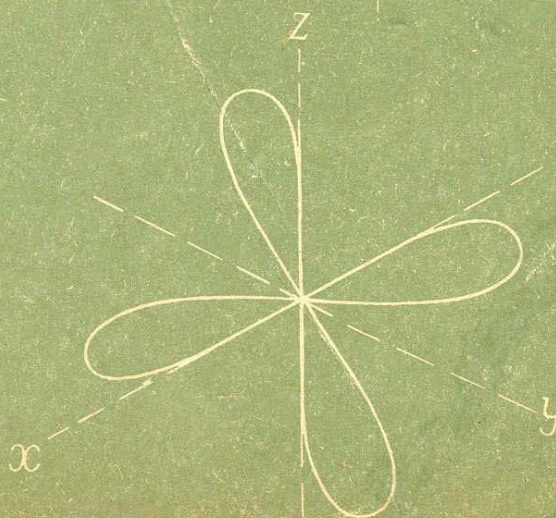
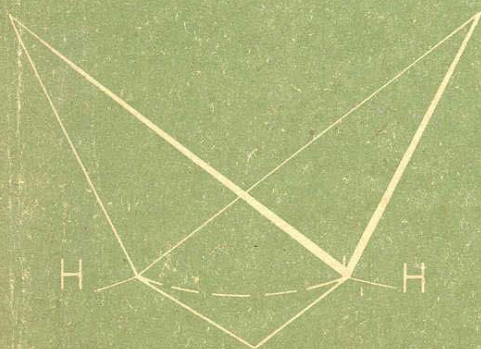
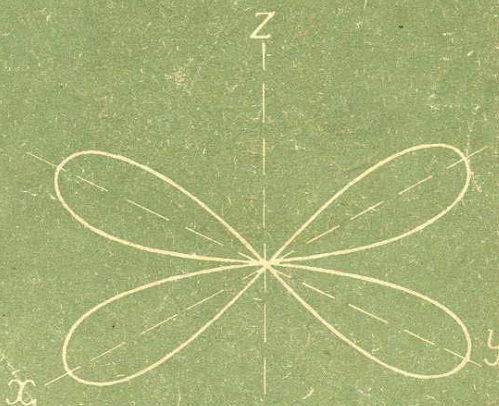
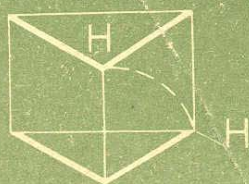
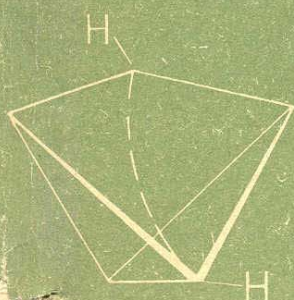


СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



2 р.10 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Современные проблемы органической химии, вып.6, 1978,
с.1-200.

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени А. А. ЖДАНОВА

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Выпуск 6

*Под общей редакцией
проф. К. А. Оглоблина*



ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ЛЕНИНГРАД 1978

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Ленинградского университета

УДК 547.1.

Современные проблемы органической химии. Вып. 6. Сб. статей. Под ред.
проф. К.А.Оглоблина. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1978, 200 с.

Шестой выпуск сборника содержит статьи по некоторым актуальным вопро-сам современной органической химии. В частности, рассмотрено: внутреннее вращение с участием тетраэдрического углерода, перегруппировка Фаворского, реакция метатезиса непредельных углеводородов, химия адамантана, фотохи-мические превращения нитронов, термическое и фотохимическое разложение ди-азокарбонильных соединений в апротонной среде, применение спектроскопии ЭПР при исследовании карбенов и нитронов, стереохимия производных гидрази-на, дана сравнительная характеристика карбенов и их аналогов.

Сборник предназначен для научных сотрудников, преподавателей и аспи-рантов, работающих в области органической химии.

Редакционная коллегия:
проф. Б.В.Иоффе, проф. И.К.Коробицина, доц. Т.В.Мандельштам,
проф. К.А.Оглоблин (отв. редактор).

Leningrad State University Press 1978

MODERN PROBLEMS OF ORGANIC CHEMISTRY, issue 6

Editor-in-chief prof. K.A.Ogloblin

С 20504-103 103-78
076(02) - 78

© Издательство Ленинградского
университета, 1978 г.

ИБ № 688

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор Л.П.Макаренкова Техн.редактор С.Л.Шилова
Корректор Г.С.Мельник

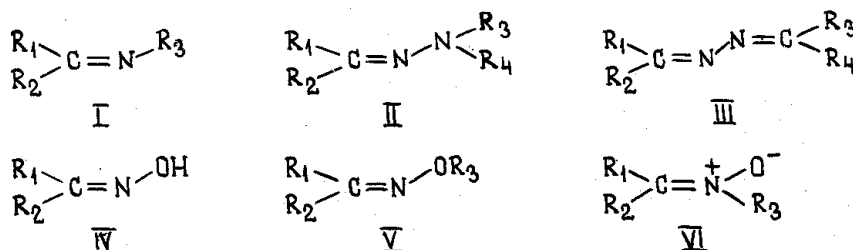
Подписано к печати 22.06.78. М-19270
Формат 70x108 1/16. Бумага тип. № 3. Печать офсетная
Печ.л. 12,5. Усл. печ.л. 17,5. Уч.-изд.л. 14,2.
Тираж 1299 экз. Заказ № 596. Цена 2р.10к.
Издательство ЛГУ им.А.А.Жданова
199164. Ленинград, В-164, Университетская наб., 7/9.

Тульская типография Союзполиграфпрома при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной
торговли, г.Тула, пр. им. В.И.Ленина, 109.

И. Куруц, Л. Л. Родина

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДВОЙНУЮ C=N-СВЯЗЬ*

Изомеризация, приводящая к образованию термодинамически неустойчивых форм, реакции циклизации, позволяющие синтезировать труднодоступные гетероциклы, перегруппировки, с помощью которых получают мономеры промышленного значения, - вот далеко не полный перечень превращений, легко осуществляемых фотохимическим путем в ряду соединений, содержащих двойную углерод-азотную связь в открытой цепи. К ним относятся, прежде всего, имины I, гидразоны II, азины III, оксимы IV, O-эфиры оксимов V, N-эфиры оксимов (или нитроны) VI



В настоящем обзоре рассматриваются различные фотохимические реакции перечисленных классов соединений и зависимость направления фотохимического превращения от условий проведения реакций и структуры исходных веществ.

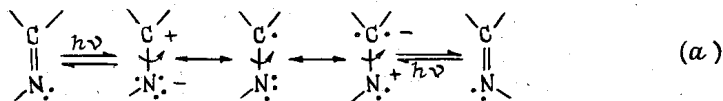
1. E, Z-Изомеризация

Одним из наиболее распространенных процессов, происходящих при облучении соединений, содержащих C=N-связь, является стереоизомеризация - превращение более стабильного геометрического изомера в менее стабильный (как правило, это E, Z-изомеризация). Для такого рода изомеризации было предло-

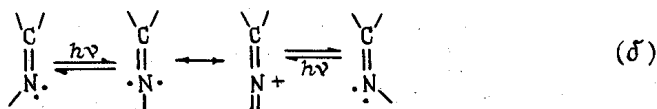
* За время подготовки статьи к печати появились два аналогичных обзора: Padwa A. - "Chem.Rev.", 1977, vol.77, p.37-68; Pratt A.C. - "Chem.Soc.Rev.", 1977, vol. , p.63-81.

лено два основных механизма: а) торсионный или вращательный и б) инверсионный [1, 2].

Торсионный механизм, называемый иногда твист-механизмом, связан с вращением заместителей относительно C-N-связи. Такое вращение становится возможным благодаря тому, что в переходном состоянии характер двоевзаанности C=N-связи понижается по сравнению с основным состоянием, однако гибридизация (sp^2) атомов C и N не меняется, и валентный угол C-N-C при этом сохраняется постоянным, равным 120° . Этот механизм может быть представлен следующей схемой:



Инверсионный механизм характеризуется сохранением двоевзаанности C=N-связи в переходном состоянии. Изменение геометрии происходит вследствие регибридизации электронов при атоме азота из sp^2 - в sp -состояние, в котором они становятся формально свободными. При этом угол C=N-C, равный 120° в основном состоянии, меняется и становится равным 180° в переходном:

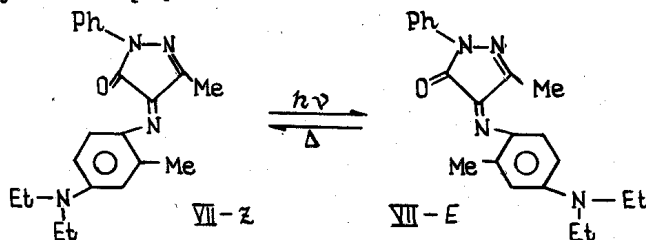


Естественно, что инверсионный механизм возможен лишь при наличии гетероатома, обладающего неподеленной электронной парой, и исключается в ряду олефинов.

Согласно мнению некоторых авторов [2], превращение одной геометрической формы в другую может идти по пути, в котором определенный вклад вносят оба механизма: и вращение, и инверсия.

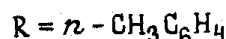
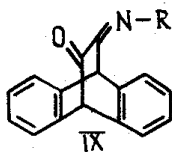
Соединения с повышенной электронной плотностью двойной связи, создаваемой электронодонорными заместителями, изомеризуются преимущественно по торсионному механизму, а присутствие электроноакцепторных заместителей, понижающих электронную плотность, способствует инверсии около атома азота [2].

E, Z-Изомеризация иминов в большинстве случаев носит обратимый характер. Основные экспериментальные трудности при исследовании фотохимической E, Z-изомеризации иминов обусловлены небольшой энергией активации обратного термического перехода ($\Delta G^\ddagger \approx 12-20$ ккал/моль) [3], поэтому облучение иминов проводят, как правило, при сильном охлаждении. Так, время жизни нестабильного изомера VII-E, образующегося при флеш-фотолизе имиона VII-z, при комнатной температуре $10^{-4}-10^{-1}$ с, а при температуре жидкого азота он устойчив [4]:

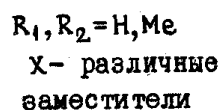
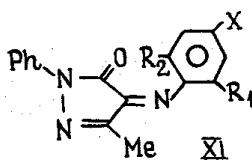
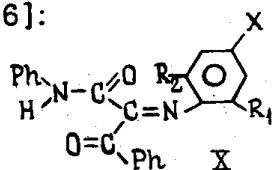


Легкость протекания E, Z-фотоизомеризации определяется прежде всего структурой исходного соединения. Так, облучение димиана бицикло-[2,2,2]-

октадиенона VIII вызывает обратимую E,Z-изомеризацию, а аналогичный моноимин IX в этих условиях расщепляется с выделением изоцианата [5]



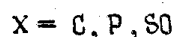
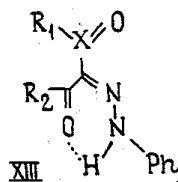
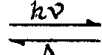
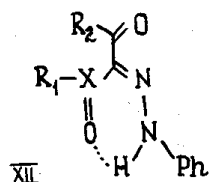
Одной из главных особенностей реакций изомеризации является то, что они протекают внутримолекулярно и как синхронные процессы - сравнительно быстро, поэтому они вполне реальны не только для триплетных, но и короткоживущих синглетных состояний. Этим объясняется тот факт, что фотохимическая изомеризация иминов может осуществляться как при сенсibilизированном, так и при прямом облучении. Например, при прямом облучении иминов типа X и XI изомеризация происходит в нижнем возбужденном синглетном состоянии S₁ [6]:



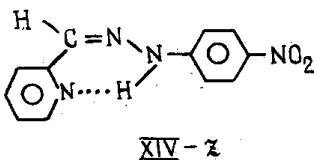
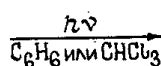
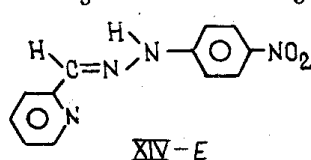
В то же время присутствие триплетного сенсibilизатора позволяет осуществить этот процесс в состоянии T₁ [6].

Энергия триплетного состояния иминов X и XI зависит от характера заместителя X; она повышается, если заместитель имеет σ-константу, близкую к нулю, и понижается, если σ-константа заместителя становится отрицательной или положительной [6].

E,Z-Изомеризация гидразонов, как и изомеризация иминов, наблюдается при их облучении в апротонных растворителях. Так, прямое облучение фенилгидразонов-2-трикетонов-1,2,3 (XII) (X=C) и замещенных 1,2-дикетонов (X=P,S) в четыреххлористом углероде приводит к образованию менее стабильных изомеров XIII [7]:



Прямое облучение E-изомера *n*-нитрофенилгидрааопиридин-2-альдегида XIV в бензоле или хлороформе вызывает его полную изомеризацию в Z-изомер [8]. Однако облучение соединения XIV, сенсibilизированное бензофеноном, приводит к фотостационарному состоянию*, содержащему смесь обоих изомеров: [Z]_s = 68% и [E]_s = 32%:



XIV-E

XIV-Z

* При длительном облучении раствора, содержащего E- или Z-изомер, устанавливается равновесное (фотостационарное) состояние, при котором дальнейшее облучение не вызывает изменения соотношения [E]_s / [Z]_s (где S означает стационарное состояние). В фотостационарном состоянии скорости процессов Z → E и E → Z одинаковы.

Большая стабильность α -изомера обусловлена наличием в нем внутримолекулярной водородной связи.

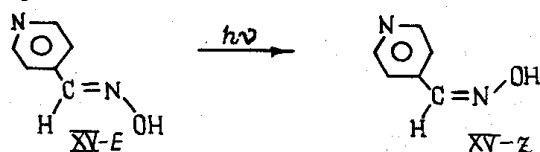
Кроме того, было обнаружено уменьшение квантовых выходов прямой $E \rightarrow Z$ -фотоизомеризации при использовании света с большей длиной волны, что связано с изменением характера возбуждения: вместо π, π^* имеет место n, π^* -возбуждение (табл. 1). Высокие квантовые выходы при 313 нм объясняются большей энергией фотона в этом случае.

Т а б л и ц а 1

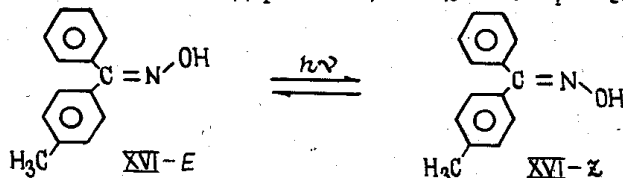
Квантовые выходы прямой E, Z -изомеризации (25°C) m -нитрофенилгидразонпиридин-2-альдегида [8]

Растворитель	Длина волны (нм)			
	313	333	365	405
C_6H_6	$0,407 \pm 0,004$	$0,503 \pm 0,005$	$0,364 \pm 0,004$	$0,340 \pm 0,004$
CHCl_3	$0,262 \pm 0,003$	$0,308 \pm 0,002$	$0,225 \pm 0,005$	$0,117 \pm 0,004$

Фотохимическая E, Z -изомеризация оксимов, открытая Чиамичианом и Зильбером [9] в 1903 г., широко применяется для получения нестабильных изомеров. Примером может служить превращение E -оксима изоникотинальдегида XV в Z -форму [10]:



Такому же превращению подвергаются и кетооксимы, в частности фотоста- ционарная смесь оксима XVI содержит 40% Z -изомера [11].



Было установлено, что на направление фотопревращения оксимов сильно влияет характер растворителя: в апротонных растворителях главной реакцией является изомеризация [12], в протонных наблюдается перегруппировка в амиды, образование кетонов и другие реакции [13-16].

O-Эфирн оксимов. Наиболее удобными объектами для исследования E, Z -изомеризации по $\text{C}=\text{N}$ -связи являются эфиры оксимов, что обусловлено высокой энергией активации термической изомеризации $Z \rightarrow E$ ($\Delta G^\ddagger \approx 40$ ккал/моль) [17]. Сильное уменьшение скорости термической изомеризации связано присутствием метоксигруппы, которая повышает прочность $\text{C}=\text{N}$ -связи за счет электронодонорного эффекта.

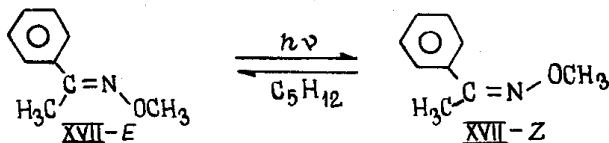
Действие УФ-света на O-производные оксимов вызывает почти исключительно E, Z -изомеризацию, которая поэтому может быть использована для препаративного получения второго изомера [18, 19].

В фотостабилизированном состоянии, устанавливаемом при прямом облучении светом ($\lambda = 253,7$ нм) E -O-метилового эфира оксима ацетофенона XVII в пентане, соотношение $[E]_s / [Z]_s$ равно $2,21 \pm 0,03$, что хорошо согласуется со

значением*, вычисленным по уравнению [20]

$$\frac{[E]_s}{[Z]_s} = \frac{\varepsilon_Z (\Phi_{Z \rightarrow E})}{\varepsilon_E (\Phi_{E \rightarrow Z})},$$

где ε - коэффициенты экстинкции, а Φ - квантовые выходы прямой и обратной реакций [21]



Состав смеси изомеров в фотостационарном состоянии зависит также от концентрации O -эфира оксима, температуры и характера растворителя, что позволяет предполагать участие в процессе фотоизомеризации эксимера [22,

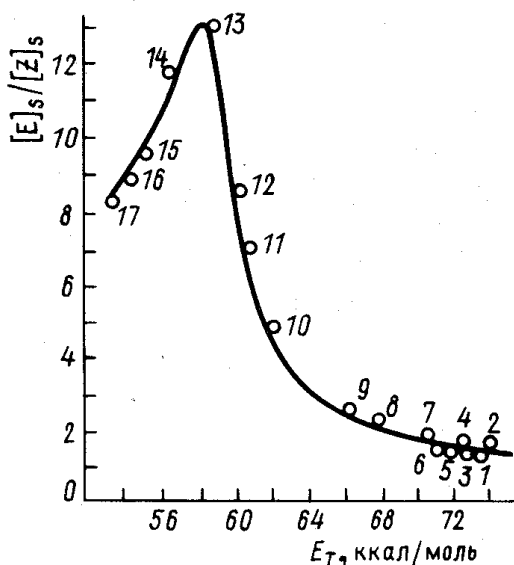


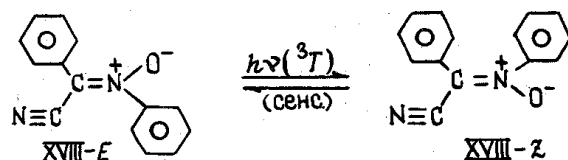
Рис.1. Фотостационарное состояние O -эфира XVII относительно энергии триплетных сенсбилизаторов:

1 - пропифенон; 2 - ксантон; 3 - ацетофенон; 4 - изобутирофенон; 5 - 3-метоксиацетофенон; 6 - бензальдегид; 7 - 4-метоксиацетофенон; 8 - бензофенон; 9 - трифенилен; 10 - фенантрин; 11 - 4-ацетилбифенил; 12 - нафталин; 13 - 2-ацетонафтон; 14 - хризен; 15 - 1-нафтоальдегид; 16 - диацетил; 17 - бензил.

23]. На состав фотостационарного состояния влияет и величина триплетной энергии сенсбилизатора (рис.1) [24]. На полученной кривой имеются три участка: первый - область с высокой энергией сенсбилизатора, в которой фотостационарное состояние равно приблизительно 1,5; второй - постепенное увеличение отношения E/Z при уменьшении энергии сенсбилизатора от 72 до 59 ккал/моль, когда перенос триплетной энергии к E -изомеру идет с меньшей эффективностью (поскольку триплетный уровень E -изомера лежит выше, чем Z -изомера), и смесь обогащается E -изомером; третий - резкое увеличение величины E/Z при дальнейшем снижении уровня триплетного возбуждения сенсбилизатора от 59 до 54 ккал. На двух последних участках кривой имеет место "невертикальный" перенос энергии, который становится неэффективным при сильном уменьшении энергии сенсбилизатора.

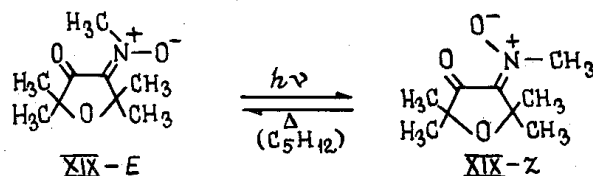
Изомеризация нитронов VI при прямом УФ облучении - явление очень редкое. Правда, есть пример изомеризации N -фенилнитрона XVIII в присутствии сенсбилизаторов [25]. В фотостационарном состоянии в этаноле или гептане в этом случае присутствует 44% E -изомера.

* При 253,7 нм $\varepsilon_E = 1,09 \cdot 10^4$; $\varepsilon_Z = 0,507 \cdot 10^4$.



При исследовании серии N-алкил-С-арилальдонитронов E, Z-изомеризация была обнаружена при -60°C и только в случае N-метилнитрона пара-диметиламинобензальдегида [26]*.

Нами впервые показана возможность E, Z-фотоизомеризации N-алкилнитронов замещенных карбо- и оксациклических α -дикетонов на примере мононитронов камфорхинона и тетрагидрофурандиона. Так, при облучении нитрона XIX-E в пентане удается выделить 60% Z-изомера:



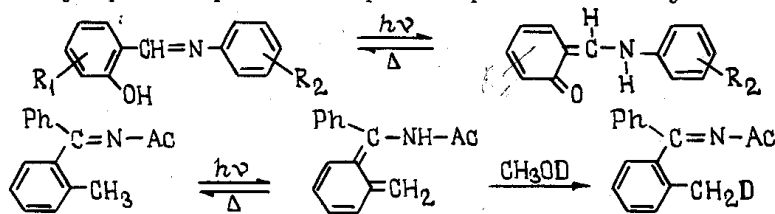
Изомеризация E-изомера N-метилнитрона камфорхинона проходит в тех же условиях, но с меньшим выходом. При проведении реакций в спирте имеет место перегруппировка в оксазиридин [28].

Приведенный в данном разделе материал позволяет говорить о реакции E, Z-изомеризации как об одном из характерных фотопревращений соединений, содержащих двойную C=N-связь. Некоторые из них имеют практическое значение: например, фотоизомеризация иминов, используемая в химии красителей [6]; синтез биологически активных изомеров оксимов [10] или стабильных O-производных оксимов [23]. Продолжительное облучение приводит, как правило, к фотостационарному состоянию, содержащему смесь обоих изомеров. При использовании сенсibilизированного облучения состав смеси зависит, прежде всего, от триплетной энергии применяемого сенсibilизатора.

Наряду с E, Z-изомеризацией при облучении соединений, содержащих C=N-двойную связь, могут протекать и другие процессы, такие как перегруппировки, деструкция, присоединение, циклизация, окисление, восстановление.

II. Перегруппировки

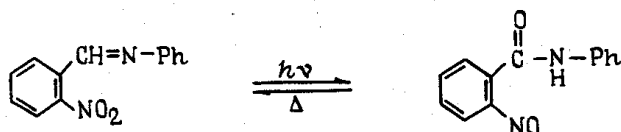
Имины могут проявлять фотохромную активность. Например, при наличии в орто-положении C=N-связи гидроксильной или метильной группы имеет место внутримолекулярный обратимый перенос протона к атому азота [29-33]:



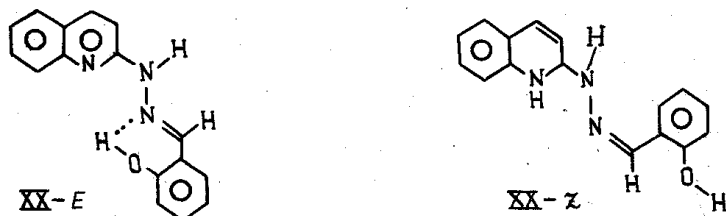
* Во всех других случаях наблюдается перегруппировка в оксазиридин. Образование в очень незначительных количествах (около 1%) изомерного нитрона при облучении E-нитрона ряда изатина объясняется, по-видимому, вторичными термическими превращениями первичного фотопродукта - оксазиридина [27].

Этот механизм подтверждается фотодейтерированием *орто*-алкильной группы [33] (последнее уравнение).

Сходный процесс имеет место и в случае *о*-нитрозамещенных иминов [34]:

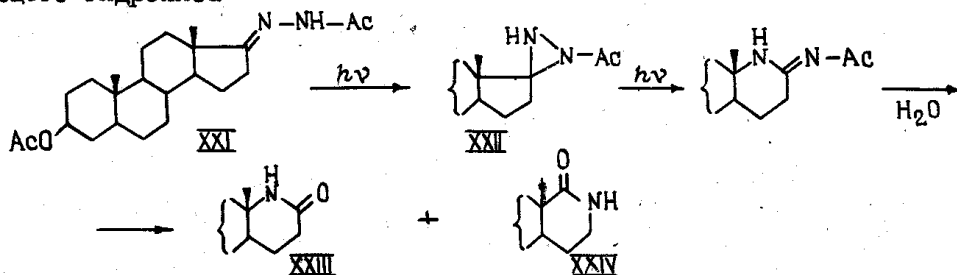


Гидразонн. Сравнительно недавно была открыта новая перспективная фотохромная система, содержащая гидразонную группировку [35]. α -Хинолин-гидразон салицилового альдегида XX-E при облучении в этаноле быстро превращается в окрашенную форму [36], довольно устойчивую при комнатной температуре как в протонных, так и в апротонных растворителях. Устойчивость окрашенной формы можно объяснить тем, что для ее перехода в бесцветную форму кроме внутримолекулярного [1, 3] сдвига протона необходима α, E -изомеризация

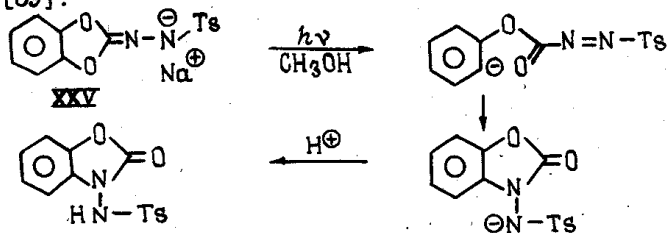


Энергия активации этого процесса ($E_a \approx 25,5$ ккал/моль) значительно выше энергии аналогичных превращений иминов ($E_a \approx 15$ ккал/моль) [37].

Гидразонн могут претерпевать перегруппировку в лактамы [38]. Эта реакция показывает глубокое сходство с перегруппировкой оксимов. Так, облучение ацилгидразона стероидного ряда XXI в диоксане приводит к двум лактамам XXIII и XXIV, образуемым, видимо, в результате разрыва N-N-связи в промежуточном диазиридине XXII, замыкания шестичленного цикла и последующего гидролиза

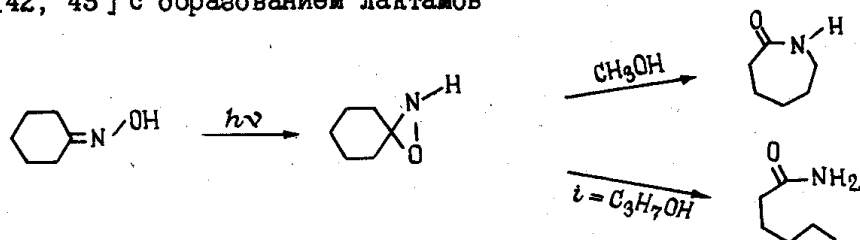


При облучении Na-соли тазилгидразона XXV в метаноле происходит гетеролитический разрыв C-O-связи и замыкание связи C-N (т.е. 1,3-O, N-арильный сдвиг) [39]:

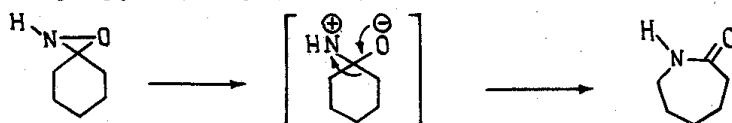


Оксимн. При облучении оксимов наряду с другими реакциями почти всегда имеет место перегруппировка в амиды (перегруппировка Бекмана) [40], подразумевающая промежуточное образование оксазиридина [41]. Как уже указыва-

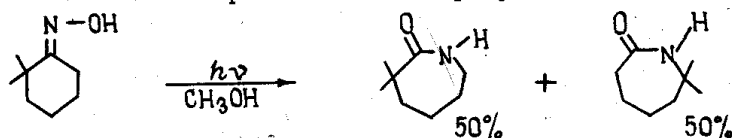
лось [12], направление фотопревращений оксимов сильно зависит от растворителя: использование протонных растворителей способствует увеличению выхода амида [12]. Облучение циклических оксимов обычно вызывает перегруппировку Бекмана [42, 43] с образованием лактамов



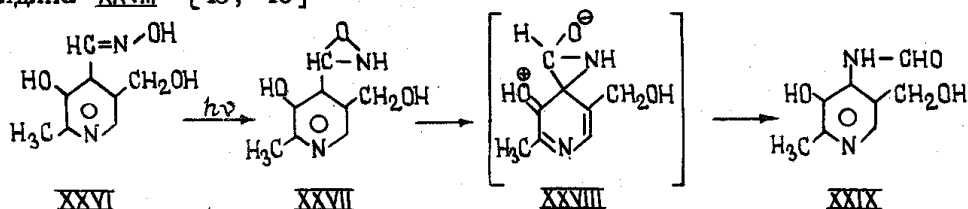
В рамках оксазиридинового механизма эти результаты можно интерпретировать как согласованное расщепление N-O-связи с последующей миграцией или как согласованную перегруппировку раскрытого цикла оксазиридина:



В отличие от термической перегруппировки Бекмана несимметрично α -замещенные оксимы циклогексанона при облучении дают смесь приблизительно равных количеств обоих изомерных лактамов [42]:

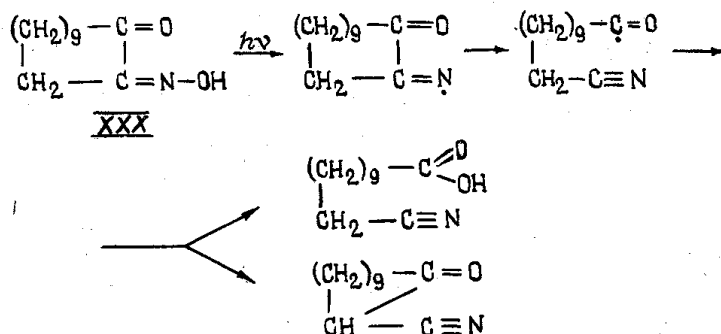


При облучении пиридоксальоксиима XXVI удалось выделить промежуточный нейтральный оксазиридин XXVII [44]. Однозначное направление перегруппировки в амид XXIX в данном случае объясняют промежуточным образованием азиридина XXVIII [45, 46]

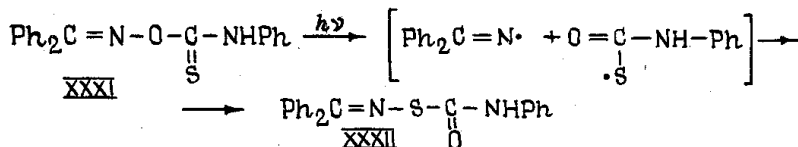


В оксимах, в которых α -атом углерода является центром хиральности, происходит обращение конфигурации [40].

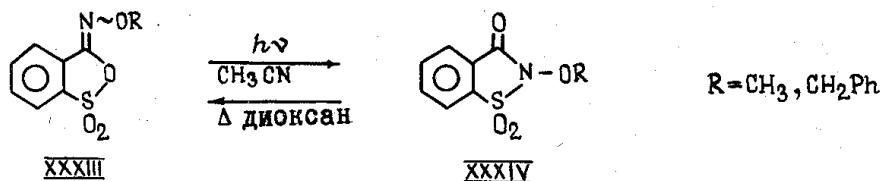
Фотолитическая перегруппировка Бекмана первого рода часто используется как метод расширения цикла в ряду стероидов [44-50]. Фотолитиз α -кетооксимов приводит к расщеплению C-C-связи между карбонильной и оксимной функциями. Реакция носит радикальный характер и приводит к образованию нитрилов (перегруппировка Бекмана второго рода) [51]:



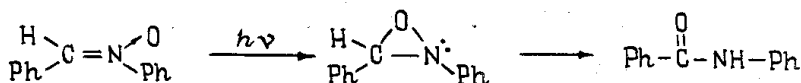
O-Эфиры оксимов, например O-тиопроизводное **XXXI**, претерпевает перегруппировку в S-эфир тиооксима **XXXII** через промежуточное образование радикальной пары [52]:



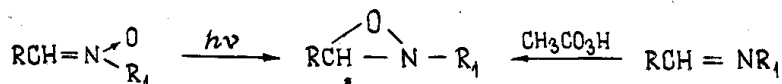
Необычная перегруппировка имеет место при облучении O-метилового эфира **XXXIII**: в результате раскрытия цикла и последующего замыкания его атом азота оксимной группировки оказывается включенным в гетероцикл **XXXIV** [53]:



Нитронн*. Наиболее характерным фотохимическим превращением нитронов (**VI**) является их изомеризация в малоустойчивые оксазиридины, которые далее чаще всего перегруппировываются в амиды (перегруппировка Бемана первого рода) [55, 56].

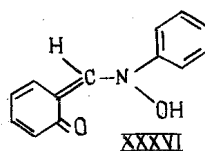
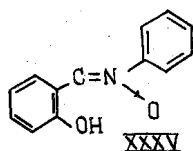


Образование оксазиридинов при облучении нитронов убедительно доказано в некоторых случаях встречным синтезом [57]



Ранее отмечалось, что квантовые выходы изомеризации нитронов в оксазиридины понижаются с понижением π-характера двойной связи, то есть с повышением величины σ-констант Гаммета [58]. Отсутствие зависимости величины квантовых выходов от температуры свидетельствует о том, что изомеризация нитрона в оксазиридин происходит непосредственно из нижнего возбужденного синглетного состояния без значительной энергии активации [59]. Понижение квантовых выходов изомеризации N-фенил-S-фенилнитрона в этаноле по сравнению с изомеризацией в циклогексане обусловлено межмолекулярной водородной связью между нитроном и растворителем [58]. Зависимость квантовых выходов фотоизомеризации нитрона **XXXV** от температуры показывает, что между гидроксильной группой и атомом кислорода нитрона существует водородная связь [60]. Однако даже с помощью флеш-фотолиза не удалось доказать перенос протона с образованием форм O-хинона **XXXVI**, что могло бы говорить о наличии явления фотохромизма, типичного для иминов

* В настоящем обзоре мы исключили из рассмотрения превращения циклических нитронов типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{O}$, неспособных к E, Z-изомеризации. Кроме того, в связи с тем, что имеется литературный обзор по фотопревращениям нитронов, охватывающий данные до 1969 г. [54], мы уделяем внимание, главным образом, литературе, появившейся позже.



Прямое облучение α - и E -изомеров нитрона XVIII приводит к образованию оксазиридина без признаков E, Z -изомеризации [25], однако при сенсibilизированном облучении она имеет место (см. с.76). Следовательно, нитрон в возбужденном синглетном состоянии изомеризуется в оксазиридин, а в триплетном претерпевает геометрическую E, Z -изомеризацию. На рис.2 представлены энергетические уровни состояний, участвующих в перегруппировке нитрона в оксазиридин. Высокую скорость фотоперегруппировки нитронов в оксазиридин можно объяснить тем, что процесс замыкания цикла относится в данном случае к согласованным реакциям и подчиняется правилам сохранения орбитальной симметрии [26]. Действительно, строение орбиталей нитрона в возбужденном электронном состоянии позволяет в соответствии с этими правилами дисротаторное замыкание трехчленного цикла таким образом, что процесс циклизации протекает стереоспецифично с сохранением конфигурации исходного нитрона [26, 61].

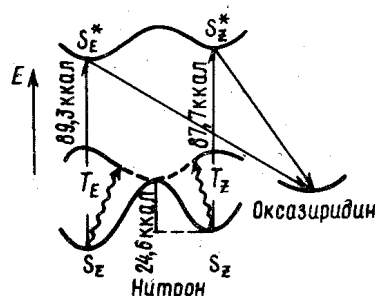


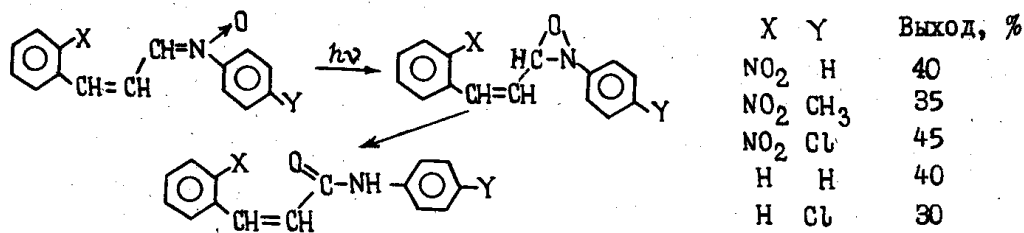
Рис.2. Потенциальные кривые изомеризации нитрона и его перегруппировки в оксазиридине.



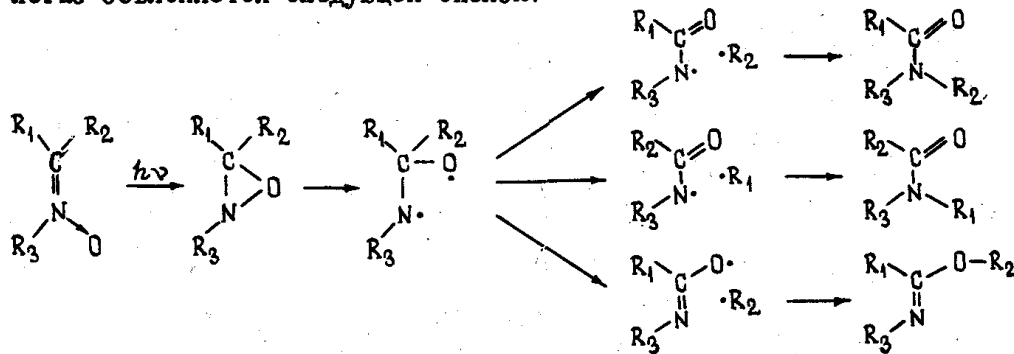
Термическое раскрытие трехчленного цикла происходит нестереоспецифично по двум возможным конротаторным механизмам, и в этом случае образуется смесь E - и Z -изомеров нитрона [26].

Таким образом, если говорить более детально о механизме фотопревращения нитронов, то следует предположить, что при поглощении световой энергии нитроном происходит его возбуждение с образованием синглетного состояния S_1 . Время жизни нитрона (10^{-4} - 10^{-6} с) допускает быструю внутримолекулярную перегруппировку со скоростью, превышающей скорость безызлучательного интеркомбинационного перехода $^1S_1 \rightarrow ^3T_1$.

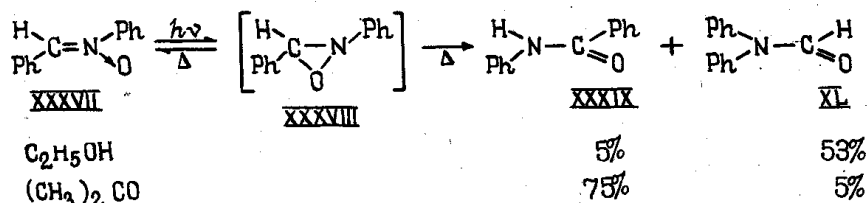
Влияние природы растворителя на направление превращения можно объяснить, по-видимому, следующим образом. Протонные растворители способствуют перегруппировке в оксазиридины (см. также перегруппировку оксимов), ускоряют ее; апротонные растворители (см. превращения нитрона XIX) замедляют такую перегруппировку, и в этом случае возникает возможность E, Z -изомеризации. Образующиеся при облучении нитронов оксазиридины, как правило, неустойчивы и претерпевают перегруппировку Бекмана первого рода [62-64]:



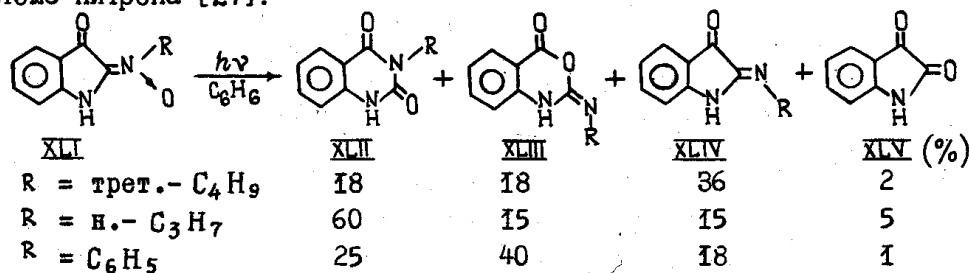
В некоторых случаях при этом образуются оба изомерных амида и алкоксиимин, что легко объясняется следующей схемой:



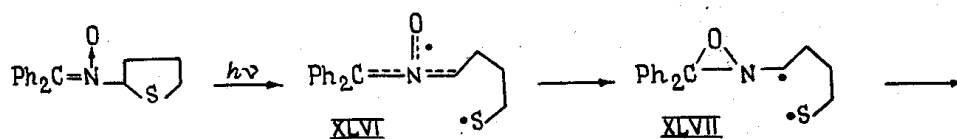
Сильное влияние природы растворителя на направление реакции показавают результаты, полученные при облучении N-фенилнитрона бенальдегида в спирте и ацетоне [65]:

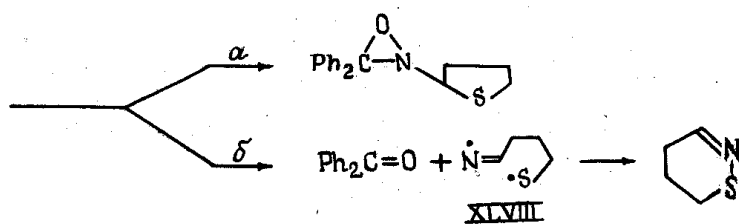


Состав продуктов реакции зависит также и от характера заместителя при N-атоме нитрона [27]:



Недавно был открыт новый тип перегруппировки нитронов, содержащих в качестве заместителя при атоме α -тиофановый или α -тиопирановый цикл [66]. Схема реакции предполагает образование бирадикала XLVI и замыкание оксаиридинового цикла в нем. Дальнейшая стабилизация бирадикальной частицы XLVII проходит двумя путями: а) замыканием тиацикла, б) распадом на кетон (бензофенон) и бирадикал с неспаренными электронами на двух гетероатомах (N и S). Последний превращается в новую гетероциклическую систему:



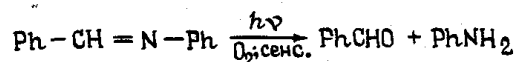


Отметим, что в отсутствие β -атома серы в заместителе при азоте (то есть в случае циклопентильного и циклогексильного заместителей) подобная перегруппировка не имеет места.

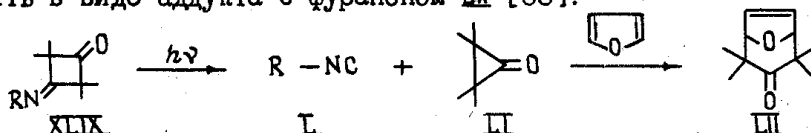
Таким образом, для оксимов и нитронов наиболее типичны перегруппировки с образованием оксаиридинов в протонных растворителях. В ряду орто-замещенных ароматических иминов имеет место явление фотохромизма. Характер перегруппировок гидраонов зависит от их структурных особенностей.

III. Реакции деструкции

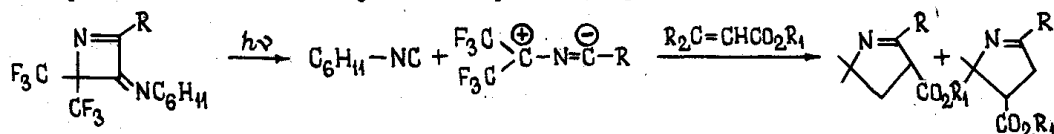
ИМИНЫ, содержащие ароматические заместители, претерпевают распад по C=N-связи с образованием карбонильного соединения и амина [67]. Реакция происходит в спиртовых растворах в присутствии сенсibilизатора - бензофенона:



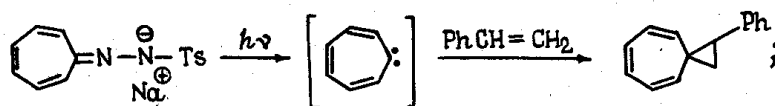
Для иминов, содержащих C=N-связь в напряженном цикле, характерна реакция расщепления с вытеснением изоцианата I [5, 68-71]; в случае моноимина тетраметилциклобутан-1,3-диона XLIX выход изоцианата составляет 25%, второй продукт фотораспада - нестабильный тетраметилциклопропанон II - удаётся выделить в виде аддукта с фураноном III [68]:



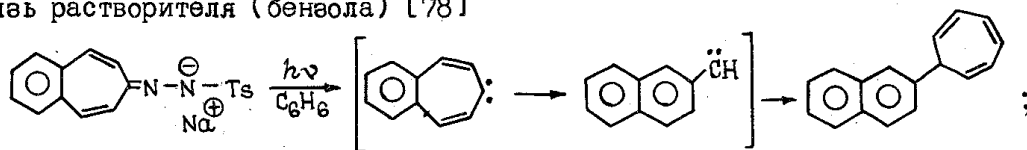
Именно такой ход реакций подтверждается другими примерами, где наряду с изоцианатом с помощью реакций циклоприсоединения обнаружен и другой фрагмент расщепившейся молекулы - нитрилилд [70]:



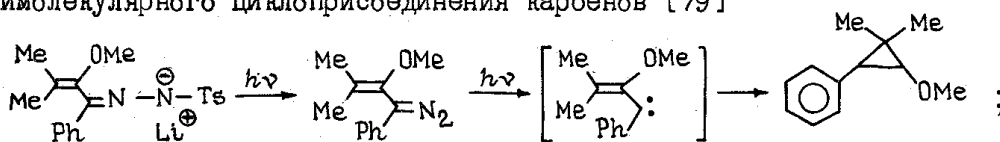
Гидраоны. Фотохимическое разложение натриевых солей тозилгидраонов в апротонных растворителях широко применяется для генерирования карбенов, особенно в тех случаях, когда выделение соответствующего диазосоединения невозможно. Этим способом удаётся получить соединения, трудно доступные другими методами [72]. Реакция подразумевает промежуточное образование диазосоединения, которое, поглощая квант света, распадается на молекулу азота и карбен. Стабилизация карбена зависит от условий проведения реакции и особенностей структуры исходного соединения. Так, можно указать пример межмолекулярного циклоприсоединения [73, 74]



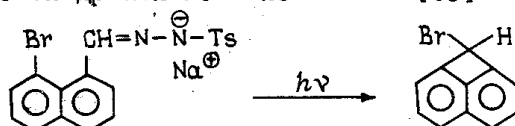
карбен-карбеновой перегруппировки [75-77] с последующим внедрением в С-С-связь растворителя (бенаола) [78]



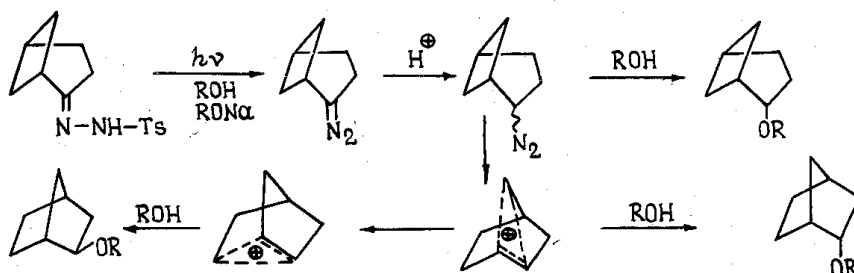
внутримолекулярного циклоприсоединения карбенов [79]



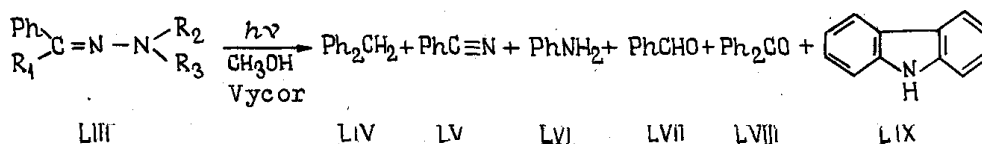
внутримолекулярного внедрения по связи С-Нал [80]



Облучение тозилгидразонов в щелочной среде в протонных растворителях и последующее протонирование образующегося диазоалкана позволяет получать карбокатионы [81-87]. Этим методом постоянно пользуется Кирмае с сотр. [88-94] при исследовании природы неклассических карбониевых ионов



Фотолиз фенилгидразонов LIII в спиртовом растворе приводит к широкой гамме продуктов в зависимости от характера заместителей (табл. 2):



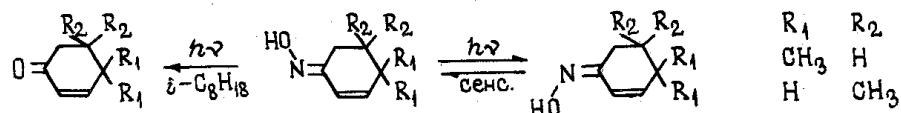
Т а б л и ц а 2

Выход продуктов облучения фенилгидразонов LIII - бензальдегида и бензофенона в метаноле, % [95]

R ₁	R ₂	R ₃	% превращения	LIV	LV	LVI	LVII	LVIII	LIX
H	H	Ph	68	14	8	17	15	-	-
Ph	H	H	41	26	-	-	-	34	-
H	Ph	Ph	100	-	30	-	-	-	56
Ph	H	Ph	62	-	-	17	-	19	-
Ph	Ph	Ph	100	-	-	-	-	39	61

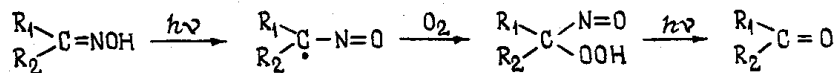
Азины при фотоллизе в присутствии сенсибилизатора - бензофенона-гомолитически расщепляются по N-N-связи. Бензальазин дает при этом радикал Ph-CH=N·, который кислородом воздуха окисляется до бензонитрила [96, 97].

Оксимы (в отсутствии сенсибилизатора, способствующего E, Z-изомеризации) при облучении в апротонных растворителях (углеводородах) дают кетоны. Эта реакция особенно характерна для α, β-ненасыщенных кетоксимов [98]



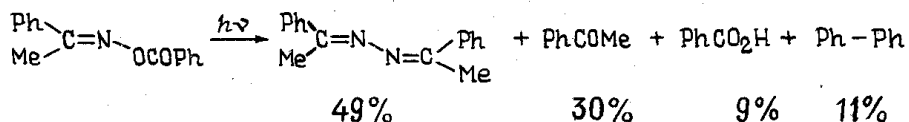
Превращение происходит через синглетное состояние оксима, так как присутствие кислорода не сказывается на квантовых выходах.

Фотоллиз оксима камфорн приводит также к исходному кетону и различным нитрилам [99]. Облучение оксимов в присутствии кислорода позволяет почти однозначно направить процесс в сторону образования кетонов (с выходами до 75%). Для этой реакции был предложен радикальный механизм [100]:

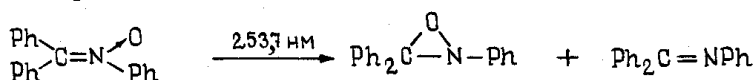


O-Эфиры оксимов стероидного ряда (O-бензиловые эфиры) при фотоллизе в растворе циклогексана расщепляются на исходный оксим и кетон, по-видимому, через промежуточный оксазиридин [101].

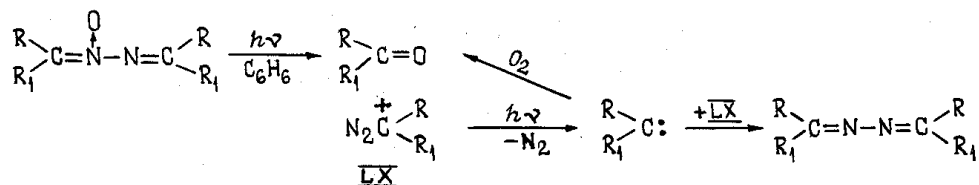
В то же время O-ацил- и O-бензоилоксимы дают главным образом азины и кетоны. В случае бензоильных производных всегда получаются также бензойная кислота и дифенил. Недавно было доказано образование в этой реакции триплетных имино-радикалов [102-104]:



Нитронны при облучении коротковолновым светом отщепляют атом кислорода и дают основания Шиффа [27, 105] наряду с оксазиридинами (подробнее об образовании оксазиридинов см. с. 80)



Необычным путем расщепляются N-имино-нитронны (N-окиси азина) [106]:



В результате смещения атома кислорода и разрыва связи C=N на первой стадии получается карбонильное соединение и диазоуглеводород LX, который, отщепляя азот, превращается в карбен. Пути стабилизации последнего определяются условиями фотоллиза. Так, при облучении окиси бензофеноназина в бензоле дифенилкарбен, взаимодействуя с неразолившимся диазосоединением, дает азин бензофенона или, поглощая кислород, окисляется до бензофенона. Промежуточное образование дифенилдиазометана подтверждает следующие факты:

1) наличие индукционного периода выделения азота; 2) появление красного

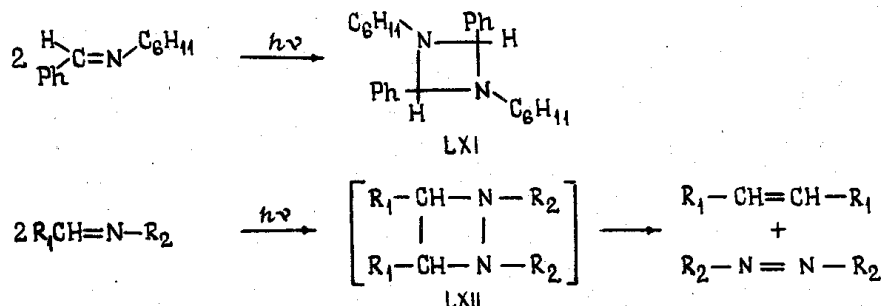
окрашивания при облучении (дифенилдиазометан имеет λ_{\max} 527 нм); 3) при проведении реакции в присутствии бензойной кислоты окрашивания реакционной смеси не происходит, отсутствует индукционный период выделения азота, и в качестве основного продукта получается бензгидриловый эфир бензойной кислоты; 4) облучение в присутствии дифенилметана (как и в случае дифенилдиазометана) приводит к образованию тетрафенилэтана.

Приведенные примеры реакций фотодеструкции показывают, что имины могут служить источниками изоцианатов, тозилгидразоны - источниками карбенов и карбокатионов. Прямое облучение оксимов в присутствии O_2 можно, по-видимому, использовать для регенерирования кетонов, а их *o*-ацил- и *o*-арилпроизводные - для синтеза азинов. У нитронов следует считать с отщеплением атома кислорода, особенно при коротковолновом облучении.

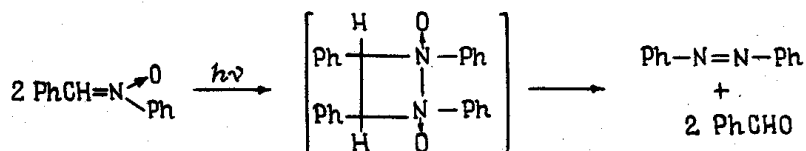
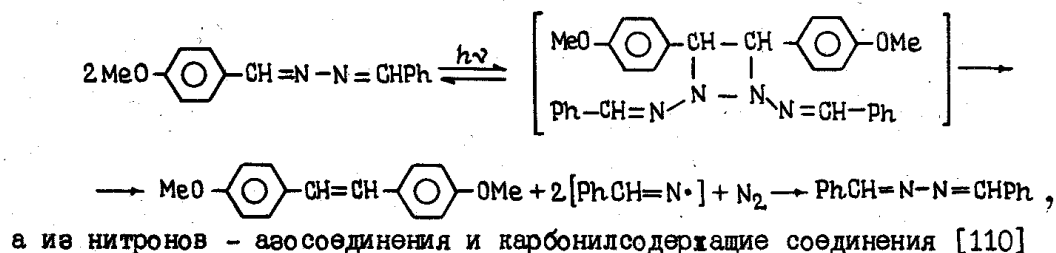
1У. Реакции присоединения

1. Реакции димеризации

Имины способны вступать в реакции фотоприсоединения. Так, с участием второй молекулы исходного имина происходит фотодимеризация, которую можно рассматривать как [2+2]-циклоприсоединение, при этом образуются или 1,3-дiazetidины LXI [107], или 1,2-diazetidины LXII [108]. Последние, однако, нестабильны и об их образовании можно судить по продуктам распада:



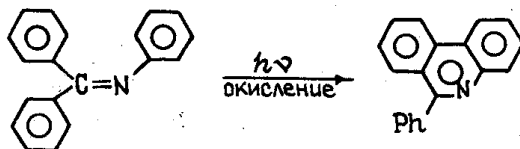
В случае азинов и нитронов также получаются неустойчивые 1,2-diazetidины [109, 110]. Реакция начинается с межмолекулярного процесса - димеризации, из азинов при этом могут быть получены стильбены



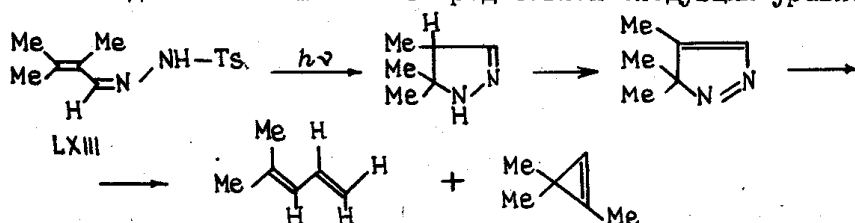
2. Реакции внутримолекулярной циклизации

Для иминов с ароматическими заместителями характерна внутримолекулярная циклизация [111] в присутствии окислителей (O_2 , I_2). Эта реакция осу-

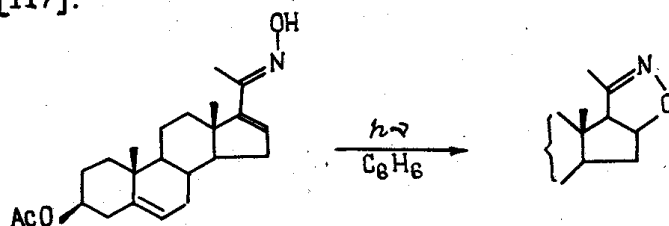
ществляется лишь при пониженной температуре (+10°C), так как первой стадией является *E*, *Z*-изомеризация с образованием нестабильного *Z*-изомера, легко превращающегося термически в исходный *E*-изомер*. Именно такой ход реакции подтверждается тем, что фотоциклизация *N*-фенилбензофенонимина, обладающего благоприятной *Z*-конфигурацией, проходит наиболее эффективно [115]:



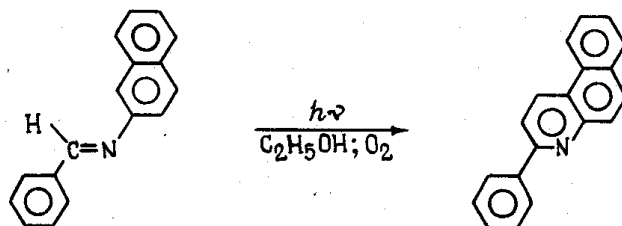
Гидразонны могут давать продукты внутримолекулярной циклизации с участием гидразонной функции. Например, результат продолжительного фотолиза тозилгидраона α , β -ненасыщенного карбонильного соединения LXIII в тетрагидрофуране или диоксане может быть представлен следующим уравнением [116]:



Оксимы α , β -ненасыщенных кетонов в бензоле** претерпевают сходные превращения [117]:



Иногда в реакции внутримолекулярной циклизации могут участвовать молекулы растворителя [118, 119], например спирта:



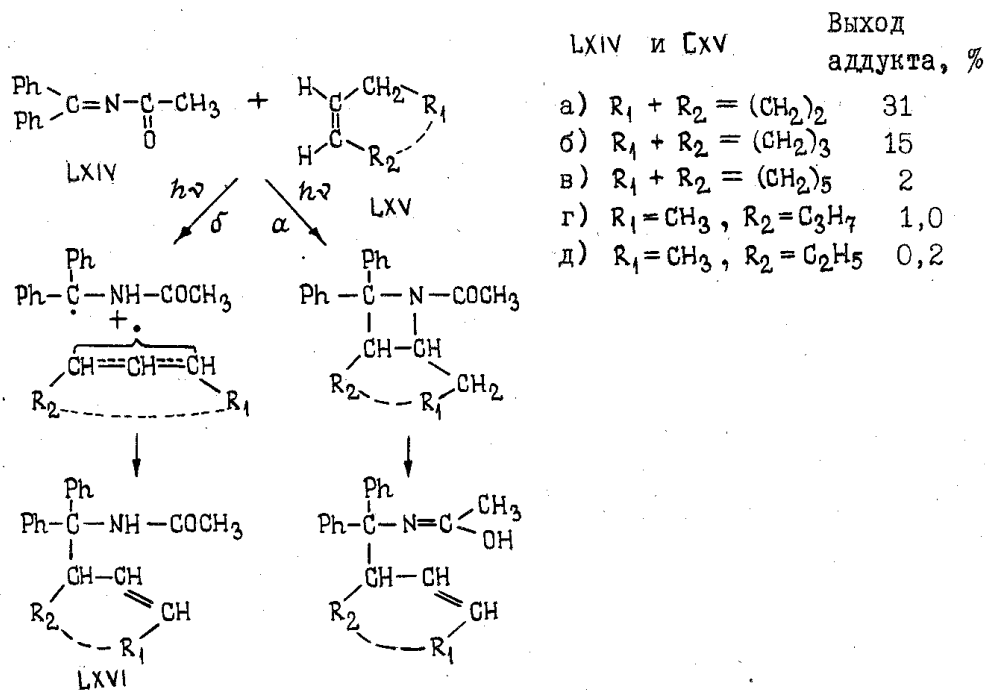
Процесс подразумевает предварительное окисление спирта до альдегида, ибо в отсутствии кислорода имеет место димеризация иминов [120].

3. Реакции с олефинами и карбонильными соединениями

При взаимодействии *N*-ацилдифенилмина LXIV с олефинами вместо ожидаемых продуктов циклоприсоединения образуются ненасыщенные амиды (LXVI). Предложены два механизма для объяснения этого процесса: циклоприсоединение с последующим раскрытием цикла (путь α) и радикальный механизм (путь β)

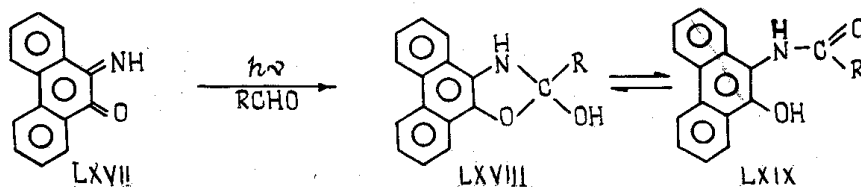
* Эти реакции аналогичны циклизации стильбена [112] и также нашли препаративное применение [113, 114].

** Облучение в ТГФ вызывает *E*, *Z*-изомеризацию [117].

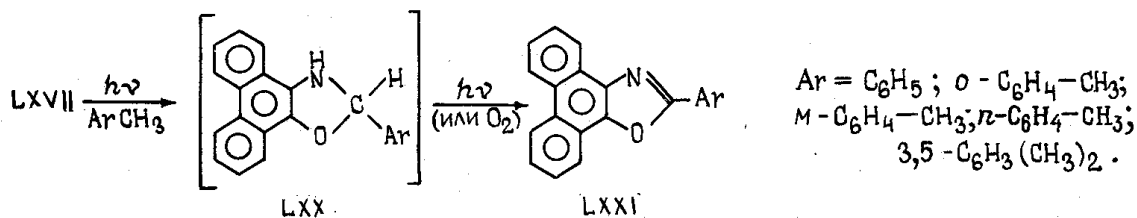


В случае LXV-г и LXV-д получаются два изомерных продукта. Реакция идет под действием света с λ 350 нм, добавление сенсбилизаторов способствует увеличению выходов; пипериллен (эффективный тушитель реакций триплетных частиц) затормаживает процесс. Перечисленные факты говорят о промежуточном образовании радикальных частиц в n, π^* -возбужденном триплетном состоянии [121].

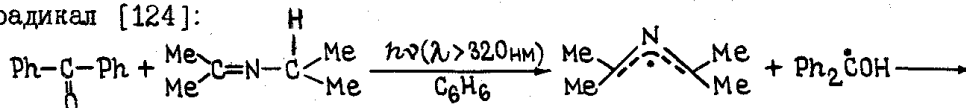
Присоединение альдегидов к моноимину фенантренина приводит к таутомерной смеси фенантrenoоксазолина LXVIII и соединения LXIX [122]:

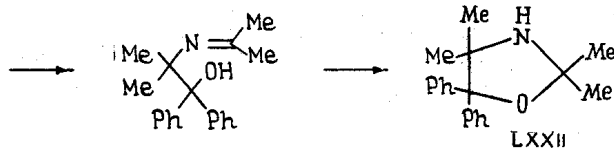


В реакции имина LXVII с метилазамещенными ароматическими углеводородами образование фенантrenoоксазолина LXX подразумевается в качестве промежуточного соединения [123]. При дальнейшем облучении его или в темноте в присутствии O_2 в результате дегидрирования получается оксазол LXXI:



Имеется пример присоединения к имину сенсбилизатора - бензофенона. Механизм образования оксазолидина LXXII в этой реакции включает 2-аза-аллильный радикал [124]:



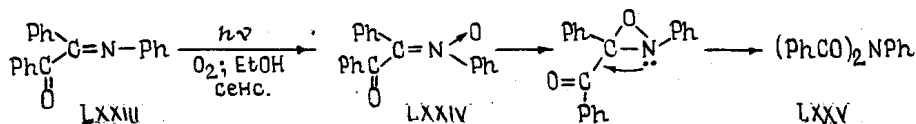


Таким образом, реакции фотоприсоединения иминов и их аналогов весьма равнообразны. Их конечный результат определяется главным образом условиями облучения, характером растворителя, присутствием второго реагента, а также стабильностью первичных продуктов.

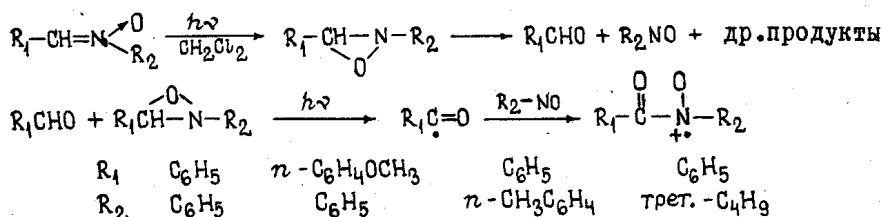
Приведенные примеры показывают, что процессы циклизации наиболее характерны для иминов: сюда входят и реакции циклизации с участием молекул растворителя, и внутримолекулярное замыкание циклов, и реакции циклоприсоединения.

У. Реакции окисления и восстановления

Имины при сенсibilизированном облучении в присутствии воздуха могут окисляться. Продуктом окисления моноимина бензила LXXIII является нитрон LXXIV, который подвергается далее вторичным фотохимическим превращениям, например перегруппировке в дибензоиланилин LXXV в соответствии со следующей схемой [125]:

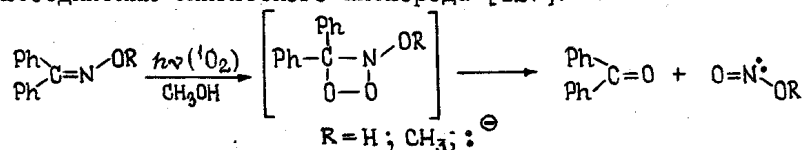


Альдонитроны могут фотохимически окисляться с промежуточным образованием стабильных радикалов, что убедительно доказано методом ЭПР [126]:

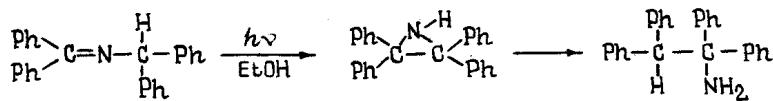


При проведении реакции в этаноле образования радикалов не наблюдалось.

Оксимины и их производные окисляются до кетонов и нитронов через стадию циклоприсоединения синглетного кислорода [127]:

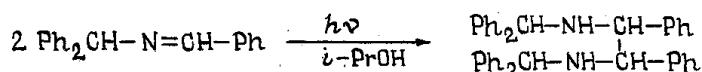


Однако в спиртовых растворах чаще наблюдается восстановительные процессы, например, восстановление иминов до аминов [128]. В такого рода реакциях предполагается промежуточное образование азаиридина [129]:

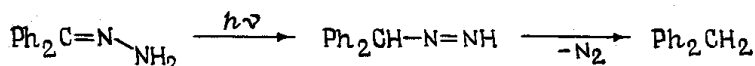


Есть примеры восстановления иминов, сопровождающегося димеризацией. В этом случае механизм реакции носит, видимо, радикальный характер и включает

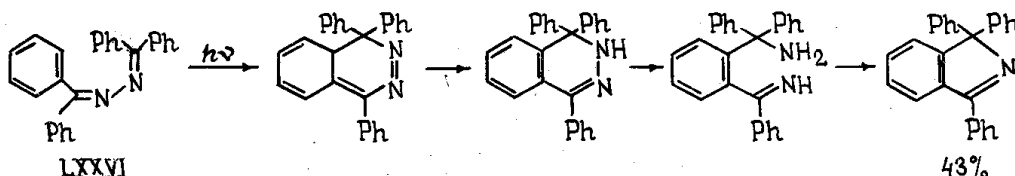
от отщепление атомов водорода от спирта имином, находящимся в триплетном n, π^* -возбужденном состоянии, которое тушится пипериленом [129-135]:



Фотовосстановление незамещенных гидразонов может происходить по типу реакции Вольфа - Кизнера [136, 137]:



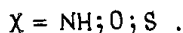
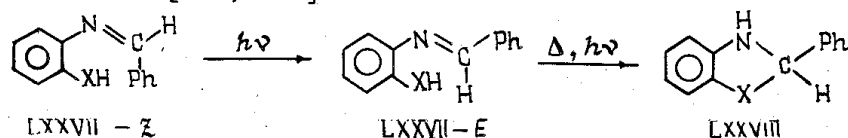
Амин бензофенона **LXXVI** при облучении в изопропиловом и метиловом спиртах и циклогексане претерпевает необычное превращение, заключающееся в замыкании цикла, последующем восстановлении и выделении аммиака [138]:



Приведенные в обзоре литературные данные говорят о многообразии фотохимических превращений соединений, содержащих $\text{C}=\text{N}$ -связь. Однако сопоставление результатов, полученных в различных условиях, позволяет все же вывести некоторые общие закономерности. Так, можно утверждать, что направление реакции в первую очередь определяется характером используемого растворителя: в апротонных растворителях, как правило, наблюдаются стереоизомеризация; протонные растворители способствуют перегруппировкам или расщеплению исходных веществ; окислительно-восстановительные процессы чаще всего происходят в спиртах.

Следует подчеркнуть, что имины обладают наиболее сложной и разнообразной гаммой превращений, индуцируемых светом, и трудно говорить о преобладании какого-то определенного направления для этих соединений. Гидразоны претерпевают E, Z -изомеризацию при облучении в апротонных растворителях, в протонных растворителях для них характерны перегруппировки и реакции деструкции. В случае оксимов, как правило, независимо от условий опыта наблюдаются стереоизомеризация и перегруппировки. Наиболее однозначно поведение O -эфиров оксимов, облучение которых вызывает E, Z -изомеризацию. Для N -производных оксимов - нитронов - типична перегруппировка Бекмана.

Ряд рассмотренных реакций находит довольно широкое применение, выходящее за пределы лабораторной практики. Сюда следует отнести прежде всего перегруппировки оксимов в амиды, в частности, капролактамы можно получать облучением оксима циклогексанона, который также фотохимическим путем синтезируется в промышленных масштабах нитрозированием циклогексана. Перегруппировка нитронов в оксазиридины - один из наиболее удобных методов синтеза этого напряженного гетероцикла. Первой стадией в синтезе азолов **LXXVIII** является Z, E -изомеризация N -орто-фенилзамещенных иминов бензальдегида под действием света [139, 140]:



Надо отметить, что фотохимическая стереоизомеризация вообще наиболее удобный, а иногда единственный путь получения термодинамически нестабильных геометрических форм.

У к а з а т е л ь л и т е р а т у р ы

1. Kessler H. - "Tetrahedron", 1970, vol.30, p.1861-1870.
2. Herkstroeter W.G. - "J. Amer. Chem. Soc.", 1973, vol.95, p.8686-8691.
3. McCarty C.G. - In.: The chemistry of the C=N-bond. N.Y., 1970, p.364-464.
4. Herkstroeter W.G. - "Mol. Photochem.", 1971, vol.3, p.181-191.
5. Hart H., Peiffer R.W. - "J.C.S. Chem. Comm.", 1974, p.126-127.
6. Herkstroeter W.G. - "J. Amer. Chem. Soc.", 1976, vol.98, p.330-336.
7. Courot P., Pichon R., Le Saint J. - "Tetrahedron Lett.", 1976, p.1181-1184.
8. "Chem. Lett.", 1975, p.227-230. Auth.: G.Gondorelli, L.L.Costanzo, L.Alicata, A.Guifrida.
9. Ciamician G., Silber P. - "Chem.Ber.", 1903, Bd 36, S.4266-4272.
10. Poziomek E.L. - "J.Pharm. Sci.", 1965, vol.54, p.333-334.
11. Stoermer R. - "Chem. Ber.", 1911, Bd 44, S.637-668.
12. Sato T., Inoue T., Yamamoto K. - "Bull.Chem.Soc.Japan", 1972, vol.75, p.1176-1179.
13. Taylor R.T., Douek M., Just G. - "Tetrahedron Lett.", 1966, p.4143-4148.
14. Oine T., Mukai T. - "Tetrahedron Lett.", 1969, p.157-160.
15. Vermees J.P., Beugelmans R. - "Tetrahedron Lett.", 1969, p.2091-2092.
16. Sugimone H., Takahashi H. - "Tetrahedron Lett.", 1970, p.5119-5122.
17. Exner O. - "Chem.Listy", 1973, vol.67, S.716-728.
18. Johnson J.E., Nalley E.A., Weidig Ch. - "J.Amer.Chem.Soc.", 1973, vol.95, p.2051-2052.
19. Walter W., Messe C.O., Schröder B. - "Lisbig's Ann.Chem.", 1975, S.1455-1464.
20. "J. Amer. Chem. Soc.", 1964, vol.86, p.3197-3217. Auth.: G.S.Hammond, S.Saltiel, A.A.Lamola, N.J.Turro, J.S.Bradshaw, D.O.Cowan, R.C.Counsell, V.Vogt, Ch.Dalton.
21. Padwa A., Albrecht F. - "J.Amer. Chem. Soc.", 1972, vol.94, p.1000-1002.
22. Padwa A., Albrecht F. - "Tetrahedron Lett.", 1974, p.1083-1086.
23. Padwa A., Albrecht F. - "J.Org.Chem.", 1974, vol.39, p.2361-2366.
24. Padwa A., Albrecht F. - "J.Amer.Chem.Soc.", 1974, vol.96, p.4849-4857.
25. Koyano K., Tanaka I. - "J.Phys.Chem.", 1965, vol.69, p.2545-2550.
26. - "J.Amer.Chem.Soc.", 1971, vol.93, p.4075-4076. Auth.: J.S.Splitter, Su Tah-Mun, H.Ono, M.Calvin.
27. Aurich H.G., Grigo U. - "Chem. Ber.", 1976, Bd 109, S.200-211.
28. Алексеев Ю.В. Дипломная работа, ЛГУ, 1972.
29. Potashnik R., Ottolenghi M. - "J.Chem.Phys.", 1969, vol.51, p.3671-3681.
30. Hadjoudis E., Hayon E. - "J.Phys.Chem.", 1970, vol.74, p.3184-3188.
31. Wattermark G. Photochemistry of the carbon-nitrogen double bond. - In.: The chemistry of the C=N-bond. N.Y., 1970, p.565-596.
32. Toshima N., Sasaki H., Hirai H. - "J.C.S.Chem.Comm.", 1971, p.1424-1425.
33. Sasaki H., Toshima N., Hirai H. - "Bull. Chem. Soc. Japan", 1975, vol.48, p.476-479.
34. Hadjoudis E., Hayon E. - "J. Phys. Chem.", 1970, vol.74, p.2224-2225.
35. Wong W.L., Zady M.F. - "J.C.S.Chem. Comm.", 1973, p.684-685.
36. Wong W.L., Zady M.F. - "J. Org. Chem.", 1975, vol.40, p.2512-2516.
37. Anderson D.G., Wattermark G. - "J.Amer.Chem. Soc.", 1965, vol.87, p.1433-1438.
38. Sugimone H., Uchida T. - "Tetrahedron Lett.", 1973, p.2289-2292.
39. Ege G., Jcos G. - "Chem. Ber.", 1973, Bd 106, S.1678-1687.

40. Izawa H., De Mayo P., Tabata T. - "Canad. J. Chem.", 1969, vol.47, p.51-62. 41. Amin H., De Mayo P. - "Tetrahedron Lett.", 1963, p.1585-1589. 42. Cunningham M., Ng Lim L.S., Just G. - "Canad. J. Chem.", 1971, vol.49, p.2891-2896. 43. Just G., Ng Lim L.S. - "Canad. J. Chem.", 1968, vol.46, p.3381-3389. 44. Ghosh A.C., Korytnik W. - "Tetrahedron Lett.", 1974, p.4049-4052. 45. "J. Med. Chem.", 1976, vol.19, p.999-1002. Auth.: M.Korytnik, A.C.Ghosh, P.G.G.Potti, S.C.Srivastava. 46. "Mol. Photochem.", 1974, vol.6, p.43-67. Auth.: N.P.Bazulina, M.P.Kirpichnikov, Yu.V.Morozov, F.A.Savin. 47. Taylor R.T., Douek M., Just G. - "Tetrahedron Lett.", 1966, p.4143-4148. 48. Sugimone H., Takahashi H. - "Tetrahedron Lett.", 1970, p.5119-5122. 49. Sugimone H., Uchida T. - "Tetrahedron Lett.", 1973, p.2293-2296.

50. Sugimone H., Takahashi H. - "Bull. Soc. Chem. Japan", 1975, vol.48, p.576-582. 51. Stojkovic A., Tasovac R. - "Tetrahedron Lett.", 1970, p.1405-1408. 52. Djforudian H., Hudson R.F., Record K.A.F. - "J.C.S.Chem.Comm.", 1976, p.503. 53. Levy L.A. - "Tetrahedron Lett.", 1972, p.3289-3291. 54. Spence G.S., Taylor E.C., Buchardt O. - "Chem. Rev.", 1970, vol.70, p.231-265. 55. Furey R.L., Kan R.O. - "Tetrahedron", 1968, vol.24, p.3085-3093. 56. Krönke F. - "Liebigs Ann. Chem.", 1957, Bd 604, S.203-207. 57. Splitter J.S., Calvin M. - "J. Org. Chem.", 1958, vol.23, p.651. 58. "Bull. Chem. Soc. Japan", 1970, p.3582-3587. Auth.: K.Koyano, H.Suzuki, Y.Mori, I.Tanaka. 59. Shinzawa K., Tanaka I. - "J. Phys. Chem.", 1964, vol.68, p.1205-1213.

60. Harada N., Mori Y., Tanaka I. - "Mol. Photochem.", 1970, vol.2, p.153-161. 61. "J.C.S. Chem. Soc.", 1970, p.745-746. Auth.: D.R.Boyd, W.B.Jennigge, R.Spratt, D.M.Jerina. 62. Михайлов Б.М., Тер-Саркисян Р.С. - "Изв. АН СССР, сер.хим.", 1954, с.656-662. 63. Криман К., Синг Н. - "Изв. АН СССР, сер. хим.", 1974, с.1404-1407. 64. Forrester A.R., Shilling J., Thompson R.H. - "J.C.S.Perkin I", 1974, p.2161-2166. 65. Splitter J.S., Calvin M. - "J. Org. Chem.", 1965, vol.30, p.3427-3436. 66. Leyshon W.M., Wilson D.A. - "J.C.S. Perkin I", 1975, p.1925-1928. 67. Furey R.L., Kan R.O. - "Tetrahedron", 1968, vol.24, p.3085-3093. 68. Srinivasan K.G., Boyer J.H. - "J.C.S. Chem. Comm.", 1974, p.379-380. 69. Boyer J.H., Srinivasan K.G. - "J.C.S. Perkin I", 1976, p.1583-1589.

70. Burger K., Alaubauer J., Manz F. - "Chem. Ber.", 1974, Bd 107, S.1823-1834. 71. Boyer J.H., Srinivasan K.G. - "J.C.S. Chem.Comm.", 1973, p.699-700. 72. Kondo K., Ojjima I. - "J.C.S. Chem. Comm.", 1972, p.860-861. 73. Jones W.M., Ennis C.L. - "J. Amer. Chem. Soc.", 1967, vol.89, p.3069-3071. 74. Waali E.E., Jones W.M. - "J. Amer. Chem. Soc.", 1973, vol.95, p.8114-8118. 75. "J. Chem. Soc." (C), 1971, p.3693-3701. Auth.: G.V.Gardner, D.B.Mobbs, H.Suschitzky, J.S.Millership. 76. Krajca K.E., Mitsuhasaki T., Jones W.M. - "J. Amer. Chem. Soc.", 1972, vol.94, p.3661-3662. 77. Coburn T.T., Jones W.M. - "J. Amer. Chem. Soc.", 1974, vol.96, p.5218-5227. 78. "J. Amer. Chem. Soc.", 1973, vol.95, p.826-835. Auth.: W.M.Jones, R.C.Jones, J.A.Myers, T.Mitsuhasaki, K.E.Krajca, E.E.Waali, T.L.Davis, A.B.Turner. 79. Hamon D.P.C., Pullen K.M. - "J.C.S. Chem. Comm.", 1975, p.459.

80. Bailey R.J., Schechter H. - "J. Amer. Chem. Soc.", 1974, vol.96, p.8116-8117. 81. Kirmse W., Engelmann A., Heese J. - "Chem. Ber.", 1973, Bd 106, S.3073-3085. 82. Kirmse W., Engelmann A. - "Chem. Ber.", 1973, Bd 106, S.3086-3091. 83. Kirmse W., Alberti J., Varbelow H.G. - "Chem. Ber.", 1974, Bd 107, S.2788-2790. 84. Kirmse W., Dibrich T. - "Chem. Ber.", 1975, Bd 108, S.2616-2628. 85. Kirmse W., Olbricht T. - "Chem. Ber.", 1975, Bd 108, S.2629-2634. 86. Kirmse W., Heese J. - "J.C.S. Chem. Comm.", 1971, p.258-259. 87. Kirmse W., Knöpfel N. - "J. Amer. Chem. Soc.", 1976, vol.98, p.4672-4674. 88. Kirmse W., Arend G. - "Chem. Ber.", 1972, Bd 105, S.2738-2745. 89. Kirmse W., Arend G. - "Chem. Ber.", 1972, Bd 105, S.2746-2753.

90. Kirmse W., Siegfried R. - "Chem. Ber.", 1972, Bd 105, S.2754-2763. 91. Kirmse W., Gruber W. - "Chem. Ber.", 1972, Bd 105, S.2764-2765. 92. Kirmse W., Alberti J. - "Chem. Ber.", 1973, Bd 106, S.236-245. 93. Alberti J., Siegfried R., Kirmse W. - "Liebigs Ann. Chem.", 1974, S.1605-1617. 94. Kirmse W., Wahl K.H. - "Chem. Ber.", 1974, Bd 107, S.2768-2787. 95. Binkley R.W. - "J. Org. Chem.", 1970, vol.35, S.2796-2801. 96. Hodgkins J.E., King J.A. "J. Amer. Chem. Soc.", 1963, vol.85, p.2680-2681. 97. Binkley R.W. - "J. Org. Chem.", 1969, vol.34, p.3218-3219. 98. Margaretha P. - "Tetrahedron Lett.", 1974, p.4205-4206. 99. Sato T., Obase H. - "Tetrahedron Lett.", 1967, p.1636-1638.

100. Tezuka T., Narita N. - "J. Chem. Soc. Japan", 1976, p.1097-1099. 101. Beugelmans R., Vermes J.P. - "Bull. Soc. Chim. France", 1970, p.342-343. 102. Okada T., Kawanisi M., Nozaki H. - "Bull. Chem. Soc. Japan", 1969, vol.42, p.2981-2983. 103. "Chem. Lett.", 1975, p.819-822. Auth.: S. Ishikawa, H. Sakuragi, M. Yoshida, N. Inamoto, K. Tokumaru. 104. Ohta H., Tokumaru K. - "Bull. Chem. Soc. Japan", 1975, vol.48, p.2393-2394. 105. Splitter J.S., Calvin M. - "Tetrahedron Lett.", 1970, p.3995-3998. 106. Horner L., Kirmse W., Fernekess H. - "Chem. Ber.", 1961, Bd 94, S.279-290. 107. Kan R.O., Furey R.L. - "J. Amer. Chem. Soc.", 1968, vol.90, p.1666-1667. 108. Scatt S.Jr., Clasen R.A. - "Tetrahedron Lett.", 1965, p.1627-1628. 109. Binkley R.W. - "J. Org. Chem.", 1969, vol.34, p.931-939.

110. Kosar J. Light-sensitive systems. N.Y., 1965, p.360. 111. Cava M.P., Schlessinger R.H. - "Tetrahedron Lett.", 1964, p.2109-2111. 112. Saltiel J. The mechanism of some photochemical reactions of organic molecules. - In: Survey of progress in chemistry, vol.2, N.Y., 1964, p.239-328. 113. Ельцов А.В., Студзинский О.П., Огольцова Н.В. - "Журн. орг. хим.", 1970, т.6, с.404-405. 114. Onaka T., Kanda Y., Natsume M. - "Tetrahedron Lett.", 1974, p.1179-1180. 115. Badger G.M., Joshua C.P., Lewis G.E. - "Tetrahedron Lett.", 1964, p.3711-3713. 116. Dürr H. - "Chem. Ber.", 1970, Bd 103, S.369-379. 117. Ghandi R.R., Chanha V.K. - "Indian J. Chem.", 1969, vol.7, p.633-634. 118. Shannon J.S., Silbermann H., Sternell S. - "Tetrahedron Lett.", 1964, p.659-661. 119. "Tetrahedron Lett.", 1965, p.2063-2065. Auth.: F.J. Collin, H. Silbermann, S. Sternell, G. Sugowdz.

120. "Tetrahedron", 1968, vol.24, p.3059-3083. Auth.: F.J. Collin, J.S. Shannon, H. Silbermann, S. Sternell, G. Sugowdz. 121. "Tetrahedron Lett.", 1970, p.5123-5126. Auth.: N. Toshima, S. Asao, K. Takada, H. Mirai. 122. Schonberg A., Awad W.I. - "J. Chem. Soc.", 1945, p.197-198. 123. Pfund G., Hard-

- ham W.M. - "Tetrahedron Lett.", 1965, p.2411-2415. 124. Daum A.A., Karmischky L.A. - "J. Amer. Chem. Soc.", 1973, vol.95, p.3072-3074. 125. Kan R.O., Furey R.L. - "Tetrahedron Lett.", 1966, p.2573-2578. 126. Bluhm A.L., Weinstein J. - "J. Amer. Chem. Soc.", 1970, vol.92, p.1444-1445. 127. Wamser C.C., Herring J.W. - "J. Org. Chem.", 1976, vol.41, p.1476-1477. 128. Mehrotra K.N., Singh T. - "Indian J. Chem.", 1973, vol.II, p.499. 129. Mehrotra K.N., Singh T.V. - "Tetrahedron Lett.", 1972, p.4949-4950. 130. Padwa A., Dharan M. - "Tetrahedron Lett.", 1972, p.1053-1056. 131. "Tetrahedron", 1970, vol.26, p.3661-3665. Auth.: T.Okada, K.Saeki, M.Kawanishi, H.Nozaki. 132. "Tetrahedron Lett.", 1969, p.927-928. Auth.: T.Okada, M.Kawanishi, H.Nozaki, N.Toshima, H.Mirai. 133. Huyser E.S., Wang R.H.S., Short W.T. - "J. Org.Chem.", 1968, vol.33, p.4323-4325. 134. Seak P., Payet C.R. - "J. Org. Chem.", 1970, vol.35, p.3281-3286. 135. Mehrotra K.N., Singh T.V. - "Tetrahedron Lett.", 1972, p.4949-4950. 136. Binkley R.W. - "Tetrahedron Lett.", 1969, p.1893-1896. 137. Carson S.D., Rosenberg H.M. - "J. Org. Chem.", 1970, vol.35, p.2734-2737. 138. Gorse J., Binkley R.W. - "J. Org. Chem.", 1972, vol.37, p.575-578. 139. Grellmann K.H., Tauer E. - "Tetrahedron Lett.", 1967, p.1909-1910.
140. Grellmann K.H., Tauer E. - "J. Amer. Chem. Soc.", 1973, vol.95, p.3104-3108.

В.И.Лантвоек

УСПЕХИ ХИМИИ АДАМАНТАНА

В настоящее время большое внимание химиков-органиков привлекает к себе представитель алициклических углеводородов - адамантан. Повышенный интерес к этому полиэдрическому соединению вызван своеобразием строения молекулы адамантана, следствием чего является ряд особенностей в физических и химических свойствах, отличных от свойств родственных мостиковых углеводородов. Жесткая симметричная структура адамантана позволяет строго фиксировать положения заместителей и дает ясное представление об их пространственном расположении. Это открывает возможности использования производных адамантана в качестве моделей для решения теоретических задач органической химии таких, как изучение механизмов неопентильной перегруппировки [1], фрагментации Гроба [2], перегруппировок Гофмана, Курциуса и Лоссена [3, 4], Бекмановской перегруппировки [5, 6]. Отсутствие инверсии у циклогексанового кольца в адамантановой системе позволило провести проверку правила октантов, широко используемого в стереохимии [7]. Насыщенный характер связей в адамантане дает возможность глубже подойти к решению проблемы механизма передачи индукционного влияния заместителей на реакционный центр в циклических системах [8-11].

Помимо чисто теоретического интереса производные адамантана имеют широкое прикладное значение. Полимеры, включающие адамантановые ядра, отличаются высокими температурами стеклования и размягчения, малой усадкой и прозрачностью и нашли применение в производстве оптических стекол. Полиэфирн стойки к высоким температурам и к химическому воздействию, к жесткому ультрафиолету, прекрасно перерабатываются и имеют хорошие диэлектрические свойства. Широкое применение нашли производные адамантана в фармакологии. Введение адамантильного радикала, обладающего высокими липофильными

УДК 541.63:539.19

Ш е в ч е н к о С.М. Внутреннее вращение с участием тетраэдрического углерода. - В кн.: Современные проблемы органической химии. Вып. 6. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1978, с. 5-11. Библиогр. - 89 назв. Ил. - 1.

Дан краткий обзор вопросов, связанных с внутренним вращением вокруг связей, образованных насыщенным атомом углерода. Обсуждается величина и природа барьера внутреннего вращения в различных соединениях и модели, используемые для интерпретации барьера. Проанализированы литературные данные по вторичным, связанным с внутренним вращением, стерическим факторам: эффекту сжатия и эффекту шестеренок (взаимовлиянию внутренних роторов).

УДК 547.314

А н д р е е в В.П. Перегруппировка Фаворского. - В кн.: Современные проблемы органической химии. Вып. 6. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1978, с. 21-38. Библиогр. - 87 назв., табл. - 2.

В обзоре рассматриваются некоторые последние работы, посвященные перегруппировке Фаворского. В статье подробно обсуждаются стереохимия процесса, современные представления о механизме реакции и влияние различных факторов на механизм перегруппировки.

УДК 547.31:542.97

Б о р о д и н В.Н. Реакция метатеэиса непредельных углеводородов. - В кн.: Современные проблемы органической химии. Вып. 6. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1978, с. 38-49. Библиогр. - 38 назв.

В статье излагаются литературные данные о каталитической реакции взаимного превращения непредельных углеводородов - реакции метатеэиса. Основное внимание уделено обсуждению механизма катализа соединениями переходных металлов и возможности участия карбеноидных металлоорганических соединений в этой реакции.

УДК 541.515+547.1

Д р н г а й л о в а Е.А. Сравнительная характеристика карбенов и их аналогов. - В кн.: Современные проблемы органической химии. Вып. 6. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1978, с. 49-72. Библиогр. - 103 назв., табл. - 8.

В статье проводится сравнительный анализ строения, реакционной способности и методов получения карбенов и их аналогов. Раабирается вопрос о спиновом характере основного состояния рассматриваемых секстетных частиц, зависящего как от природы гетероатома, так и от природы заместителей при нем. Обсуждаются процессы ди- и полимеризации карбенов и их аналогов, реакции внедрения в простые связи и присоединения к кратным связям.

УДК 541.14:547.235

К у р у ц И., Р о д и н а Л.Л. Фотохимические превращения соединений, содержащих углерод-азотную двойную связь. - В кн.: Современные проблемы органической химии. Вып. 6. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1978, с. 72-94. Библиогр. - 140 назв., табл. - 2, ил. - 2.

В обзоре рассмотрена фотохимическая E,Z-изомеризация соединений, содержащих углерод-азотную двойную связь. Основное внимание уделено обсуждению зависимости направления реакции от строения соединения и условий УФ-облучения. Рассмотрены также реакции присоединения, разложения, окисления, восстановления и возможные перегруппировки этих соединений.