

Химия метиленциклобутана

М.Г.Виноградов, А.В.Зиненков

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095) 135 – 5328
НПО «Леннефтехим»
193148 С.-Петербург, Железнодорожный проезд, 40, факс (812) 560 – 9501

В обзоре систематизированы работы, посвященные синтезу, исследованиям свойств и химических превращений метиленциклобутана. Приведены сведения о реакциях метиленциклобутана с широким кругом реагентов. Библиография — 291 ссылка.

Оглавление

I. Введение	140
II. Перегруппировки	141
III. Комплексообразование с металлами	142
IV. Реакции присоединения по экзоциклической двойной связи без образования новых С—С-связей	142
V. Реакции присоединения по двойной связи с образованием новых С—С-связей	146
VI. Реакции с сохранением связи С = С	148
VII. Циклоприсоединение	150
VIII. Реакции с раскрытием цикла	151
IX. Реакции полимеризации	151

I. Введение

Метиленциклобутан (МЦБ) является побочным продуктом производства изопрена каталитическим расщеплением 4,4-диметилдиоксана-1,3,^{1,2} что делает его потенциально перспективным сырьем для тонкого органического синтеза. Благодаря наличию в молекуле МЦБ двух реакционноспособных группировок — двойной связи и циклобутанового кольца — он претерпевает разнообразные химические превращения, что делает возможным его применение в малотоннажной химии (например, в производстве пестицидов, феромонов, лекарственных средств, душистых веществ).

В настоящее время МЦБ не производится в промышленности как целевой продукт в сколько-нибудь значительных количествах, однако он доступен как реактив. Так, фирма «Aldrich» выпускает препарат с содержанием МЦБ не менее 92%, а фирма «EGA-Chemie» — препарат чистотой >97% (3% приходится на спиропентан).

1. Получение

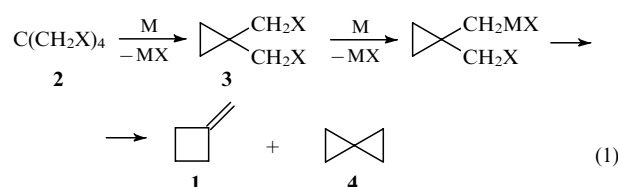
Метиленциклобутан (1) был впервые получен Густавсоном^{3,4} в 1896 г. действием на 2,2-ди(бромметил)-1,3-дибромпропан (тетрабромнеопентан (2), X = Br) цинковой пылью в спирте (метод Густавсона⁵).

М.Г.Виноградов. Доктор химических наук, заведующий лабораторией асимметрического катализа ИОХ РАН.

А.В.Зиненков. Научный сотрудник НПО «Леннефтехим».

Области научных интересов авторов: тонкий органический синтез, реакции с участием комплексов металлов и органический катализ.

Дата поступления 25 апреля 1995 г.



Густавсон предполагал получить спиропентан (4), однако выделенный им углеводород по своим свойствам не соответствовал спиропентану. Исследовав полученное вещество, Густавсон ошибочно приписал ему строение винилциклопропана.

Установить строение этого углеводорода оказалось весьма не просто, и окончательно вопрос о структуре «углеводорода Густавсона» был решен лишь в 1914 г. Филиповым^{6,7}. Он же привел подробный список работ по синтезу и свойствам МЦБ, имеющихся на тот момент.^{6,7} Сведения о реакции дебромирования тетрабромнеопентана, появившиеся за период с 1914 по 1944 г., приведены в обзоре⁸.

В последующие годы исследователи уделяли значительное внимание изучению реакции тетрабромнеопентана с цинком.^{9–16} Было показано, что изомеризация происходит при отщеплении второй пары атомов брома от промежуточного продукта — 1,1-ди(бромметил)циклопропана (3). Связывание катионов Zn^{2+} , которые катализируют перегруппировку 3 в неактивный комплекс, приводит к образованию в основном спиропентана (4).¹² Изучено влияние природы атома галогена и растворителя на реакцию тетрагалогеннеопентанов 2 с цинком.^{13–16}

Дальнейшие исследования^{17–20} показали, что соотношение спиропентан:метиленциклобутан зависит от природы металла-восстановителя и кислотности среды.

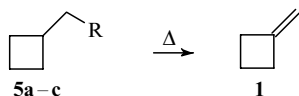
Наиболее часто в литературе упоминается препаративная методика²¹ получения МЦБ восстановлением тетрабромнеопентана цинковой пылью.

В работе²² предлагается использовать для синтеза МЦБ более доступный по сравнению с тетрабромнеопентаном бензолсульфонат трибромнеопентанола.

Метиленциклобутан образуется наряду с другими углеводородами при восстановлении тригалогенпроизводных неопентана.^{23, 24}

При дегидратации 1-метилциклобутанола с низким выходом получена смесь углеводородов, состоящая из 1-метилциклобутена (45%), изопрена (35%) и МЦБ (20%).²⁵

При пиролизе циклобутилметилацетата (**5a**) при 480°C МЦБ образуется с выходом 70%, а при пиролизе соответствующего *S*-метилксантогената (**5b**) при 380°C — с выходом 65%.²⁶ При термоллизе окиси диметил(циклобутил)амин (**5c**) выход МЦБ достигает 95%.²⁷



R = OAc (**a**), OCS₂Me (**b**), NOMe₂ (**c**)

Метиленциклобутан может быть получен также исходя из 1,4-дибромбутана через циклобутидентрифенилфосфоран²⁸ и в результате термической,²⁹ фотосенсибилизированной ртутью³⁰ или вызванной лазерным облучением³¹ изомеризации спирооптана, однако эти реакции вряд ли следует рассматривать в качестве препаративных методов получения МЦБ.

При промышленном освоении процесса получения изопрена из изобутилена и формальдегида по реакции Принса,⁵ было обнаружено, что в кубовом продукте колонны очистки изопрена содержится некоторое количество МЦБ.^{1, 32} В работе² предлагается способ его выделения методом ректификации. Полученный таким путем образец содержит 98.42% МЦБ. Для идентификации МЦБ во фракции углеводородов C₅, применяют метод газовой хромато-масс-спектрометрии.³³ Фазовые равновесия жидкость — пар в системах, содержащих МЦБ и другие углеводороды, получающиеся при производстве изопрена, приведены в работах^{34–37}.

2. Структура и физические свойства метиленциклобутана

В настоящее время имеется большое количество данных о геометрическом строении МЦБ. Так, детально изучены ЯМР,^{38–49} ИК,^{49–54} УФ,^{49, 55} фотоэлектронный,^{56–58} масс-,^{59–64} микроволновой,^{65–67} КР^{13–16, 68–70} спектры МЦБ. Определены его физические и термодинамические характеристики.^{59, 71–76}

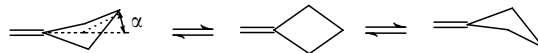
Вопросам геометрии и энергетики молекулы МЦБ посвящено достаточно много публикаций теоретического характера,^{50, 58, 77–100} в которых авторы использовали различные квантово-химические методы расчета.

Согласно расчетным и экспериментальным данным, молекула МЦБ обладает конформационной подвижностью. Энергетический барьер перехода от изогнутой (*bent*, *ruckered*) к плоской конформации невелик (–0.2 ккал·моль^{–1}), причем он в 4–5 раз ниже, чем для незамещенного циклобутана. Это различие связано с меньшими изменениями как углового напряжения, так и торсионных взаимодействий при переходе МЦБ из неплоской в плоскую конфигурацию.⁹⁸

Относительно значения диэдрального угла (α) в изогнутой конформации (схема 1) нет однозначных данных. Так, на основании констант спин-спинового взаимодействия⁴⁸ получено значение диэдрального угла 16°. Из данных по дифракции электронов и из микроволновых спектров, а также из

квантово-химических расчетов следует, что эта величина составляет 21.6°. ¹⁰⁰ Это меньше, чем для незамещенного циклобутана, для которого угол α равен 30° (см.^{101, 102}) и 25° (см.¹⁰⁰).

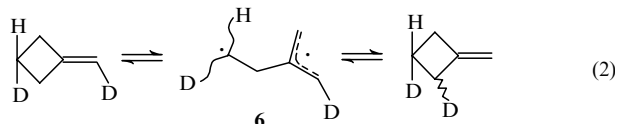
Схема 1



Длина связи C=C в МЦБ равна 1.331 Å.⁹¹ Она мало отличается от длины двойной связи в изобутилене (1.330 Å) и короче, чем в этилене (1.337 Å).⁹⁰

II. Перегруппировки

Если при обычной и пониженной температурах для МЦБ наблюдаются только конформационные превращения (схема 1), то при повышенной температуре (300–350°C) происходит обратимый процесс более глубокой структурной перестройки связей C–C и C–H. Так, в частично дейтерированном МЦБ при температуре 332°C имеет место перераспределение атомов дейтерия, что объясняется сравнительной легкостью гомолитического разрыва связей C–C в напряженном четырехчленном цикле, в результате которого происходит образование алкил-аллильного бирадикала **6**.¹⁰³



Изомеризация МЦБ по бирадикальному механизму обсуждается также в работе¹⁰⁴. В пользу такого механизма термической перегруппировки МЦБ свидетельствует и проинтерпретированный позднее квантово-механический расчет.¹⁰⁵

Значительный интерес представляет перегруппировка МЦБ в 1-метилциклобутен (**7**) с *экзо-эндо*-миграцией двойной связи.

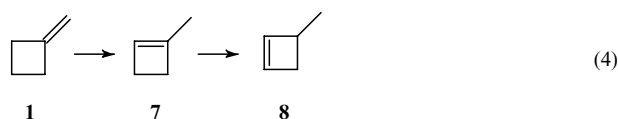


Последний, как и МЦБ, имеет богатые потенциальные возможности для использования в органическом синтезе.

Если сравнивать МЦБ с его гомологами, имеющими больший размер цикла, то перегруппировка МЦБ наименее выгодна с энергетической точки зрения вследствие невысокого значения ΔH для этой реакции (–0.54 (см.¹⁰⁶) и –0.9 ккал·моль^{–1} (см.¹⁰⁷)). Для метиленциклопентана и метиленциклогексана эта величина равна соответственно –3.65 и –1.97 ккал·моль^{–1} (см.¹⁰⁸).

Перегруппировка МЦБ в 1-метилциклобутен происходит при пропускании его над Al₂O₃ при 300°C,⁶ однако продуктом изомеризации в этих условиях может быть и изопрен.¹⁰⁹ При пропускании МЦБ над Al₂O₃ при более высокой температуре (370–420°C)¹¹⁰ происходит раскрытие цикла и основным продуктом реакции является изопрен.^{109, 110} Описана изомеризация МЦБ при пропускании его над различными гетерогенными катализаторами (алюмосиликатами и цеолитами) в диапазоне температур 50–400°C¹¹¹ и 350–500°C.¹¹² Было показано, что для всех исследованных катализаторов на кривых температурной зависимости выхода 1-метилциклобутена имеется максимум. При дальнейшем повышении температуры, по утверждению авторов,¹¹¹ происходит

миграция двойной связи в четырехчленном кольце и образуется 3-метилциклобутен (**8**). Он является наименее стабильным из трех изомеров **1**, **7** и **8**.¹⁰⁹ При изомеризации МЦБ над Al_2O_3 продукт **8** не обнаружен.¹⁰⁸



В работе⁶ показано, что изомеризация МЦБ в 1-метилциклобутен происходит при нагревании до 140°C в течение нескольких суток в водно-спиртовой среде в присутствии ZnBr_2 и $\text{Zn}(\text{OH})\text{Br}$.

При нагревании МЦБ в диметилацетамиде при 160°C в течение 10 мин с выходом 80% была получена эквимольная смесь МЦБ с 1-метилциклобутеном.¹¹³

При перемешивании МЦБ при комнатной температуре с металлическим натрием, нанесенным на Al_2O_3 , через несколько часов устанавливается равновесие между олефинами с *экзо*- и *эндо*-расположением двойной связи. Константа равновесия (K) реакции (3) при 20°C равна 6, что соответствует содержанию в равновесной смеси 15% МЦБ и 85% 1-метилциклобутена.^{109, 114–117} Согласно данным¹¹⁸ эта реакция протекает не селективно, поскольку в реакционной смеси после окончания реакции содержится 75% 1-метилциклобутена, 19% МЦБ, 3% спиропентана и 3% неидентифицированных углеводородов.

Изомеризация МЦБ происходит и в присутствии сильных оснований. В работе¹¹⁹ приведены относительные скорости образования карбаниона из метиленициклоалканов $\text{C}_4\text{--C}_8$ в присутствии *трет*-бутилата калия в диметилсульфоксиде. Кинетические исследования изомеризации МЦБ проводились в присутствии *трет*-бутилатов калия и лития в различных растворителях.¹²⁰ В работе¹²¹ описана препаративная методика проведения изомеризации МЦБ в 1-метилциклобутен с использованием каталитической системы $\text{BuOK}^t\text{--DMSO}$, однако выход **7** на единицу объема раствора катализатора не превышал $0.1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$. В присутствии более сильного основания — β -аминоэтиламида лития — в этилендиаминах при $10\text{--}45^\circ\text{C}$ изомеризация происходит эффективнее (производительность $4.3\text{--}4.5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$). За несколько часов практически достигаются равновесные концентрации МЦБ и 1-метилциклобутена (84–87% МЦБ).¹²²

Изомеризация МЦБ (реакция (3)) в присутствии 3 мол. % гидридного комплекса родия $\text{Rh}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (растворитель — бензол)¹²³ протекает существенно менее эффективно: даже через 10 дней состав реакционной смеси был далек от равновесного (отношение изомеров **1**:**7** равно 0.68 вместо 0.17). Реакция, вероятно, идет через образование π -комплекса $\text{Rh}(\text{I})$ с МЦБ (см. ниже). Изомеризация МЦБ в 1-метилциклобутен наблюдалась также в присутствии PdCl_2 в диоксане при 100°C и в метаноле при 22°C .^{124, 125}

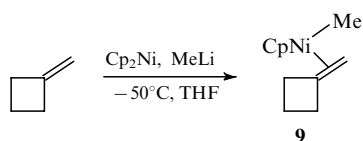
III. Комплексообразование с металлами

Метиленициклобутан, как и другие олефины, образует комплексы с AgNO_3 . В работах^{126, 127} представлены константы устойчивости некоторых комплексов олефинов, которые определялись методом ГЖХ. Комплексообразование с $\text{Ag}(\text{I})$ использовалось для анализа смесей легких углеводородов, содержащих МЦБ.¹²⁸

Метиленициклобутан реагирует с хлоридом $\text{Pd}(\text{II})$ и $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ с образованием π -аллильных комплексов.¹²⁹

Сравнительная прочность комплексов $\text{Rh}(\text{I})$ с различными олефинами исследована в работе¹³⁰. π -Комплекс МЦБ имеет аномально высокую устойчивость, сравнимую с устойчивостью комплекса $\text{Rh}(\text{I})$ с этиленом.

Описан синтез π -комплекса МЦБ с $\text{Ni}(\text{II})$ (выход 61%).¹³¹



Получен также трехядерный кластерный комплекс осмия, в состав которого входит МЦБ, образующий мостик между двумя атомами осмия через метилиденовый углерод и π -связь с третьим атомом осмия.¹³²

В литературе имеются также сообщения о взаимодействии МЦБ с металлоорганическими соединениями титана,¹³³ никеля,¹³⁴ родия¹³⁵ и палладия.¹³⁶

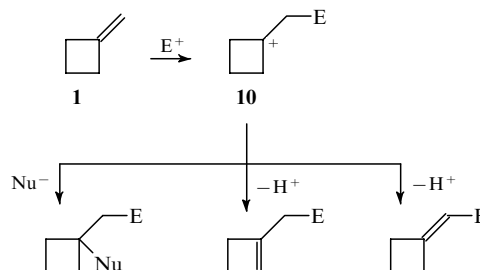
IV. Реакции присоединения по экзоциклической двойной связи без образования новых C—C-связей

1. Реакционная способность

а. Катионоидные интермедиаты

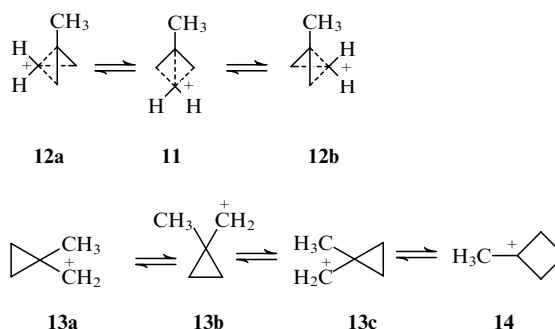
Многие известные превращения МЦБ включают стадию присоединения по двойной связи активных электрофильных частиц, таких как протон, ацилий-катион и др. В результате образуется третичный карбокатионный интермедиат **10**, который далее может либо присоединить нуклеофил, либо отщепить протон (чем и определяется состав конечных продуктов реакции, схема 2)

Схема 2



Вопрос о структуре промежуточного катиона **10** ($\text{E} = \text{H}$) до настоящего времени вызывает большой интерес и до конца не выяснен. По данным ЯМР ^{13}C и изотопного исследования при -154°C этот катион представляет собой симметричную σ -мостиковую метилциклобутиониевую структуру **11**,^{137, 138} а при $-150\text{--}-90^\circ\text{C}$ — равновесную

Схема 3



смесь трех бициклобутониевых ионов или делокализованных 1-метилциклопропилкарбиновых катионов (**13a–c**), взаимопревращающихся через классический плоский 1-метилциклобутильный катион (**14**) (схема 3).

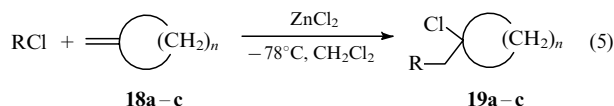
Конформация 1-метилциклобутильного катиона **10** ($E = H$) в водной среде при обычных температурах неизвестна. Квантово-химические расчеты, относящиеся к газовой фазе, допускают возможность его существования в виде любой из приведенных выше структур или в виде их равновесной смеси.^{139–141} Вместе с тем, поскольку третичный карбокатион **14** должен быть намного более стабильным, чем первичные перегруппированные катионы **13a–c**, следует ожидать существенного сдвига равновесия вправо, т.е. в сторону образования **14** (схема 3). Поэтому превращения именно неперегруппированного катиона **10** (схема 2) должны определять состав продуктов электрофильного присоединения по двойной связи МЦБ, что находится в хорошем соответствии с имеющимися экспериментальными данными.

О сравнительной устойчивости катиона **10** ($E = H$) можно судить, сопоставляя константы скорости сольволиза соответствующих хлоридов **15–17** (80%-ный ацетон, 25°C).¹⁴²

Соединение			
	15	16	17
k, c^{-1}	$1.81 \cdot 10^{-9}$	$1.15 \cdot 10^{-7}$	$1.97 \cdot 10^{-6}$

Из приведенных данных следует, что катион **10** ($E = H$) более стабилен, чем незамещенный циклобутильный катион и менее стабилен, чем *трет*-бутильный катион.

Реакционную способность МЦБ в реакции электрофильного присоединения можно оценить, сравнивая скорости катализируемой $ZnCl_2$ реакции $(p-CH_3C_6H_4)_2CHCl$ с различными метиленициклоалканами **18a–c**.¹⁴³



$R = (p-CH_3C_6H_4)_2CH$

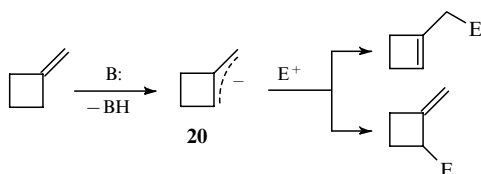
n	3	4	5
k , усл. ед.	1	51.1	1.03

Как следует из представленных данных, реакционная способность МЦБ в реакции (5) с электрофильным реагентом близка к реакционной способности метиленициклогексана, но во много раз ниже, чем у метиленициклопентана.

б. Анионидные интермедиаты

Другое важное направление использования МЦБ в органическом синтезе основано на его депротонировании под действием сильного основания и последующих превращениях генерированного при этом аллильного карбаниона **20** (схема 4).

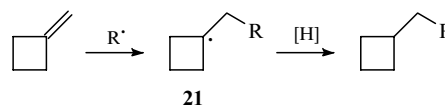
Схема 4



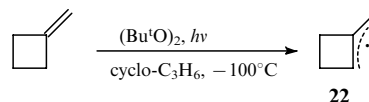
Состав продуктов превращения карбаниона **20** определяется направлением атаки электрофила (E^+) — либо по атому углерода боковой цепи, либо по атому углерода кольца в аллильной системе. Преобладание того или иного направления зависит от природы электрофила и условий проведения реакции.¹⁴⁴

в. Свободно-радикальные интермедиаты

Еще один подход к функционализации МЦБ базируется на реакции радикального присоединения по двойной связи. Образующийся в результате этой реакции промежуточный аддукт (радикал **21**), как и соответствующий карбокатион **10** в реакции электрофильного присоединения к МЦБ (см. выше), не подвергается фрагментации и продукты его превращения сохраняют в своем составе циклобутановый цикл.



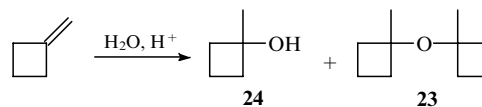
Радикалы **21**, в которых $R = SiMe_3$, $SiEt_3$,^{145, 146} MeS ,¹⁴⁷ зафиксированы при 150–220 К методом ЭПР. Методом ЭПР зафиксировано также образование из МЦБ аллильного радикала **22** при фотолизе раствора МЦБ в циклопропане, содержащем ди-*трет*-бутилпероксид.¹⁴⁸



В реакциях с МЦБ могут принимать участие и ион-радикальные частицы, такие как катион-радикалы. Последние образуются, например, в фото-¹⁴⁹ или γ -инициируемых реакциях.¹⁵⁰

2. Присоединение с образованием связи С—О

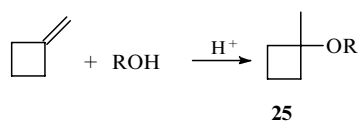
К числу хорошо изученных реакций электрофильного присоединения по двойной связи МЦБ относится его кислотно-катализируемая гидратация.^{151–154} Механизм этой реакции описан в работе¹⁵⁵, а в работе¹⁵⁶ приведены термодинамические параметры. Побочным продуктом этой реакции является эфир **23**, образующийся в результате присоединения 1-метилциклобутанола (**24**) к МЦБ.



При гидратации МЦБ в присутствии катионита КУ-23 (10/60) при 40°C, мольном отношении МЦБ: $H_2O = 2:3$, продолжительности реакции 8 ч конверсия МЦБ составила 87.8%, селективность образования **24** — 94.4% (реакционная смесь содержала 3% эфира **23**). Однако при изменении условий гидратации процесс может быть направлен в сторону селективного образования эфира **23**. Так, при 40°C, мольном отношении МЦБ: $H_2O = 2:1$ и продолжительности реакции 3 ч эфир **23** был получен с селективностью 96% при конверсии МЦБ 92.1%.¹⁵²

Гидратация МЦБ в статических условиях (без перемешивания) в присутствии катионита КУ-23 (10/60) в реакторе периодического действия описана в работе¹⁵³.

Спирты и карбоновые кислоты присоединяются к МЦБ в присутствии кислотного катализатора.¹⁵⁷



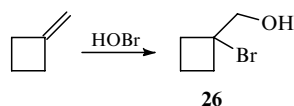
R	Me	Et	Bu ⁿ		MeCO
Выход, %	90	45	41	63	56

R	ClCH ₂ CO	FCH ₂ CO	Cl ₂ CHCO	CF ₃
Выход, %	55	60	90	91

Реакцию проводят в гексане при отношении МЦБ: ROH(или RCOOH): C₆H₁₄ = 1:1:1 в присутствии серной кислоты (или HCl).

Сложные эфиры 1-метилциклобутанола находят применение в качестве инсектицидов, акарицидов и фунгицидов,^{158, 159} заменителей сахара в пищевых продуктах.¹⁶⁰ 1-Метилциклобутокси-группа входит в состав β-лактаманного антибиотика, имеющего высокую антибактериальную активность и устойчивого к метаболизму.¹⁶¹

В работах^{162, 163} описано селективное присоединение HOBr к МЦБ; выход 1-бром-1-гидроксиметилциклобутана составляет 78%.

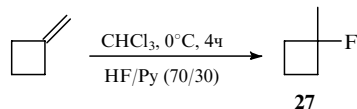


Хлорноватистая кислота также присоединяется к МЦБ, но при этом кроме хлоргидрина образуется также диол (соотношение 3:2).¹⁶² Реакцию проводят в водной суспензии олефина.

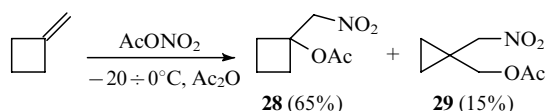
3. Присоединение с образованием связей C—N, C—S, C—Se, C—Hal

Подробно изучена реакция присоединения галогеноводородов к МЦБ.^{164–168} В полярных растворителях галогеноводород присоединяется в соответствии с правилом Марковникова, давая 1-галоген-1-метилциклобутан, а в присутствии источника радикалов в неполярном растворителе — против правила Марковникова с образованием бромметилциклобутана.^{162, 169, 170}

В работе¹⁷¹ описано гидрофторирование МЦБ, однако выход 1-метил-1-фторциклобутана (27), выделенного методом препаративной ГЖХ, не указан.

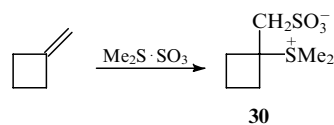


Ацетилнитрат присоединяется к МЦБ при –20 ÷ 0°C в присутствии уксусного ангидрида.¹⁷² Наряду с основным продуктом — 1-ацетокси-1-нитрометилциклобутаном (28) — получается продукт перегруппировки промежуточного катиона с сужением цикла (продукт 29):

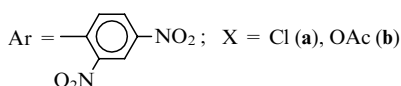
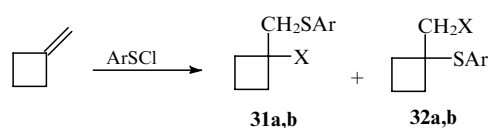


При использовании NO₂BF₄ вместо AcONO₂ выход 1,1-дизамещенного циклопропана увеличивается вдвое.¹⁷²

Единственным продуктом реакции МЦБ с комплексом Me₂S·SO₃ является сульфобетанин 30, образующийся с высоким выходом.^{173, 174}

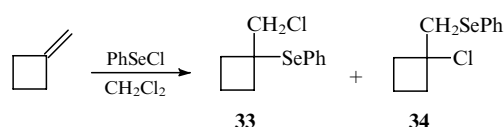


2,4-Динитрофенилсульфанилхлорид реагирует с МЦБ в уксусной кислоте при 20°C с образованием преимущественно арилтиометилзамещенного циклобутана 31. Кроме производного 31 в небольших количествах был выделен продукт 32 (отношение 31а:32а = 5.2), общий выход продуктов 31 и 32 — 88%.¹⁷⁵ При 40°C отношение продуктов иное (31а:32а = 2).¹⁷⁶

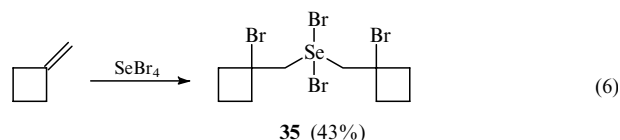


При проведении реакции в хлороформе преобладающим становится продукт присоединения против правила Марковникова (отношение 31а:32а = 0.4),¹⁷⁶ а при проведении реакции в уксусной кислоте в присутствии LiClO₄ образуются в основном продукты взаимодействия с растворителем (выходы продуктов 31 и 32 составляют: 31а — 5%, 31b — 35%, 32а — 1% и 32b — 12%).¹⁷⁶

Фенилселенилхлорид взаимодействует с МЦБ при температуре –70°C в CH₂Cl₂, давая преимущественно хлорметильное производное циклобутана 33. При комнатной температуре соединение 33 медленно изомеризуется в хлорид 34.¹⁷⁷

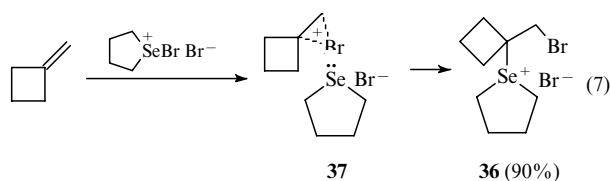


Реакция МЦБ с SeBr₄ приводит к продукту, содержащему две циклобутильные группы.¹⁷⁸



Соединение 35 при комнатной температуре постепенно претерпевает дегалогенирование и перегруппировку с образованием замещенных циклопропилметилбромидов.

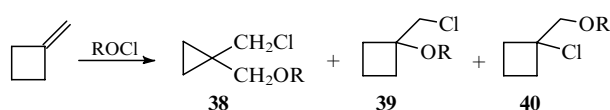
Электрофильное присоединение тетраметилселенилбромид к МЦБ протекает с образованием селениевой соли 36.¹⁷⁹ Эта реакция идет, по-видимому, через промежуточный бромониевый ион 37.¹⁸⁰



Различие в строении продуктов **35** и **36** может быть связано с большей пространственной затрудненностью селенсодержащего нуклеофила в реакции (7), что затрудняет атаку неконцевого атома углерода мостикового катиона **37**.¹⁸⁰

Метиленикклобутан при -60°C может присоединять SO_3 с образованием циклического β -сультона.¹⁸¹

Хлорсульфаминирование МЦБ приводит к смеси продуктов **38–40**. Присоединение происходит неселективно с частичной перегруппировкой.¹⁸²



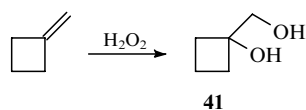
$\text{R} = \text{R}'\text{NSO}_2$

4. Гидрирование

При гидрировании в мягких условиях происходит присоединение водорода по экзоциклической двойной связи. В более жестких условиях имеет место раскрытие циклобутанового кольца и основным продуктом реакции становится изопентан.⁶ Теплоты гидрирования МЦБ и 1-метилциклобутена приведены в работе¹⁰⁷. Изучалась кинетика гидрирования МЦБ на платиновых катализаторах.^{183, 184}

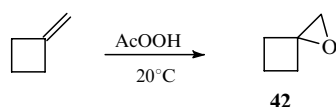
5. Окисление

При обработке МЦБ пероксидом водорода в присутствии OsO_4 , либо при проведении реакции в муравьиной кислоте получают 1-гидрокси-1-гидроксиметилциклобутан (**41**) с выходами 39 и 83% соответственно.²¹



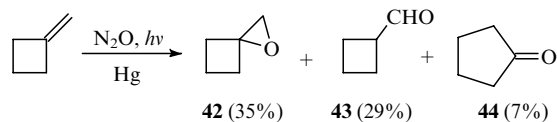
Высокоселективное дигидроксилирование МЦБ пероксидом водорода происходит в присутствии осмиевого катализатора, полученного из OsO_4 или $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ и поли(4-винилпиридина) или поли(4-винилпиридин-1-оксида).¹⁸⁵

Эпоксидирование МЦБ 41%-ной надуксусной кислотой в CH_2Cl_2 в присутствии безводного Na_2CO_3 при комнатной температуре приводит к оксаспирогексану (**42**) с выходом 45%.^{186, 187}

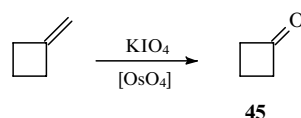


При обработке МЦБ надуксусной кислотой в уксусной кислоте образуется смесь моноацетата диола **41** и циклобутилкарбоновой кислоты, а при обработке надбензойной кислотой в хлороформе — смесь оксаспирогексана **42** и монобензоата диола **41**.¹⁸⁸

Изучена кинетика эпоксидирования МЦБ пероксилауриновой кислотой.¹⁸⁹ Эпоксидирование МЦБ атомарным кислородом, полученным Hg-сенсibilizированным фотолизом N_2O , протекает неселективно: наряду с эпоксидом **42** образуются также формилциклобутан (**43**) и циклопентанон (**44**).¹⁹⁰



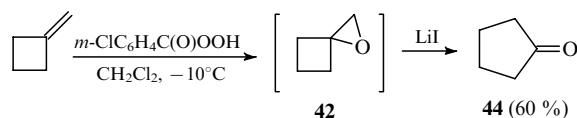
Окислительное расщепление МЦБ периодатом калия в присутствии каталитических количеств OsO_4 — наиболее простой из известных путей получения циклобутанона (**45**).^{191, 192}



Метиленикклобутан озонируется при температуре -70°C в пентане. Образующийся озонид при -20°C распадается со взрывом.¹⁹³

Циклобутанон с выходом $\sim 70\%$ синтезирован озонированием МЦБ при температуре $-70 \div -80^\circ\text{C}$ ^{194, 195} в CH_2Cl_2 в присутствии пиридина.

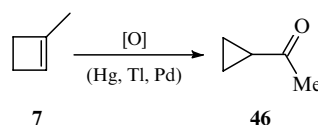
Описан ряд превращений МЦБ, сопровождающихся расширением цикла и приводящих в конечном итоге к циклопентанону. Например, окисление МЦБ гемиоксидом азота при 300°C и 450 атм приводит к циклопентанону (**44**) с низким выходом.¹⁹⁶ Один из таких процессов включает промежуточное образование эпоксида **42**, который без выделения из реакционной смеси подвергают взаимодействию с LiI.^{197, 198}



Метиленикклобутан может быть превращен в циклопентанон непосредственно окислением кислородом в присутствии каталитической системы $\text{PdCl}_2\text{—CuCl}_2$. При этом селективность процесса существенно зависит от природы растворителя. Наиболее избирательно окисление протекает в бензоле. Выход циклопентанона в этом случае составляет 75%.¹⁹⁹

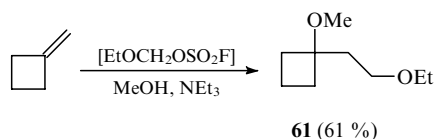
Изучено окисление МЦБ комплексом $(\text{MeCN})_2\text{PdCl}(\text{NO}_2)$ в CH_2Cl_2 с образованием циклопентанона.²⁰⁰

Окисление 1-метилциклобутена перхлоратами Ti(III) и Hg(II) ,^{201, 202} а также PdCl_2 ,²⁰¹ PdCl_2L_2 и $\text{PdCl}(\text{NO}_2)\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{CD}_3\text{CN}$)²⁰³ приводит к циклопропилметилкетону (**46**), химии которого посвящен обзор²⁰⁴.



Автоокисление МЦБ происходит медленнее, чем терпенов или других ненасыщенных алициклических олефинов, причем атаке подвергается в основном положение 2 циклобутанового кольца.²⁰⁵

Сходным образом был синтезирован 1-метокси-1-(2-этоксипропил)циклобутан (**61**).²¹⁹

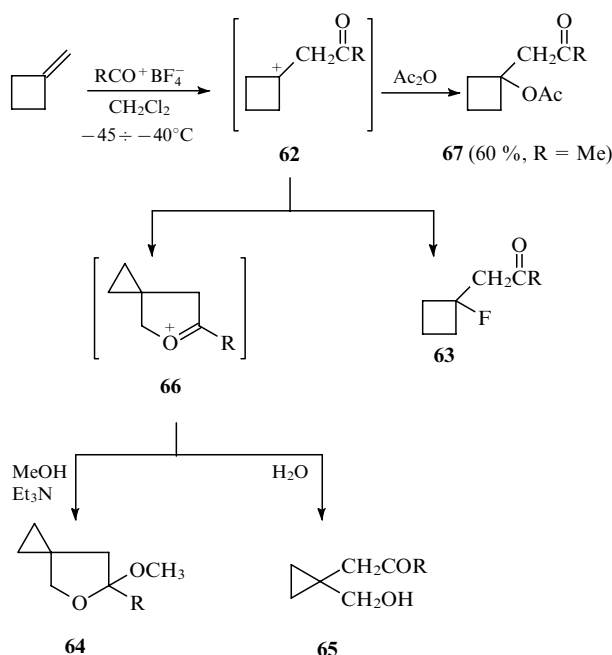


2. Ацилирование

а. Электрофильное ацилирование

В известных реакциях электрофильного ацилирования МЦБ в качестве электрофилов используют высокоактивные катионидные реагенты RCO^+X^- ($\text{X}^- = \text{SO}_3\text{F}^-, \text{BF}_4^-, \text{SbF}_6^-$). Направление реакции МЦБ с ацилборфторидами $\text{RCO}^+\text{BF}_4^-$ (схема 5) зависит от природы радикала R. Чем объемистее радикал, тем больше вклад реакций, протекающих с перегруппировкой промежуточного катиона **62**.²²⁰ При R = Me, Et образуется только фторкетон **63**, при R = Bu^t — исключительно перегруппированный продукт — замещенный тетрагидрофуран **64**, а при R = Prⁿ или Buⁱ выделена смесь продуктов **63** и **64**. При добавлении в реакционную смесь воды в результате гидратации перегруппированного катиона **66** получается кетоспирт **65**.²²⁰

Схема 5



(R = Bu^t, 65–70 %)

R	Отношение 63 : 64
Me	100 : 0
Et	100 : 0
Pr ⁿ	(85–75) : (15–25)
Bu ⁱ	(30–35) : (70–65)
Bu ^t	0 : 100

Состав продуктов ацилирования МЦБ чувствителен не только к природе радикала R в катионидном реагенте RCO^+X^- , но и к природе аниона X. Важную роль играет также растворитель.

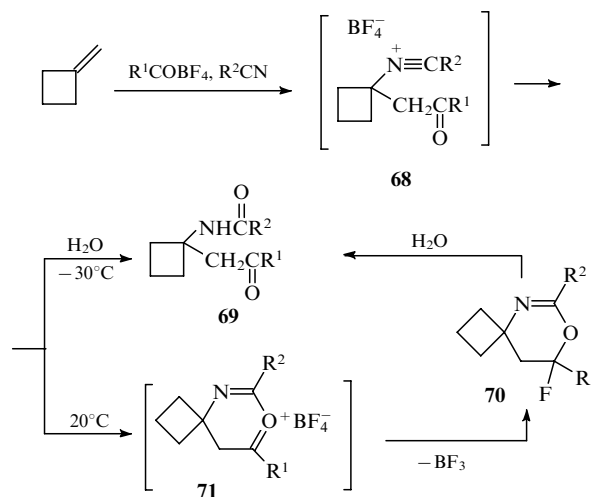
Если ацилирование МЦБ ацетилтетрафторборатом проводить в присутствии уксусного ангидрида, то основным

продуктом реакции становится 1-ацетокси-1-ацетонилциклобутан (**67**) (схема 5).^{221, 222}

При замене $\text{RCO}^+\text{BF}_4^-$ на более жесткий ионный реагент $\text{RCO}^+\text{SbF}_6^-$ независимо от объема группы R единственным продуктом реакции будет замещенный тетрагидрофуран **64**.²²³

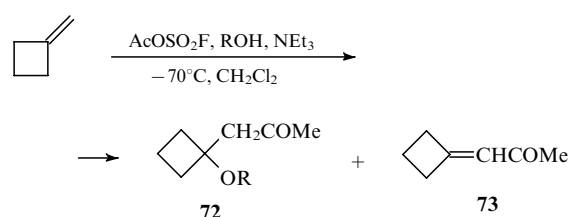
Ацилирование МЦБ с помощью $\text{R}^1\text{CO}^+\text{BF}_4^-$ в присутствии R^2CN протекает как сопряженное присоединение R^1CO^+ и R^2CN по связи C=C через образование N-алкилнитрильной соли **68** (схема 6).²²²

Схема 6



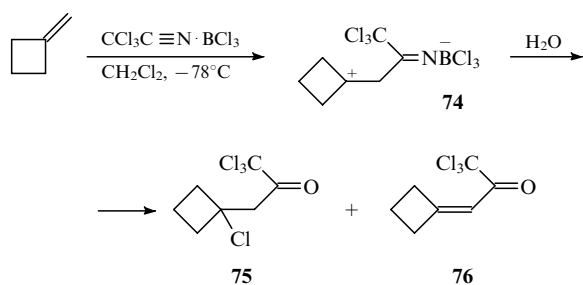
В зависимости от температуры реакции селективно образуются или аминокетоны **69** (–30°C), или 5,6-дигидро-1,3-оксазины **70** (+20°C). В работе²²⁴ описан синтез ряда амидокетонов **69** и оксазинов **70** (R¹ = Me, Et, n-Pr, Prⁱ, Bu^t; R² = Me, CH₂Cl, Ph) с выходами 34–100%.

При использовании в реакции ацилирования МЦБ ацетилфторсульфоната, получаемого *in situ* из AcF и SO₃, состав продуктов реакции зависит от природы вводимого в систему спирта.²²⁵

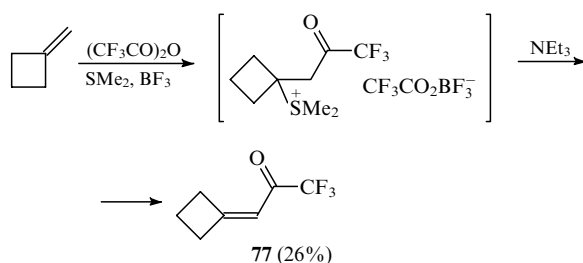


Спирт	Отношение 72 : 73	Общий выход, %
MeOH	7 : 5	65
Pr ⁿ OH	6 : 1	44

Сообщается об использовании в качестве химического эквивалента ацилий-катиона комплекса трихлорацетонитрила с трихлоридом бора.²²⁶ На первой стадии образуется катион **74**, который в присутствии воды преимущественно превращается в кетон **75** и частично в непредельный кетон **76**. Общий выход продуктов 91%.²²⁶

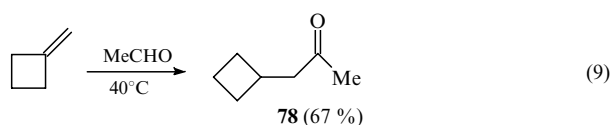


Введение перфторацильной группы в непредельные углеводороды затруднено из-за легкого декарбонилирования перфторацильного катиона, кроме того, доступный трифторуксусный ангидрид обладает недостаточной электрофильностью для ацилирования алкенов. Для перфторирования было предложено использовать комплекс, получающийся при добавлении трифторуксусного ангидрида в раствор диметилсульфида в CH_2Cl_2 , насыщенном BF_3 .²²⁷



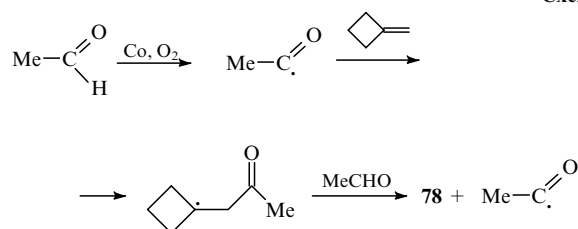
б. Свободно-радикальное ацилирование

Известен лишь один пример свободно-радикального ацилирования МЦБ — реакция МЦБ с ацетальдегидом (мольное отношение $\text{AcH}:\text{МЦБ} = 10$), инициируемая кислородом воздуха (скорость подачи воздуха 40 ч^{-1}) в присутствии каталитических количеств $\text{Co}(\text{OAc})_2$ ($1.5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$).²²⁸ При этом наряду с кетоном **78** получается также уксусная кислота.



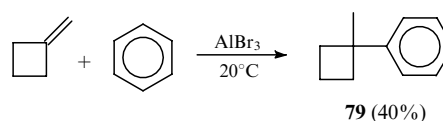
Реакция (9) протекает по цепному механизму²²⁹ через стадии образования ацильных радикалов, их присоединения по двойной связи МЦБ и передача цепи промежуточными аддукт-радикалами.

Схема 7

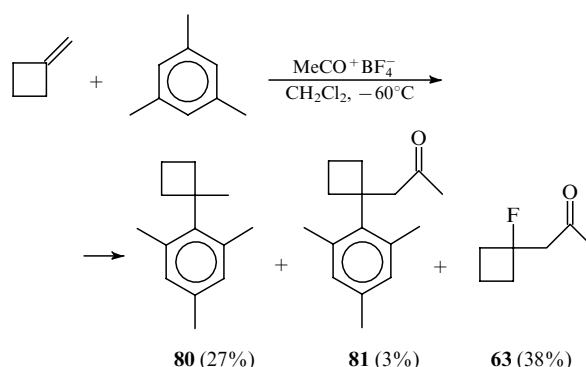


3. Арилирование

Примеров арилирования двойной связи МЦБ немного. Так, в присутствии AlBr_3 МЦБ реагирует с бензолом с образованием 1-метил-1-фенилциклобутана (**79**).^{211, 230}

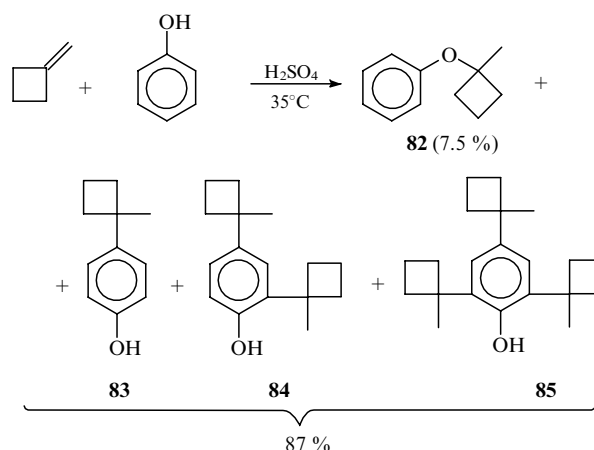


Реакция МЦБ с мезитиленом в присутствии $\text{MeCO}^+\text{BF}_4^-$ приводит к смеси продуктов арилирования **80**, ацилирования **63** и сопряженного присоединения **81**.²³¹



Если эту же реакцию проводить в присутствии BF_3 , выход продукта **80** составит всего 5%; в этом случае наблюдается сильная полимеризация МЦБ.²³¹

Реакция МЦБ с фенолом дает главным образом смесь моно-, ди- и три-(1-метилциклобутил)фенолов (**83–85**), в небольшом количестве выделен также эфир **82**.²³²



В зависимости от условий реакции основным продуктом арилирования может быть или моно-, или дизамещенный фенол (выход 30–40%).¹⁵⁷

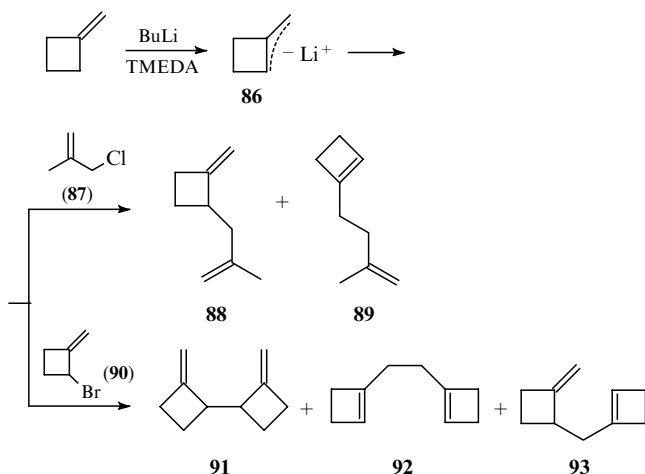
Изучена реакция МЦБ и других метилениклоалканов с (*n*-анизил)фенилкарбенийтетрахлорборатом.²³³

VI. Реакции с сохранением связи C = C

1. Аллильное алкилирование, «еновые» реакции

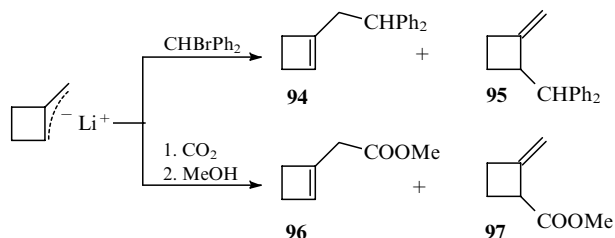
Аллильный анион **86**, полученный из МЦБ и бутиллития в тетраметилэтилендиамине (TMEDA), реагирует с метилаллилхлоридом (**87**) с образованием обычной для аллильных

систем смеси изомеров **88** и **89** (отношение **88**:**89** = 85:15, общий выход 90%).²³⁴

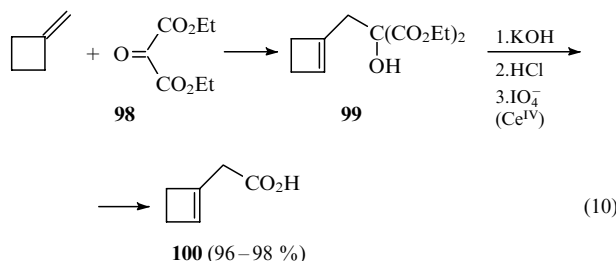


Алкилирование аллильного аниона **86** 2-бром(метиленциклобутаном) (**90**) дает более сложную смесь продуктов, так как в данном случае способностью реагировать по двум центрам обладает не только анион **86**, но и бромид **90**. Отношение продуктов **91**:**92**:**93** = 22:46:32 (общий выход продуктов реакции — 85%).

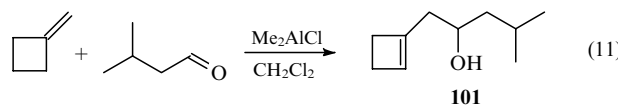
С неожиданно низким выходом (17%) получены продукты **94** и **95** (отношение 1:1) в реакции алкилирования аниона **86** дифенилметилбромидом.²³⁵ Со столь же низким выходом протекает и карбоксилирование этого аниона диоксидом углерода.²³⁶



В качестве электрофильной компоненты в реакции алкилирования МЦБ можно использовать карбонильные соединения.^{236–240} Так, в работе²³⁸ предложен способ получения (циклобутенилметил)карбинола из МЦБ и диэтилоксомалоната (**98**). Реакция протекает в отсутствие растворителя при 80°C в течение 170 ч. Выход продукта алкилирования **99** составляет 63%. Его омыление и последующее окисление дает 1-циклобутенилуксусную кислоту (**100**).²³⁹

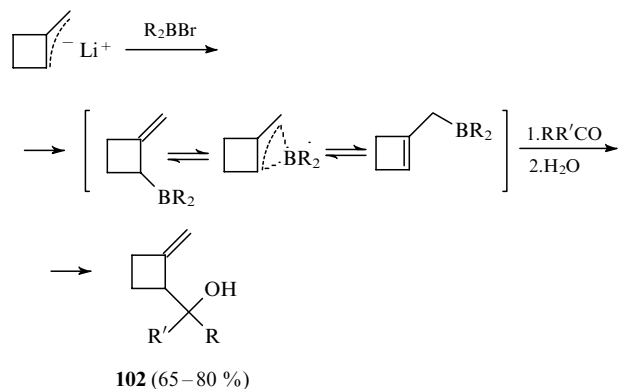


Сходная реакция с изовалериановым альдегидом приводит к карбинолу **101** с выходом 43%.²³⁸



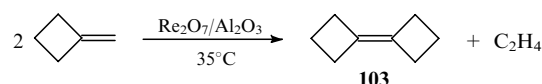
Необходимо отметить высокую региоселективность «еновых» реакций (10) и (11): в обоих случаях присоединение происходит исключительно по *экзо*-метиленовой группе аллильного аниона.

Селективное алкилирование МЦБ кетонами (ацетоном, циклогексаном, циклогептаном, камфорой) по аллильному атому углерода циклобутанового кольца удается осуществить с использованием оригинального подхода, изложенного в работе²⁴¹. Особенность этого подхода состоит в том, что алкилированию электрофилом (в данном случае кетоном) предшествует стадия борирования аллильного аниона **86**.



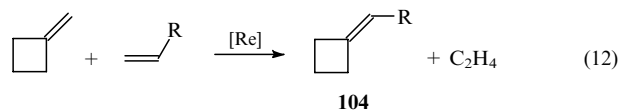
2. Метатезис (диспропорционирование) и соматетезис

В работах^{242–247}, выполненных в основном в 70-е годы, сообщается о каталитическом диспропорционировании МЦБ в присутствии гетерогенного рениевого катализатора.



Выход дициклобутилдена (**103**) при проведении реакции в жидкой фазе достигал 70% за 4 ч при постоянном отводе этилена из зоны реакции. Диспропорционирование МЦБ может быть осуществлено также в газовой фазе над тем же катализатором в проточной системе при температуре 100°C. Системы $\text{WCl}_6-\text{EtAlCl}_2-\text{EtOH}$, $\text{WCl}_6-\text{Bu}^n\text{Li}$ и $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ оказались практически неактивными.

Разработаны также процессы каталитического соматетезиса МЦБ с другими олефинами.^{245, 247–249}

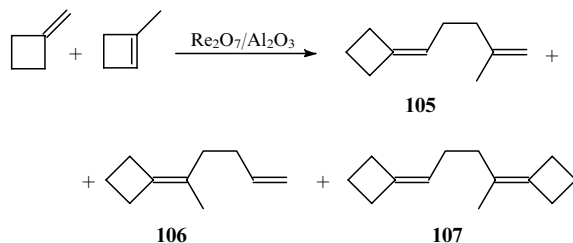


В реакции (12) образуются также продукты гомометатезиса МЦБ и $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (на схеме не показаны).

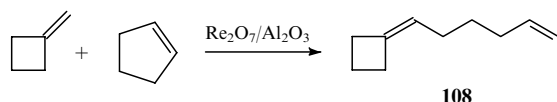
При совместном диспропорционировании МЦБ и пропилена на проточной установке в газовой фазе ($\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, МЦБ:пропилен = 2:1, объемная скорость подачи реагентов 500 ч⁻¹, разбавление азотом 1:1, 20°C) из жидких продуктов

реакции был выделен этилиденциклобутан **104** ($R = \text{Me}$, выход — 20%).²⁴⁵

Сометатезис МЦБ и 1-метилциклобутена дает смесь трех диеновых углеводородов (**105–107**), выход каждого из них зависит от условий проведения реакции (катализатор — $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, модифицированный SnBu_4 , растворитель — бензол).²⁴⁸



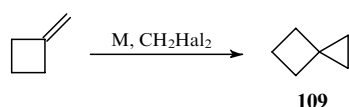
Сометатезис МЦБ и цикlopентена (ЦП) проводили при низких исходных концентрациях последнего (МЦБ : ЦП = 9 : 1), чтобы исключить возможность его полимеризации. Реакцию вели при температурах $-65 \div +35^\circ\text{C}$. При 35°C , массовом отношении ЦП : катализатор = 10 : 1 и времени контакта 1 ч, единственным продуктом сометатезиса был 6-циклобутилен-1-гексен (**108**) (конверсия цикlopентена — 90%).²⁴⁹



VII. Циклоприсоединение

1. [2 + 1]-Циклоприсоединение

Взаимодействие МЦБ с дигалогенметанами в присутствии таких металлов, как Zn, Cd, Cu, при мольном отношении $\text{CH}_2\text{Hal}_2 : \text{M} = 1 : 2$ в среде полярного растворителя (ДМФА, диметилацетамид, ацетонитрил, *N*-метилпиридон, ГМФА, формамид) приводит к спирогексану (**109**).²⁵⁰

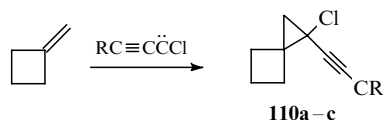


$\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Cu}$

Спирогексан **109** (выход 48%) получен также циклопропанированием МЦБ диазометаном в эфире при температуре -10°C в присутствии катализатора — ацетилацетоната палладия (1 мол.% от МЦБ).²⁵¹

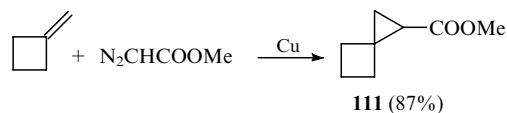
Дихлоркарбен присоединяется к МЦБ с образованием 1,1-дихлорспиро[2.3]гексана.²⁵²

Алкилгалогенкарбены также присоединяются к МЦБ, давая соответствующие замещенные спирогексаны **110**.²⁵³

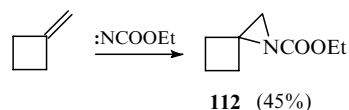


$R = \text{Me}, \text{Pr}^n, \text{Pr}^i$

Реакция циклопропанирования МЦБ метилдизаоацетатом, катализируемая $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в CH_2Cl_2 , представляет собой удобный способ получения эфиров спирогексанкарбоновой кислоты (**111**).²⁵⁴

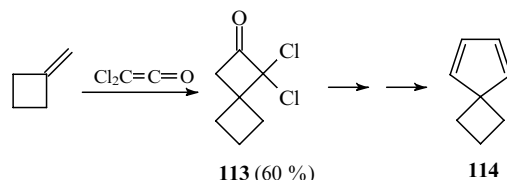


Описано присоединение синглетного карбоэтоксинитрена к МЦБ²⁵⁵ с образованием с умеренным выходом азаспирана **112**.

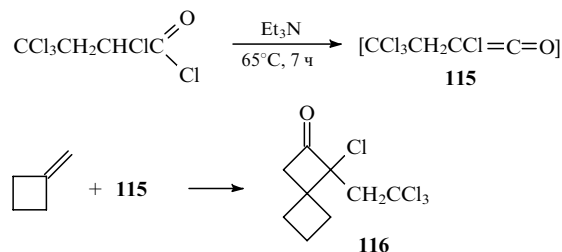


2. [2 + 2]-Циклоприсоединение

В результате циклоприсоединения к МЦБ дихлоркетена, генерированного *in situ* из хлорангидрида дихлоруксусной кислоты, получен аддукт **113**.²⁵⁶ Этот кетон был использован в синтезе спиро[3.4]окта-5,7-диена (**114**).²⁵⁷

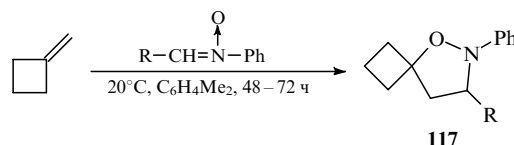


Аналогично протекает взаимодействие МЦБ с хлорангидридом тетрахлорбутановой кислоты в присутствии Et_3N .²⁵⁸



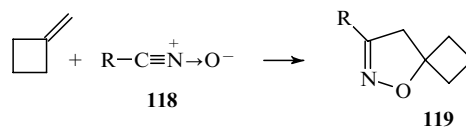
3. [2 + 3]-Циклоприсоединение

Удобный способ получения спирановых изоксазолидинов **117** (с выходами от 70% и выше).^{259, 260} содержащих циклобутановый цикл, основан на реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения к МЦБ *N,C*-дизамещенных нитронов.

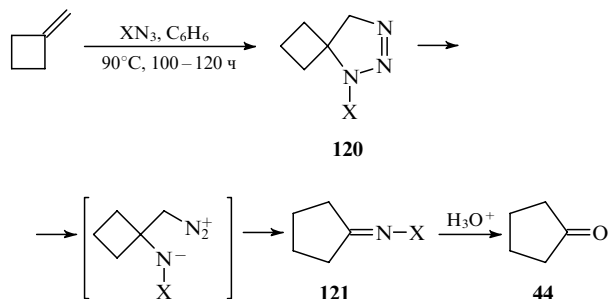


$R = \text{Ph}, \text{PhCO}, \text{PhNHCO}, \text{XC}_6\text{H}_4\text{NHCO}$ ($X = \text{Br}, \text{Me}, \text{Ac}, \text{EtO}$)

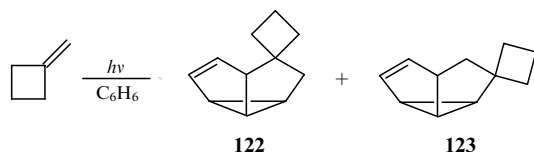
Циклоприсоединение *N*-оксидов **118** к МЦБ представляет собой удобный одностадийный способ получения спиро(4,5)-дигидроизоксазол-5,1-циклобутанов (**119**).^{261–263}



n-Нитробензолсульфонилазид реагирует с МЦБ по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения с образованием триазинового интермедиата **120**, который претерпевает быструю перегруппировку с расширением цикла, в результате чего получается сульфонимид **121**. Последний при гидролизе дает циклопентанон.²⁶⁴

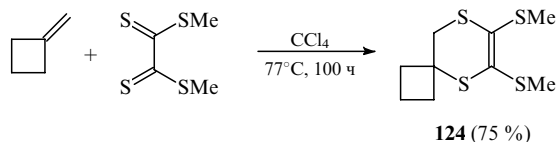


Необычный случай циклоприсоединения наблюдается при облучении МЦБ в бензоле. Циклоаддукты **122** и **123** получаются в равных количествах (выход 5%).²⁶⁵

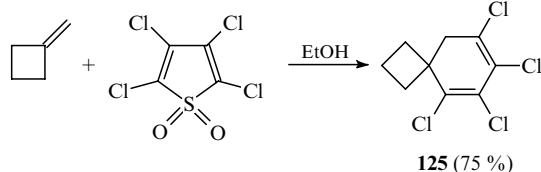


4. [2 + 4]-Циклоприсоединение

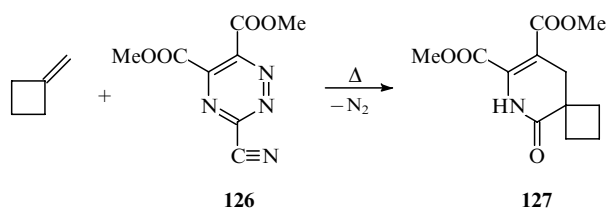
Взаимодействие МЦБ с диметилтетратииооксалатом протекает аналогично реакции Дильса – Альдера, в которой МЦБ выступает в роли диенофила.²⁶⁶



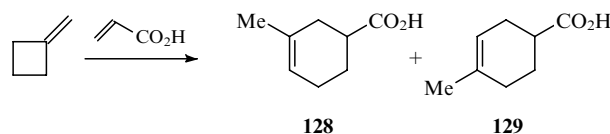
Необычный пример образования циклоаддукта **125** из МЦБ и диоксида тетрахлортиофена описан в работе²⁶⁷.



Сходным образом (с разрывом гетероцикла и выделением азота) реагирует с МЦБ триазин **126**.²⁶⁸

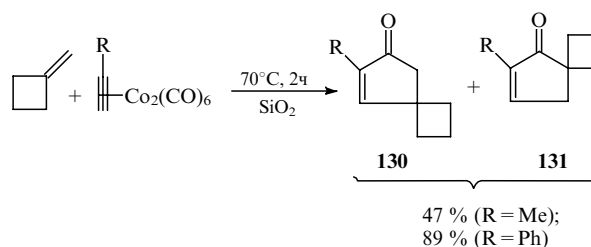


Метиленициклобутан может вступать в реакцию Дильса – Альдера и реагировать при этом как диен.¹⁶⁴



5. [2 + 2 + 1]-Циклоприсоединение

Циклоприсоединение к МЦБ алкинов, комплексно связанных с карбонилем кобальта (одна из координированных молекул СО участвует в реакции), дает смесь спирокетон^{ов} **130** и **131** в отношении 1:1.^{269, 270}



VIII. Реакции с раскрытием цикла

Раскрытие цикла в МЦБ наблюдалось при его взаимодействии с гидроксильными или метильными радикалами.^{271, 272}

Термическое разложение МЦБ изучалось в работах^{273–276}. В этих же работах определены аррениусовские параметры реакции.

Фотолиз МЦБ приводит к этилену и аллену в эквимольных количествах.^{277, 278} Фотолиз в вакуумном УФ (Xe 147.0 нм и Kr 123.6 нм) проходит менее селективно.^{279, 280} Среди продуктов фотолиза найдены H₂, C₂H₂, C₂H₄, аллен, метилацетилен, винилацетилен и бутадиен-1,3.

В обзоре²⁸¹ приведены сведения о перегруппировках МЦБ, сопровождающихся его разложением.

IX. Реакции полимеризации

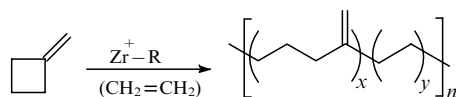
Изучалась возможность использования МЦБ для получения полимеров и сополимеров.

Метиленициклобутан и некоторые его производные (3-CN, 3-COOH, 3-Me-3-COOH, 3-Ph) не полимеризуются в присутствии радикальных инициаторов,^{282, 283} а также в присутствии BF₃·Et₂O и BuLi, но дают сополимеры с акрилонитрилом, стиролом и метилметакрилатом.²⁸²

При полимеризации МЦБ под действием кислот Льюиса (AlCl₃, TiCl₄, SnCl₄, BF₃) образуется низкомолекулярный полимер (средний молекулярный вес < 2000) регулярного строения с боковыми циклобутановыми группами.²⁸⁴

В присутствии катализаторов Циглера – Натта (AlEt₃–Ti(OPr)₄ и AlEt₃–TiCl₄–PPh₃) образуется поли(метиленициклобутан), озонирование которого дает линейный поликетон.²⁸⁵ При использовании других катализаторов полимеризация протекала с полным или частичным раскрытием циклобутановых колец.^{286–288}

Регioseлeктивная полимеризация МЦБ и сополимеризация его с этиленом происходит под действием [(1,2-Me₂C₃H₃)₂ZrMe]⁺·[MeB(C₆F₅)₃][–].^{289, 290} При этом получается линейный полимер или сополимер **132** с боковыми метиленовыми группами.



132

В работе²⁹¹ изучалось влияние МЦБ на процесс полимеризации изопрена на катализаторе Циглера – Натта $\text{AlBu}_3 - \text{TiCl}_4$. Найдено, что примесь МЦБ в мономере не влияет на свойства полимера, но заметно замедляет полимеризацию.

Литература

- В.П. Сафронов, В.П. Васильева. *Нефтехимия*, **15**, 77 (1975)
- В.Н. Вострикова, Т.П. Моисеева, А.А. Григорьев, С.П. Черных, В.А. Седяров, В.И. Заворотов. *Пром-сть синтез. каучука*, 11 (1979)
- Г.Г. Густавсон. *Изв. Император. Акад. Наук*, **5**, 237 (1896)
- G.G. Gustavson. *J. Prakt. Chem.*, **54**(2), 97 (1896)
- К.В. Вацуру, Г.Л. Мищенко. *Именные реакции в органической химии*. Химия, Москва, 1976
- О. Филипов. *Журн. рус. физ.-хим. о-ва*, **46**, 1141 (1914)
- O. Filipov. *J. Prakt. Chem.*, **93**, 162 (1916)
- S.F. Marrian. *Chem. Rev.*, **43**, 149 (1948)
- C.K. Ingold. *J. Chem. Soc.*, **123**, 1706 (1923)
- M.J. Murray, E.H. Stevenson. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 812 (1944)
- V.A. Slabey. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1335 (1946)
- D.E. Applequist, L.F. Fanta, W.W. Henrikson. *J. Org. Chem.*, **23**, 1715 (1958)
- Я.М. Слободин, И.Н. Шохор. *Журн. общ. химии*, **18**, 1145 (1948)
- Я.М. Слободин, И.Н. Шохор. *Журн. общ. химии*, **21**, 2005 (1951)
- Я.М. Слободин, И.Н. Шохор. *Журн. общ. химии*, **23**, 42 (1953)
- Я.М. Слободин, И.Н. Шохор. В кн. *Сб. статей по общей химии*. Т.2. Изд-во АН СССР, Москва; Ленинград, 1953, С.846
- A.I. D'yachenko, E.L. Protasova, A.I. Ioffe, A.Ya. Shteinshneider, O.M. Nefedov. *Tetrahedron Lett.*, 2055 (1979)
- А.И. Дьяченко, Е.Л. Протасова, О.М. Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1166 (1979)
- А.И. Дьяченко, А.И. Иоффе, Е.Л. Протасова, О.М. Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1419 (1979)
- А.И. Дьяченко, Е.Л. Протасова, А.И. Иоффе, О.М. Нефедов. *Докл. АН СССР*, **250**, 108 (1980)
- J.D. Roberts, C.W. Sauer. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3925 (1949)
- А.И. Дьяченко, М.Ю. Лукина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2237 (1966)
- J.M. Derfer, K.W. Greenlee, C.E. Boord. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 175 (1949)
- J.M. Derfer. ThD; Ohio State University, USA (1946)
- P. Riesz, R.W. Taft jr., R.H. Boyd. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3726 (1957)
- J.M. Conia, J. Gore. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **254**, 3552 (1962)
- J.M. Conia, J. Gore. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **254**, 3708 (1962)
- L. Fitjer, U. Quabeck. *Synthesis*, 299 (1987)
- M.C. Flowers, H.M. Frey. *J. Chem. Soc.*, 5550 (1961)
- G.R. De Mare, L.G. Walker, O.P. Strausz, H.E. Gunning. *Can. J. Chem.*, **44**, 457 (1966)
- R. Fajgar, J. Pola. *J. Org. Chem.*, **58**, 7709 (1993)
- R.K. Belati, S. Iglewski. *Magy. Asvanyolaj Foldgaz Kiserl. Intez. Kozlem.*, 29 (1971)
- В.Е. Шефтер, Л.М. Александрова, С.А. Тараненко, С.Л. Скоп, А.С. Рабинович, Г.В. Сысоева, О.Е. Баталин. *Журн. анал. химии*, **43**, 700 (1988)
- В.А. Гильмутдинова, Э.И. Храпкина, Е.М. Сире, Т.М. Лестева. *Журн. прикл. химии*, **45**, 907 (1972)
- В.А. Гильмутдинова, Э.И. Храпкина, Т.М. Лестева, Е.М. Сире. *Журн. прикл. химии*, **45**, 1138 (1972)
- Л.С. Буданцева, Т.М. Лестева, М.С. Немцов. *Журн. физ. химии*, **49**, 1847 (1975)
- Л.С. Буданцева, В.А. Гильмутдинова, Т.М. Лестева, Е.И. Храпкина, В.И. Черная. *Журн. прикл. химии*, **48**, 2769 (1975)
- А.М. Крапивин, Е.Ш. Финкельштейн, В.М. Вдовин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2697 (1986)
- A.M. Orendt, J.C. Facelli, A.J. Beeler, K. Reuter, W.J. Horton, P.W. Cutts, D.M. Grant, J. Michl. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3386 (1988)
- L. Huebers, M. Klessinger. *Magn. Reson. Chem.*, **24**, 1016 (1986)
- M. Stoecker, M. Klessinger, K. Wilhelm. *Org. Magn. Reson.*, **17**, 15 (1981)
- M. Klessinger, H. Van Megen, K. Wilhelm. *Chem. Ber.*, **115**, 50 (1982)
- L. Knothe, J. Werp, H. Babsch, H. Prinzbach, H. Fritz. *Liebigs Ann. Chem.*, 709 (1977)
- S.H. Grover, J.B. Stothers. *Can. J. Chem.*, **53**, 589 (1975)
- G.J. Abruscato, P.D. Ellis, T.T. Tidwell. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 988 (1972)
- H. Guenther, W. Herrig. *Chem. Ber.*, **106**, 3938 (1973)
- K.C. Cole, D.F.R. Gilson. *Can. J. Chem.*, **54**, 657 (1976)
- B. Lemarie, R. Lozach, B. Brailon. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **72**, 1253 (1975)
- K.B. Wiberg, B.J. Nist. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1226 (1961)
- A. Skancke, P.N. Skancke, M. Eckert-Maksic, Z.B. Maksic. *J. Mol. Struct.*, **150**, 259 (1987)
- A. Stoyer-Hansen, E.N. Svendsen. *Spectrochim. Acta, Part A*, **36**, 359 (1980)
- T.B. Malloy, jr., F. Fisher, R.M. Hedges. *J. Chem. Phys.*, **52**, 5325 (1970)
- W.J. Engelbrecht, J.M. De Vries. *J. South Afr. Chem. Inst.*, **23**, 191 (1970)
- G. Chiurdoglu, Th. Doehaerd, M. Duts. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **70**, 642 (1962)
- B.B. Loeffler, E. Eberlin, L.W. Pickett. *J. Chem. Phys.*, **28**, 345 (1958)
- G. Bieri, F. Burger, E. Heilbronner, J.P. Maier. *Helv. Chim. Acta*, **60**, 2213 (1977)
- D.A. Demeo, A.J. Yench. *J. Chem. Phys.*, **53**, 4536 (1970)
- L.L. Combs, M. Hollman. *J. Mol. Struct.*, **33**, 289 (1976)
- C. Dass, D.A. Peake, M.L. Gross. *Org. Mass. Spectrom.*, **21**, 741 (1986)
- W. Wagner-Redeker, K. Levsen, H. Schwarz, W. Zummack. *Org. Mass. Spectrom.*, **16**, 361 (1981)
- C. Dass, T.M. Sack, M.L. Gross. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5780 (1984)
- J.L. Holmes, J.K. Terlouw, P.C. Burgers, R.T.B. Rye. *Org. Mass. Spectrom.*, **15**, 149 (1980)
- J.P. Puttemans, J.C. Delvaux. *Ing. Chim. (Brussels)*, **55**(267-8), 7 (1973)
- F.L. Mohler, E.G. Bloom., L. Williamson, C.E. Wise, E.J. Wells, Jr. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **43**, 533 (1949)
- L.H. Scharpen, V.W. Laurie. *J. Chem. Phys.*, **49**, 3041 (1968)
- Y.S. Huang. ThD., 1969; *Diss. Abstr. Int. B*, **30**, 4583 (1970)
- M.E. Charro, J.C. Lopez, J.L. Alonso, G. Wlodarczak, J. Domaison. *J. Mol. Spectrosc.*, **162**, 67 (1993)
- J.R. Durig, A.C. Shing, L.A. Carreira, L.A. Li. *J. Chem. Phys.*, **57**, 4398 (1972)
- J. Goubeau, I. Sander. *Chem. Ber.*, **82**, 176 (1949)
- G. Chiurdoglu, J. Lanne, M. Poelmans. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **65**, 257 (1956)
- Б.В. Лебедев, Л.Я. Цветкова, И.Б. Рабинович, Е.Ш. Финкельштейн, Б.С. Стрельчик. *Термодинамика орг. соединений*, **7**, 3 (1978)
- В.В. Лебедев, Л.Я. Цветкова, И.Б. Рабинович. *J. Chem. Thermodyn.*, **10**, 809 (1978)
- H.L. Finke, J.F. Messerly, S.H. Lee-Bechtold. *J. Chem. Thermodyn.*, **13**, 345 (1981)
- A.G. Osborn, D.W. Scott. *J. Chem. Thermodyn.*, **12**, 429 (1980)
- W.D. Good, R.T. Moore, A.G. Osborn, D.R. Douslin. *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 303 (1974)
- E.S. Domalski, E.D. Hearing. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**, 881 (1990)
- S.H. Bauer, J.Y. Beach. *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1142 (1942)
- F.F. Cleveland, J. Chem. Phys., **15**, 742 (1947)
- F.F. Cleveland, J. Chem. Phys., **16**, 158 (1948)
- M. Eckert-Maksic, Z.B. Maksic, A. Skancke, P.N. Skancke. *Modelling of Structures and Properties of Molecules*. (Ed. Z.B. Maksic). Wiley, Chichester, UK, 1987
- Z.B. Maksic, M. Eckert-Maksic. *THEOCHEM*, **8**, 295 (1983)

82. J.Pancir. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **45**, 2452 (1980)
83. В.Л.Лебедев, А.А.Багатурьянц, А.М.Табер, И.В.Калечиц. *Журн. физ. химии*, **52**, 1108 (1978)
84. F.Baltagi, A.Bander, H.H.Guenthard. *J. Mol. Struct.*, **62**, 275 (1980)
85. N.L.Allinger, Y.Yuh, J.T.Sprague. *J. Comput. Chem.*, **1**, 30 (1980)
86. W.R.Roth, O.Adamczak, R.Breuckmann, H.W.Lennartz, R.Boese. *Chem. Ber.*, **124**, 2499 (1991)
87. H.Guo, S.R.Kass. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1244 (1992)
88. В.Л.Лебедев, А.А.Багатурьянц, А.М.Табер, И.В.Калечиц. *Квантовая химия*, **11** (1975)
89. K.B.Wiberg, G.B.Ellison, J.J.Wendoloski, W.E.Pratt, M.D.Harmony. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7837 (1978)
90. M.Eckert-Maksic, A.Skancke, P.N.Scancke. *J. Phys. Chem.*, **91**, 2786 (1987)
91. Н.Л.Аллинггер, В.С.Мастрюков. *Журн. структ. химии*, **24**, 172 (1983)
92. K.Shimuzi, K.Miyamichi, H.Kato, T.Yonezawa. *Nippon Kagaku Zasshi*, **91**, 206 (1970)
93. H.J.Koehler, M.Scholz. *J. Prakt. Chem.*, **312**, 165 (1970)
94. K.Kovacevich, Z.B.Maksic. *J. Org. Chem.*, **39**, 539 (1974)
95. W.W.Schoeller. *Chem. Ber.*, **108**, 1285 (1975)
96. L.L.Combs, M.Rossie, Jr. *J. Mol. Struct.*, **32**, 1 (1976)
97. Е.Ш.Финкельштейн, А.И.Микая, В.М.Вдовин, Н.С.Наметкин. *Нефтехимия*, **16**, 539 (1976)
98. R.L.Rosas, C.Cooper, J.Laane. *J. Phys. Chem.*, **94**, 1830 (1990)
99. O.V.Dorofeeva, T.Jonvik, V.S.Mastryukov. *Ninth Austin Symposium on Molecular Structure*, Austin, TX, USA, 1982
100. Q.Shen, O.V.Dorofeeva, V.S.Mastryukov, A.Almenningen. *J. Mol. Struct.*, **246**, 237 (1991)
101. J.Laane. *Pure Appl. Chem.*, **59**, 1307 (1987)
102. A.C.Legon. *Chem. Rev.*, **80**, 231 (1980)
103. J.J.Gajewski. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5254 (1976)
104. H.E.O.Neal, S.W.Benson. *J. Phys. Chem.*, **72**, 1866 (1969)
105. W.W.Schoeller. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5919 (1977)
106. K.B.Wiberg, D.J.Wasserman, E.J.Martin, M.A.Murcko. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6019 (1985)
107. R.B.Turner, P.Goebel, B.J.Mallon, W. von E.Doering, J.F.Coburn jr., M.Pomeranz. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4315 (1968)
108. J.W.Hightower, K.W.Hall. *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 477 (1970)
109. J.Shabtai, E.Gil-Av. *J. Org. Chem.*, **28**, 2893 (1963)
110. М.Н.Дояренко. *Журн. рус. физ.-хим. о-ва*, **58**, 29 (1926)
111. Х.И.Арешидзе, Я.Т.Эйдус, А.Л.Липидус, А.В.Долидзе. *Докл. АН СССР*, **198**, 90 (1971)
112. Я.Т.Эйдус, Х.И.Арешидзе, А.Л.Липидус, А.В.Долидзе. *Сообщ. АН ГССР*, **63**, 81 (1971)
113. W.Shubert, S.M.Leahy, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 381 (1957)
114. K.B.Wiberg, S.Hao. *J. Org. Chem.*, **56**, 5108 (1991)
115. E.Gil-Av, J.Herling. *Tetrahedron Lett.*, **27** (1961)
116. E.Gil-Av, J.Shabtai. *J. Org. Chem.*, **29**, 257 (1964)
117. J.Shabtai, J.Shabtai, E.Gil-Av. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4107 (1965)
118. M.Lajunen, M.Himottu. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **41**, 252 (1987)
119. A.Schriesheim, R.J.Muller, C.A.Rowe, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3164 (1962)
120. Ю.И.Раннева, Г.А.Кудрявцева, А.В.Долидзе, А.И. Шатенштейн. *Журн. общ. химии*, **44**, 671 (1974)
121. О.Е.Баталин, Г.С.Идлис, А.Ю.Виляцер, А.В.Зиненков, Т.М.Моржакова, Л.В.Федулова, В.Е.Шефтер. *Журн. прикл. химии*, **59**, 1825 (1986)
122. О.Е.Баталин, А.Ю.Виляцер, А.В.Зиненков, Г.С.Идлис, Т.М.Моржакова, Л.В.Федулова. *Журн. прикл. химии*, **61**, 1934 (1988)
123. R.Grigg, G.J.Reimer, A.R.Wade. *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 1*, 1929 (1983)
124. Н.С.Наметкин, В.М.Вдовин, Е.Ш.Финкельштейн, А.М.Попов, А.Ю.Кожевник. *Докл. АН СССР*, **211**, 1131 (1973)
125. Н.С.Наметкин, В.М.Вдовин, Е.Ш.Финкельштейн, А.М.Попов, А.Ю.Кожевник. *Докл. АН СССР*, **209**, 115 (1973)
126. M.A.Muhs, F.T. Weiss. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4697 (1962)
127. E.Gil-Av, J.Herling. *J. Chem. Phys.*, **66**, 1208 (1962)
128. J.Shabtai, J.Herling, E.Gil-Av. *J. Chromatogr.*, **11**, 32 (1963)
129. R.Rossi, P.Diversi, L.Porri. *J. Organomet. Chem.*, **47**, C21 (1973)
130. V.Schurig. *Inorg. Chem.*, **25**, 945 (1986)
131. H.Lehmkuhl, C.Naydowsky, F.Danowski, M.Bellenbaum, R.Benn, A.Rufinska, G.Schroth, R.Mynott, S.Pasinkewiz. *Chem. Ber.*, **117**, 3231 (1984)
132. A.S.Batsanov, V.G.Andrianov, Yu.T.Struchkov, A.A.Koridze, O.A.Kizas, N.E.Kolobova. *J. Organomet. Chem.*, **329**, 401 (1987)
133. H.Lehmkuhl, S.Fustero. *Liebigs Ann. Chem.*, **1361** (1980)
134. H.Lehmkuhl, A.Rufiriska, R.Beun, G.Schroth, R.Mynott. *Liebigs Ann. Chem.*, **317** (1981)
135. Ch.Ho Jun. *Bull Korean Chem. Soc.*, **10**, 404 (1989)
136. R.C.Larock, S.Varaprath. *J. Org. Chem.*, **49**, 3432 (1984)
137. H.-U. Siehl. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3390 (1985)
138. G.K.S.Prakash, M.Arvanaghi, G.A.Olah. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6017 (1985)
139. R.E.Davis, A.S.N.Murthy, A.Ohno. *Tetrahedron Lett.*, **1595** (1968)
140. G.A.Olah, R.J.Spear, P.C.Hiberty, W.J.Herhe, J. Am. Chem. Soc., **98**, 7470 (1976)
141. B.A.Levi, E.S.Bluzock, W.J.Hehre. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5537 (1979)
142. R.Ta-Shma, Z.Rappoport. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6082 (1983)
143. H.Mayr, R.Pock. *Chem. Ber.*, **119**, 2473 (1986)
144. S.R.Wilson, L.R.Phillips, K.J.Natalie. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3340 (1979)
145. V.P.J.Marti, V.Paul, B.P.Roberts. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 181 (1986)
146. L.Lunazzi, G.Placucci, L.Grossi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1761 (1980)
147. L.Lunazzi, G.Placucci, L.Grossi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 703 (1981)
148. L.Lunazzi, G.Placucci, L.Grossi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1063 (1980)
149. T.Miyashi, Y.Takahashi, M.Kamata, K.Yokogawa, H.Ohaku, T.Mukai. *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)*, **31**, 363 (1987); *Chem. Abstr.*, **108**, 111537y (1988)
150. K.Ushida, T.Shida, J.C.Walton. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2805 (1986)
151. А.с. 666161 СССР; *Бюл. изобрет.*, (21), 78 (1979).
152. С.П.Черных, Л.П.Путилина, Е.С. Беляева, Л.А.Иванов. *Хим. пром-сть*, 148 (1983)
153. С.П.Черных, Г.В. Бакулина, Г.Н. Дудник, Л.А. Иванов, Б.П.Крымов. *Хим. пром-сть*, 716 (1987)
154. И.И.Моисеев, Я.К.Сыркин. *Докл. АН СССР*, **115**, 541 (1957)
155. R.W.Taft. *US Dept. Com., Office Tech. Serv.*, PB Rept. 152072, 1 (1960)
156. R.W.Taft. *US Dept. Com., Office Tech. Serv.*, PB Rept. 152072, 61 (1960)
157. Е.Ш.Финкельштейн, М.Г.Еремшвили, М.С.Яценко, Е.Б.Портных, В.М.Вдовин. *Нефтехимия*, **25**, 48 (1985)
158. Пат. 2526018 Франция; *Chem. Abstr.*, **100**, 174330f (1984)
159. Пат. 38271 Европа; *Chem. Abstr.*, **96**, 103987p (1982)
160. Пат. 186173 Европа (1986)
161. P.Brown, S.H.Calvert, P.C.A.Chapman, S.C.Cosham, J.A.Eglinton, R.L.Elliott, M.A.Harris, J.D.Hinks, J.Lauther, D.J.Merrikin, M.J.Pearson, R.J.Ponsford, J.V.Syms. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 881 (1991)
162. J.G.Traynham, O.S.Pascual. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2341 (1957)
163. J.G.Traynham, O.S.Pascual. *Tetrahedron*, **7**, 165 (1959)
164. K.Alder, H.A.Dortmann. *Chem. Ber.*, **85**, 556 (1952)
165. E.F.Cox, M.C.Caserio, M.S.Silver, J.D.Roberts. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2719 (1961)
166. J.C.Traynham, O.S.Pascual. *J. Org. Chem.*, **21**, 1362 (1956)
167. А.Е.Фаворский, В.Баталин. *Журн. рос. физ.-хим. о-ва*, **46**, 726 (1914)
168. A.Favorsky, V.Batalin. *Chem. Ber.*, **47**, 1648 (1914)
169. C.E.Fry. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3222 (1954)
170. K.Heyns, K.Molge, W.Walter. *Chem. Ber.*, **94**, 1015 (1961)
171. R.Hittich, H.Mach, K.Griesbaum. *Chem. Ber.*, **116**, 2738 (1983)
172. A.A.Borisenko, A.V.Nikulin, S.Wolfe, N.S.Zefirov, N.V.Zyk. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1074 (1984)
173. А.В.Шасти́н, Т.В.Попкова, Е.С.Баленкова, В.К.Бельский, Э.И.Лажко. *Журн. орг. химии*, **23**, 2313 (1987)
174. А.В.Шасти́н, В.К.Бельский, Н.А.Бондарева, Т.В.Попкова, Е.С.Баленкова. *Докл. АН СССР*, **302**, 1425 (1988)

175. Е.В.Скоробогатова, Е.Ю.Грудзинская, П.С.Афанасьев, В.Р.Карташов, Н.С.Зефиров, Р.Кейпл. *Журн. орг. химии*, **23**, 2052 (1987)
176. А.М.Магеррамов, Л.М.Гюльяхмедов, Н.К.Садовая, В.В.Жданкин, А.С.Козьмин. *Журн. орг. химии*, **26**, 2333 (1990)
177. Pak-Tsun Ho, R.J.Kolt. *Can. J. Chem.*, **60**, 663 (1982)
178. Ю.В.Мигалина, С.В.Галла-Бобик, В.И.Станинец. *Журн. орг. химии*, **18**, 2609 (1982)
179. Н.Н.Магдесиева, М.Ф.Гордеев. *Журн. орг. химии*, **23**, 949 (1987)
180. Н.Н.Магдесиева, М.Ф.Гордеев. *Журн. орг. химии*, **20**, 2480 (1984)
181. R.M.Schonk, C.W.Meijer, B.H.Bakker, S.Zoellner, H.Gerfontain, A. de Meijere. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **112**, 457 (1993)
182. Н.В.Зык, Е.А.Менделеева, А.В.Бреев, Е.Е.Нестеров, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **28**, 1414 (1992)
183. G.C. Bond, J.Newham. *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1851 (1960)
184. C.Zimmerman, K.Hayek. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **75**, 2375 (1993)
185. Пат. 3920917 ФРГ (1991)
186. M.Korach, D.R.Nielson, W.H.Rideout. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4328 (1960)
187. Л.И.Касьян, М.Ф.Сеферова, Л.Г.Горб, М.П.Козина, В.Г.Дрюк. *Журн. орг. химии*, **25**, 1131 (1989)
188. A.Endo, M.Saito, Y.Okada, Y.Fushizaki. *Nippon Kagaku Zasshi*, **86** (1), 108 (1965)
189. R.C.Ewins, H.B.Heubest, M.A.McKervey. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1085 (1967)
190. J.J.Havel. *J. Org. Chem.*, **43**, 762 (1978)
191. Е.Ш.Финкельштейн, А.И.Микая, В.Г.Заикин, В.М.Вдовин. *Нефтехимия*, **20**, 75 (1980)
192. H.Vorbrüggen, C.Djerassi. *Tetrahedron Lett.*, 119 (1961)
193. R.Criegsee, A.Kerckow, H.Zinke. *Chem. Ber.*, **88**, 1878 (1955)
194. M.Hanack, H.Eggensperger. *Chem. Ber.*, **96**, 1341 (1963)
195. J.M.Conia, J.Gore. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 726 (1963)
196. F.S.Bridson-Jones, C.D.Buckley, L.H.Cross, A.D.Diver. *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2999 (1951)
197. M.-L.Leriverend, P.Leriverend. *Chem. Ber.*, **109**, 3492 (1976)
198. M.D.Taylor, L.R.Grant. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1507 (1955)
199. P.Boontanonda, R.Grigg. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 583 (1977)
200. I.E.Beck, E.V.Gusevskaya, A.V.Golovin, V.A.Likholobov. *J. Mol. Catal.*, **83**, 301 (1993)
201. J.Halpern, J.E.Byrd, L.Cassar, P.E.Eaton. *J. Chem. Soc., D*, 40 (1971)
202. P.Abley, J.E.Byrd, J.Halpern. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2591 (1973)
203. I.E.Beck, E.V.Gusevskaya, A.V.Golovin, V.A.Likholobov. *J. Mol. Catal.*, **83**, 287 (1993)
204. Б.А.Ческис, Н.М.Иванова, А.М.Моисеев, О.М.Нефедов. *Успехи химии*, **62**, 365 (1993)
205. H.Miki, M.Saito, K.Kayano, Y.Fushizaki. *Kogyo Nippon Kagaku Zasshi*, **68**, 948 (1965)
206. E.A.Hill, P.A.Nylen, J.H.Fellinger. *J. Organomet. Chem.*, **239**, 279 (1982)
207. Е.Ш.Финкельштейн, В.Е.Федоров, М.П.Филатова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 958 (1991)
208. Э.Е.Нифантьев, Р.К.Магдеева, Н.П.Щепетьева. *Журн. общ. химии*, **50**, 1744 (1980)
209. N.S.Zefirov, N.V.Zyk, A.A.Borisenko, M.Yu.Krysin, T.G.Schestakova. *Tetrahedron*, **39**, 3145 (1983)
210. J.T.Hung, S.W.Yang, G.M.Gray, K.Lammertsma. *J. Org. Chem.*, **58**, 6786 (1993)
211. Е.Ш.Финкельштейн, А.И.Микая, Е.М.Сире, В.М.Вдовин, Н.С.Наметкин. *Докл. АН СССР*, **228**, 1123 (1976)
212. J.Herscovici, K.Muleka, K.Antonakis. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 5663 (1984)
213. J.Herscovici, K.Muleka, L.Boumaiza, K.Antonakis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1995 (1990)
214. Е.Ш.Финкельштейн, М.С.Яценко, В.М.Вдовин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1665 (1982)
215. О.Е.Баталин, А.В.Зиненков, Г.С.Идлис, В.В.Пинсон, Е.В.Федорцова. *Журн. орг. химии*, **24**, 2619 (1988)
216. М.Ю.Лебедев, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **25**, 434 (1989)
217. М.Ю.Лебедев, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **27**, 1389 (1991)
218. М.Ю.Лебедев, И.Н.Корякина, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **27**, 2517 (1991)
219. М.Ю.Лебедев, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **23**, 960 (1987)
220. С.Н.Анфилогова, Е.Б.Фролов, Ю.Н.Лузиков, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **15**, 1432 (1979)
221. А.В.Шасти́н, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **20**, 956 (1984)
222. А.В.Шасти́н, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **20**, 1357 (1984)
223. С.Н.Анфилогова, Е.Б.Фролов, Е.С.Баленкова. *Вест. МГУ. Сер. 2, Химия*, 611 (1980)
224. И.Д.Гридне́в, А.В.Шасти́н, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **23**, 1546 (1987)
225. А.В.Шасти́н, Е.С.Баленкова, В.Д.Сорокин, А.С.Козьмин, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **22**, 1156 (1986)
226. H.Namana, T.Sugasawa. *Chem. Lett.*, **1985**, 571 (1985)
227. В.Г.Ненайденко, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **28**, 600 (1992)
228. М.Г.Виноградов, Г.И.Никишин, С.П.Веренчиков, О.Н.Петренко, И.П.Ковалев, В.Н.Павлычев, В.Н.Масютин, В.С.Маркевич, Г.А.Степанова, Б.С.Стрельчик, М.Л.Грингольц. *Нефтехимия*, **19**, 809 (1979)
229. М.Г.Виноградов, Г.И.Никишин. *Успехи химии*, **40**, 1960 (1971)
230. А.И.Микая, А.М.Виноградов. В кн. *Новые аспекты нефтехимического синтеза*. Ин-т нефтехим. синтеза им.А.В.Топчиева, Москва, 1978. С.12
231. А.В.Шасти́н, Т.В.Попкова, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **22**, 664 (1986)
232. В.М.Вдовин, М.Г.Еремеишвили, Д.М.Габриадзе, Е.Ш.Финкельштейн, А.Ю.Кожевник. *Сообщ. АН ГССР*, **112**, 545 (1983)
233. M.Roth, C.Schade, H.Mayr. *J. Org. Chem.*, **59**, 169 (1994)
234. K.J.Shea, S.Wise. *J. Org. Chem.*, **43**, 2710 (1978)
235. A.Maercker, W.Berkulin. *Chem. Ber.*, **123**, 185 (1990)
236. M.F.Salomon, S.N.Pardo, R.G.Salomon. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2473 (1980)
237. M.F.Salomon, S.N.Pardo, R.G.Salomon. *J. Org. Chem.*, **49**, 2446 (1984)
238. V.B.Snider, D.J.Rodini, T.C.Kirk, R.Cordova. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 555 (1982)
239. M.F.Salomon, S.N.Pardo, R.G.Salomon. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3797 (1984)
240. S.R.Wilson, L.R.Phillips. *Tetrahedron Lett.*, 3047 (1975)
241. Ю.Н.Бубнов, М.Е.Гурский, Л.И.Лавринович. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1918 (1986)
242. Б.С.Стрельчик, Р.А.Фридман, Е.Ш.Финкельштейн, В.М.Вдовин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 579 (1976)
243. А.М.Попов, Р.А.Фридман, Е.Ш.Финкельштейн, Н.С.Наметкин, В.М.Вдовин, А.Н.Башкиров, Ю.Б.Крюков, Л.Г.Либеров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1429 (1973)
244. Е.Ш.Финкельштейн, Б.С.Стрельчик, В.Г.Заикин, В.М.Вдовин. *Нефтехимия*, **15**, 667 (1975)
245. Е.Ш.Финкельштейн, Б.С.Стрельчик, Е.Б.Портных, В.М.Вдовин, Н.С.Наметкин. *Докл. АН СССР*, **232**, 1322 (1977)
246. Б.С.Стрельчик, А.М.Попов. В кн. *Исследование в области нефтехимии*, Ин-т нефтехим. синтеза им.А.В.Топчиева, Москва, 1976. С.40
247. Б.С.Стрельчик, Е.Ш.Финкельштейн, Е.Б.Портных, М.Л.Грингольц, Г.В.Бакулина. *Хим. пром-сть*, 63 (1993)
248. Е.Ш.Финкельштейн, Б.С.Стрельчик, С.В.Котов, Е.Б.Портных. *Нефтехимия*, **25**, 41 (1985)
249. В.М.Вдовин, С.В.Котов, Е.Б.Портных, Б.С.Стрельчик, В.Д.Оппенгейм. *Нефтехимия*, **28**, 61 (1988)
250. А. с. 1060606 СССР; *Бюл. изобрет.*, (46), 89 (1983)
251. У.М.Джемилев, В.А.Докичев, С.З.Султанов, Р.И.Хуснутдинов, Ю.В.Томилов, О.М.Нефедов, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1861 (1989)
252. E.V.Couch, J.A.Landgrebe. *J. Org. Chem.*, **40**, 1636 (1975)
253. К.Н.Шаврин, И.В.Крылова, И.Е.Долгий, О.М.Нефедов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1128 (1992)
254. М.Г.Виноградов, Л.Н.Кайгородова, Г.С.Идлис, А.С.Дыкман, А.В.Зиненков. *Сообщение на симп. «Современные проблемы химии алифатических диазосоединений»*, С.-П. Гос. ун-т, С.-Петербург, 1993
255. Д.С.Жук, В.А.Чекрыгин, Л.М.Тимфеева, Н.А.Кашеева, Л.И.Солнышкина, В.Д.Оппенгейм, Е.В.Портных, Е.Ш.Финкельштейн. *Докл. АН СССР*, **316**, 1136 (1991)
256. P.R.Brook, J.G.Griffiths. *J. Chem. Soc. D*, 1344 (1970)

257. I.Erden, E.M.Sorenson. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2731 (1983)
258. Пат. 4242278 США (1980)
259. F.M.Cordero, A.Goti, F.De Sarlo, A.Guarna, A.Brandi. *Tetrahedron*, **45**, 5917 (1989)
260. Н.А.Акманова, Х.Ф.Сагитдинова, А.И.Попенова, В.Н.Домрачев, Е.С.Баленкова. *Химия гетероцикл. соединений*, **316** (1982)
261. A.Goti, A.Brandi, F.De Sarlo, A.Guarna. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5271 (1986)
262. N.Barbulescu, I.Sebe. *Rev. Chim. (Bucharest)*, **25**, 695 (1974)
263. A.Goti, A.Brandi, F.De Sarlo, A.Guarna. *Tetrahedron*, **48**, 5283 (1992)
264. S.R.McManus, M.Ortiz, R.A.Abramovich. *J. Org. Chem.*, **46**, 336 (1981)
265. R.Srinivasan. *Tetrahedron Lett.*, 2725 (1974)
266. K.Hartke, J.Quante, T.Kampehen. *Liebigs Ann. Chem.*, 1482 (1980)
267. M.S.Raasch. *J. Org. Chem.*, **45**, 856 (1980)
268. G.Seitz, R.Dhar, T.Kampehen. *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, **315**, 697 (1982)
269. В.А.Смит, В.А.Тарасов, Е.Д.Даева, И.И.Ибрагимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2870 (1987)
270. W.A.Smit, S.L.Kireev, O.M.Nefedov, V.A.Tarasov. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 4021 (1989)
271. K.Takeda, H.Yoshida, K.Hayashi, S.Okamura. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **45**, 55 (1967)
272. D.H.Volman. *J. Phys. Chem.*, **75**, 714 (1971)
273. W.J.Engelbrecht, J.M.De Vries. *J. South Afr. Chem. Inst.*, **23**, 163 (1970)
274. W.J.Engelbrecht, J.M.De Vries. *J. South Afr. Chem. Inst.*, **23**, 172 (1970)
275. J.P.Chesick. *J. Chem. Phys.*, **65**, 2170 (1961)
276. R.L.Brandaur, B.Short, S.M.E.Kellner. *J. Chem. Phys.*, **65**, 2269 (1961)
277. R.K.Brinton. *J. Phys. Chem.*, **72**, 321 (1968)
278. G.R.De Mare, O.P.Strausz, H.E.Gunning. *Can. J. Chem.*, **44**, 953 (1966)
279. C.-K.Tu, R.D.Doepker. *J. Photochem.*, **1**, 271 (1973)
280. C.-K.Tu. ThD. 1972; *Diss. Abstr. Int. B*, **33**, 4159 (1973)
281. J.E.Baldwin, R.H.Fleming. *Fortschr. Chem.-Forsch.*, **15**, 281 (1970)
282. K.Takemoto, M.Izubayashi. *Makromol. Chem.*, **109**, 81 (1967)
283. Y.Hiraguri, T.J.Eudo. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **26**, 381 (1988)
284. C.Pinazzi, J.Bossas. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **261**, 3410 (1965)
285. C.P.Pinazzi, J.Brossas, G.Clouet. *Makromol. Chem.*, **148**, 81 (1971)
286. R.Rossi, P.Diversi, L.Porri. *Macromolecules*, **5**, 247 (1972)
287. C.P.Pinazzi, J.Brossas. *Makromol. Chem.*, **122**, 105 (1969)
288. C.P.Pinazzi, J.Brossas. *Makromol. Chem.*, **147**, 15 (1971)
289. X.Yang, L.Jia, T.J.Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3392 (1993)
290. Пат. 5 300 598 США; *Chem. Abstr.*, **121**, 206266s (1994)
291. Е.М.Сире, Л.М.Попкова, С.А.Назарова, З.Х.Евдокимова. *Сб. науч. тр. Ярослав. технол. ин-т.*, **22**, 156 (1972)

CHEMISTRY OF METHYLENECYCLOBUTANE

M.G.Vinogradov, A.V.Zinenkov

N.D.Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences

47, Leninskii Prospekt, 117913 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5328

NPO «Lennftekhim»

40, Zheleznodorozhny pr., 193148 St.Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)560-9501

Synthesis, properties and chemical behaviour of methylenecyclobutane are reviewed. Some information about related compounds reactions also included.

Bibliography — 291 references.

Received 25th April 1995