

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.1

ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ КАТИОНОИДНЫХ ЧАСТИЦ ПРОТИВ ПРАВИЛА ЗАЙЦЕВА ПОД ВЛИЯНИЕМ p -ЭЛЕКТРОНОВ СОСЕДНЕЙ ГРУППЫ (p -ЭЛЕКТРОННЫЙ ЭФФЕКТ) — ОБЩЕЕ ЯВЛЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН АрмССР, Ереван

Поступило 15 IX 1981

Обобщается литературный материал по p -электроному содействию соседней группы депротонированию (p -эффект) промежуточно генерированных катионоидных частиц.

Показано, что p -эффект и изменение региоселективности депротонирования против правила Зайцева является общим явлением в органической химии.

Табл. 1, библиографических ссылок 124.

В в е д е н и е

Согласно современным представлениям, реакции элиминирования в зависимости от строения субстрата подчиняются либо правилу Гофмана, либо правилу Зайцева [1—10].

Различия в ориентациях отщепления по Гофману и Зайцеву особенно четко прослеживаются в мономолекулярных реакциях отщепления, когда промежуточно образуются катионоидные частицы. При стабилизации последних обычно преобладает электромерный эффект заместителей и направление реакции независимо от природы уходящей группы контролируется правилом Зайцева.

В соответствии с вышесказанным все третичные алкилгалогениды (и большинство оиевых соединений) легко реагируют по механизму $E1$ и, как и следовало ожидать, преимущественно образуют продукты отщепления согласно правилу Зайцева.

Что касается их бимолекулярной реакции, то считается, что она реализуется не так легко и не во всех случаях. А в тех примерах, когда это удается реализовать, оиевые соединения реагируют по правилу Гофмана, а алкилгалогениды — по правилу Зайцева.

В отношении мономолекулярных реакций справедливым считается и утверждение о том, что когда возможно промежуточное генерирование карбениевых ионов (свободных или в виде ионных пар), то реакция элиминирования контролируется правилом Зайцева.

Нарушение этого правила наблюдается только в исключительно редких случаях, при наличии особенно сильно затрудненных субстратов и реагентов. Подтверждением тому являются классические исследования Брауна [11—13].

На другие ограничения правила Зайцева до сих пор мало обращалось внимания, хотя в течение последних десятилетий в литературе на-

копилось множество фактов, в которых вместо ожидаемого термодинамического (правило Зайцева) наблюдается кинетический контроль реакции. Поэтому установилось мнение, согласно которому, в других без исключения случаях, когда реакция идет через промежуточное образование катионоидных частиц, правило Зайцева соблюдается неукоснительно [1—10].

Вопреки этому общепринятому мнению, недавно было показано, что промежуточно генерированные карбкатионы, содержащие соседние группы с *p*-электронами, могут депротонироваться против правила Зайцева [14—17].

С этим эффектом, названным нами *p*-электронным эффектом соседней группы, до работы [15] сталкивались многие исследователи. Но поскольку не было достоверных доказательств и считалось маловероятным существование такого содействия, мало кто учитывал или привлекал такие представления для объяснения, а тем более при планировании синтезов.

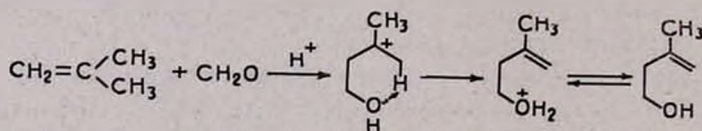
После работ [14—17] стало ясно, что ранние представления о движущих силах отщепления по Зайцеву [1—10] должны быть в значительной степени пересмотрены—при определении направления депротонирования промежуточных частиц наряду с электромерными и стерическими приходится учитывать также *p*-электронный эффект соседней группы.

Настоящий обзор составлен с целью привлечения внимания широкого круга исследователей к этому эффекту.

В нем кратко рассматриваются история вопроса, доказательства реальности эффекта и некоторые данные по его приложению к различным реакциям.

Предыстория и доказательство эффекта

В 1946 году Прайс [18] для объяснения механизма образования аллилкарбинолов, образующихся в ходе реакции формальдегида с олефинами, предложил схему, в которой депротонирование промежуточного карбкатиона облегчается внутримолекулярным содействием.



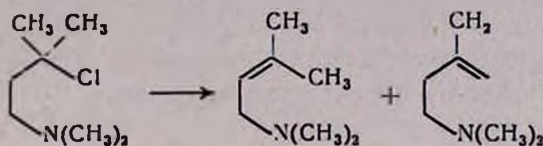
Это представление в последние 30 лет неоднократно привлекалось для объяснения различных реакций: оно не противоречило полученным экспериментальным данным, хотя и прямых доказательств его реальности никто не имел. И не удивительно, что Бломквист и Волинский [12, 13], проделавшие блестящую работу по механизму реакции Принса, засомневавшись в представлениях Прайса, предложили новую версию. По их мнению, более вероятно, что удаление протона осуществляется под влиянием аниона или молекулы растворителя, а не внутримолекулярным переносом, поскольку последний должен быть очень быстрым и в значительной степени синхронным.

Но такой довод, как нам кажется, нельзя считать серьезным аргументом против предложенного Прайсом механизма, учитывающего внутримолекулярное содействие депротонированию.

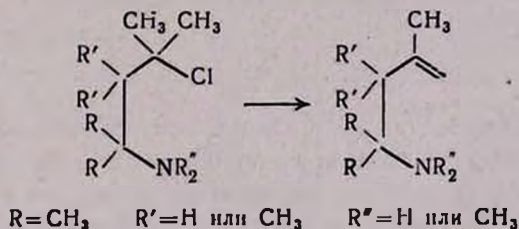
Так или иначе, в литературе установилось мнение [21], согласно которому в ходе этой и других аналогичных реакций (см. ниже) промежуточных катионоидных частиц не получается, поскольку если бы они образовывались, то депротонировались бы не против правила Зайцева, а согласно ему.

Однако в 1965 году появилась работа Гроба с сотр. [22], в которой вновь был поднят вопрос об анхимерном участии *p*-электронов соседней группы в депротонировании.

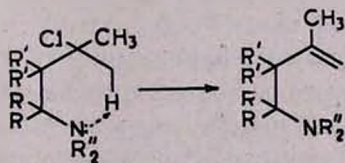
В продолжение своих классических исследований по фрагментации [1, 23] авторы заметили, что в отличие от γ -хлоризоамилдиметиламина, при сольволизе дегидрохлорирующегося в смесь непредельных аминов. [24, 25] (их соотношение не указывается),



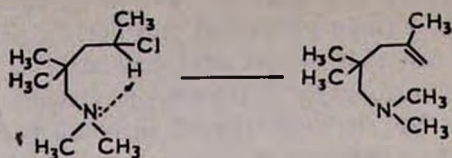
его гомологи с дополнительными метильными группами в изоамильном радикале приводят [22] только к дизамещенным олефинам (выходы около 30%) по схеме



Кроме того, в отличие от предыдущего амина, реагирующего медленней своего углеводородного аналога, в этих аминах реакционная способность C—Cl-связи сильно увеличивается. Например, β,β,γ -триметил- γ -хлорбутилдиметиламин реагирует в 125 раз быстрее их углеводородных аналогов. Исходя из этих данных Гроб с сотр. предложили *p*-электронное содействие по схеме



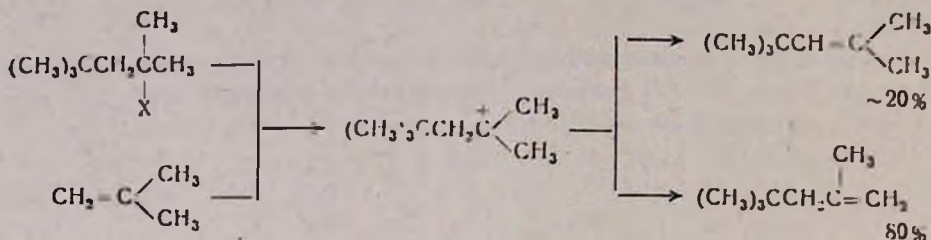
Аналогичные данные были получены и для β,β,δ -триметил- δ -хлор-амилдиметиламина, также образующего только аминоалкен-1 (выход 12%).



Однако приведенные выше данные нельзя полностью приписать *p*-электронам соседней группы. Эти данные можно объяснить также стерическим влиянием объемистой группы [15].

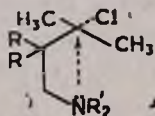
Согласно этому заключению, в той же работе [22] было показано, что β,β,δ -триметил- δ -хлорамилдиметиламин по своей реакционной способности не отличается от своего углеводородного аналога, поэтому «эти анхимерические эффекты могут быть обусловлены также дополнительными метильными группами» [22].

Действительно, известно, что карбкатион с аналогичным, но менее затрудненным заместителем (метильная группа вместо диметиламинометильной группы), получающийся при димеризации изобутилена [26—28] или сольволизе соответствующего галогенида [29—30], депротонируется в основном (80%) против правила Зайцева.



Интересно, что несмотря на возможность двойного толкования данных Гроба с сотр. [22], они вошли в учебник по органической химии [31].

Между тем, вскоре Гроб отказался от предложенного им шестичленного механизма содействия со стороны *p*-электронов соседней группы и предложил в качестве промежуточного соединения следующую внутреннюю сольватированную ионную пару [32]:



С *p*-электронным содействием Гроб столкнулся еще раз в 1975 году, когда изучал фрагментацию 3-хлорпропанолов [33] и 3-хлортиопропанолов [34] под влиянием едкого натра в спирте. Было замечено, что наряду с фрагментацией опять получают менее замещенные олефины.

Для объяснения полученных фактов он снова предложил анхимерное содействие.

Как и в случае γ -хлораминов [22], приведенные данные нельзя было истолковывать как результат внутримолекулярного содействия депротонированию со стороны алколят- или тионат-ионов, поскольку нельзя исключить другой альтернативный вариант, согласно которому эти

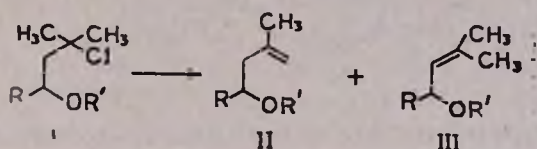
ионы затрудняли бы удаление близких к ним протонов индукционно или электростатически и, таким образом, способствовали бы депротонированию более кислых (предположительно) протонов метильной группы [16].

Иначе говоря, до конца 70-ых годов, основываясь на вышеприведенных работах, нельзя было однозначно говорить о реальном существовании *p*-электронного эффекта соседней группы в реакциях элиминирования.

Доказательство существования *p*-электронного эффекта в реакциях элиминирования впервые было описано в работе [15] и частично в статье [17]*.

При попытке получения прениловых эфиров дегидрохлорированием γ -хлоризоамиловых эфиров под влиянием спиртовых растворов едких щелочей было замечено, что при этом в основном образуются эфиры метилкарбинолов [14—16]. Соотношение метиллиловых и прениловых эфиров становилось еще более разительным, когда подвергались дегидрохлорированию α -алкил- γ -хлоризоамиловые эфиры (табл.).

Таблица



γ -Хлорэфир-I		Соотношение II : III	Литература
R	R'		
H	H	73 : 27**	17
H	CH ₃	56 : 44**	17
H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	60 : 40	14—16
H	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	53 : 47	14—16
H	<i>н</i> -C ₄ H ₉	60 : 40	14—16
CH ₃	CH ₃	95 : 5	14—16
C ₃ H ₇	CH ₃	95 : 5	14—16
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	95 : 5	14—16
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	95 : 5	15, 16

* Статья [15] поступила в редакцию раньше [17].

** Данные по сольволизу в 80% спирте.

Из таблицы следует, что замещение α -атома водорода на алкильный радикал резко увеличивает количество антизайцевского продукта, тогда как такое же изменение в R почти не сказывается на соотношении образующихся олефинов.

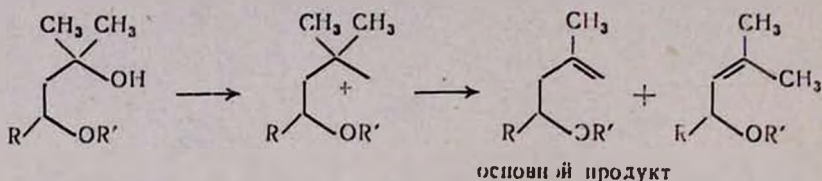
Полученные результаты могут быть объяснены как влиянием *p*-электронов соседней группы, так и в рамках общепринятых представлений [1—10]. Например, можно было бы полагать, что применяемые условия (хотя они и недостаточно тщательно были подобраны) омещают механизм реакции в область E2 (кинетика процесса не снималась), а стерич-

ческие затруднения алкоксильной и дополнительной алкильной группы оказываются достаточными для изменения места атаки основания. Иначе говоря, можно было предположить (далеко необоснованно), что наблюдаемый факт является тривиальным примером, подтверждающим представления Брауна о стерическом контроле реакции [11—13].

С целью проверки указанного предположения был подвергнут дегидратации оксиэфир 2-метилбутандиола-2,4 [14, 15].

Ожидалось, что промежуточно генерированный карбокатион будет депротонироваться по правилу Зайцева и, таким образом, удастся прояснить вопрос движущих сил региоселективности в рассматриваемых типах молекул.

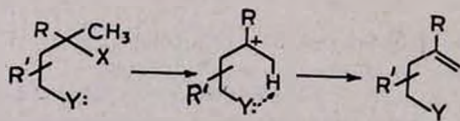
Дегидратация указанных эфиров как серпой, так и *n*-толуолсульфокислотой опять привела к преимущественному образованию эфира металлилкарбинола; аналогичные д.я.ные получались и с 2-метил-4-алкоксипентанолом-2 [16].



Таким образом, стало вполне очевидным, что направление элиминирования галогеноводорода и воды из γ -хлор- и γ -оксиэфиров совершенно иное, чем в случае их углеводородных аналогов [1—10].

Аналогичные результаты были получены при сольволизе γ -хлоргидринов и их эфиров в нейтральных и слабокислых условиях [17] (табл.), т. е. в условиях, когда влияние «внешнего» основания исключается полностью.

В отличие от вышерассмотренных примеров Гроба [22, 33, 34], эти данные можно объяснить только влиянием *p*-электронов соседней группы. Но поскольку углеводородные атомы водорода не способны образовывать водородной связи, предполагается [15], что такое взаимодействие (и проявление *p*-электронного эффекта) возникает по мере того, как удаляется нуклеофугная группа и возникает карбениевый ион, например, по схеме

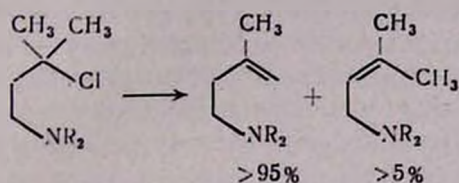


В случае правильности этих представлений следовало ожидать, что введение в данную систему вместо кислорода более основного азота приведет к еще большей доле антизайцевского продукта.

Однако имеющиеся в литературе данные по таким хлораминам оказались противоречивыми. Гроб с сотр. еще до того, как они пришли к идее об анхимерном содействии атома азота по схеме внутримолекулярного содействия, показали [24, 25], что такие амины наряду с фрагментацией дегидрохлорируются с образованием смеси (соотношение не ука-

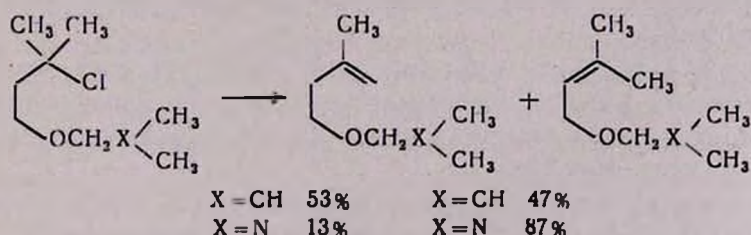
зывается) аминов. Бабаян с сотр. [35], наоборот, указывают, что при этом получается один изомер, имеющий прениловое строение. Такие же данные имеются относительно дегидрохлорирования 3-хлор-3,4-дифенилбутиламина [36, 37].

Проведением дегидрохлорирования γ -хлораминов в условиях дегидрохлорирования γ -хлорэфиров (спиртовая щелочь, 70—80°) было показано, что при этом получается почти исключительно антизайцевский продукт [15, 16].



Это значит, что, как и ожидалось, наблюдается симбатность между основностью и региоселективностью депротонирования против правила Зайцева.

Другой пример, который также указывает на наличие *p*-электронного содействия—дегидрохлорирование γ -хлоризоамилдиалкиламинометилловых эфиров [16]. Данные по этим аминозэфирам характерны тем, что благодаря им удастся проследить за конкуренцией за соседний с карбциентром протон между свободными парами азота и кислорода в одной молекуле. При этом, как и следовало ожидать, в основном получается зайцевский продукт—превалирует эффект более основной пары электронов азота.



Поскольку мономолекулярный характер рассматриваемых реакций и промежуточное генерирование катионоидных частиц в ходе протекания указанных процессов не вызывает сомнений [17, 38], то становится очевидным, что, вопреки общепринятому мнению [1—10], возможно депротонирование катионоидных частиц против правила Зайцева.

Реакции, контролируемые *p*-электронным эффектом

Обзор литературы показывает [15, 16], что характерной особенностью реакций, в ходе которых антизайцевский продукт превалирует над зайцевским, является то, что участвующие в них молекулы или содержат соседние группы с *p*-электронами или такие соседние группы возникают как промежуточные состояния на пути к конечным продуктам.

С учетом реальности *p*-электронного эффекта предполагается [15], что если не все эти реакции, то, по крайней мере, большинство их идет

через промежуточное генерирование катионоидных частиц, депротонирующихся под влиянием *p*-электронов соседней группы.

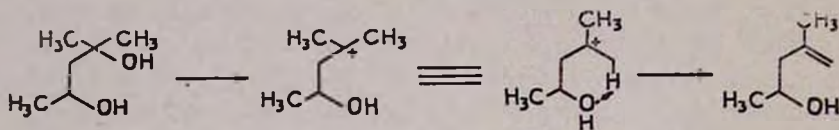
Ниже приводится краткий обзор некоторых наиболее вероятных реакций, контролируемых *p*-электронным эффектом.

1. Дегидратация 1,3-гликолей

Еще в 30-ых годах сообщалось [39], что при дегидратации 2-метил-2,4-пентандиола кислотами наряду с 4-метил-1,3-пентадиеном получается не 4-метил-3-пентен-2-ол, как было описано ранее [40], а 4-метил-4-пентен-2-ол. Позже Боллард с сотр. [41] установили, что этот гликоль образует только один спирт с метилаллилкарбинольным строением.

Авторы [39, 41] не пытались объяснить причину аномального хода реакции.

Надо полагать, что как и его вышеописанные эфиры, этот гликоль действием кислоты генерирует третичный карбкатион, который под влиянием *p*-электронов соседней гидроксильной группы депротонируется почти исключительно в α,γ -диметилаллилкарбинол.

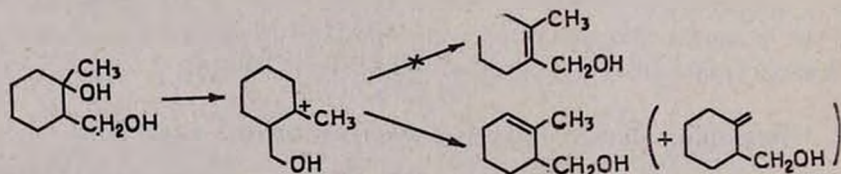


Аналогично идет реакция с 2-метилбутандиолом-1,3 [42—44]. Причем, как показали Огородников и Блажин [45], скорость образования метилаллилкарбинола в 6,2 раза превосходит скорость образования пропилового спирта.

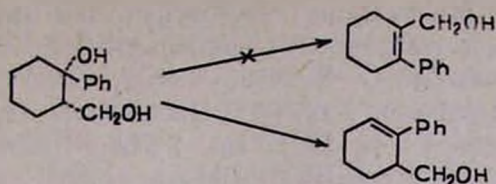
По-видимому, по сходной схеме идет также дегидратация *цис*- и *транс*-изомеров 1-метил-2-оксиметилциклогексанола, приводящая к одному и тому же непредельному спирту [46, 47], по мнению Воынского, имеющему аллильное строение.

Однако это утверждение, основывающееся на ИК спектральных данных [48—50], оспаривается последующими исследованиями [51].

Вероятней всего, непредельный спирт Воынского с сотр. [46] имеет структуру, ожидаемую согласно *p*-электронному эффекту.

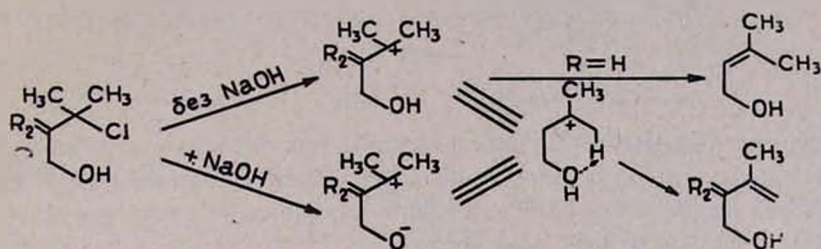


В соответствии с вышеизложенным в [52] было четко показано, что дегидратация 1-окси-1-фенил-2-оксиметилциклогексана с *транс* расположением гидроксильной группы и атома водорода приводит не к более, а к менее замещенному олефину.



2. Дегидрохлорирование 1,3-галогенспиртов и 1,3-галогенгликолей

Как отмечалось выше, Гробом с сотр. было показано, что некоторые γ -хлорспирты, реагирующие медленней своих углеводородных аналогов, в отсутствие основания дают смесь аллилкарбинолов и аллиловых спиртов с преобладанием первых [17, 33]. При прибавлении едкой щелочи, когда генерируется алколят-ион, скорость реакции увеличивается на несколько порядков, и единственным продуктом реакции становится аллилкарбинол. Такой ход реакции можно объяснить p -эффектом соседней группы.

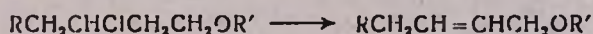


Характерно, что когда исключается возможность промежуточного образования карбкатиона или взаимодействия p -электронов соседней группы с соседними с карбцентром протонами, действие эффекта прекращается. Так, в отличие от вышеприведенных спиртов 3-хлорадамантол в условиях сольволиза дает только продукт фрагментации.

Аналогичные данные получены для тиоаналогов вышеприведенных хлорспиртов [34].

4. Дегидрохлорирование γ -хлорэфиров

Вторичные γ -галогенэфиры, легко получающиеся алкилированием α -галогенэфиров олефинами [53, 54], под влиянием оснований дают простые аллиловые эфиры по схеме [55—57]



Интересно отметить, что авторами [58, 59] аллилэфирное строение приписывается и дегидрохлоринату аддукта α -хлорэфиров с циклогексеном. Но позже Волинским с сотр. [60] было показано, что в этом случае получается эфир соответствующего аллилкарбинола.

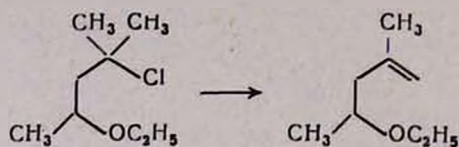
Эти и аналогичные им реакции (например, типа [61—63]), идущие в условиях $E2$ реакции, т. е. когда нуклеофугному уходу хлора предшествует бимолекулярное отщепление протона*, не контролируются p -элек-

* Имеется в виду невыгодность генерирования вторичных карбкатионов в циклических системах [64].

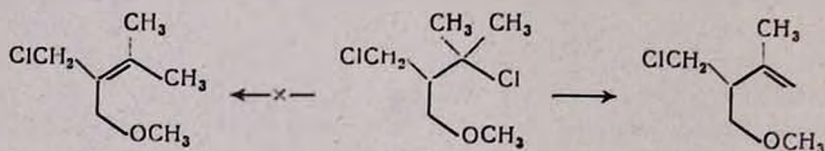
тронами соседней группы. Эффект соседней группы наблюдается лишь тогда, когда возникает вероятность предварительного более или менее значительного гетеролиза С—Х-связи. Поэтому кажется вполне логичным, что в отличие от 1-хлор-2-алкоксиметилциклогексанов, при дегидрохлорировании такого γ -хлорэфира, как 1-фенил-1-хлор-2-этоксиметилциклогексан, в котором гетеролиз С—Cl-связи облегчен фенильной группой [65], *p*-эффект соседнего атома кислорода уже может сказываться.

С учетом вышензложенного становится очевидным, что влияние *p*-эффекта должно более отчетливо проявляться у γ -галогенэфиров с третичными атомами галогена.

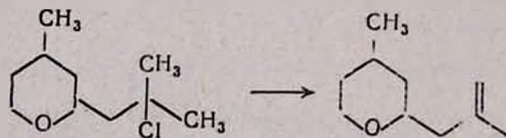
По-видимому, Арбузов и Нуретдинова были первыми, наблюдавшими аномальное дегидрохлорирование γ -хлорэфиров [66]. При дегидрохлорировании 2-хлор-2-метил-4-этоксипентана ими была получена смесь олефинов, в которой, по-видимому, преобладал антизайцевский продукт (сильное поглощение при 1657 см^{-1}).



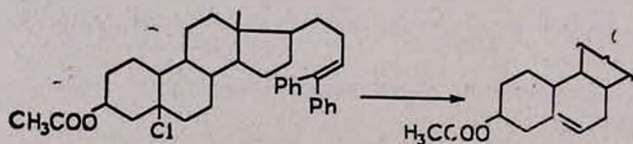
При поиске новых душистых веществ с терпеноидным строением было проведено дегидрохлорирование диметилформамидом аддукта хлорметилового эфира и хлористого пренила. Замечено, что при этом происходит избирательное отщепление хлористого водорода с участием третичной С—Cl-связи с образованием олефина против правила Зайцева [67, 68].



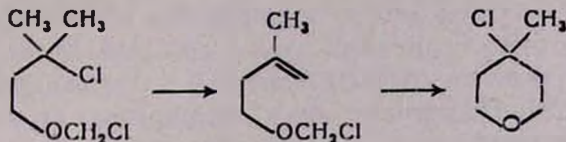
С *p*-эффектом атома кислорода столкнулись также Душек с сотр. [69, 70], описавшие получение т. н. «окиси розы» [71] дегидрохлорированием 2-(β -хлоризобутил)-4-метилтетрагидропирана. При этом основным продуктом реакции (65%) оказался изомер окиси розы.



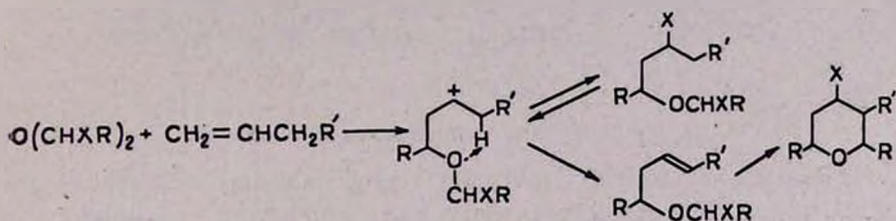
Влияние *p*-эффекта соседней группы наблюдалось также в ряду стероидов. Так, при дегидрохлорировании 3-этоксидифенилхолена диметиланилином [72] был получен γ -непредельный спирт с выходом 57%.



Описаны также реакции дегидрохлорирования, идущие под влиянием кислотных катализаторов [73, 74]. Было показано, что, например, γ -хлоризоамилхлорметилэфир, устойчивый в отсутствие хлористого цинка продукт, при его действии превращается в 4-метил-4-хлортетрагидропиран. Представляется, что в отсутствие катализатора генерируется карбокатион, под влиянием p -электронов соседней группы превращающийся в хлорметилэфир аллилкарбинола. Последний в условиях эксперимента, как и следовало ожидать [75], циклизуется по схеме



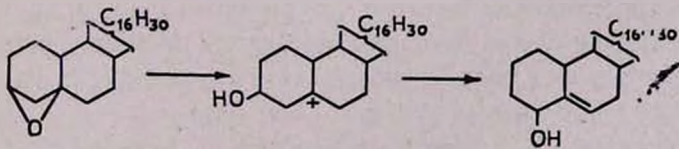
Видимо, аналогично следует объяснить и образование 4-галоген-тетрагидропиранов взаимодействием бис- α -галогенэфиров с олефинами, с той лишь разницей, что промежуточный карбениевый ион может не успеть стабилизироваться присоединением анионов [76—78].



Аналогичная схема ранее была предложена Стэпом для сходной реакции получения 4-галоген-тетрагидропиранов взаимодействием формальдегида и галогенводорода с олефинами [79].

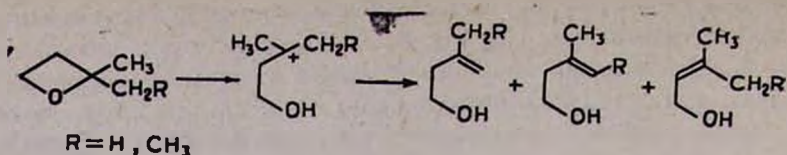
5. Расщепление оксетанов

В 1957 году Клайтон с сотр. [80] показали, что 3,5-эпоксистероид под влиянием разбавленных кислот или эфира трехфтористого бора расщепляет окисный цикл с образованием эпихолестерина по схеме



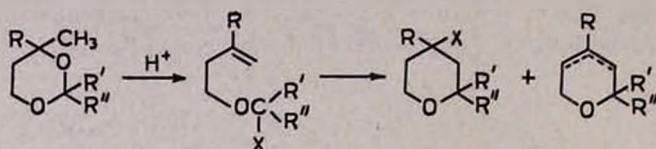
В соответствии с представлениями [14—17] находятся также данные [81] по расщеплению 2,2-диметил-оксетана под влиянием каталитических количеств серной кислоты, приводящего к смеси непредельных спиртов в соотношении 9 : 1.

Еще большая региоселективность наблюдается при изомеризации 2-метил-2-этилокетана, когда соотношение аллилкарбинолов и аллилового спирта достигает 95 : 5.



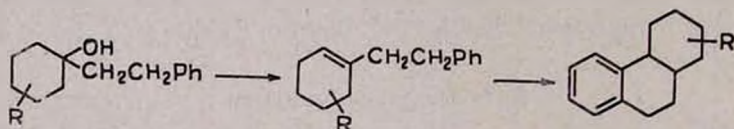
6. Рециклизация 4,4-дизамещенных-1,3-диоксанов

Недавно было показано, что некоторые 2-алкил-4,4-диметил-1,3-диоксаны под влиянием кислот подвергаются рециклизации с образованием производных ди- и тетрагидропиранов [16, 73, 82, 83]. Сходная реакция идет также при взаимодействии 4,4-дизамещенных-1,3-диоксанов с кетонами. Предполагается, что в обоих случаях промежуточные полуацетали аллилкарбинолов, ответственные за образование производных пирана, получают благодаря *p*-эффекту соседнего эфирного кислорода.



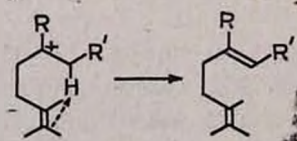
7. Дегидратация γ -непредельных спиртов

Известно, что при дегидратации 1-(β -фенилэтил)циклогексанолю-1 под влиянием серной кислоты, йода или хлористого алюминия образуются фенилэтилолефины, циклизующиеся в производные фенантрена [84].



Аналогично протекает дегидратация соответствующих циклопентанолов [84].

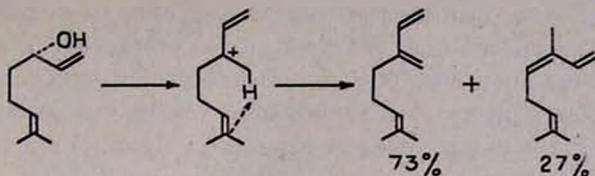
Поскольку рассматриваемые реакции идут через промежуточные третичные карбокатионы, то можно полагать, что последние депротонируются в указанном направлении благодаря наличию фенильной группы, играющей роль *p*-электронов соседней группы по схеме



Альтернативное объяснение такого направления депротонирования—образование термодинамически более стабильных эндоциклических соединений—тоже можно считать вполне вероятным.

Однако новейшие исследования с линалоолом показали [85], что при его дегидратации в основном получается мирцен, а не термодина-

мически более стабильный β -оцимен (соотношение 73 : 27). Такие результаты можно объяснить влиянием двойной связи.

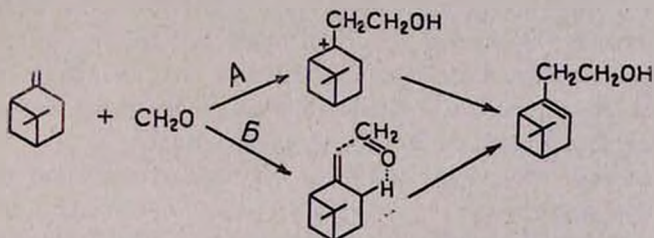


8. Еновый синтез

Как известно, еновый синтез [86]—реакция между олефинами и электроно-дефицитными кратными ($C=C, C=O, C=N, N=O$ и т. д.) связями—идет как в присутствии, так и в отсутствие катализаторов. В последнем случае реакция идет тем легче, чем более электроноакцепторны заместители енофила.

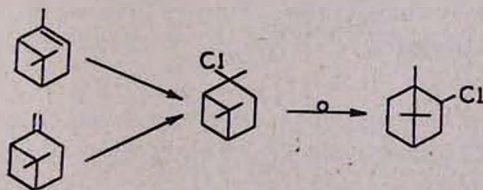
Несмотря на мнение ряда авторов [18, 87], для таких реакций общепринят электроциклический механизм [88—90].

Веским доводом в пользу этих утверждений служили реакции типа взаимодействия β -пинена с формальдегидом, приводящие к нополу (выход 95%) [21, 91] при нагревании компонентов в течение 4 ч при 180°.



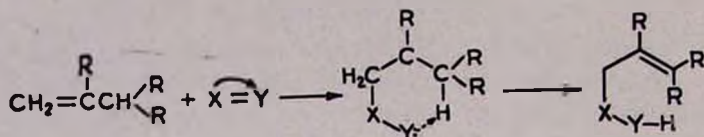
По мнению авторов [21], нельзя считать вероятным образование α -пиненовой структуры (нопола) через промежуточный карбокатион (путь А), т. к. последний скорее подвергся бы скелетной перегруппировке, а не депротонированию.

В свете последних достижений о природе и свойствах различных типов карбокатионов приведенные выше рассуждения не должны восприниматься столь категорично: всеми известными свойствами карбокатионов различные их формы обладают не в одинаковой степени [92, 93]. Действительно, существует целый ряд реакций электрофильного присоединения, идущих через контактные ионные пары, а не через способные к перегруппировкам более или менее сольватно-разделенные ионные интермедиаты. Иллюстрацией сказанному является гидрохлорирование α - и β -пиненов, камфена и др., образующих нормальные продукты присоединения, которые перегруппировываются лишь при увеличении полярности среды и повышении температуры [94].



Таким образом, даже в классических реакциях, обычно рассматриваемых как идущие через карбокатионы, отсутствие перегруппировки не может служить доводом против ионного механизма реакции.

Поэтому многие еновые реакции нельзя относить к классическим примерам перициклических реакций. Скорее всего, большинство из них идет через промежуточное генерирование катионоидных частиц, нецеловимо быстро стабилизирующихся переносом протона по схеме *p*-электронного эффекта.



Разумеется, что возникающий карбениевый центр содержит неполный положительный заряд, как это схематически изображено выше. Скорее всего, это частичный положительный заряд, величина которого зависит от электроноакцепторности Y и заместителей при X .

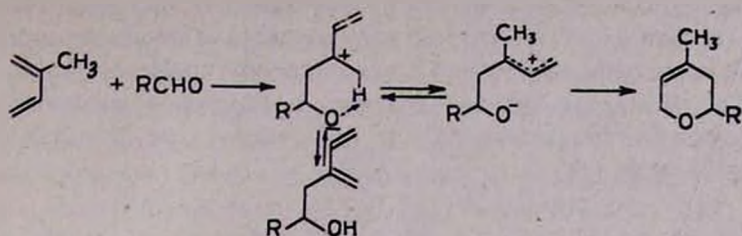
На самом деле, многие из еновых реакций катализируются кислотами Льюиса, т. е. как и в обычных электрофильных реакциях присоединения и замещения, когда промежуточное генерирование катионоидных частиц не вызывает сомнений, удастся повысить электрофильность реагента. Причем необходимость в применении катализатора, как правило, возникает тогда, когда у енофила электрофильный центр недостаточно активен для атаки на олефиновый углерод.

Так, известно, что перфторкетоны благодаря наличию очень мощных электроноакцепторных групп реагируют с олефинами при комнатной температуре без каких-либо катализаторов [90]. С такой же легкостью реагируют перфторнитрозоалканы [95, 96].

В других случаях [97—104], в том числе енофилов типа хлорала, реакция легко идет только при применении катализаторов. Так, с β -пиненом дает еновый продукт с выходом 60% после 4-часового нагревания, а в присутствии хлористого алюминия и в CCl_4 такой же выход продукта получается после выдерживания смеси при комнатной температуре в течение менее 2 ч [87, 88].

По-видимому, генерированные таким путем катионоидные частицы по своему характеру более близки к контактной ионной паре, чем сольватно разделенному иону. Поэтому в еновых реакциях обычно перенос протона к гетероатому происходит регио- и стереоселективно. Так, хорошо известно, что в реакции β -пинена с хлоралем к переносу способен только эндо атом водорода [105, 106].

Предположение о промежуточном генерировании карбокатионов объясняет также одновременное образование аллилкарбинолов и дигидропиранов при взаимодействии галогенальдегидов с изопреном под влиянием кислот Льюиса.

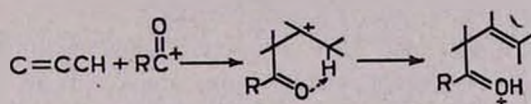


9. Алкилирование олефинов по Смиту

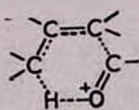
С учетом последних достижений химии карбениевых ионов [107, 110] Смит с сотр. удалось осуществить присоединение ацилий-ионов к олефинам [111—114]. Эти ионы представляют собой готовые электрофилы, легко реагирующие с донорами электронов даже при низких температурах. Очень существенно то обстоятельство, что их противоионы, будучи анионами очень сильных кислот, не проявляют заметных нуклеофильных свойств по отношению к возникающим в ходе реакции карбокатионам.

Они при $-50 \div -70^\circ$ с олефинами образуют β, γ -непредельные кетоны с высокими выходами.

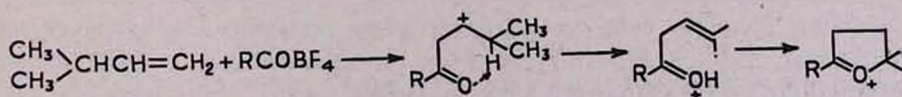
Механизм реакции представляется как согласованное присоединение-отщепление.



Однако Смит с сотр. при этом исключают образование дискретного карбокатиона на том основании, что им не удалось обнаружить какие-либо промежуточные продукты на пути от олефинов к конечным продуктам. Поэтому механизм реакции авторы изображают через циклическую схему

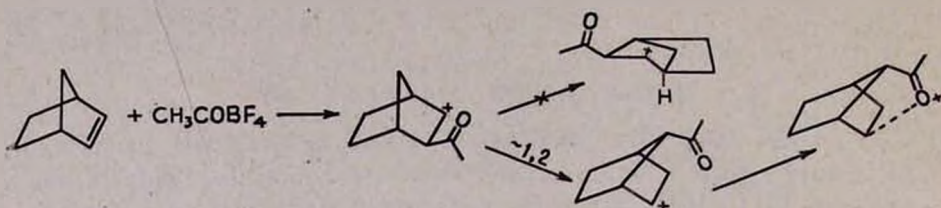


Между тем, у тех же авторов имеются данные, из которых следует, что промежуточные катионы как дискретные (хотя и неуловимые для ПМР спектроскопии) частицы образуются. Об этом говорит хотя бы факт 1,2-гидридного смещения в ходе взаимодействия изоамилена с ацилий-ионами, реакция, которую можно было предвидеть исходя из представлений о влиянии p -эффекта соседней группы.



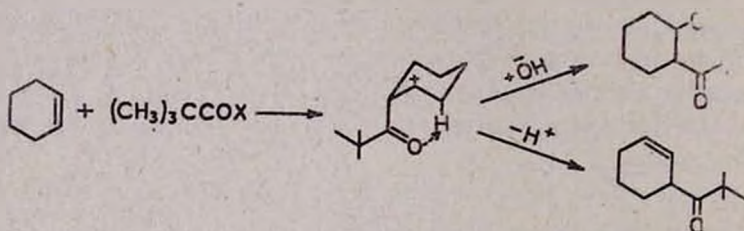
Такое представление о механизме ацилирования олефинов, помимо того, что находится в полном согласии с накопившимися по свойствам

карбокатионов данными, помогает предсказать направление реакций. Например, можно ожидать, что при взаимодействии бициклических олефинов типа норкарена или пинена с ацилий-ионом промежуточные катионы претерпят изомеризацию без участия *p*-электронов соседней группы; иными словами, реакция пойдет по той самой схеме, которая зафиксирована у Смита [114].



В связи с вышеизложенным уместно провести параллель между реакциями присоединения классических электрофилов, идущих, как правило, по полярному механизму, и теми, реакции которых рассматриваются как синхронные. Единственное отличие в них—это то, что вторая стадия у последних внутримолекулярная. Даже в таких реакциях никому не удастся фиксировать скорость второй стадии, хотя она и является межмолекулярным процессом. Успех попытки должен быть еще меньшим, если такой процесс внутримолекулярный. А вот существование акта присоединения реагентов по синхронному механизму, как и на классических примерах, легко улавливается.

Наглядным примером тому могут служить реакции сопряженного присоединения, в том числе ацил-ионов, приведенные в [114].

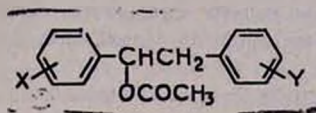


10. Реакция Чугаева и родственные ей реакции

Для реакции Чугаева и пиролиза сложных эфиров внутримолекулярная схема содействия депротонированию общепринята в органической химии [1, 2, 115]. Доводом в пользу такого механизма считается недостаточная для диссоциации по радикальному или ионному механизму низкая энергия активации. В то же время было показано, что при расщеплении происходит атака *p*-электронов соседней группы на атомы водорода в определяющей скорость стадии. Так, дейтерированные в β -положении ацетаты спиртов обнаруживают первичный изотопный эффект $k_H:k_D$ 2—3, что соответствует полутщеплению в переходном состоянии [116—120]. Поэтому маловероятно, чтобы такие реакции контролировались рассматриваемым типом эффекта соседней группы.

Однако имеются данные [121], показывающие, что влияние ρ -эффекта соседней группы, по-видимому, все же осуществляется благодаря предварительному зарождению катионондных частиц, облегчающих уход соседних с ними протонов по циклическому механизму.

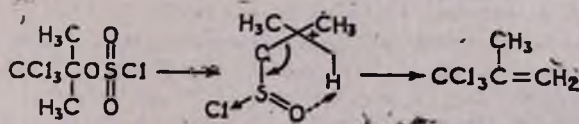
Так, известно, что 1-фенилэтилацетат реагирует в 7 раз быстрее, чем 2-фенилэтилацетат. Очевидно, что наблюдаемая разница недостаточна для того, чтобы можно было постулировать ионный механизм для этой реакции. Но из этих данных следует, что расщепление идет не так синхронно, как это обычно изображается. Более определенный ответ на этот вопрос был получен Смитом с сотр. [122]. Они изменением заместителей X и Y в нижеприведенном ацетоксидиарилэтане отдельно определили влияние этих заместителей на расщепление C—O и β -C—H-связей.



Выяснилось, что $\rho_x = -0,71$, а $\rho_y = 0,08$. Это значит, что в переходном состоянии расщепление C—O-связи с генерированием катионондного центра идет в гораздо большей степени, чем растягивание C—H-связи. Иными словами, расщепление в подобных случаях, по-видимому, идет по схеме ρ -электронного содействия так, как это имеет место на модельных примерах (см. выше), с той лишь разницей, что в случае реакций типа Чугаева нуклеофугная группа после некоторого гетеролитического растягивания связи C—X сама может служить соседней с ρ -электронами группой.

Сделанное предположение подтверждается также тем, что скорость этих пиролизических расщеплений повышается с ростом силы отщепляющей кислоты, т. е. симбатно полярности первоначально расщепляющейся C—X-связи [123].

В соответствии с вышеизложенным соединения, в которых C—X-связь трудно поддается первоначальному гетеролизу (поляризации), не распадаются в классических условиях расщепления. Так, известно, что ацетат хлорэтана из-за противодействующего гетеролизу C—O-связи электроноакцепторной трихлорметильной группы при нагревании до 350° не отщепляет уксусную кислоту. Реакция идет только при применении хлористого тионила и пиридина [124], создающих необходимые условия для проявления ρ -эффекта соседней группы—генерации катионондного центра.



Характерной особенностью рассматриваемых типов реакций является то, что все они идут по схеме *син*-отщепления и преимущественно дают, как и на модельных примерах проявления ρ -эффекта, менее замещенные олефины.

Из вышесказанного следует, что ρ -эффект соседней группы, проявляющийся на большом числе разнообразных примеров, является общим явлением в реакциях элиминирования. Поэтому, при желании нетрудно расширить круг реакций, контролируемых ρ -эффектом.

Но вместе с этим все еще остаются нерешенными вопросы приложения и ограничения ρ -эффекта, в том числе в реакциях внутримолекулярного E2H отщепления. Поэтому только дальнейшие исследования покажут, насколько общи и плодотворны развиваемые здесь представления.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, Изд. «Мир», М., 1973.
2. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», М., 1977.
3. D. V. Banthorpe, Elimination Reactions, Elsevir Publ, London, 1963.
4. В. Х. Сондерс, Реакции элиминирования в растворе, в кн. «Химия алкенов», под ред. С. Патая, Изд. «Химия», Л., 1969, стр. 98.
5. Д. Бетел, В. Голд, Карбеновые ионы, Изд. «Мир», М., 1970.
6. О. А. Реутов, Теоретические основы органической химии, Изд. МГУ, 1964.
7. Л. Я. Яновская, Современные теоретические основы органической химии, Изд. «Химия», М., 1978.
8. А. С. Днепровский, Т. И. Темников, Теоретические основы органической химии, Изд. «Химия», Л., 1979.
9. D. I. McLennan, Tetrah., 31, 2999 (1975).
10. М. А. Аскеров, С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров, Усп. хим., 47, 235 (1979).
11. H. C. Brown, I. Moritani, J. Am. Chem. Soc., 75, 4112 (1953).
12. H. C. Brown, I. Moritani, J. Okamoto, J. Am. Chem. Soc., 78, 2193 (1956).
13. H. C. Brown, I. Moritani, M. Nakagawa, J. Am. Chem. Soc., 78, 2190 (1956).
14. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, Арм. хим. ж., 30, 1028 (1977).
15. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, Там же, 32, 57 (1979).
16. Г. Г. Токмаджян, Канд. дис., Ереван, 1979.
17. W. Fischer, C. A. Grob, Helv. Chim. Acta, 61, 2336 (1978).
18. Ch. C. Price, Mechanisms of Reaction at Carbon-Carbon Double Bonds, N. Y., 1946.
19. A. T. Blomquist, I. Verdal, C. L. Adams, I. Wollinsky, J. Am. Chem. Soc., 79, 4976 (1957).
20. A. T. Blomquist, J. Wollinsky, J. Am. Chem. Soc., 79, 6025 (1957).
21. D. R. Adams, S. P. Bhatnager, Synthesis, 1977, 661.
22. A. M. Braun, C. E. Ebner, C. A. Grob, F. A. Jenny, Tetrah. Lett., 1965, 4733.
23. Теоретическая органическая химия, ИЛ, М., 1963, стр. 146.
24. C. A. Grob, F. Ostermayer, Helv. Chem. Acta, 45, 1119 (1962).
25. C. A. Grob, F. Ostermayer, W. Rondenbusch, Helv. Chim. Acta, 45, 1675 (1962).
26. А. М. Бутлеров, Апп., 189, 47 (1877).
27. Я. Т. Эйдус, Б. К. Нефедов, Усп. хим., 29, 833 (1960).
28. Дж. Кеннеди, Катионная полимеризация олефинов, Изд. «Мир», М., 1978.
29. H. C. Brown, I. Moritani, M. Nakagawa, J. Am. Chem. Soc., 78, 2199 (1956).
30. H. C. Brown, I. Moritani, J. Am. Chem. Soc., 77, 3607 (1955).
31. I. March, Advanced Organic Chemistry, McGraw-Hill, N. Y., 1968.
32. C. A. Grob, Ang. Chem., 1969, 81.
33. W. Fischer, C. A. Grob, Tetrah. Lett., 1975, 3547.
34. C. A. Grob, B. Schmitz, A. Sutter, A. H. Weber, Tetrah. Lett., 1975, 3551.
35. А. Т. Бабалян, А. А. Григорян, Г. Т. Мартirosян, ЖОХ, 29, 386 (1959).
36. W. G. Stull, C. J. Morel, C. Frey, Helv. Chim. Acta, 33, 1194 (1950).
37. A. C. Cope, A. A. D. Addleco, J. Am. Chem. Soc., 73, 3419 (1951).

38. C. A. Grob, K. Seckinger, S. W. Tam, R. Trehar, Tetrah. Lett., 1973, 3051.
39. J. Kenyon, D. P. Young, J. Chem. Soc., 1938, 1452.
40. L. P. Kyriakides, J. Am. Chem. Soc., 36, 991 (1914).
41. S. A. Ballard, R. T. Holm, P. H. Willam, J. Am. Chem. Soc., 72, 5734 (1950).
42. A. Laforgue, C. r., 227, 352 (1918).
43. M. Hellin, M. Davidson, D. Lumbroso, Bull. Soc. Chim. France, 1964, 800.
44. В. З. Шарф, Л. Х. Фрейдлин, Е. Н. Герман, С. К. Опарина, В. И. Хейфец, Нефте-хим. 5, 368 (1965).
45. С. К. Огородников, Ю. М. Блажин, Хим. пром., 1974, 87.
46. Н. П. Волюнский, Г. Д. Гальперн, ЖОрХ, 6, 1579 (1970).
47. Н. П. Волюнский, Циклоалкилирование в реакции Приуса, Изд. «Наука», М., 1975.
48. И. Брандмюллер, Г. Мозер, Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света, Изд. «Мир», 11., 1964.
49. C. N. Rao, Chemical application of Infra-red Spectroscopy, N. Y. L., 1963.
50. Ю. Эйзен, С. Ранг, В. Коен, О. Эйзен, Изв. АН Эст. ССР, 18, 101 (1967).
51. А. А. Геворкян, С. М. Косян, Дж. И. Гезалян, Арм. ж., 28, 430 (1978).
52. G. Lippl, V. Macchina, M. Rapposchla, Gaz., 100, 14 (1970).
53. Ю. В. Поконья, Галондэфиры, Изд. «Химия», М.—Л., 1966.
54. А. А. Петров, М. Л. Генугов, Ионная теломеризация, Изд. «Химия», Л., 1968.
55. Ш. Мамедов, ЖОХ, 27, 1499 (1957).
56. Ш. Мамедов, Там же, 28, 1831 (1958).
57. Ш. Мамедов, Простые эфиры гликолей, Изд. АН Аз. ССР, Баку, 1961.
58. С. Д. Мехтиев, Б. П. Пизнамагаде, Ш. Д. Гасикова, Р. М. Мамедова, ДАН Аз. ССР, 15, 1115 (1959).
59. Мехтиев, Б. Ф. Пишпамазаде, Р. М. Мамедова, Р. А. Шихиева, Там же, 20, (2), 15 (1964).
60. Н. П. Волюнский, Г. Д. Гальперн, А. Б. Урин, ЖОрХ, 2, 1409 (1966).
61. Н. П. Волюнский, Г. Д. Гальперн, Н. Г. Шишковская, А. Ю. Кошевич, Л. Р. Барыкина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1081.
62. Т. М. Оруджева, в сб. «Эпоксидные мономеры и эпоксидные смолы», АН Аз. ССР, Баку, 1975, стр. 98.
63. J. Colonge, P. Bolsde, Bull. Soc. Chim. Fr., 1961, 2253.
64. Э. Илиел, в кн. «Пространственные эффекты в органической химии», ИЛ, М., 1960, стр. 65.
65. J. Colonge, P. Candilhon, Bull. Soc. Chim. Fr., 1961, 2253.
66. Б. А. Арбузов, О. Н. Нуретдинова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 2137.
67. T. Sato, H. Kise, M. Seno, T. Asahara, J. Jap. Oil. Chem. Soc., 24, 267 (1975); РЖХ, 21Ж132, 1975.
68. H. Kise, T. Sato, M. Seno, J. Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo, 29, 425 (1977); РЖХ, 4Е20, 1978.
69. M. Mühlstadt, Ch. Duschek, GDR, 76, 523 (1970); С. А., 75, 48907 (1971).
70. M. Mühlstadt, Ch. Duschek, Z. Chem., 11, 459 (1971).
71. P. Z. Bedoukian, Perfumery and Flavoring Synthesis, Elsev. Publ. Co., Amsterdam—London—New-York, 1967.
72. Ch. Meystre, K. Miesher, Helv. Chim. Acta, 29, 627 (1946).
73. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, Арм. хим. ж., 30, 165 (1977).
74. А. А. Геворкян, Ш. О. Бадянян, А. А. Манукян, ХГС, 1973, 1143.
75. E. Hanschke, Ber., 88, 1053 (1955).
76. А. А. Геворкян, Ш. О. Бадянян, А. А. Манукян, ХГС, 1971, 997.
77. А. А. Геворкян, Ш. О. Бадянян, А. А. Манукян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 24, 909 (1971).
78. А. А. Геворкян, Ш. О. Бадянян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., 25, 718 (1972).
79. P. Step, J. Org. Chem., 34, 479 (1969).
80. P. B. Claytyn, H. B. Henbfst, M. Smith, J. Chem. Soc., 1957, 1982.
81. Ю. Портнягин, Т. М. Павел, ЖОрХ, 9, 890 (1973).
82. А. А. Геворкян, Л. А. Саскян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, П. И. Казарян, ХГС, 1975, 1573.

83. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 27 (1976).
84. К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко, Именные реакции в органической химии, Изд. «Химия», М., 1976, стр. 65.
85. J. R. Navee, F. Bondavalli, Helv. Chim. Acta, 48, 563 (1965).
86. H. M. R. Hoffman, Ang. Chem. Int. ed., 8, 556 (1969).
87. N. C. Yang, E.-D. H. Yang, C. B. Ross, J. Am. Chem. Soc., 81, 133 (1959).
88. B. Gill, B. Wallace, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 380.
89. B. Gill, B. Wallace, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 382.
90. Н. П. Гамбарян, Е. Рохлина, Ю. В. Зейфман, Изв. АН СССР, сер. хим. 1968, 1466.
91. A. T. Blomquist, J. D. Meador, J. Org. Chem., 32, 3986 (1967).
92. И. П. Белецкая, Усп. хим., 44, 2205 (1975).
93. D. J. Rabar, J. M. Harris, P. v. R. Schleyer, in Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Ed. M. Schwarc, N. Y.—L.—Sidnay, Toronto, 1974 p. 247.
94. П. де Мадо, Терпеноиды, ИЛ, М., 1963, гл. 3. 1974, p. 247.
95. И. Л. Книжниц, Б. Л. Дяткин, А. А. Геворкян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1377.
96. У. Шеплард, К. Шарпс, Органическая химия фтора, Изд. «Мир», М., 1972.
97. A. T. Blomquist, R. J. Himles, J. Org. Chem., 33, 1156 (1968).
98. Е. И. Климова, Н. Д. Антонова, Ю. А. Арбузов, ЖОрХ, 5, 1345 (1969).
99. Е. И. Климова, Ю. А. Арбузов, Там же, 4, 1787 (1968).
100. Е. И. Климова, Ю. А. Арбузов, Там же, 5, 647 (1969).
101. Е. И. Климова, Ю. А. Арбузов, ДАН СССР, 190, 102 (1970).
102. С. И. Садых-заде, М. А. Ахундов, Ш. К. Кязимов, Э. Г. Мустафаева, В. И. Свєргун, ЖОрХ, 13, 2447 (1977).
103. С. И. Садых-заде, М. А. Ахундов, Г. М. Мамедов, ЖОрХ, 9, 66 (1973).
104. С. И. Садых-заде, М. А. Ахундов, Ш. К. Кязимов, Э. Г. Мустафаева, Л. С. Гусейнова, Азерб. хим. ж., 1976, № 4, 35.
105. V. Garsky, D. F. Koster, R. T. Arnold, J. Am. Chem. Soc., 96, 4207 (1974).
106. R. K. Hill, J. W. Morgan, R. V. Shetty, M. E. Synerholm, J. Am. Chem. Soc., 96, 4201 (1974).
107. В. А. Смит, ЖВХО им. Менделеева, 22, 300 (1977).
108. G. Olah, J. Halpern, J. Org. Chem., 36, 2354 (1971).
109. G. Olah, Sch. Peter, W. Philip, L. Henry, J. Am. Chem. Soc., 96, 3581 (1974).
110. G. Olah, H. Quinn, S. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., 82, 426 (1960).
111. W. A. Smit, A. V. Semenovskiy, V. F. Kucherov, T. N. Chernova, M. Z. Krimer, Tetrah. Lett., 1971, 3101.
112. В. А. Смит, А. В. Семеновский, О. В. Любинская, В. Ф. Кучеров, ДАН СССР, 203, 604 (1972).
113. О. В. Любанская, В. А. Смит, А. С. Шапков, В. А. Чертков, М. Канищев, Изв. АН СССР, сер. хим. 1978, 397.
114. В. А. Смит, Докт. дисс., М., 1972.
115. C. H. DePuy, R. W. King, Chem. Revs, 60, 431 (1960).
116. C. H. DePuy, R. W. King, D. H. Frentsdorff, Tetrah., 7, 123 (1959).
117. D. Y. Curtin, D. B. Kellom, J. Am. Chem. Soc., 75, 6011 (1953).
118. A. T. Blades, P. W. Gilderson, Can. J. Chem., 38, 1401 (1960).
119. A. T. Blades, P. W. Gilderson, Can. J. Chem., 38, 1407 (1960).
120. P. S. Skell, W. L. Hall, J. Am. Chem. Soc., 86, 1557 (1964).
121. I. L. R. Williams, K. D. Dunham, T. M. Laakso, J. Org. Chem., 23, 676 (1958).
122. G. G. Smith, F. D. Baglay, R. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 83, 3647 (1961).
123. G. L. O'Connor, H. R. Nuce, J. Am. Chem. Soc., 75, 2118 (1953).
124. D. G. Kundiger, H. Pledger, L. E. Ott, J. Am. Chem. Soc., 77, 6659 (1955).