описанные выше кинетические измерения проделаны для практически необратимой реакции (IV)  $\rightarrow$  (V). Недавно [51] изучена кинетика обратимой изомеризации термодинамически стабильных циклопентадиенов (V)  $\rightleftharpoons$  (VI), исходя из индивидуального диена (VI), при 50–80°. Получены значения  $\Delta H^{\ddagger} = 20,5$  ккал/моль,  $\Delta S^{\ddagger} = -15,7$  э. е. для реакции (VI)  $\rightarrow$  (V) и  $\Delta H^{\ddagger} = 20,6$  ккал/моль,  $\Delta S^{\ddagger} = -15,1$  э. е. для реакции (V)  $\rightarrow$  (VI). Обращает на себя внимание, что в пределах точности измерений энталпии активации превращений (IV)  $\rightarrow$  (V) [29, 32] и (V)  $\rightarrow$  (VI) [51] совпадают по величине. Это позволило сделать вывод [51], что резкое различие скоростей упомянутых процессов практически обусловлено только действием энтропийного фактора. Иными словами, различие в скорости реакции 1,5-сдвига водорода в циклопентадиенах, изомерных по расположению системы внутрициклических двойных связей, определяется главным образом величиной энтропии активации. Отсюда относительная термодинамическая стабильность изомеров и, соответственно, их концентрация в равновесной смеси должны в значительной степени зависеть от значений их энтропии.

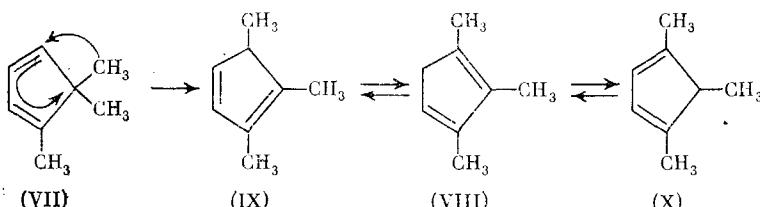
Состав равновесных смесей замещенных циклопентадиенов в настоящее время достаточно хорошо изучен, причем известна общая тенденция — 5-замещенные циклопентадиены менее энергетически выгодны, чем изомеры со свободной метиленовой группой [26]. Изменение природы алкильной группы в моноалкилцикlopентадиенах не отражается на составе равновесной смеси (1- и 2-алкилцикlopентадиены в соотношении 44 : 56) [52]. Наличие в циклопентадиеновом ядре заместителей, удлиняющих цепь сопряжения, приводит к тому, что преобладающий (не менее 95%) в смеси изомер имеет структуру 1-изомера (фенилцикlopентадиен [9], циклопентадиенкарбоновая кислота [3, 7, 53], а также ее метиловый эфир [3, 7] и хлорангидрид [54]). Однако введение тех же группировок в боковую цепь алкилцикlopентадиена, даже в  $\alpha$ -положение, практически не отражается на составе равновесной смеси по сравнению с алкилцикlopентадиенами [55].

Известно [31, 56], что миграция системы двойных связей в циклопентадиенах ускоряется под действием сильных оснований. Так, в присутствии амида натрия в жидкок аммиаке даже при 240° К алкилирование

цикlopентадиенил-аниона приводит непосредственно к равновесным смесям алкилцикlopентадиенов [52, 56, 57]. Едкий натр в метаноле также катализирует изомерные превращения цикlopентадиенов [31]. Однако в условиях щелочного катализа в цикlopентадиенах осуществляется водородный обмен [31]; можно полагать, что в данном случае реакция осуществляется по механизму, отличающемуся от указанного выше, а именно: путем гетеролитического разрыва C—H-связи в положении 5 цикlopентадиенового ядра с последующим протонированием образующегося цикlopентадиенил-аниона.

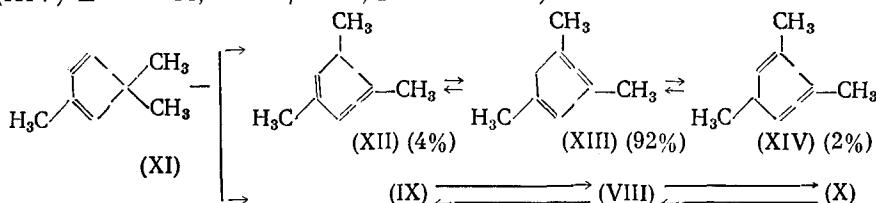
## 2. 1,5-Сдвиг алкильной группы

Авторы работы [4] наблюдали необратимую термическую изомеризацию 1,5,5-триметилцикlopентадиена (VII) в 1,2,3-триметилцикlopентадиен (VIII) в газовой фазе при 623° К. Впоследствии [56, 58—61] установлено, что данная реакция приводит к равновесной смеси вицинально замещенных триметилцикlopентадиенов, в которой изомер (VIII) преобладает [24].



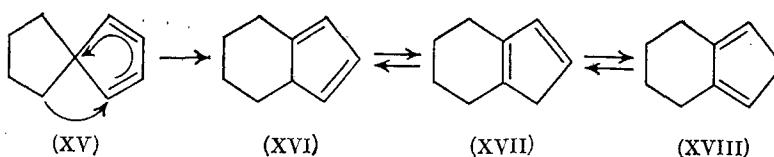
Получены кинетические параметры этой реакции:  $\Delta H^\ddagger = 40,3$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = -1$  э. е. (350—400°), по данным [58, 59] и  $\Delta H^\ddagger = 43,8$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = 0,7$  э. е. (328—430°, по данным [60, 61]).

Изомеризация этого же типа наблюдалась [59] на примере 2,5,5-триметилцикlopентадиена (для реакции (XI)  $\rightarrow$  (VIII) + (IX) + (X)  $\Delta H^\ddagger = 44,2$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = 6$  э. е. и для реакции (XI)  $\rightarrow$  (XII) + (XIII) + (XIV)  $\Delta H^\ddagger = 44,4$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = 3$  э. е.).

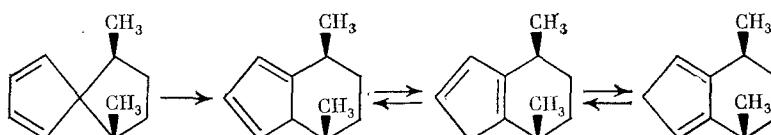


Аналогично (XI) 5,5-диметилцикlopентадиен [56, 62] превращается при 220—330° в смесь 1,2- и 2,3-диметилцикlopентадиенов ( $\Delta H^\ddagger = 43,3$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = 3$  э. е. [62]).

По той же схеме может протекать изомеризация в спиранных цикlopентадиенах; так, *спиро*[4,4]-нонадиен-2,4 (XV) при 503—593° К в газовой фазе гладко превращается [63, 64] в равновесную смесь соединений тетрагидроинденового ряда — бицикло[4,3,0]нонадиенов (XVI), (XVII) и (XVIII), содержащую >85% (XVII), ~10% (XVIII) и <5% (XVI).



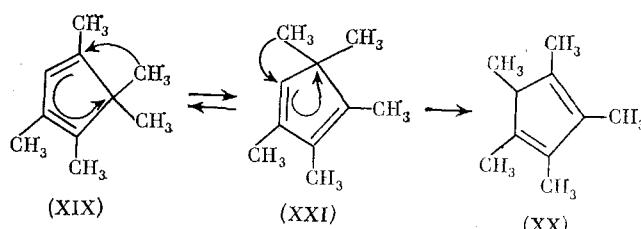
Данные работ [63, 64] впоследствии были подтверждены в [65]; получены кинетические параметры реакции (XV)  $\rightarrow$  (XVI) + (XVII) + (XVIII):  $\Delta H^\ddagger = 34,6$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = -1$  э. е. Изучение той же реакции на примере *цикло*- и *транс*-6,9-диметил-*спиро*[4,4] нонадиенов-2,4 показало [66], что изомеризация осуществляется строго стереоспецифично, с сохранением конфигурации исходного соединения, например:



Аналогичная изомеризация наблюдалась на примере *спиро*[4,5]декадиена-2,4 [65] ( $\Delta H^\ddagger = 45,5$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = 6$  э. е.), причем состав образующейся равновесной смеси бицикло [5,3,0]декадиенов (90% 1(5),2-изомера) весьма близок к упомянутому выше для аналога с шестичленным кольцом. Интересно, что изомеризация *спиро*[4,3] октадиена-2,4 в смесь бицикло[3,3,0] октадиенов (1,4- и 1(5),2-изомеры в соотношении 1 : 1,3) с превращением четырехчленного цикла в пятичленный [67] протекает уже при  $100^\circ$ , т. е. много легче, чем для описанных выше аналогов ( $\Delta G^\ddagger = 29,2$  ккал/моль,  $\lg A = 13,8$ ) <sup>3</sup>. Данная реакция практически необратима в связи с тем, что изомеры цикlopентадиенов, содержащие две алкильные группы в положении 5, являются термодинамически нестабильными (ср. с описанным выше для 5-замещенных цикlopентадиенов).

Во всех упомянутых случаях изомеризация 5,5-дизамещенных цикlopентадиенов избирательно осуществляется путем внутримолекулярной миграции алкильной группы из положения 5 к соседнему атому углерода (по схеме 1,5-сдвига), так как в результате реакции устраняется геминальное замещение и ни в одном из случаев не было зарегистрировано образования продуктов 1,3-сдвига. На заключительной стадии процесса устанавливается равновесие между изомерами, которые отличаются положением внутрициклических двойных связей в результате 1,5-сдвига водорода, проходящего со значительно большей скоростью, чем сдвиг заместителя.

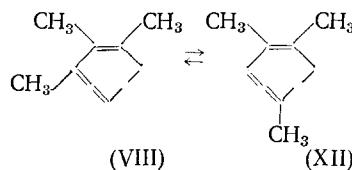
Изучены термические превращения ряда 5,5-дизамещенных цикlopентадиенов, в которых 1,5-сдвиг алкильной группы не должен приводить к устранению геминального замещения, т. е. цикlopентадиенов, имеющих замещенные положения 1 и 4. Установлено [69—71], что 1,2,4,5,5-лентаметилцикlopентадиен (XIX) при  $400$ — $500^\circ$  (время контакта  $\sim 8$  с) превращается в 1,2,3,4,5-пентаметилцикlopентадиен (XX), причем промежуточным продуктом реакции является 1,2,3,4,5-пентаметилцикlopентадиен (XXI):



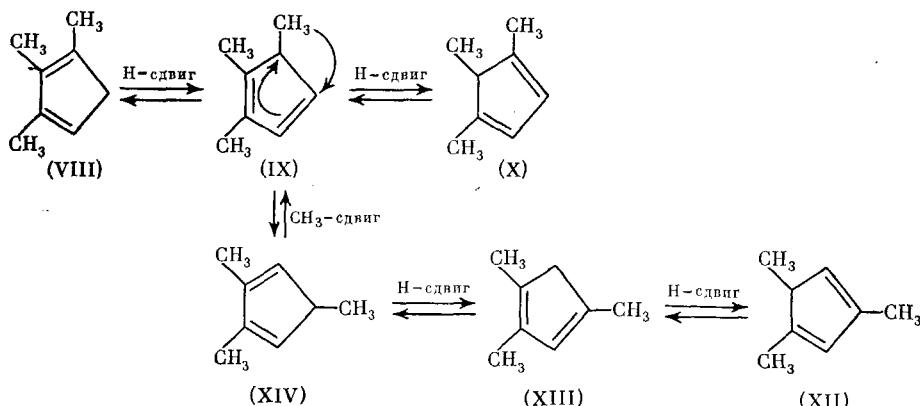
<sup>3</sup> Термические превращения *спиро*[4,2] гептадиена-2,4 протекают другим путем, приводя к сложной смеси углеводородов, содержащей 6-метилфульвен, аллилцикlopентадиены и 1,2-диметилцикlopентен-3 [63, 68].

Образование на промежуточных стадиях реакции гем-замещенного диена (XXI) показывает, что данная реакция представляет собой комбинацию двух последовательных актов 1,5-сдвига метильной группы. Первой (лимитирующей) стадией является обратимая изомеризация (XIX)  $\rightleftharpoons$  (XXI), не нарушающая геминального замещения; вторая (необратимая) стадия (XXI)  $\rightarrow$  (XX) приводит к термодинамически стабильному диену, в котором может осуществляться 1,5-сдвиг водорода. Аналогичное превращение при несколько более низкой температуре (330—460°) наблюдалось на примере 1,4,5,5-тетраметилцикlopентадиена [56, 72].

В термодинамически стабильных цикlopентадиенах (со свободной метиленовой группой) при 400—500° (время контакта  $\sim 8$  с) наблюдается обратимая скелетная изомеризация, которая приводит к равновесным смесям диенов, различающихся характером замещения. Впервые изомеризацию такого типа наблюдали в 1968 г. Миронов и др. [73—75], показавшие, что при 400—500° 1,2,3- и 1,2,4- trimethylцикlopentadiены (VIII) и (XIII)<sup>4</sup> образуют равновесную смесь, содержащую 55% «1,2,3-изомеров» (VIII)—(X) и 45% «1,2,4-изомеров» (XII)—(XIV).



Регистрируемая скорость изомеризации (VIII)  $\rightarrow$  (XII) заметно выше, чем обратной реакции (XII)  $\rightarrow$  (VIII); в то же время соотношение концентраций групп изомеров [(VIII)—(X)]:[(XII)—(XIV)] в равновесном состоянии равно 1,22:1. Отсюда был сделан вывод [73—75], что непосредственно структуры (VIII) и (XII) не являются ответственными за обсуждаемое превращение, и промежуточными веществами являются 5-замещенные цикlopентадиены. Учитывая, что скорость реакции хорошо коррелирует с содержанием изомеров (IX) и (XIV) в соответствующих исходных равновесных смесях, в качестве механизма реакции рассматривалась схема:



Первоначальной стадией процесса является миграция водорода, приводящая к нестабильному изомеру, содержащему мигрирующий заместитель в положении 5. Лимитирующая стадия изомеризации представляет

<sup>4</sup> Точнее, соответствующие равновесные смеси изомеров по положению двойных связей, в которых названные диены преобладают.

собой обратимый внутримолекулярный 1,5-сдвиг метильной группы (IX)  $\rightleftharpoons$  (XIV). На заключительной стадии реакции в изомере с другим типом замещения устанавливается равновесие по положению двойных связей.

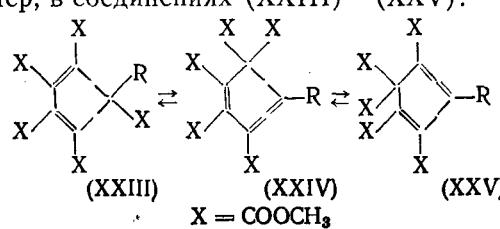
В сходных условиях наблюдалась обратимая скелетная изомеризация 1,2- и 1,3-диметилзамещенных [76], а также 1,2- и 1,3-ди-*втор*-бутилзамещенных циклопентадиенов [57]. В том и в другом случае образовались равновесные смеси изомеров, различающихся взаимным расположением заместителей. Отмечено [57], что скорость миграции *втор*-бутильной группы выше, чем метильной.

Осуществлен синтез и изучены термические превращения [77] 1,2,3,4-тетраметилцикlopентадиена, содержащего меченую  $^{14}\text{C}$  метильную группу в положении 1(4). Установлено, что при 400—500° метка равномерно распределяется между метильными группами в положениях 1(4) и 2(3); при этом появления меченого атома углерода в цикле не зарегистрировано. Этот результат хорошо согласуется с описанным выше механизмом изомеризации термодинамически стабильных циклопентадиенов, который имеет в качестве основной стадии обратимый термический внутримолекулярный 1,5-сдвиг алкильной группы, и позволяет однозначно исключить альтернативный механизм, включающий в себя разрыв цикла по связи C(1)—C(5) циклопентадиенового ядра и последующую рециклизацию по направлению CH<sub>3</sub> при C(1)—C(4) (с переносом реакционного центра и сдвигом водорода, ср. гл. IV).

Таким образом, в ряду замещенных циклопентадиенов обнаружено четыре типа миграции алкильной группы при 200—450°, приводящей к изменению характера замещения: 1) обратимая термическая изомеризация 5,5-дизамещенных циклопентадиенов, не нарушающая геминального замещения; 2) необратимая термическая изомеризация 5,5-дизамещенных циклопентадиенов в диены со свободной метиленовой группой; 3) необратимая термическая изомеризация 5,5-дизамещенных циклопентадиенов, содержащих заместители в положениях 1 и 4, в диены со свободной метиленовой группой, которая представляет собой комбинацию двух названных выше типов изомеризации; 4) обратимая термическая изомеризация циклопентадиенов со свободной метиленовой группой, которая приводит к образованию равновесных смесей диенов, различающихся характером замещения.

1,5-сдвиг алкильной группы не зависит от типа замещения и является общей закономерностью для ряда циклопентадиенов. Необходимо отметить, что в каждом случае 1,5-сдвиг алкильного заместителя сопровождается перемещением системы внутрициклических двойных связей, что указывает на сходство обсуждаемых явлений с 1,5-сдвигом водорода. Переходное состояние реакций 1,5-сдвига алкильной группы, по-видимому, также близко к описанному для сдвига водорода. Это подтверждается строгой последовательностью превращений и их стереоспецифичностью.

Заместители в циклопентадиеновом ядре, отличающиеся от алкильной группы, также обладают способностью мигрировать. Так, обнаружено [78—80], что по схеме 1,5-сдвига способна перемещаться группировка COOCH<sub>3</sub>, например, в соединениях (XXIII)—(XXV).



При 100—150° осуществляется превращение (XXIII)→(XXIV), а при более высоких температурах (XXIV)→(XXV). Результаты кинетических измерений для изомеризации типа (XXIII)→(XXIV) приведены в табл. 1. Реакция имеет первый порядок; величина энтропии активации типична для 1,5-сдвига. Обращает на себя внимание то, что миграция карбометоксильной группы протекает значительно легче, чем алкильной группы, но труднее, чем 1,5-сдвиг водорода. Следует отметить, что скорость изомеризации (XXIII)→(XXIV) существенно зависит от природы имеющегося в ядре заместителя (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Кинетические параметры 1, 5-сдвига группы  $\text{COOCCH}_3$  в 5-R-пентакарбометоксицикlopентадиенах (XXIII)→(XXIV)\*

R	<i>t</i> , °C	Растворитель	$\Delta H^\neq$ , ккал/моль	$\Delta S^\neq$ , э. е.	Ссылки
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	49—80	ДХБ**	21,7	-12,1	[80]
$\text{NHC}_6\text{H}_5$	49—80	ДХБ	21,2	-11,6	[80]
CN	85—129	ДХБ	24,0	-10,3	[80]
$\text{OCH}_3$	96—129	ДХБ	22,4	-15,0	[80]
$\text{C}_6\text{H}_5$	93—128	ДХБ	25,5	-10,6	[80]
$\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	113—150	хлорбензол	25,3	-9,7	[78]
	99—129	ДХБ	27,8	-4,8	[79]
$\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	97—120	толуол	25,3	-10,9	[78]
	97—120	хлороформ	25,2	-10,9	[79]
$\text{CH}_3$	104—144	ДХБ	26,9	-8,6	[79]
$\text{C}_2\text{H}_5$	99—129	ДХБ	29,3	-3,4	[79]
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	99—129	ДХБ	30,6	+1,2	[79]
$\text{SCH}_3$	119—155	ДХБ	25,0	-13,4	[80]
Cl	150—190	ДХБ	27,3	-10,3	[79]

\*Соединения приведены в порядке уменьшения скорости реакции.

\*\*ДХБ — *o*-Дихлорбензол.

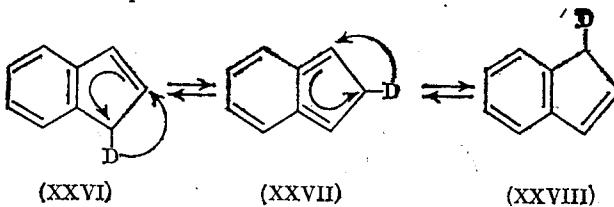
На основании материалов работы [81] можно высказать предположение, что фенильная группа в цикlopентадиенах перемещается в менее жестких условиях, чем метильная: по данным [81] в результате восстановления — дегидратации 3,4-дифенилцикlopентен-3-она-1 (перегонка продукта реакции при 250°) образуется не 1,2-дифенилцикlopентадиен, а его 1,4-изомер, который является, очевидно, продуктом скелетной изомеризации первоначально образовавшегося 1,2-изомера по механизму, описанному выше.

Таким образом, в цикlopентадиеновом ряду способен осуществляться как 1,5-сдвиг водорода (20—80°), так и 1,5-сдвиг заместителей (100—400°). Последний протекает в гораздо более жестких условиях и сопровождается 1,5-сдвигом водорода в конечных, а иногда и в исходных диенах.

### III. ИНДЕНЫ

В 1964 г. показано [28], что нагревание 1-дейтероиндена (XXVI) при 200° приводит к равномерному распределению дейтерия между тремя неароматическими С-атомами, при отсутствии водородного обмена между

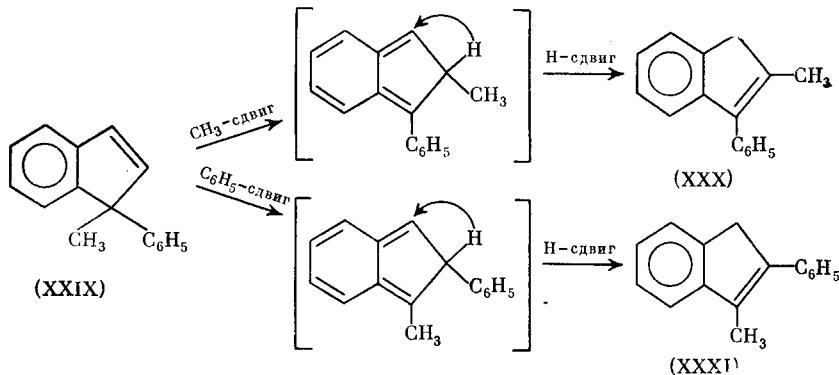
ду молекулами. Отсюда, по аналогии с циклопентадиенами [26], был сделан вывод [28], что в соединениях ряда индена способен осуществляться 1,5-сдвиг водорода:



Несмотря на то, что реакция в данном случае проходит через стадию образования энергетически невыгодного изоиндена (XXVII), она все-таки протекает как 1,5-, а не 1,3-сдвиг, в котором упомянутая стадия отсутствует.

Известно, что изомеризация инденов катализируется основаниями, в том числе аминами [82, 83]. Однако не находящей пока объяснения особенностью таких катализируемых реакций является их стереоселективность [84, 85] и практически ее отсутствие водородного обмена [85].

Миграция заместителя в ряду индена известна относительно давно. Еще Циглер (1929 г.) обнаружил [86] необратимую изомеризацию 1,3,3-трифенилиндена в 1,2,3-трифенилинден при  $400^{\circ}$  (механизм реакции не обсуждался). При  $450^{\circ}$  между изомерными 1,3-, 1,2- и 2,3-дифенилинденами устанавливается термодинамическое равновесие [87]. В тех же условиях наблюдалась [87] изомеризация 1-метил-1,3-дифенилиндена в смесь 1-метил-2,3-дифенил- и 3-метил-1,2-дифенилиденов. Изложенные экспериментальные данные в настоящее время легко интерпретируются как комбинация последовательного 1,5-сдвига заместителя и водорода, по аналогии с описанным в предшествующем разделе. Непосредственно 1,5-сдвиг заместителей в инденах наблюдался в работе [88], посвященной термическим превращениям 1-метил-1-фенилидена (XXIX).

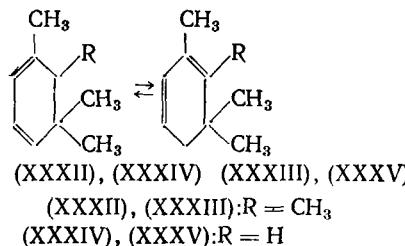


Соотношение образующих изомеров (XXX) и (XXXI) показывает, что способность мигрировать убывает в ряду  $\text{H} \gg \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3$ , т. е. в той же последовательности, что отмечалось выше для циклопентадиенов. Сообщалось [88], что превращения (XXIX)  $\rightarrow$  (XXX) и (XXIX)  $\rightarrow$  (XXXI) являются реакциями первого порядка. Таким образом, следует полагать, что для ряда индена реакция 1,5-сдвига имеет практически те же особенности, что и для циклопентадиенов.

## IV. ЦИКЛОГЕКСАДИЕНЫ-1,3

## 1. 1,5-Сдвиг водорода

Взаимные превращения циклогексадиенов-1,3, изомерных по положению системы внутрициклических двойных связей, впервые наблюдались в 1950 г. [89] на примере обратимой изомеризации 1,5,5,6- и 1,2,6,6-тетраметилциклогексадиенов-1,3 (XXXII) и (XXXIII) при 350°, однако механизм реакции не изучался<sup>5</sup>.



В 1956 г. описана [90] обратимая изомеризация 1,5,5- и 2,6,6-триметилциклогексадиенов-1,3 (XXXIV) и (XXXV) при 300—400°. Предполагалось [90], что реакция проходит по «биаллилбирацикальному» механизму, который, по современной терминологии, включает в себя разрыв цикла (с образованием замещенного гексатриена), 1,7-сдвиг водорода в полученном триене и последующую рециклизацию (см. ниже)<sup>6</sup>. Такой механизм применительно к рассматриваемому типу изомеризации вызывал серьезные сомнения, так как он подразумевал в процессе реакции изменение типа замещения и возможность вырождения перегруппировки до «автомеризации» или превращения без изменения структуры вещества, например, в случае 5-метилциклогексадиена-1,3 или 1,5,5-триметилциклогексадиена-1,3 (изомеризация последнего наблюдалась в той же работе [90]).

Позднее, по аналогии с известным для циклопентадиенов, было высказано предположение [95], что данная реакция протекает путем 1,5-сдвига водорода и завершается установлением термодинамического равновесия ((XXXIV) : (XXXV) ~ 1 : 1). Аналогичное предложение высказано в работе [93].

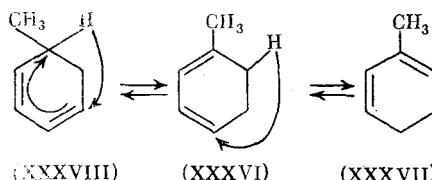
В 1971 г. миграция системы двойных связей в циклогексадиеновом-1,3 ядре была исследована авторами данного обзора [96, 97]. Были синтезированы все три возможных изомерных метилциклогексадиена высокой степени чистоты и изучены их термические превращения [96—98]. Установлено [96, 97], что при 300—420° осуществляется обратимая изомеризация 1-, 2- и 5-метилциклогексадиенов (XXXVI), (XXXIII) и (XXXVIII), приводящая, исходя из каждого диена, к одной и той же их равновесной смеси (57% (XXXVI), 30% (XXXVII) и 13% (XXXVIII))<sup>7</sup>. Рассмотрение составов смесей метилциклогексадиенов-1,3 на различных

<sup>5</sup> Образование при синтезе циклогексадиенов-1,3 изомеров, строение которых отличается от ожидаемого по схеме реакции, наблюдалось в работах [91—94].

<sup>6</sup> Изомеризация ациклических *цикло*-3-триенов-1,3,5 в циклогексадиены-1,3 является одной из наиболее хорошо изученных реакций электроциклизации [99—104]; процесс протекает при 100—200° с количественным выходом. Возможность обратной реакции в условиях пиролиза косвенно подтверждается данными [105] на примере превращения циклогексадиена-1,3 в 3-*транс*-гексатриен-1,3,5 (530°, выход 1%).

<sup>7</sup> В данных условиях изомеризация не сопровождается образованием заметных количеств побочных продуктов; в том числе ароматизация метилциклогексадиенов путем их термического дегидрирования [96] становится заметной лишь при 450° и выше.

стадиях установления равновесия, исходя из индивидуальных диенов (XXXVI)–(XXXVIII), показало [96], что взаимные превращения изомеров осуществляются последовательно:



Указанная последовательность превращений является типичной для 1,5-сдвига водорода, что и позволило авторам [96, 97] рассматривать именно этот механизм реакции.

В [98] для интервала температур 230–250° получены следующие кинетические параметры изомеризации (XXXVIII)↔(XXXVI):  $\Delta H^\ddagger = 38,8$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = -11,2$  э. е. (для реакции (XXXVIII)→(XXXVI)) и  $\Delta H_2^\ddagger = 38,5$  ккал/моль,  $\Delta S_2^\ddagger = -14,5$  э. е. (для реакции (XXXVI)→(XXXVIII)). В другой работе [106], в которой изомеризация (XXXVIII)→(XXXVII) рассматривалась как необратимая реакция, для интервала температур 300–360° получены величины  $\Delta G^\ddagger = 35,2$  ккал/моль,  $\lg A = 11,2$ . Высокие отрицательные величины энтропии активации позволили сделать вывод [98] о сигматропном механизме реакции со строго упорядоченным переходным состоянием и исключить «биаллилбирацикальный» механизм, [90, 107], так как в случае этого механизма первой (и лимитирующей) стадией процесса должно быть раскрытие цикла с возникновением ациклических триенов, чему соответствовали бы положительные значения  $\Delta S^\ddagger$ .

Обращает на себя внимание то, что при существенно различающихся скоростях реакций (XXXVIII)→(XXXVI) и (XXXVI)→(XXXVII) (например, соответствующие константы скорости при 230° равны  $5,3 \times 10^{-5}$  с<sup>-1</sup> и  $2 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>) энталпии активации реакций совпадают с большой степенью точности. Поэтому предполагается [98], что различие в скоростях взаимных превращений циклических диенов, изомерных по расположению системы двойных связей, определяется практически только энтропийным фактором.

Одновременно с работами [96, 97] и независимо от них было показано [108], что смеси изомерных метилциклогексадиенов-1,3 при 300–350° изменяют состав, т. е. в условиях опыта диены изомеризуются. Высказано предположение [108], что такая изомеризация протекает путем 1,5-сдвига водорода, однако какие-либо аргументы в пользу этого не приводились. Предполагалось [108], что процессы должны приводить к установлению термодинамического равновесия между изомерами, которое, однако, не было достигнуто.

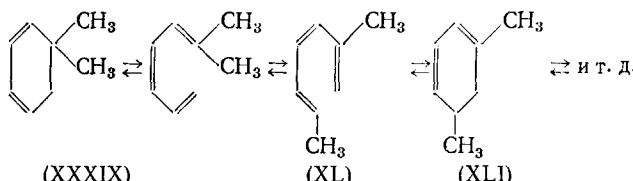
В последующих работах [109–111] 1,5-сдвиг широко использовался для объяснения изомерных превращений циклогексадиенов-1,3.

Сведения о составе равновесных смесей замещенных циклогексадиенов-1,3 в настоящее время весьма ограничены, однако имеющийся по данному вопросу материал [94–96, 111] показывает, что он близок к составу равновесных смесей в ряду цикlopентадиенов значительно более изученном.

Известно, что изомерные превращения циклогексадиенов могут катализироваться как кислотами [112], так и основаниями [113], однако в том и другом случае механизм реакции, очевидно, отличается от 1,5-сдвига водорода.

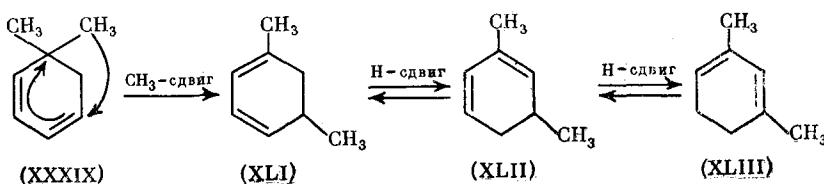
## 2. 1,5-Сдвиг заместителя

Миграция алкильной группы в ряду циклогексадиенов-1,3 впервые наблюдалась в 1956 г. [90, 107]. Установлено [90], что 5,5-диметилциклогексадиен-1,3 (XXXIX) при 500° претерпевает изомеризацию в 1,3-дизамещенные циклогексадиены, сопровождающуюся ароматизацией (на ~25%; ароматическая фракция содержит 33% толуола и 67% *m*-ксилола). Аналогичные превращения претерпевают 1,5,5- и 2,6,6- trimетилциклогексадиены-1,3 (XXXIV) и (XXXV), образуя 1,3,5- trimетилзамещенные циклогексадиены, мезитилен и *m*-ксилол. Для данной скелетной изомеризации предложен [90, 107] биаллилбирадикальный механизм:



Характерной особенностью процесса, протекающего по такому механизму, должно быть изменение типа замещения и внедрение С-атома боковой цепи в цикл. Подтверждением такого механизма считалась [107] способность 5-этилциклогексадиена-1,3 (XLII) при 450—500° также претерпевать скелетную изомеризацию, приводящую к смесям 1,2- и 1,4-диметилзамещенных циклогексадиенов-1,3 и соответствующих ароматических соединений. Следует отметить, что степень конверсии диена (XLII) в скелетные изомеры весьма невелика (не более 30% при 500°, включая ксиолы).

В 1971 г. авторы данного обзора [114, 115] подвергли механизм скелетной изомеризации 5,5-дизамещенных циклогексадиенов экспериментальной проверке. Они установили, что при 430—530° из диена (XXXIX) образуются 1,5- и 1,3-диметилциклогексадиены-1,3 (XL1) и (XLII) в результате последовательных превращений (XXXIX)→(XL1)→→(XLIII), соответствующих схеме 1,5-сдвига метильной группы:



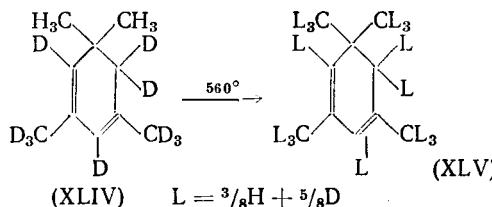
На заключительной стадии реакции первоначально образующийся диен (XLI) в результате 1,5-сдвига водорода (см. выше) превращается в равновесную смесь изомеров, в которой преобладает диен (XLIII). Реакция сопровождается ароматизацией, причем толуол образуется из исходного диена (XXXIX) путем термического деметилирования, а *m*-ксилол — из продуктов изомеризации.

Отмечалось [114], что потенциальный барьер скелетной изомеризации в ряду циклогексадиенов-1,3 (отличие от циклопентадиенов) лишь немногого превышает барьер сдвига водорода. Учитывая, что в условиях сдвига водорода раскрытие цикла заведомо не имеет места (см. выше), можно полагать, что и скелетная изомеризация, протекающая практически в тех же условиях, не идет по механизму раскрытия цикла — ренциклизации [90, 107] а является 1,5-сдвигом заместителя.

В 1972 г. авторы работы [116] независимо пришли к тем же выводам. Как дополнительный аргумент против механизма разрыва цикла — рециклизации проводилось наблюдение, что в продуктах реакции полностью отсутствуют ациклические производные гексатриена. Более того, был специально синтезирован триен (XL) (в смеси с *транс*-*транс*-изомером), который мог быть промежуточным продуктом процесса разрыва цикла — рециклизации и обнаружено, что в процессе пиролиза в одинаковых условиях диен (XXXIX) и триен (XL) образуют совершенно различные смеси продуктов [116].

Таким образом, установлено, что в 5,5-дизамещенных циклогексадиенах-1,3 в интервале температур 400—500° осуществляется необратимый 1,5-сдвиг алкильного заместителя, приводящий к устраниению геминального замещения и завершающийся 1,5-сдвигом водорода.

В [117] обнаружено, что в продуктах пиролиза 1,3,5,5-тетраметилциклогексадиена-1,3, содержащего атомы дейтерия во всех положениях, кроме двух геминальных метильных групп (XLIV), при 560° содержится лишь 19% диена (XLV) (остальное — мезитилен и метилбензолы). По данным масс-спектра, при отсутствии водородного обмена между молекулами наблюдается перераспределение метки между возможными положениями.



Указанное явление рассматривалось [117] как доказательство механизма разрыва цикла — рециклизации для термических превращений диена (XLIV). Однако обращает на себя внимание то, что миграция алкильной группы в ряду циклогексадиена-1,3 происходит при несравненно более низкой температуре, чем в данном эксперименте. Отметим, что результаты работы [117] однозначно подтверждают внутримолекулярный характер изомеризации циклогексадиенов даже в столь жестких условиях.

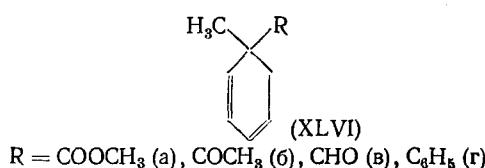
По данным [118] скорость термической изомеризации 5,5-диэтилциклогексадиена-1,3 в 8 раз выше, чем для диметильного аналога. При 500° (1 с) реакция сопровождается изменением типа заместителя; в результате этого (а также ароматизации) получаемая смесь содержит не менее 30 компонентов. Изменение типа заместителя в этом случае может быть связано только с разрывом цикла и рециклизацией. Однако остается открытым вопрос о характере данной скелетной изомеризации при 300—400°, когда она должна осуществляться, если верны сравнительные данные [118] о ее скорости (ср. выше для диена (XXXIX)).

При 300—500° в ядре циклогексадиена-1,3 способностью мигрировать обладают группировки, отличающиеся от алкильных, например, формильная, ацетильная и карбметоксильная [119]. В результате реакции образуются смеси продуктов, соответствующие схеме 1,5-сдвига заместителя с последующим 1,5-сдвигом водорода, и в значительной степени происходит ароматизация (особенно при продолжительном нагревании). Кинетические измерения [106], результаты которых представлены в табл. 2, позволили сделать вывод, что формильная группа в циклогексадиеновом ядре мигрирует с большей скоростью, чем водород, а карбметоксильная и ацетильная — с меньшей (скорость миграции метильной группы еще меньше). Значения полученных в [106] предэкспоненциаль-

ТАБЛИЦА 2

Соединение	R	<i>t</i> , °C	$\Delta G^\ddagger$ , ккал/мол	IgA
(XLVIa)	COOCH <sub>3</sub>	270—304	40,8	11,8
(XLVIb)	COCH <sub>3</sub>	200—240	35,9	12,1
(XLVIb)	CHO	150—200	31,0	11,5

ных факторов соответствуют высокой отрицательной величине энтропии активации реакции, характерной для 1,5-сдвига.

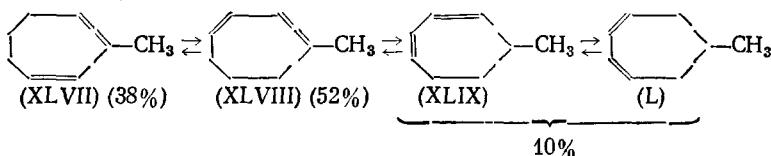


Изучен [118] пиролиз 5-метил-5-(карбметокси)- и 5-метил-5-фенилциклогексадиена-1,3 (XLVIa, г), содержащих атом  $^{13}\text{C}$  в метильной группе в положении 5. Установлено [118], что в диене (XLVIa) метка в метильной группе сохраняется на 85% при  $300^\circ$  (1 ч в гептане) и на 75% — при  $520^\circ$  (1 с). В то же время в продуктах пиролиза соединения (XLVIg) при  $550^\circ$  (1 с) 96% метки содержится в основном ядре (не считая заместителей) и лишь 4% — в метильной группе. На основании изложенного авторы [118] сделали вывод, что миграция заместителя по схеме 1,5-сдвига осуществляется только тогда, когда скорость миграции столь же высока, как для атома водорода или карбонильной группы, в противном случае предпочтительно реализуется механизм разрыва цикла — рециклизации. Однако приводимые авторами [118] экспериментальные данные для диена (XLVIg) содержат очевидную ошибку: при статистическом распределении метки в циклогексадиеновом ядре и метильной группе в результате многократных атомов разрыва цикла — рециклизации содержание метки в метильной группе не может быть ниже  $\sim 14\%$  (система из семи углеродных атомов). Отвлекаясь от указанной экспериментальной ошибки, следует полагать, что при температуре выше  $500^\circ$  часть меченых атомов углерода метильной группы в процессе изомеризации попадает в циклогексадиеновое ядро (при  $530^\circ$  для диена (XLVIa) эта часть много меньше, чем это соответствует статистическому распределению). Это хорошо согласуется с описанными выше данными работы [117].

Таким образом, в 5,5-дизамещенных циклогексадиенах-1,3 по механизму 1,5-сдвига способны мигрировать различные заместители, в том числе алкильные и содержащие карбонильную группу, и особенно легко — формильная группа. При температурах, превышающих  $500^\circ$ , реакция сопровождается разрывом цикла — рециклацией (с 1,7-сдвигом водорода в промежуточной ациклической триеновой структуре). Последний процесс разумно рассматривать не как параллельную, а как побочную реакцию, так как 1,5-сдвиг заместителя осуществляется уже при  $400^\circ$ . Завершающей стадией процесса в любом случае является 1,5-сдвиг водорода в образующихся структурах, не содержащих геминального замещения.

### V. ЦИКЛОГЕПТАДИЕНЫ-1,3

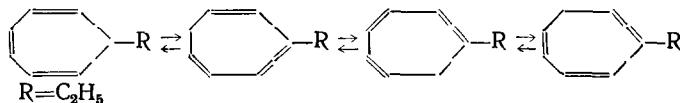
В 1970 г. Миронов и др. [120—123] описали синтез и изомерные превращения метил- и монодейтероциклогептадиенов-1,3. Установлено, что 2-метилцикlopентадиен-1,3 (XLVII) при 120—160° в жидкой или газовой фазах претерпевает обратимую термическую изомеризацию, приводящую к образованию равновесной смеси 1-, 2-, 5- и 6-изомеров (XLVIII), (XLIX) и (L). При этом первоначальным продуктом является диен (XLVII), и реакция осуществляется по схеме, соответствующей 1,5-сдвигу водорода:



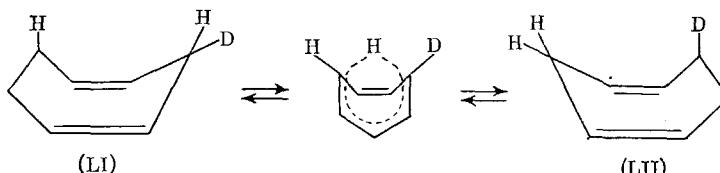
Установлено [122], что реакции  $(XLVII) \rightleftharpoons (XLVIII)$  имеют первый порядок и следующие кинетические параметры:  $\Delta H_1^\ddagger = 29,5$  ккал/моль,  $\Delta S_1^\ddagger = -7,4$  э. е. для реакции  $(XLVII) \rightarrow (XLVIII)$  и  $\Delta H_2^\ddagger = 28,6$  ккал/моль,  $\Delta S_2^\ddagger = -9,9$  э. е. для реакции  $(XLVIII) \rightarrow (XLVII)$ . Нагревание 2-дейтероциклогептадиена-1,3 при 140° приводит [120, 123] к равномерному распределению дейтерия между возможными положениями в циклогептадиене при отсутствии водородного обмена между молекулами, чем доказывается внутримолекулярный механизм реакции [123]. Таким образом однозначно установлено [120—123], что в ядре циклогептадиена-1,3 при температуре выше 120° осуществляется обратимый термический внутримолекулярный 1,5-сдвиг водорода, приводящий к установлению термодинамического равновесия между изомерами по положению системы внутрициклических двойных связей.

### VI. ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНЫ

В работе [124] обнаружено, что при пиролизе 7-этилциклогептатриена при 400° образуется смесь всех четырех возможных изомеров:



При этом предполагался внутримолекулярный 1,5-сдвиг водорода, сопровождающийся миграцией системы двух двойных связей. Такой механизм был убедительно подтвержден в [125, 126]; было показано, что при нагревании 7-дейтероциклогептатриена-1,3,5 (LI) при 100—140° дейтерий перераспределяется между четырьмя возможными положениями. Данное превращение протекает по внутримолекулярному механизму (отсутствие водородного обмена между молекулами) и первоначальным продуктом изомеризации триена (LI) является 3-дейтероизомер (LII). Высказано предположение [125], что в переходном состоянии образуется неплоская симметрическая структура:



ТАВЛИЦА 3

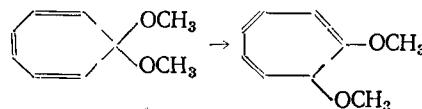
Кинетические параметры 1,5-сдвига водорода в ряду циклогептатриенов  
(7-изомер  $\rightarrow$  3-изомер)

Соединение	$\Delta H^\neq$ , ккал/моль	$\Delta S^\neq$ , э. е.	Литература
7-Дейтероциклогептатриен	31	-10	[125]
7-Метилциклогептатриен	33,3	-4,9	[136]
7-Фенилциклогептатриен	27,6	-11,6	[127]
7-Метоксициклогептатриен	25,7	-15	[137]
7-(4-Диметиламинофенил) циклогептатриен	27,6	-9,3	[130]
1,4-бис(7-Циклогептатриенил) бензол	29,8	-3,9	[141]

Впоследствии в целом ряде работ [127—137] подтверждена последовательность превращений изомерных монозамещенных циклогептатриенов (1,5-сдвиг). В тех же работах изучен состав равновесных смесей циклогептатриенов, содержащих разнообразные заместители ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{SCH}_3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $n-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOR}$ ); при этом показана общая тенденция — 7-изомеры менее выгодны в энергетическом отношении. Отмечалось [129], что наличие таких группировок как  $\text{OCH}_3$ , и особенно  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , приводит к резкому повышению скорости изомерных превращений. Термический внутримолекулярный 1,5-сдвиг водорода наблюдается также в гексаметилциклогептатриенах [138], в конденсированных системах, содержащих циклогептатриеновое ядро [139, 140], в 1,4-ди-(7-циклогептатриенил) бензоле [141], а также в дигидротропонах [142].

Кинетические параметры термического 1,5-сдвига водорода в ряду циклогептатриенов приведены в табл. 3; исследовались превращения 7-изомера в 3-изомер, которые рассматривались как необратимые. Отмечено [127, 128], что природа растворителя не влияет на скорость изомеризации. Во всех исследованных случаях изомеризация являлась реакцией первого порядка. Весьма высокая отрицательная величина энтропии активации реакции подтверждает симметричность структуры переходного состояния. Таким образом, убедительно показано, что в циклогептатриенах осуществляется 1,5-сдвиг водорода, в котором принимают участие лишь две из трех двойных связей цикла. Довольно близкое совпадение кинетических параметров изомеризации метилциклогептадиенов и метилциклогептатриенов является дополнительным подтверждением этого факта.

В [143, 144] установлено, что при  $80—150^\circ$  в циклогептатриенах способны мигрировать кислородсодержащие заместители, например:

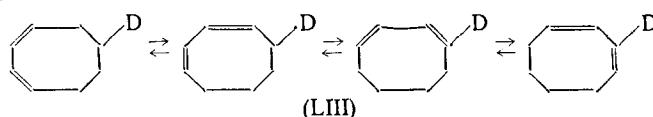


Данное превращение наблюдалось [145] также на примере этиленкетала циклогептатриен-2,4,6-она-1 ( $\Delta H^\neq = 23,2$  ккал/моль,  $\Delta S^\neq = -23$  э. е.). Скорость миграции метоксильной группы в 7,7-дизамещенных циклогептатриенах, по данным [144], превышает скорость миграции водорода. Обнаружена также [144] миграция метоксильной группы из положения 7 циклогептатриенового ядра в триенах, не содержащих геминального замещения. Сочетание сдвига заместителя и водорода приводит к

образованию крайне сложных смесей соединений. По данным работ [143—145], миграция алcoxигруппы протекает по схеме 1,7-сдвига, т. е. в превращении участвуют все три двойных связи циклогептатриенового ядра, что указывает на резкое отличие этой реакции от сдвига заместителей в родственных системах.

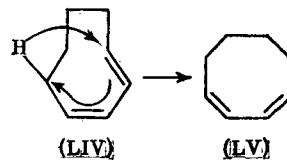
### VII. ЦИКЛООКТАДИЕНЫ-1,3

В 1966 г. при исследовании термических превращений 5-дейтероциклооктадиена-1,3 (LIII) установлено [146], что в ядре циклооктадиена-1,3 при 130—150° осуществляется миграция системы двойных связей, приводящая к установлению термодинамического равновесия между изомерами:



Показано [146], что реакция не сопровождается водородным обменом и последовательность взаимных превращений изомеров соответствует изображенной на схеме. Отмечено, что реакция протекает со сравнимой скоростью в жидкой и газовой фазах. Исследование кинетики изомеризации диена (LIII) в интервале температур 125—150° привело к величинам  $\Delta H^\ddagger = 29,3$  ккал/моль и  $\Delta S^\ddagger = -10$  э. е. На основании изложенного в [146] сделан вывод, что в циклооктадиенах-1,3 осуществляется обратимый термический внутримолекулярный 1,5-сдвиг водорода.

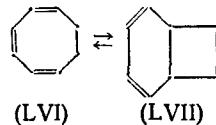
Позднее [147] при исследовании тушения флуоресценции нафтилина под действием *цис-транс*-октадиена-1,3 (LIV) установлено, что наблюдаемое явление обусловлено превращением диена (LIV) в его *цис-цис*-изомер (LV):



Авторы [147] предполагают, что изомеризация (LIV)  $\rightarrow$  (LV) осуществляется путем 1,5-сдвига водорода ( $\Delta G^\ddagger = 33$  ккал/моль).

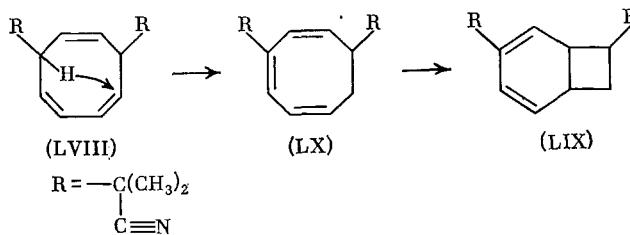
### VIII. ЦИКЛООКТАТРИЕНЫ

Исследование миграции системы двойных связей в циклооктатриенах осложняется тем, что 1,3,5-изомер (LVI) легко вступает в реакцию электроциклизации: в результате обратимой реакции при 80—100° устанавливается равновесие между триеном (LVI) (85%) и его валентным таутомером — бицикло[4.2.0]октадиеном-2,4 (LVII) (15%) [148, 149].



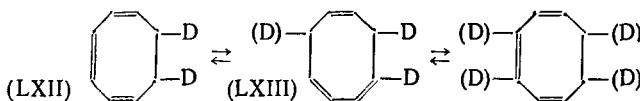
В [150] наблюдалась термическая изомеризация 5,8-бис-( $\alpha$ -цианизопропил) циклооктатриена-1,3,6 (LVIII) в соответствующее бицикличе-

ское соединение (LIX), осуществляющаяся в кипящем ксиоле (20 ч) или бензole (75 ч).



В качестве промежуточной стадии превращения рассматривалась [150] термическая изомеризация исходного 1,3,6-триена (LVIII) в 1,3,5-триен (LX)<sup>8</sup>. По аналогии с описанной выше изомеризацией циклогептатриенов предполагалось, что превращение осуществляется по механизму 1,5-сдвига водорода. Рассмотрение модели исходного соединения привело авторов [150] к заключению, что расстояние между мигрирующим H-атомом (при C(5)) и соответствующей двойной связью C(1)=C(2) составляет всего 1,5 Å.

Практически одновременно описана [151] обратимая термическая изомеризация циклооктатриенов-1,3,6 (LXI) и -1,3,5 (LVI) при 100—130°, приводящая к образованию их равновесной смеси, которая содержит незначительные (0,5—1%), но поддающиеся определению количества триена (LXI). Получены кинетические параметры процесса (первый порядок,  $\Delta H^\ddagger = 27,3$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = -8$  э. е. [151],  $\Delta G^\ddagger = 28,9$  ккал/моль,  $\lg A = 11,74$  [152]); показано [151], что превращение осуществляется со сравнимой скоростью в жидкой и газовой фазах. В качестве механизма реакции рассматривался 1,5-сдвиг водорода. Именно такой механизм данной реакции впоследствии подтвержден изящными опытами [152, 153]. Так, изомеризация 7,8-дидейтероциклооктатриена (LXII) [152] по механизму 1,5-сдвига водорода должна приводить к перераспределению дейтерия только между положениями 7(8) и 3(4), тогда как 1,3-сдвигу водорода должно соответствовать распределение дейтерия между всеми возможными положениями. Установлено [152], что в результате изомеризации устанавливается термодинамическое равновесие между триенами (LXII) и (LXIII) (соотношение изомеров 43,7 : 1 при 225°). Перераспределение дейтерия происходит уже при 180°, однако даже при 270° метка располагается только в положениях 3(4) и 7(8).



Аналогичные выводы сделаны в [153] при исследовании термических превращений 5,8-дидейтероциклооктатриена-1,3,6, в результате изомеризации которого в образующемся триене-1,3,5 распределение метки также соответствует 1,5-сдвигу водорода. Отсутствие водородного обмена между молекулами в обоих случаях [152, 153] подтверждает внутримолекулярный механизм реакции. Установлено [152, 153], что изомеризации циклооктатриенов соответствует высокий первичный кинетический изотопный эффект ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 5,0$ ) при незначительном вторичном изотопном

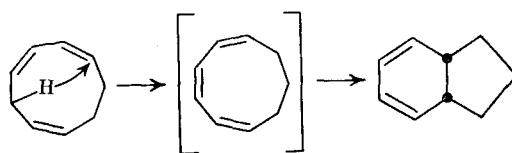
<sup>8</sup> Выделение из продуктов реакции однородного диена (LIX), очевидно, связано с потерями изомера (LX) в процессе кристаллизации.

эффекте (1,02—0,2). Таким образом, миграция двойных связей в циклооктатриенах осуществляется по механизму 1,5-сдвига водорода.

Сообщалось, что изомеризация циклооктатриена-1,3,6 в 1,3,5-изомер (в смеси с его бициклическим валентным таутомером) протекает в *трет*-бутианоле в присутствии *трет*-бутилата калия (2 ч, 90°) [148, 149, 154] или под действием спиртового раствора едкого кали (4 ч 90—100°) [149]. Однако сравнение с условиями термической изомеризации не позволяет однозначно утверждать, что в данном случае процесс интенсивно катализируется основаниями.

## IX. ЦИКЛОНОНАТРИЕНЫ

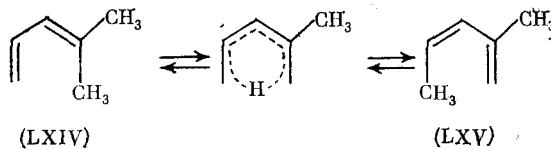
В 1963 г. обнаружена [155] термическая изомеризация *цис-цис-цис*-циклононатриена-1,3,6 в бицикло[4,3,0] nonадиен-2,4 при 200°



В качестве гипотетической промежуточной стадии превращения рассматривался 1,5-сдвиг водорода [155].

## X. АЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИЕНЫ

Авторы работы [156] описали обратимую термическую изомеризацию 4-метилпентадиена-1,3 (LXIV) в *цис*-2-метилпентадиен-1,3 (LXV) в паровой фазе при 350—450° (время контакта ~ 1 с).



Был сделан вывод [156], что данное превращение осуществляется путем 1,5-сдвига водорода и миграции двух двойных связей; в качестве переходного состояния реакции рассматривалась плоская шестичленная циклическая система. *транс*-Диены, неспособные к образованию циклического переходного состояния (например, *транс*-2-метилпентадиен-1,3 и *транс*-2,5-диметилгексадиен-1,3), термически устойчивы. В равновесной смеси (LXIV) + (LXV), по данным [156], присутствует ~80% диена (LXIV). Впоследствии в работе [157] эти результаты воспроизведены, причем показано, что при 200° равновесная смесь содержит 93% (LXIV), а при 400°—81%.

Кинетические данные, полученные для изомеризации такого типа, приведены в табл. 4. Во всех исследованных случаях реакция имеет первый порядок и характерную для 1,5-сдвига величину энтропии активации.

ТАБЛ

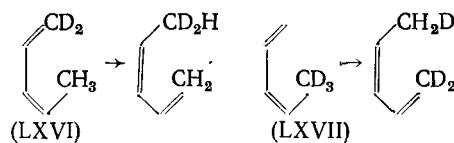
Кинетические параметры 1,5-сдвига водорода в ряду ациклических  
лиенов (200–250°)

Соединение	Продукт реакции	$\Delta G^\circ$ , ккал/моль	$\lg A$	Ссылки
2-Метил- <i>цикло</i> -пентадиен-1,3	4-метилпентадиен-1,3	32,8	11,24*	[157]
2-Этил- <i>цикло</i> -пентадиен-1,3	4-метил- <i>транс</i> -гексадиен-1,3	31,6	10,77	[159]
4-Метил- <i>транс</i> -гексадиен-1,3	2-этил- <i>цикло</i> -пентадиен-1,3	34,5	11,03	[159]
<i>цикло</i> -Гексадиен-1,3	<i>цикло</i> - <i>транс</i> -гексадиен-2,4	32,5	10,80**	[160]
2,3-Диметил- <i>цикло</i> -пентадиен-1,3	3,4-диметилпентадиен-1,3	33,8	11,13	[161]
3,4-Диметилпентадиен-1,3	1,3-диметил- <i>цикло</i> -пентадиен-1,3	33,3	10,97	[161]

\*  $\Delta S \neq \sim -8$  e. e.  
 \*\*  $\Delta S \neq \sim -12$  e. e.

$$** \Delta S^{\ddagger} \approx -12 \text{ s. e.}$$

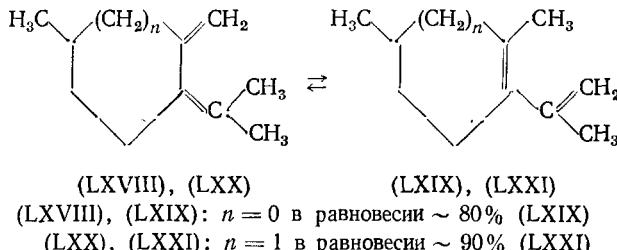
Исследованы [158] термические превращения 1,1-дидейтеро- и 5,5,5-тридейтеро-*цикло*-пентадиенов-1,3 (LXVI) и (LXVII).



Указанные реакции не сопровождаются водородным обменом между молекулами (внутримолекулярный механизм) и не катализируются основаниями. Сравнение результатов кинетических измерений для изомеризации диена (LXVI) ( $\Delta H^\ddagger = 35,4$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = -7,1$  э. е., миграция водорода) и диена (LXVII) (миграция дейтерия в той же системе) привело к величине  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 12,2$ , которая хорошо согласуется с циклическим высокосимметричным переходным состоянием.

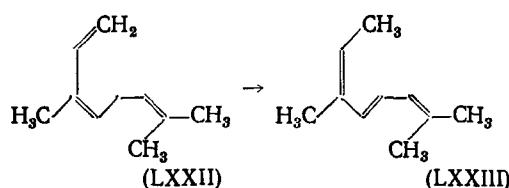
Таким образом, типичный 1,5-сдвиг водорода может осуществляться в *цис*-ациклических диеновых системах с длиной цепи более пяти С-атомов. Отметим, что скорость изомеризации близка к таковой для циклогоептадиенов.

Сходного типа изомеризация осуществляется также в диенах с двумя эндоциклическими двойными связями; например, зарегистрированы [156] обратимые превращения (LXVIII)  $\rightleftharpoons$  (LXIX) и (LXX)  $\rightleftharpoons$  (LXXI):

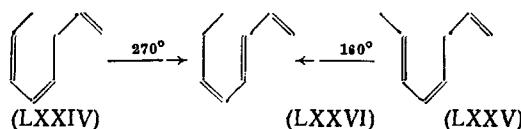


По реакции 1,5-сдвига возможна миграция двух двойных связей в ациклических полиеновых системах; например в этих позициях легко объясняется обнаруженная в начале века изомеризация природного оцимена (3,7-диметилоктатриена-1,3,6 (LXXII)) в аллооцимен (2,6-диметил-

октатриен-2,4,6 (LXXIII)), протекающая при 160—190° [162—164].



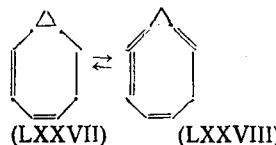
Сообщалось [165], что в 6-*цис*-4-*цис*- и 6-*транс*-4-*цис*-октатриенах-1,4,6 (LXXIV) две двойные связи мигрируют с образованием октатриена-1,3,5 (LXXIV):



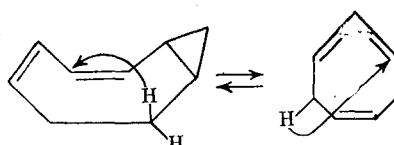
Триен (LXXV) изомеризуется намного легче, чем его геометрический изомер (LXXIV) (при 160° вместо 270°), в связи с тем, что участвующие в реакции центры легче располагаются в одной плоскости.

## XI. ГОМОДИЕНИЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

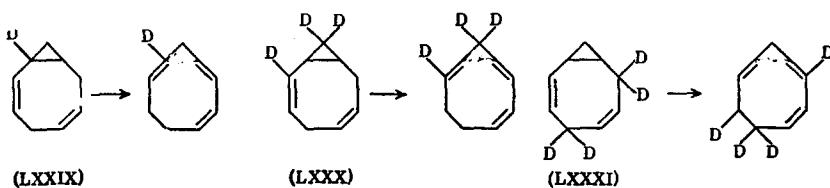
Изомеризация сходного типа может осуществляться в циклических системах, в которых одна из двойных связей заменена трехчленным кольцом (гомодиенильных системах). В [151] обнаружено, что при 150—180° бицикло[6,1,0]нонадиен-2,4 (LXXVII) превращается в циклононатриен-1,4,7 (LXXVIII).



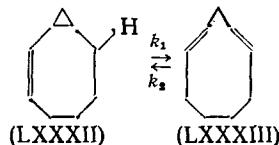
Установлено, что эта реакция является обратимой; в равновесной смеси присутствует 8—9% (LXXVII). В качестве механизма реакции рассматривался 1,5-сдвиг водорода, причем отмечалась конформационная сближенность центров миграции:



Аналогично протекает изомеризация бицикло[6,1,0]нонадиена-2,5; при этом направленность реакции (1,5-сдвиг водорода) убедительно подтверждена исследованием положения дейтерия в продуктах термических превращений трех меченых соединений (LXXIX), (LXXX) и (LXXXI) [166].

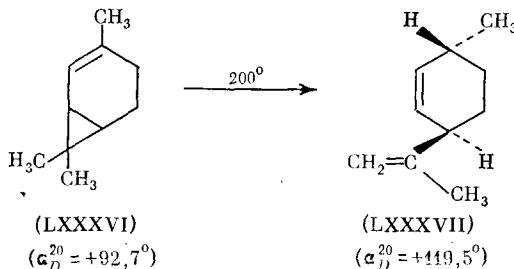


Сходная реакция наблюдалась в [146] на примере бицикло[6.1.0]нонена-2 (LXXXII) при 150—170°



Константа равновесия  $K = k_1/k_2 = 82,3$ . Для реакции (LXXXII)  $\rightarrow$  (LXXXIII) получено  $\Delta H^\ddagger = 31,4$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = -6$  э. е., что незначительно отличается от данных для 1,5-сдвига водорода в соответствующей диеновой системе. Константы скорости изомеризации (LXXXII)  $\rightarrow$  (LXXXIII) в жидкой и газовой фазах близки по величине. Та же изомеризация протекает [167] в эндо-9-оксиметилбицикло[6.1.0]нонене-2 при 240—340°, приводя к 3-оксиметилнонадиену-1,4. В системе бицикло[5.1.0]октена-2 (LXXXIV) при 180—300° наблюдается также 1,5-сдвиг водорода, при этом в результате обратимой реакции образуется циклодекен-1,4 (LXXXV) [168]. Константа равновесия  $K = 36$ ; кинетические измерения привели к величинам  $\Delta G^\ddagger = 38,6$  ккал/моль,  $\lg A = 13,17$ . Следует отметить, что общим признаком 1,5-сдвига в гомодиенильных системах является раскрытие трехчленного цикла с образованием диенов с изолированными (1,4) двойными связями<sup>9</sup>.

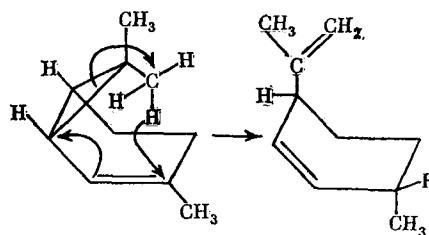
Интересным примером изомеризации в гомодиенильных системах с основным шестичленным кольцом являются превращения 3,7,7- trimетибицикло[4.1.0]гептена-2 (LXXXVI) ( $\Delta^4$ -карена) и его производных в несопряженные диены (изолимонен (XXXVII)), осуществляющееся строго стереоспецифично [174, 175]:



Полученные в [174] кинетические параметры этой реакции являются типичными для 1,5-сдвига водорода:  $\Delta H^\ddagger = 27,2$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = -17,2$  э. е. Столь же стереоспецифична изомеризация (+)-3-оксиметил- $\Delta^4$ -карена [176]. Превращения данного типа также, очевидно, включают трансаннулярный 1,5-сдвиг водорода, в котором участвует водородный атом эндо-метильной группы в положении 7, конформацион-

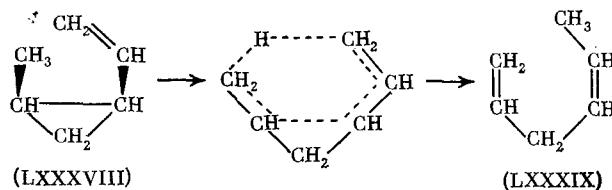
<sup>9</sup> Для гомодиенильных систем с основным циклом меньшего размера ( $C_6$  и менее) раскрытие трехчленного цикла протекает по механизму, отличающемуся от 1,5-сдвига [109, 169—173].

но сближенный со вторым центром миграции:

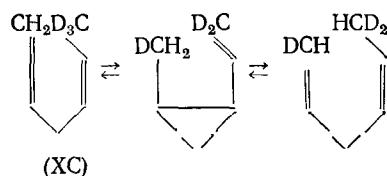


Отсутствие 1,5-сдвига в гомодиенильных системах с основным шестичленным кольцом, не имеющих эндо-заместителя в трехчленном цикле, вероятно, обусловлено именно конформационными факторами, иными словами, удаленностью водородного атома в положении 5 от соответствующей  $p$ - $\pi$ -орбитали двойной связи (положения 3).

В метилвинилциклогептановых системах механизм термических превращений также зависит от их конфигурации. Так, установлено, [177, 178], что *цикло*-1-метил-2-винилциклогептан (LXXXVIII) при температуре выше 160° количественно изомеризуется в *цикло*-гексадиен-1,4 (LXXXIX); *транс*-1-метил-2-винилциклогептан в этих условиях термически стабилен.



Кинетические параметры реакции (LXXXVIII)  $\rightarrow$  (LXXXIX):  $\Delta G^\ddagger = -31,2$  ккал/моль,  $\lg A = 11,03$  по данным [177];  $\Delta H^\ddagger = 30,2$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = -11$  э. е. по данным [179] хорошо соответствуют механизму 1,5-сдвига водорода. Такой механизм впоследствии убедительно подтвержден [179] исследованием термической изомеризации 6,6,6-тридейтерогексадиена-1,4 (XC):

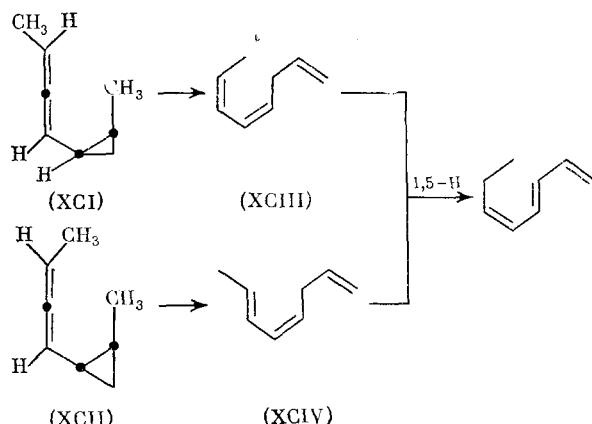


Перераспределение дейтерия между концевыми С-атомами системы в данном случае может быть объяснено только обратимым внутримолекулярным 1,5-сдвигом водорода.

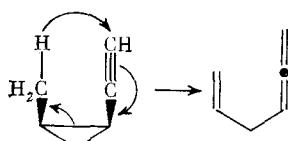
Таким образом, необходимым и достаточным условием 1,5-сдвига водорода в сопряженных гомодиенильных системах является коллинейность пяти С-атомов, являющихся потенциальными участниками реакции, и пространственная сближенность концевых С-атомов этой системы.

1,5-Гомодиенильный сдвиг водорода наблюдался недавно [165] в соединениях, в которых двойная связь является частью алленовой системы. Один из диастереоизомеров замещенного циклогептилалена (XCI) легко (при 125° в виде 5%-ного раствора в бензоле) изомеризуется в

цис-октатриен-1,3,5 (XCIII), тогда как изомеризация другого диасте-роизомера (XCII) в триен (XCVI) происходит при 160° с заметно мень-шой скоростью [165].



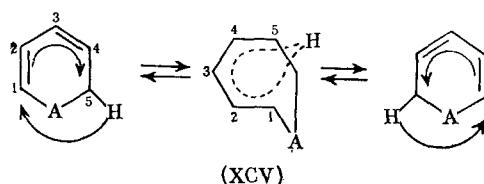
Единственным случаем 1,5-сдвига в системе, содержащей тройную связь, является термическая изомеризация *цис*-1-метил-2-этинилцикло-пропана при температуре выше 350°; первоначальным продуктом является гексатриен-1,2,5 [180].



## XII. ОБЩНОСТЬ, ХАРАКТЕРНЫЕ ПРИЗНАКИ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Рассмотренные выше экспериментальные данные позволяют отметить, что 1,5-сдвиг водорода или заместителя является весьма распространенным в органической химии явлением. Эта реакция, очевидно, характерна для любой *цик*-диеновой-1,3 или полиеновой системы, включая циклические, ациклические и гомодиенильные.

1,5-Сдвиг представляет собой в общем виде смещение системы двух двойных связей к соседнему атому углерода (положение 5) и миграцию водорода (или заместителя) от этого атома к атому C(1) исходной диеновой системы.



Способностью мигрировать обладает только 1,3-диеновая система, так как хорошо известно, что циклогекса-[181] и циклогептадиены-1,4 [182] не вступают в реакцию термической изомеризации. Для 1,4-диенов с размером цикла  $C_9$  и более 1,5-сдвиг водорода приводит (в незначительной степени, как обратимая реакция) к замыканию трехчленного цикла. 1,4-Гомодиенильные системы также термически стабильны вплоть

до 500°, что установлено на примерах бицикло[4,1,0]гептена-3 [172] и 3,7,7-тритиометибицикло[4,1,0]гептена-3 [175, 183].

Мигрирующая система двойных связей должна обладать *цис*-конфигурацией, так как *транс*-диены в ациклическом ряду (см. выше), а также циклические диены с закрепленной трансойдной системой двойных связей в обсуждаемую реакцию не вступают [74, 96].

Для каждого из рассмотренных выше случаев надежно установлено, что термическая изомеризация протекает именно как 1,5-, а не как 1,3-сдвиг, включающий в себя миграцию одной из двойных связей; последний привел бы к другой последовательности взаимных превращений изомеров, которая надежно исключается экспериментальными данными.

В полиеновых цепях или циклах в реакции участвуют только две двойные связи, т. е. при термической изомеризации реализуется 1,5-, а не 1,7-сдвиг. Миграция алкоксильной группы в ряду циклогептатриенов (1,7-сдвиг) является одним из немногих известных в настоящее время исключений.

Формально к тем же конечным результатам, что и 1,5-сдвиг водорода (т. е. к установлению термодинамического равновесия между изомерами), могут приводить реакции, проходящие через стадию отщепления протона, особенно в ряду циклопента-, циклогекса- и циклогептадиенов, способных образовывать соответствующие анионы. Однако относительно таких реакций 1,5-сдвиг имеет следующие четкие отличительные признаки:

- 1) отсутствие водородного обмена в процессе изомеризации (внутримолекулярный механизм);
- 2) сравнимая скорость превращений в жидкой и газовой фазах;
- 3) высокая по абсолютной величине отрицательная энтропия активации ( $\Delta S^\ddagger = -8 \div -12$  э. е.);
- 4) высокий первичный кинетический изотопный эффект  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \geq 6$  (для миграции водорода);
- 5) стереоспецифичность реакции.

Наличие упомянутых особенностей изомеризации диеновых и полиеновых систем позволяет однозначно классифицировать ее как 1,5-сдвиг.

Скорость изомеризации убывает в ряду: циклопентадиен — циклогептадиен-1,3 — циклогексадиен-1,3 ( $C_5 > C_7 \gg C_6$ ); сравнение с порядком изменения кислотности углеводородов ( $C_5 > C_6 \simeq C_7$ ) показывает, что разделение зарядов в переходном состоянии не осуществляется. Этот вывод подтверждается также малой зависимостью скорости реакции от природы растворителя и сравнимой скоростью превращений в жидкой и газовой фазах. Таким образом, 1,5-сдвиг представляет собой процесс, протекающий как «реакция без механизма».

Переходное состояние реакции является циклическим, строго упорядоченным и высокосимметричным, причем мигрирующий атом водорода находится на примерно равном расстоянии от центров миграции (положений 1 и 5). Это подтверждается высокими отрицательными значениями энтропии активации реакции и большим первичным кинетическим изотопным эффектом. Такое переходное состояние соответствует синхронному сдвигу водорода и двойных связей. В переходном состоянии пять С-атомов, участвующих в реакции, образуют плоскую или почти плоскую систему вида (ХСВ). Механизм такого типа обычно называют сигматропным, так как в его основе лежит перемещение  $\sigma$ -связанного атома водорода, который в переходном состоянии взаимодействует с двумя концами 4л-электронной системы. Общее количество электронов в системе составляет секстет, т. е. образуется наиболее устойчивая (согласно правилу Хюккеля) система. В результате реакции л-орбиталь С-атома в

положении 1 превращается в  $sp^3$ -гибридную орбиталь новой C—H-связи, а  $sp^3$ -орбиталь связи C(5)—H в  $\pi$ -орбиталь диеновой (полиеновой системы). Подобный механизм обсуждался в работах [184—187] и подтвержден квантовомеханическими расчетами [188].

С позиций сохранения орбитальной симметрии, подробно рассматриваемых, например, в работах [187, 189], на основании правил отбора нашло объяснение то, что изомеризация диеновых и полиеновых систем осуществляется именно как 1,5-сдвиг. Такое направление реакции является супраповерхностным [187, 189], т. е.  $s$ -орбиталь водорода перекрывается с лонастью  $p$ -орбитали атома C в положении 1, находящейся на той же стороне плоскости; это перекрывание делает данный процесс разрешенным для термической реакции. В тех же системах 1,3- и 1,7-сдвиги должны протекать антароповерхностным путем, с участием  $p$ -орбитали, находящейся на противоположной стороне плоскости системы. Для 1,3-сдвига такое перекрывание требует значительных угловых напряжений в молекуле и поэтому в условиях термической реакции принципиально возможен, однако в этом случае потенциальный барьер реакции будет значительно выше, чем для 1,5-сдвига.

Скорость 1,5-сдвига водорода в различных системах колеблется в достаточно широких пределах. Наиболее легко реакция осуществляется в циклопентадиенах ( $\Delta G^\ddagger \sim 20$  ккал/моль), наиболее трудно — в циклогексадиенах ( $\Delta G^\ddagger \sim 39$  ккал/моль); для циклогептадиенов, а также диенов и триенов с большим размером цикла  $\Delta G^\ddagger = 29$ —31 ккал/моль. Можно полагать, что указанные различия связаны с расстоянием между центрами миграции C(1) и C(5); иными словами, легкость изомеризации обусловлена конформационной сближенностью C(5)—H с  $\pi$ -орбиталью при C(1). Известно, что циклопентадиен обладает плоской конформацией [190—192], молекула циклогексадиена-1,3 почти плоская [193], тогда как молекулы циклогептадиена-1,3 [194] и циклооктадиена-1,3 [50, 195—197] — неплоские со значительным двугранным углом; для высших циклодиенов, по-видимому, также характерна неплоская конформация. Ориентировочная оценка расстояний между центрами миграции (положениями 1 и 5) в циклопента-, циклогекса- и циклогептадиенах в данных конформациях показывает, что по величине этого расстояния циклические диены могут быть расположены в ряд:  $C_5 < C_7 = C_9 \ll C_6$ , который хорошо коррелирует с порядком уменьшения скорости изомеризации.

1,5-Сдвиг заместителей во всех исследованных случаях протекает в более жестких условиях, чем 1,5-сдвиг водорода; при этом чем легче в данной системе мигрирует водород, тем больше разность в скоростях миграции водорода и заместителей. Очевидно, что сдвиг заместителей осуществляется принципиально тем же путем, что и сдвиг водорода. Меньшая скорость миграции алкильных групп, по-видимому, обусловлена тем, что способность  $s$ -орбитали водорода к образованию «мостиковой» [189] связи в переходном состоянии выше, чем у  $sp^3$ -гибридной орбитали алкильной группы. Большой  $s$ -характер  $sp^2$ -гибридной орбитали в фенильной группе, возможно, объясняет большую скорость ее миграции по сравнению с алкильной.

Во всех случаях 1,5-сдвиг водорода завершается установлением термодинамического равновесия между изомерами по положению системы внутрициклических двойных связей. Состав равновесной смеси определяется действием только термодинамических факторов. Принципиально возможны два предельных случая: 1) если разность свободных энергий изомеров близка к нулю, их концентрации в равновесной смеси будут

практически равными; примеры таких смесей дают дейтеропроизводные диенов и полиенов; 2) если один из изомеров гораздо более выгоден в энергетическом отношении ( $\Delta\Delta G > 1,5$  ккал/моль), то его концентрация в равновесной смеси будет близка к 100%; примерами таких систем являются 1,2,3- и 1,2,4-тритицилпентадиены (см. выше).

Сравнение составов равновесных смесей в различных рядах позволяет отметить наличие общих закономерностей: а) меньшая стабильность изомеров, содержащих заместитель в метиленовых группах, б) сравниваемая термодинамическая стабильность изомеров, различающихся расположением алкильной группы при системе двойных связей; в) предпочтительность изомеров, содержащих заместитель, удлиняющий цепь сопряжения в положении 1. По-видимому, эти закономерности должны соблюдаться для еще не исследованных замещенных *цис*-диенов.

Для циклических диеновых систем основной вклад в разность свободных энергий изомеров вносит энтропийный фактор. Отсюда может быть сделан вывод, что состав равновесных смесей циклических диенов и полиенов должен лишь незначительно изменяться в широких температурных пределах, так как температурно зависимый член в уравнении, определяющем величину константы равновесия, или невелик, или близок к нулю. Зависимость состава равновесных смесей от температуры практически не исследована, однако сравнение соотношения изомерных 1,2,3,4-, 1,2,3,5- и 1,2,4,5-тетраметицилпентадиенов при 20° (79:10:11) [21,77] и при 500° (79:5:16) [77] позволяет подтвердить это предположение.

Системы, в которых возможен 1,5-сдвиг водорода или заместителя, разумеется, не исчерпываются перечисленными выше. Можно полагать, что превращения данного типа будут в ближайшем будущем обнаружены для прочих представителей класса *цис*-диеновых и полиеновых структур, включая гомодиенильные. В частности, 1,5-сдвиг заместителей, особенно функциональных групп, практически не изучен для систем с числом атомов С в цикле более семи.

В заключение необходимо отметить, что возможность 1,5-сдвига, особенно 1,5-сдвига водорода, следует учитывать при изучении любых химических превращений диеновых и полиеновых соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Миронов В. А., Ахрем А. А., Соболев Е. В. Открытие СССР № 167, 1975, приоритет 1961; Бюл. изобр., 1976, № 13.
2. Drake N. L., Adams J. R. J. Am. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 1326.
3. Alder K., Flock F. H., Haysweiler A., Reeder R. Chem. Ber., 1954, B. 67, S. 1752.
4. Alder K., Muders R. Ibid., 1958, B. 91, S. 1083.
5. Peters D. J. Chem. Soc., 1961, p. 1042.
6. Peters D. Ibid., 1961, p. 1037.
7. Peters D. Ibid., 1959, p. 1761.
8. Neureiter N. P. J. Org. Chem., 1959, v. 24, p. 2044.
9. Riemschneider R., Nehring R. Monatsh. Chem., 1960, B. 91, S. 829.
10. Alder K., Holzrichter H. Lieb. Ann., 1936, B. 524, S. 145.
11. Riemschneider R., Nehring R. Monatsch. Chem., 1959, B. 90, S. 568.
12. Riemschneider R., Reisch A., Horak H. Ibid., 1960, B. 91, S. 805.
13. Riemschneider R., Nehring R. Ibid., 1960, B. 91, S. 824.
14. Riemschneider R., Reichelt E., Grabitz E. B. Ibid., 1960, B. 91, S. 812.
15. Riemschneider R., Horner E., Hezel F. Ibid., 1961, B. 92, S. 777.
16. Миронов В. А., Мавров М. В., Елизарова А. Н. Ж. общ. химии, 1962, т. 32, с. 2723.
17. Миронов В. А., Елизарова А. Н. Там же, 1962, т. 32, с. 2731.
18. Craven W. J. Diss. Abstr., 1955, v. 15, p. 2408.
19. Csicsery S. M. J. Org. Chem., 1960, v. 25, p. 518.
20. Миронов В. А., Соболев Е. В., Елизарова А. Н. ДАН СССР, 1962, т. 143, с. 1112.
21. Миронов В. А., Фадеева Т. М., Соболев Е. В., Елизарова А. Н. Ж. общ. химии, 1963, т. 33, с. 84.

22. Миронов В. А., Соболев Е. В., Елизарова А. Н. ДАН СССР, 1962, т. 146, с. 1098.
23. Миронов В. А., Соболев Е. В., Елизарова А. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, с. 1607.
24. Миронов В. А., Костица С. Н., Соболев Е. В., Елизарова А. Н. Там же, 1964, с. 864.
25. Миронов В. А., Костица С. Н., Елизарова А. Н. Там же, 1964, с. 875.
26. Mironov V. A., Sobolev E. V., Elizarova A. N. Tetrahedron, 1963, v. 19, p. 1939.
27. Миронов В. А., Соболев Е. В., Елизарова А. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, с. 2077.
28. Roth W. R. Tetrahedron Letters, 1964, p. 1009.
29. McLean S., Haynes P. Ibid., 1964, p. 2385.
30. McLean S., Haynes P. Tetrahedron, 1965, v. 21, p. 2313.
31. McLean S., Haynes P. Ibid., 1965, v. 21, p. 2329.
32. McLean S., Webster C. J., Rutherford R. J. D. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 1555.
33. Kresze G., Schulz G., Walz H. Lieb. Ann., 1963, B. 666, S. 45.
34. Кучеров В. Ф., Мавров М. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, с. 1653.
35. Criegee R., Förg F., Brune H. A., Schonleber D. Chem. Ber., 1964, B. 97, S. 3461.
36. Нарышкина Т. И., Бельский И. Ф. Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, с. 570.
37. Schaltegger H., Neuenschwander M., Meuche D. Helv. Chim. Acta, 1965, B. 48, S. 955.
38. Moss R. A. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 3296.
39. Neuenschwander M., Schaltegger H., Siuber F. Helv. Chim. Acta, 1967, B. 50, S. 880.
40. Kerber R. C., Chick M. J. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 1329.
41. Hedaya E., McNeil D. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 4213.
42. Hubert A. J., Reinlinger H. J. Chem. Soc., C, 1968, p. 606.
43. Hedaya E., Kent E. M., McNeil D. W., Lossing F. P., McAllister T. Tetrahedron Letters, 1968, p. 3415.
44. Masar S. E., Krieger H. Suomen Kemistilch., 1968, v. 41B, p. 217.
45. Hedaya E., McNeil D. W., Schissel P. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 5284.
46. Turner N. H. Ibid., 1969, v. 91, p. 7678.
47. Hedaya E., Kent E. M. Ibid., 1970, v. 92, p. 2149.
48. Wentrup C., Crow W. D. Tetrahedron, 1970, v. 26, p. 3965.
49. Wentrup C., Crow W. D. Ibid., 1970, v. 26, p. 4375.
50. Nilsson M., Wahren R., Wennenstrom S. Tetrahedron Letters, 1970, p. 4583.
51. Миронов В. А., Андронов В. Ф., Янковский С. А. Изв. вузов, сер. хим. и хим. техн., 1977, т. 20, с. 39.
52. Миронов В. А., Янковский С. А., Долгая М. Е., Андронов В. Ф. Там же, 1976, т. 19, с. 1511.
53. Meinwald J., Putzig D. E. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 1891.
54. Peters D. J. Chem. Soc., 1960, p. 1832.
55. Миронов В. А., Янковский С. А., Лукьянов В. Т. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 290.
56. Миронов В. А., Иванов А. П., Ахрем А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 363.
57. Миронов В. А., Иванов А. П., Кимельфельд Я. М., Ахрем А. А. Там же, 1973, с. 376.
58. de Haan J. W., Kloosterzieb H. Rec. trav. chim., 1965, v. 84, p. 1594.
59. de Haan J. W., Kloosterzieb H. Ibid., 1968, v. 87, p. 289.
60. Herndon W. C., Manion J. M. Tetrahedron Letters, 1968, p. 6327.
61. Herndon W. C., Manion J. M. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 4504.
62. McLean S. Canad. J. Chem., 1970, v. 48, p. 3107.
63. Миронов В. А., Иванов А. П., Кимельфельд Я. М., Ахрем А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, с. 2571.
64. Mironov V. A., Ivanov A. P., Kimelfeld I. M., Petrovskaja L. I., Akhrem A. A. Tetrahedron Letters, 1969, p. 3347.
65. Dane L. M., de Haan J. W., Kloosterziel H. Ibid., 1970, p. 2755.
66. Boersma M. A. M. et al. J. M. Chem. Commun., 1970, p. 1168.
67. de Meijere A., Meyer L. V. Chem. Ber., 1977, B 110, S. 2561.
68. Krekels J. M. E., de Haan J. W., Kloosterziel H. Tetrahedron Letters, 1970, p. 2751.
69. Миронов В. А., Пашегорова В. С., Фадеева Т. М., Ахрем А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, с. 182.
70. Миронов В. А., Фадеева Т. М., Пашегорова В. С., Кимельфельд Я. М., Ахрем А. А. Там же, 1968, с. 609.
71. Mironov V. A., Pashegorova V. S., Fadeeva T. M., Akhrem A. A. Tetrahedron Letters, 1968, p. 3997.
72. Миронов В. А., Иванов А. П., Ахрем А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 1849.
73. Миронов В. А., Иванов А. П., Ахрем А. А. Там же, 1968, с. 1896.
74. Миронов В. А., Иванов А. П., Ахрем А. А. Там же, 1971, с. 1977.
75. Mironov V. A., Ivanov A. P., Kimelfeld I. M., Akhrem A. A. Tetrahedron Letters, 1969, p. 3985.

76. Миронов В. А., Иванов А. П., Кимельфельд Я. М., Ахрем А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, с. 1986.
77. Миронов В. А., Иванов А. П., Исагулянц Г. В., Коваленко Л. И., Ахрем А. А. Там же, 1971, с. 2253.
78. Schmidt P., Hoffmann R. W., Backes J. Angew. Chem., 1972, B. 84, S. 534.
79. Hoffmann R. W., Schmidt P., Backes J. Chem. Ber., 1976, B. 109, S. 1918.
80. Hoffmann R. W., Backes J. Ibid., 1976, B. 109, S. 1928.
81. Bladon P., McVey S., Pauson P. L. et al. J. Chem. Soc., C. 1966, p. 306.
82. Bergson G., Weidler A. M. Acta Chem. Scand., 1963, v. 17, p. 862.
83. McCullough J. J. Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 43.
84. Bergson G., Weidler A. M. Acta Chem. Scand., 1963, v. 17, p. 1798.
85. Almy J., Cram D. J. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 4459.
86. Zeigler K., Crossman F. Chem. Ber., 1929, B. 62B, S. 1768; C. A., 1930, v. 24, p. 102.
87. Koelsch C. F., Johnson P. R. J. Am. Chem. Soc., 1943, v. 65, p. 567.
88. Miller L. L., Greisinger R., Boyer R. F. Ibid., 1959, v. 81, p. 3647.
89. Parker E. D., Goldblatt L. A. Ibid., 1950, v. 72, p. 2151.
90. Pines H., Kozlowski R. H. Ibid., 1956, v. 78, p. 3776.
91. Woods G. F., Bolgiano N. C., Duggan D. E. Ibid., 1955, v. 77, p. 1800.
92. Кугатова-Шемкина Г. П., Луценко В. В. Ж. общ. химии, 1963, т. 33, с. 3883.
93. Spangler S. W., Johnson N. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 1444.
94. Bailey W. J., Barclay R., Bayloung R. A. Ibid., 1962, v. 27, p. 1851.
95. Egger K. W. Helv. Chim. Acta, 1968, v. 51, p. 429.
96. Миронов В. А., Федорович А. Д., Ахрем А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 2036.
97. Миронов В. А., Федорович А. Д., Ахрем А. А. Там же, 1971, с. 2613.
98. Миронов В. А., Федорович А. Д., Ахрем А. А. ДАН СССР, 1975, т. 225, с. 333.
99. Goldblatt L. A., Palkin S. J. Am. Chem. Soc., 1944, v. 66, p. 655.
100. Пат. США 2427497 (1947); С. А., 1948, v. 42, p. 594.
101. Lewis K. E., Steiner H. J. Chem. Soc., 1964, p. 3080.
102. Spangler C. W., Jondahl T. P., Spangler B. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 2478.
103. Marvell E. N., Caple G., Schatz B. Tetrahedron Letters, 1965, p. 385.
104. Egger K. W. Helv. Chim. Acta, 1968, v. 51, 422.
105. Дубинский Ю. Г., Розенгарт М. Г., Казанский Б. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 1226.
106. Schiess P., Funfschieling P. Tetrahedron Letters, 1972, p. 5195.
107. Pines H., Chen C. T. J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 928.
108. Spangler C. W., Hennis R. P. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 917.
109. Миронов В. А., Федорович А. Д., Мильвицкая Е. М., Ковнер О. Я., Ахрем А. А. ДАН СССР, 1972, т. 203, с. 347.
110. Crowley K. J., Traynor S. G. Tetrahedron Letters, 1975, p. 3555.
111. Eisenhuth L., Hopf H. Ibid., 1976, p. 1265.
112. Buchi G., Wuest H. Helv. Chim. Acta, 1971, v. 54, p. 1767.
113. Bottini A. T., Schear W. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 3205.
114. Миронов В. А., Федорович А. Д., Ахрем А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 1570.
115. Миронов В. А., Федорович А. Д., Ахрем А. А. Там же, 1971, с. 2846.
116. Spangler C. W., Bolos D. L. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 1021.
117. Baumann B. C., Dreiding A. S. Helv. Chim. Acta, 1974, v. 57, p. 1872.
118. Schiess P., Dinkel R. Tetrahedron Letters, 1975, p. 2503.
119. Schiess P., Funfschieling P. Ibid., 1972, p. 5191.
120. Mironov V. A., Chizhov O. S., Kimelfeld I. M., Akhrem A. A. Ibid., 1969, p. 499.
121. Миронов В. А., Ахрем А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 1641.
122. Миронов В. А., Ахрем А. А. Там же, 1972, с. 1851.
123. Миронов В. А., Чижов О. С., Кимельфельд Я. М., Ахрем А. А. Там же, 1972, с. 2084.
124. Conrow K. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 2343.
125. ter Borg A. P., Kloosterziel H. Proc. Chem. Soc., 1962, p. 359.
126. ter Borg A. P., Kloosterziel H., van Meurs N. Rec. trav. chim., 1963, v. 82, p. 717.
127. ter Borg A. P., Kloosterziel H. Ibid., 1963, v. 82, p. 741.
128. ter Borg A. P., Kloosterziel H. Ibid., 1965, v. 84, p. 245.
129. ter Borg A. P., Razenberg E., Kloosterziel H. Ibid., 1965, v. 84, p. 1230.
130. ter Borg A. P., Kloosterziel H., Westphal J. L. Ibid., 1967, v. 86, p. 474.
131. ter Borg A. P., Kloosterziel H. Ibid., 1969, v. 88, p. 267.
132. Linstumelle G. Bull. soc. chim. France, 1970, p. 920.
133. Weth E., Dreiding A. S. Proc. Chem. Soc., 1964, p. 59.
134. Shen K. W., McEwen W. E., Wolf A. P. Tetrahedron Letters, 1969, p. 827.
135. Egger K. W. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 1.
136. Egger K. W. Ibid., 1967, v. 89, p. 3688.

137. Nozoe T., Takahashi K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, v. 38, p. 665.
138. Muller E., Kessler H. Tetrahedron Letters, 1968, p. 3037.
139. Tochtermann W., Schnabel G., Mannschreck A. Naturforsch., B, 1966, B. 21, S. 897.
140. Gruber G. W., Pomerantz M. Tetrahedron Letters, 1970, p. 3755.
141. Murray R. W., Kaplan M. L. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 3527.
142. ter Borg A. P., Kloosterziel H. K. Rec. trav. chim., 1963, v. 82, p. 1189.
143. Hoffmann R. W. et al. Tetrahedron Letters, 1969, p. 3789.
144. Hoffmann R. W. et al. Chem. Ber., 1970, B. 103, S. 1547.
145. Fukunaga T., Mukai T., Akasaki J., Suzuki R. Tetrahedron Letters, 1970, p. 2975.
146. Glass D. S., Boikess R. S., Winstein S. Ibid., 1966, p. 999.
147. Murov S. L., Yu L. S., Giering L. P. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 4329.
148. Cope A. C., Haven A. C., Ramp F. L., Trumbull E. R. Ibid., 1952, v. 74, p. 4867.
149. Jones W. O. J. Chem. Soc., 1954, p. 1808.
150. Kice J. L., Cantrell T. C. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 2298.
151. Glass D. S., Zirner J., Winstein S. Proc. Chem. Soc., 1963, p. 276.
152. Roth W. R. Lieb. Ann., 1964, B. 671, S. 25.
153. Kloosterziel H., ter Borg A. P. Rec. trav. chim., 1965, v. 84, p. 1305.
154. Cope A. C., Hochstein F. A. J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 2515.
155. Watthey J. W. H., Winstein S. Ibid., 1963, v. 85, p. 3715.
156. Wolinsky J., Chollar B., Baird M. D. Ibid., 1962, v. 84, p. 2775.
157. Frey H. M., Ellis R. J. J. Chem. Soc., 1965, p. 4770.
158. Roth W. R., Konig J. Lieb. Ann., 1966, B. 699, S. 24.
159. Frey H. M., Solly R. K. J. Chem. Soc., A, 1969, p. 733.
160. Frey H. M., Pope B. M. Ibid., 1966, p. 1701.
161. Frey H. M., Lamont A. M., Walsh R. Ibid., 1971, p. 2642.
162. Enklaar C. J. Rec. trav. chim., 1907, v. 26, p. 157.
163. Hawkins J. E., Hunt H. G. J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 5379.
164. Sasaki T., Eguchi S., Yamada H. Tetrahedron Letters, 1971, p. 99.
165. Minter D. E., Fonken G. J. Ibid., 1977, p. 4149.
166. Paquette L. A., Defty M. R. Ibid., 1978, p. 713.
167. Garin D. L. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 5254.
168. Grimme W. Chem. Ber., 1965, B. 98, S. 756.
169. Braumann J. I., Golden D. M. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 1920.
170. Golden D. M., Braumann J. I. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 464.
171. Frey H. M., Lister D. H. J. Chem. Soc., A, 1967, p. 509.
172. Миронов В. А., Фадеева Т. М., Ахрем А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 916.
173. Baldwin J. E., Andris A. H. Chem. Commun., 1970, p. 1561.
174. Ohloff G. Tetrahedron Letters, 1965, p. 3795.
175. Бардышев И. И., Лойко Ж. Ф. ДАН СССР, 1970, т. 194, с. 325.
176. Ohloff G. Chem. Ber., 1960, B. 93, S. 2673.
177. Ellis R. J., Frey H. M. J. Chem. Soc., 1964, p. 5578.
178. Ellis R. J., Frey H. M. Proc. Chem. Soc., 1964, p. 221.
179. Roth W. R., Konig J. Lieb. Ann., 1965, B. 688, S. 28.
180. Dalacker V., Hopf H. Tetrahedron Letters, 1974, p. 15.
181. Миронов В. А., Ахрем А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, с. 698.
182. Миронов В. А., Федорович А. Д., Нефедов О. М., Ахрем А. А. Там же, 1978, с. 104.
183. Арбузов Б. А. Ж. общ. химии, 1936, т. 6, с. 297.
184. Woodward R. W., Hoffmann R. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 2511.
185. Hoffmann R., Woodward R. B. Acc. Chem. Res., 1968, v. 1, p. 17.
186. Anastassian A. G. Chem. Commun., 1968, p. 15.
187. Бьюфорд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971.
188. Шемболов Г. А., Устинюк Ю. А. ДАН СССР, 1967, т. 173, с. 1364.
189. Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. М.: Мир, 1976.
190. Schomaker V., Pauling L. J. Am. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 1769.
191. Lecomte J. Bull. soc. chim. France, 1946, p. 415.
192. Mangini A., Zauli C. J. Chem. Soc., 1960, p. 2210.
193. Dallinga G., Toneman L. H. J. Mol. Struct., 1967, v. 1, p. 11.
194. Chiang J. F., Bauer S. H. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 420.
195. Allinger N. L., Viskocil J. F., Burkert V., Yuh Y. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 33.
196. Traetteberg M. Acta Chem. Scand., 1970, v. 24, p. 2285.
197. Anet F. A. L., Yavari L. Tetrahedron Letters, 1975, p. 1567.