

MARCH'S ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY

REACTIONS, MECHANISMS,
AND STRUCTURE

SEVENTH EDITION

Michael B. Smith
Professor of Chemistry

WILEY

ТОМ 4

Глава 17

РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ	5
17.1. Механизмы и ориентация	5
17.1.1. Механизм $E2$	6
17.1.2. Механизм $E1$	14
17.1.3. Механизм $E1cB$	16
17.1.4. Спектр механизмов $E1-E2-E1cB$	22
17.1.5. Механизм $E2C$	24
17.2. Региохимия образования двойной связи	25
17.3. Пространственная ориентация двойной связи	30
17.4. Реакционная способность	31
17.4.1. Влияние структуры субстрата	31
17.4.2. Влияние атакующего основания	33
17.4.3. Эффект уходящей группы	34
17.4.4. Влияние среды	35
17.5. Механизмы и ориентация в реакциях пиролизического элиминирования	36
17.5.1. Механизмы	36
17.5.2. Ориентация при пиролизическом элиминировании	40
17.5.3. 1,4-Сопряженное элиминирование	41
17.6. Реакции	41
17.6.1. Реакции с образованием связей $C=C$ и $C\equiv C$	42
А. Реакции, в которых водород отрывается с одной стороны .	42
Б. Реакции, в которых ни один из уходящих атомов не является водородом	63
17.6.2. Реакции фрагментации	70
17.6.3. Реакции, в которых образуются связи $C\equiv N$ и $C=N$	74
17.6.4. Реакции, в которых образуется связь $C=O$	79
17.6.5. Реакции, в которых образуется связь $N=N$	80
17.6.6. Реакции экстрезии	81

Глава 18

ПЕРЕГРУППИРОВКИ	85
18.1. Механизмы	86
18.1.1. Нуклеофильные перегруппировки	86
18.1.2. Истинная природа миграций	89
18.1.3. Способность к миграции	93
18.1.4. Эффект памяти	96
18.2. Дальние нуклеофильные перегруппировки	97
18.3. Свободнорадикальные перегруппировки	99

18.4.	Перегруппировки карбенов	103
18.5.	Электрофильные перегруппировки	104
18.6.	Реакции	104
18.6.1.	1,2-Перегруппировки	105
А.	Миграции R, H, Ag от углерода к углероду	105
Б.	Миграция других групп от углерода к углероду	128
В.	Миграции R и Ag от углерода к азоту	131
Г.	Миграция R и Ag от углерода к кислороду	142
Д.	Миграции от азота к углероду, от кислорода к углероду, от серы к углероду	145
Е.	Миграции от бора к углероду	150
18.6.2.	Перегруппировки, отличные от 1,2-перегруппировок	156
А.	Электроциклические перегруппировки	156
Б.	Сигматропные перегруппировки	169
В.	Другие циклические перегруппировки	200
Г.	Нециклические перегруппировки	213

Глава 19

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ	219
19.1. Механизмы	220
19.2. Реакции	223
19.2.1. Окисление	224
А. Элиминирование водорода	225
Б. Реакции окисления, включающие разрыв углерод-углеродных связей	246
В. Реакции, включающие замещение водорода на кислород ..	263
Г. Реакции, в которых кислород присоединяется к субстрату ..	285
Д. Окислительное сочетание	294
19.2.2. Восстановление	296
А. Селективность реакции	297
Б. Атака по атому углерода (C—O и C=O)	301
В. Асимметрическое восстановление	312
Г. Атака по некарбонильной кратной связи с гетероатомом ..	322
Д. Реакции восстановления, в которых гетероатом уходит из субстрата	335
Е. Восстановление с расщеплением	362
Ж. Восстановительное сочетание	364
З. Реакции, в которых органический субстрат и окисляется, и восстанавливается	372

Приложение А

ЛИТЕРАТУРА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	379
А.1. Первичные источники	380
А.1.1. Журналы	380
А.1.2. Патенты	382

А.2.	Вторичные источники	385
А.2.1.	Списки заглавий статей	386
А.2.2.	Реферативные источники	387
А.2.3.	Справочник Бельштейна	391
А.2.4.	Информационные таблицы	394
А.2.5.	Обзорные статьи	397
А.2.6.	Ежегодные обзоры	400
А.2.7.	Обзоры последних достижений	400
А.2.8.	Общие монографии	401
А.2.9.	Монографии и трактаты по специальным областям	403
А.2.10.	Учебники	403
А.2.11.	Другие книги	405
А.3.	Литературный поиск	407
А.3.1.	Литературный поиск по печатным материалам	407
А.3.2.	Литературный поиск в Интернете	410
А.3.3.	SciFinder — база данных CAS	411
А.3.4.	Индекс научного цитирования	415
А.3.5.	Поиск журнальных статей	417
А.3.6.	Reaxys®	418

Приложение Б

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ПО ТИПУ СИНТЕЗИРУЕМОГО СОЕДИНЕНИЯ	423
--	------------

Приложение В

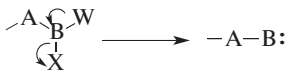
УКАЗАТЕЛЬ ИМЕННЫХ РЕАКЦИЙ	450
Предметный указатель	455

РЕАКЦИИ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

Реакцию, при которой две группы отщепляются от соседних атомов и между ними образуется двойная¹ (или тройная) связь, называют *β-элиминированием*; один из атомов при кратной связи обозначают α, а другой — β.



В реакциях *α-элиминирования* обе группы отщепляются от одного и того же атома, в результате чего образуется карбен (или нитрен):



При *γ-элиминировании* образуется трехчленные циклы:



Некоторые из этих процессов обсуждались в т. 2, гл. 10. Разновидностью элиминирования является выброс фрагмента из углеродной цепи или цикла ($\text{X-Y-Z} \rightarrow \text{X-Z} + \text{Y}$); реакции такого типа называются *реакциями экструзии*. В настоящей главе рассматриваются реакции β-элиминирования, а также реакции экструзии (см. т. 1, разд. 2.6.6). β-Элиминирование, при котором оба атома X и W — атомы водорода, классифицируются как реакции окисления; они будут рассмотрены в гл. 19.

17.1. МЕХАНИЗМЫ И ОРИЕНТАЦИЯ

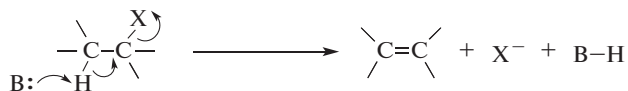
Реакции β-элиминирования можно разделить на два типа: одни из них происходят преимущественно в растворах, а другие — в газовой фазе (пиролитическое элиминирование). При реакциях в растворах одна группа уходит со своими электронами, а другая (чаще всего водород) — без них; в таких случаях первую уходящую группу принято называть *нуклео-*

¹ См. Williams, J. M. J. *Preparation of Alkenes, A Practical Approach*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1996.

фугом. Пиролитическое элиминирование может происходить по двум механизмам: перциклическому и свободнорадикальному. Известно также несколько фотохимических реакций элиминирования (наиболее важная из них — это расщепление кетонов типа II по Норришу, см. т. 1, разд. 7.1.7), однако с точки зрения синтетической значимости² эти реакции не имеют большого веса и в дальнейшем обсуждаться не будут. В большинстве реакций β-элиминирования образуются новые связи C=C или C≡C, обсуждение механизмов в основном и ограничится этими случаями³. Сначала обсуждаются механизмы в растворах (*E2*, *E1*)⁴ и *E1cB*. Для изучения реакций элиминирования используют стандартные методы; в случае же сверхбыстрых реакций пользуются современными методами (например, техникой визуализации скоростного распределения)⁵.

17.1.1. Механизм *E2*

В реакциях бимолекулярного элиминирования (механизм *E2*) две группы отщепляются одновременно, при этом протон при β-атоме углерода выталкивается основанием:



Таким образом, реакция происходит в одну стадию и характеризуется кинетикой второго порядка: первым по субстрату и первым по основанию. На основании расчетов *ab initio* предложена модель геометрии переходного состояния для механизма *E2*⁶. По номенклатуре ИЮПАК он обозначается $A_{\text{XH}}D_{\text{H}}D_{\text{N}}$ или более общим (для включения случаев, когда электрофуг не является водородом) $A_{\text{H}}D_{\text{E}}D_{\text{N}}$. Процесс часто сопровождается механизмом $S_{\text{N}}2$ (см. т. 2, разд. 10.1.1). Часто обе эти реакции конкурируют друг с другом. Применительно к субстрату разница между двумя возможными

² См. Neckers, D. C.; Kellogg, R. M.; Prins, W. L.; Schoustra, B. *J. Org. Chem.* 1971, 36, 1838.

³ Saunders, Jr., W. H.; Cockerill, A. F. *Mechanisms of Elimination Reactions*, Wiley, NY, 1973. Обзоры по теме: Gandler, J. R. в Patai, S. *Supplement A: The Chemistry of Double-bonded Functional Groups*, Vol. 2, pt. 1, Wiley, NY, 1989, pp. 733–797; Cockerill, A. F.; Harrison, R. G. в Patai, S. *The Chemistry of Functional Groups, Supplement A*, pt. 1, Wiley, NY, 1977, pp. 153–221; More O'Ferrall, R. A. в Patai, S. *The Chemistry of the Carbon–Halogen Bond*, pt. 2, Wiley, NY, 1973, pp. 609–675; Cockerill, A. F. в Bamford, C. H.; Tipper, C. F. H. *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 9; Elsevier, NY, 1973, pp. 163–372; Saunders, Jr., W. H. *Acc. Chem. Res.* 1976, 9, 19; Bordwell, F. G. *Acc. Chem. Res.* 1972, 5, 374; Fry, A. *Chem. Soc. Rev.* 1972, 1, 163; LeBel, N. A. *Adv. Alicyclic Chem.* 1971, 3, 195; Bunnett, J. F. *Surv. Prog. Chem.* 1969, 5, 53; в Patai, S. *The Chemistry of Alkenes*, Vol. 1, Wiley, NY, 1964 статьи Saunders, Jr., W. H., pp. 149–201 (элиминирование в растворе), Maccoll, A., pp. 203–240 (пиролитическое элиминирование), Köbrich, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1965, 4, 49, pp. 59–63 (в случае образования тройной связи).

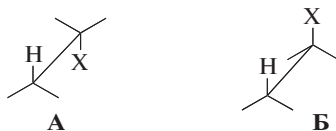
⁴ Thibblin, A. *Chem. Soc. Rev.* 1993, 22, 427.

⁵ Roeterdink, W. G.; Rijs, A. M.; Janssen, M. H. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 576.

⁶ Schröder, S.; Jensen, F. *J. Org. Chem.* 1997, 62, 253. См. Wu, W.; Shaik, S.; Saunders, Jr., W. H. *J. Org. Chem.* 2010, 75, 3722.

путями реакции заключается в направлении атаки реагентом: либо частица с неподеленной парой электронов атакует углерод (и, таким образом, действует как нуклеофил), либо она атакует водород (и тогда действует как основание). Как и в механизме S_N2 , уходящая группа может быть положительно заряженной или нейтральной, а основание отрицательно заряженным или нейтральным.

Механизм $E2$ подтверждается рядом доказательств: (1) реакция проявляет свойства, характерные для кинетики второго порядка; (2) при замене атома водорода, являющегося уходящей группой при элиминировании второго порядка, на дейтерий наблюдается изотопный эффект с величиной от 3 до 8, что согласуется с разрывом этой связи в лимитирующей стадии⁷. Однако ни один из этих результатов сам по себе не может служить доказательством в пользу механизма $E2$, поскольку и те и другие справедливы также для других механизмов (см., например, механизм $E1cB$, разд. 17.1.3). Самое убедительное доказательство найдено при изучении стереохимии⁸.



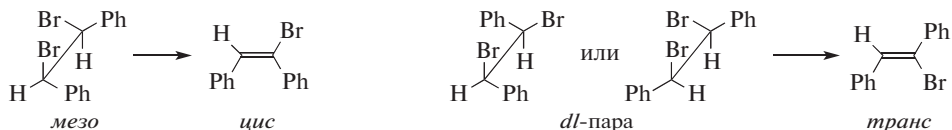
Как видно из приведенного ниже примера, реакция $E2$ стереоспецифична: пять атомов, участвующих в реакции (включая основание), в переходном состоянии должны лежать в одной плоскости. Это может быть достигнуто двумя путями. Группы H и X могут находиться в *транс*-положении по отношению друг к другу, и тогда двугранный угол между ними составляет 180° (**A**), если же они находятся в *цис*-положении, двугранный угол составляет 0° (**B**)⁹. Конформация **A** называется *анти-перипланарной*; элиминирование из такой конформации, при котором H и X уходят в противоположных направлениях, носит название *анти*-элиминирования. Конформация **B** — *син-перипланарная*; элиминирование из этой конформации, при котором H и X уходят в одном и том же направлении, называют *син*-элиминированием. Известно много примеров обоих видов элиминирования. В отсутствие определенных эффектов (которые будут обсуждаться позднее) *анти*-элиминирование обычно намного предпочтительнее *син*-элиминирования, вероятно, потому, что в заторможенной конформации **A** молекуле требуется меньше энергии, чтобы достичь переходного состояния, чем в заслоненной конформации **B**

⁷ См. Shiner, Jr., V. J.; Smith, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 593. Обзор по изотопным эффектам: Fry, A. *Chem. Soc. Rev.* 1972, 1, 163.

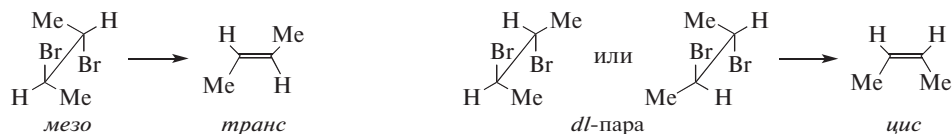
⁸ Bartsch, R. A.; Závada, J. *Chem. Rev.* 1980, 80, 453; Sicher, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1972, 11, 200; *Pure Appl. Chem.* 1971, 25, 655; Saunders, Jr., W. H.; Cockerill, A. F. *Mechanisms of Elimination Reactions*, Wiley, NY, 1973, pp. 105–163; Cockerill, A. F. в Bamford, C. H.; Tipper, C. F. H. *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 9, Elsevier, NY, 1973, pp. 217–235; More O'Ferrall, R. A. в Patai, S. *The Chemistry of the Carbon–Halogen Bond*, pt. 2, Wiley, NY, 1973, pp. 630–640.

⁹ DePuy, C. H.; Morris, G. F.; Smith, J. S.; Smat, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 2421.

(см. т. 1, разд. 4.14.1). Ниже приведено несколько примеров преимущественного или исключительного *анти*-элиминирования.



1. При элиминировании HBr из *мезо*-1,2-дибром-1,2-дифенилэтана образуется *цис*-2-бромстильбен, тогда как из (+)- или (-)-изомера получается *транс*-алкен. Такое стереоспецифическое взаимодействие, описанное еще в 1904 г.¹⁰, указывает на то, что в данном случае имеет место *анти*-элиминирование. Впоследствии было обнаружено много подобных примеров, причем не только с *мезо*-формой исходных соединений. При *анти*-элиминировании *эритро*-соединения (как *dl*-пара, так и оптически активный изомер) должны давать *цис*-алкены, а *трео*-соединения (*dl*-пара или оптически активный изомер) — *транс*-алкены; именно такая картина неоднократно наблюдалась экспериментально. Было также показано, что *анти*-элиминирование происходит и в тех случаях, когда положительно заряженная уходящая группа отлична от водорода. Так, в реакции 2,3-дибромбутана с иодид-ионом отщепляются два атома брома (реакция 17-22). В этом случае из *мезо*-формы исходного соединения получается *транс*-алкен, а из *dl*-пары — *цис*-алкен¹¹. Следует заметить, что в настоящее время иодид-ион в качестве основания используется редко, а основания, которые применяются шире, будут рассмотрены в некоторых последующих разделах, в частности в реакции 17-13.



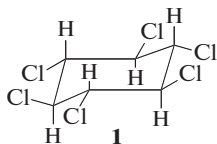
2. В соединениях с открытой цепью молекула обычно может принять такую конформацию, при которой H и X антиперипланарны. Однако в циклических системах это не всегда возможно. 1,2,3,4,5,6-Гексахлорциклогексан имеет девять стереоизомеров: семь *мезо*-форм и *dl*-пару (см. т. 1, разд. 4.7). Четыре *мезо*-соединения и *dl*-пару (все известные ко времени проведения эксперимента стереоизомеры) подвергали элиминированию с отщеплением HCl. Только один из стереоизомеров (**1**) не содержит Cl в *транс*-положении к H. Среди остальных изомеров самая высокая скорость реакции превышала самую низкую примерно в 3 раза, но скорость реакции изомера **1** была в 7000 раз меньше самой низкой скорости, характерной для любого из остальных изомеров¹². Эти данные показывают, что *анти*-элиминирование

¹⁰ Pfeiffer, P. *Z. Phys. Chem.* 1904, 48, 40.

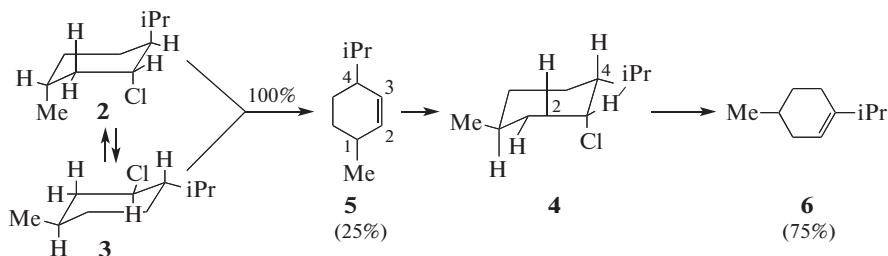
¹¹ Winstein, S.; Pressman, D.; Young, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1939, 61, 1645.

¹² Cristol, S. J.; Hause, N. L.; Meek, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 674.

намного предпочтительнее *син*-элиминирования, хотя соединение **1** должно претерпевать *син*-элиминирование, но, конечно, очень медленно.



3. Приведенные выше результаты показывают, что элиминирование HCl из 6-членного цикла облегчается при *транс*-расположении H и X. Соседние *транс*-группы в 6-членном цикле могут быть диаксиальными или диэкваториальными (см. т. 1, разд. 4.14.2), и молекула, вообще говоря, может принимать любую конформацию, причем одна конформация может обладать более высокой энергией, чем другая. При антиперипланарном расположении уходящих групп они должны быть диаксиальными, если даже такая конформация менее выгодна энергетически. Исходя из этого положения, нетрудно интерпретировать результаты, полученные при изучении элиминирования из ментил- и неоментилхлоридов. Ментилхлорид имеет две конформации кресла, **2** и **3**. Конформация **3**, в которой все три заместителя экваториальны, более устойчива. В неоментилхлориде более устойчива конформация кресла **4**, в которой атом хлора находится в аксиальном положении; атомы водорода в положениях C(2) и C(4) также аксиальны. Неоментилхлорид быстро подвергается *E2*-элиминированию, в результате чего преимущественно образуется алкен **6** (соотношение продуктов **6** : **5** составляет примерно 3 : 1) в соответствии с правилом Зайцева (разд. 17.6). Поскольку с обеих сторон имеется аксиальный водород, этот фактор не влияет на направление элиминирования и действует правило Зайцева. Однако в случае ментилхлорида элиминирование происходит намного медленнее и получается продукт **5**, образующийся против правила Зайцева. Малая скорость процесса связана с невыгодностью конформации **2**, которую должна принять молекула прежде, чем произойдет элиминирование, а исключительное образование изомера **5** объясняется тем, что только по одну сторону от хлора имеется аксиальный водород¹³.

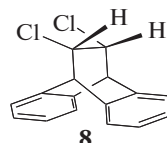
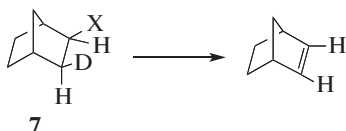


¹³ Hughes, E. D.; Ingold, C. K.; Rose, J. B. *J. Chem. Soc.* 1953, 3839; Cristol, S. J.; Hause, N. L.; Meek, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 674.

4. *анти*-Элиминирование происходит также с образованием тройных связей, это показано на примере реакций *цис*- и *транс*- $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})\text{CO}_2\text{H}$. В обоих случаях продуктом реакции является $\text{HOOC}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$, но *транс*-алкен реагирует почти в 50 раз быстрее, чем *цис*-изомер¹⁴.

В молекулах, которые не могут принять конформацию с антиперипланарным расположением H и X, наблюдается *син*-элиминирование. Ниже приведены некоторые примеры таких реакций.

1. Дейтерированный норборнилбромид (**7**, X = Br) дает 94% продукта, не содержащего дейтерия¹⁵. Аналогичные результаты получены и с другими бицикло[2.2.2]-соединениями с разными уходящими группами¹⁶. Из-за жесткой структуры молекулы двугранный угол между *экзо*-группой X и *эндо*-водородом в β -положении не может достигнуть величины 180° и составляет лишь 120° . В этом случае *син*-элиминирование уходящих групп, двугранный угол между которыми составляет около 0° , предпочтительнее, чем *анти*-элиминирование групп с углом 120° .



2. Графически наглядный пример необходимости плоского переходного состояния дает молекула **8**. Здесь оба атома хлора находятся в *транс*-положении по отношению к соседним атомам водорода, и если бы не требовалась планарность уходящих групп, то легко могло бы произойти *анти*-элиминирование. Однако из-за стерического затруднения в остальной части молекулы двугранный угол вынужденно уменьшен примерно до 120° , поэтому элиминирование HCl из соединения **8** происходит намного медленнее, чем из соответствующих немостиковых соединений¹⁷. Следует отметить, что *син*-элиминирование из соединения **8** еще менее вероятно, чем *анти*-элиминирование. *син*-Элиминирование может происходить из *транс*-изомера **8** (двугранный угол в котором составляет около 0°), который реагирует почти в 8 раз быстрее, чем *цис*-изомер¹⁷.

Приведенные примеры иллюстрируют два важных момента. Во-первых, для *анти*-элиминирования требуется двугранный угол 180° , и, если в молекуле не может реализоваться конформация с таким углом, *анти*-

¹⁴ Michael, A. J. *Prakt. Chem.* 1895, 52, 308. См. также Marchese, G.; Naso, F.; Modena, G. *J. Chem. Soc. B* 1968, 958.

¹⁵ Kwart, H.; Takeshita, T.; Nyce, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 2606.

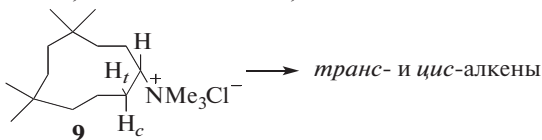
¹⁶ См. Sicher, J.; Pánkova, M.; Závada, J.; Kniezo, L.; Orahovats, A. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1971, 36, 3128; Bartsch, R. A.; Lee, J. G. *J. Org. Chem.* 1991, 56, 212, 2579.

¹⁷ Cristol, S. J.; Hause, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 2193.

элиминирование сильно замедляется или полностью предотвращается. Во-вторых, в рассмотренных выше простых системах *син*-элиминирование не наблюдается в сколько-нибудь значительной степени, если только *анти*-элиминирование не подавлено за счет того, что двугранный угол не может достигнуть величины 180° .

Термин «винилогия» уже упоминался в т. 1, разд. 6.2 и в реакциях **10-68**, п. 4. В свете этой концепции 1,2-элиминирование можно распространить на 1,х-элиминирование при наличии двойных связей между атомом углерода, содержащим кислый протон, и уходящей группой (например, $X-C-C=C-C$, $X-C-C=C-C=C-C$ или $X-C-C\equiv C-C$)¹⁸.

Как уже говорилось в т. 1, разд. 4.16.2, среди циклических соединений с размерами цикла от 4 до 13 только 6-членные циклы могут принимать ненапряженные антиперипланарные конформации. При изучении элиминирования на гидроксидах циклоалкилтриметиламмония (реакция **17-7**) было найдено, что *син*-элиминирование осуществляется на 90% в 4-членных циклах, на 46% в 6-членных и на 31–37% в 7-членных циклах¹⁹. Следует отметить, что группа NMe_3^+ проявляет наибольшую способность к *син*-элиминированию по сравнению с остальными распространенными уходящими группами, такими как OTs, Cl и Br.



син-Элиминирование наблюдалось также для соединений со средними размерами цикла, когда возможно образование как *цис*-, так и *транс*-алкенов (см. т. 1, разд. 4.10.1). В качестве примера можно привести эксперименты, выполненные Завадой, Свободой и Зикером²⁰, которые подвергали элиминированию 1,1,4,4-тетраметил-7-циклодецилтриметиламмонийхлорид (**9**). Основным продуктом реакции был *транс*-тетраметилциклодецен, но получалось и некоторое количество *цис*-изомера. (Следует отметить, что *транс*-циклодецены довольно устойчивы, хотя и в меньшей степени, чем соответствующие *цис*-изомеры.) Для установления стереохимии реакции авторы повторили эксперимент с дейтерированными субстратами. Если субстрат **9** дейтерирован по *транс*-положению ($H_t = D$), то при образовании и *цис*-, и *транс*-алкенов наблюдается существенный изотопный эффект, если же **9** дейтерирован по *цис*-положению ($H_c = D$), изотопного эффекта вообще не наблюдается. Поскольку изотопный эффект можно ожидать для реакций, протекающих по механизму $E2$ ²¹, полученные результаты указывают на

¹⁸ См. Werner, C.; Hopf, H.; Dix, I.; Bubenitschek, P.; Jone, P. G. *Chemistry: European J.* 2007, 13, 9462.

¹⁹ Cooke, Jr., M. P.; Coke, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 5556. См. также Coke, J. L.; Smith, G. D.; Britton, Jr., G. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 4323.

²⁰ Závada, J.; Svoboda, M.; Sicher, J. *Collect. Czech. Commun.* 1968, 33, 4027.

²¹ Другие возможные механизмы [например, $E1cB$ (см. разд. 17.1.3) или α',β -элиминирование (реакция **17-8**)] были исключены на основании других доказательств.

то, что в ходе реакции теряется только *транс*-водород (H_T) независимо от того, является ли образующийся продукт *цис*- или *транс*-изомером²². Это в свою очередь означает, что *цис*-изомер должен образовываться путем *анти*-элиминирования, а *транс*-изомер — путем *син*-элиминирования. (*анти*-Элиминирование может происходить из конформации, близкой показанной выше, но для *син*-элиминирования молекула должна быть закручена в конформацию, в которой связи C-H_T и C-NMe₃⁺ *син*-перипланарны.) Этот замечательный результат, называемый *син,анти*-дихотомией, был также продемонстрирован в других работах²³. Тот факт, что *син*-элиминирование в этом случае преобладает над *анти*-элиминированием (о чем свидетельствует большее количество образующегося *транс*-изомера), объясняется конформационными факторами²⁴. *син,анти*-Дихотомия наблюдалась также и в других системах со средним размером цикла (от 8 до 12)²⁵, но наибольший эффект проявляется в случае 10-членных циклов. В зависимости от характера уходящей группы²⁶ указанный эффект ослабевает в ряду $^+NMe_3 > OTs > Br > Cl$, что согласуется со стерическими требованиями. В случае напряженных уходящих групп *син*-элиминированию благоприятствует присутствие сильных оснований и слабоионизирующихся растворителей²⁷.

син-Элиминирование и *син,анти*-дихотомия наблюдаются также для систем с открытой цепью, хотя и в меньшей степени, чем для циклических систем со средним размером цикла. Например, при превращении 3-гексил-4-*d*-триметиламмониевого иона в 3-гексен под действием *втор*-бутоксидка калия реакция приблизительно на 67% следует по пути *син,анти*-дихотомии²⁸. Влияние уходящей группы, силы основания и растворителя аналогично соответствующим эффектам в циклических системах. Как правило, в системах с открытой цепью *син*-элиминирование существенно только в тех случаях, когда имеются стерические эффекты определенного типа. Одним из примеров служат соединения, в которых имеются заместители как у β'-, так и у γ-атомов углерода (буквами без штриха обозначены части углеродной цепи, из которых происходит элиминирование). Причины наблюдаемого явления окончательно не выяснены, но в качестве частичного объяснения были предложены

²² Этот вывод был опровергнут в работе Coke, J. L. *Sel. Org. Transform* 1972, 2, 269.

²³ Sicher, J.; Závada, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1967, 32, 2122; Závada, J.; Sicher, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1967, 32, 3701. В целях ознакомления см. Bartsch, R. A.; Závada, J. *Chem. Rev.* 1980, 80, 453.

²⁴ Bartsch, R. A.; Závada, J. *Chem. Rev.* 1980, 80, 453; Coke, J. L. *Sel. Org. Transform.* 1972, 2, 269; Sicher, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1972, 11, 200; *Pure Appl. Chem.* 1971, 25, 655.

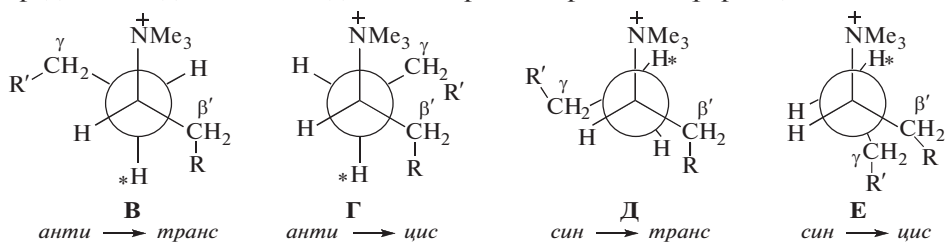
²⁵ См. Coke, J. L.; Mourning, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 5561.

²⁶ См. Sicher, J.; Jan, G.; Schlosser, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1971, 10, 926; Závada, J.; Pánková, M. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1980, 45, 2171 и ссылки, приведенные там же.

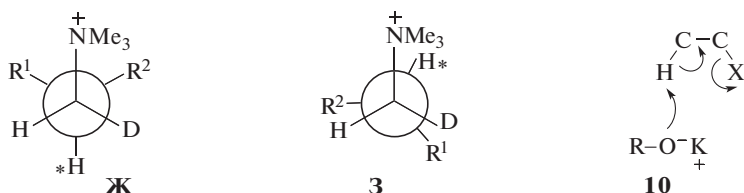
²⁷ См. Sicher, J.; Závada, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1968, 33, 1278.

²⁸ Bailey, D. S.; Saunders, Jr., W. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 6904. См. Schlosser, M.; An, T. D. *Helv. Chim. Acta* 1979, 62, 1194; Pánková, M.; Kocián, O.; Krupicka, J.; Závada, J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1983, 48, 2944.

конформационные эффекты²⁹. Для четвертичной аммониевой соли можно представить две *анти*- и две *син*-перипланарные конформации:



Чтобы реакция могла идти по механизму *E2*, основание должно подойти к протону, отмеченному звездочкой. В конформации **В** этот протон экранирован заместителями *R* и *R'* с обеих сторон, а в конформации **Г** он экранирован только с одной стороны. Поэтому при *анти*-элиминировании из этих систем *цис*-продукт должен образовываться в большем количестве, чем *транс*-изомер. Кроме того, если нормальное *анти*-элиминирование затруднено настолько, что возникает конкурентное *син*-элиминирование, превращение *анти* → *транс* должно подавляться в большей степени, чем превращение *анти* → *цис*. Если начинается процесс *син*-элиминирования, очевидно, что наиболее выгодной для этого является конформация **Д**, менее заслоненная, чем конформация **Е**, поэтому *син*-элиминирование должно, как правило, приводить к *транс*-продукту. В целом отклонения от *син,анти*-дихотомии больше проявляются со стороны *транс*-, а не *цис*-соединений. Таким образом, *транс*-алкены образуются частично или преимущественно при *син*-элиминировании, тогда как *цис*-алкены образуются исключительно при *анти*-элиминировании. Преимущественное *син*-элиминирование наблюдалось также из соединений общей формулы $R^1R^2CHCHDNMe_3^+$, где оба заместителя, *R*¹ и *R*², объемные³⁰. В этом случае конформация, приводящая к *син*-элиминированию (**Ж**), также менее напряженная, чем конформация **З**, для которой осуществляется *анти*-элиминирование. В последней конформации три объемные группы (включая NMe_3^+) находятся в *гош*-положении относительно друг друга.



Выше отмечалось, что слабоионизирующиеся растворители промотируют *син*-элиминирование в случае незаряженных уходящих групп. По-видимому, это связано с образованием ионных пар, которое наиболее выражено в неполярных растворителях³¹. Образование ионной пары может

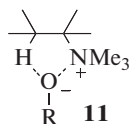
²⁹ Chiao, W.; Saunders, Jr., W. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 6699.

³⁰ Dohner, B. R.; Saunders, Jr., W. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 245.

³¹ Bartsch, R. A.; Závada, J. *Chem. Rev.* 1980, 80, 453; Bartsch, R. A. *Acc. Chem. Res.* 1975, 8, 239.

способствовать *син*-элиминированию незаряженной уходящей группы через переходное состояние **10**.

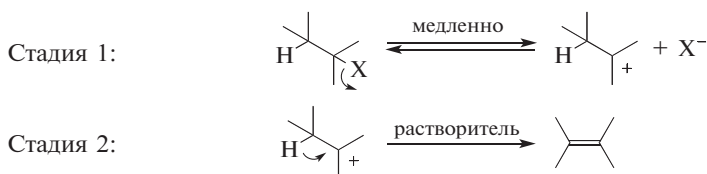
Этот эффект был проиллюстрирован на примере элиминирования из 1,1,4,4-тетраметил-7-циклодецилбромид³². При обработке этого соединения *трет*-бутоксидом калия в неполярном растворе, бензоле, отношение *син*- и *анти*-элиминирования составляло 55,0. Однако при добавлении дициклогексан-18-краун-6, который селективно удаляет K^+ из ионной пары $t\text{-BuO}^-K^+$, оставляя свободным ион $t\text{-BuO}^-$, это отношение уменьшалось до 0,12. Значительное уменьшение отношения *син/анти* при добавлении краун-эфира наблюдалось с соответствующим тозилатом, а также и при использовании других неполярных растворителей³³. Однако в случае положительно заряженной уходящей группы наблюдается обратный эффект, а именно: образование ионной пары *повышает* степень *анти*-элиминирования³⁴. При этом относительно свободное основание, например PhO^- , может притягиваться к уходящей группе (см. **11**), которая в результате оказывается в положении, выгодном для атаки по *син*- β -водороду; для ионной пары такое притяжение должно ослабевать.



В заключение можно сказать, что в механизме *E2* должно происходить *анти*-элиминирование, но за счет образования ионной пары, стерических (неспособность образования антиперипланарного переходного состояния), конформационных и других факторов в некоторых случаях может наблюдаться (и даже преобладать) *син*-элиминирование.

17.1.2. Механизм *E1*

Механизм *E1* — это двухстадийный процесс, в котором лимитирующей стадией является ионизация субстрата с образованием карбокатиона; последний быстро отдает β -протон основанию, которым часто служит растворитель:



³² Svoboda, M.; Hapala, J.; Závada, J. *Tetrahedron Lett.* 1972, 265.

³³ См. Baciocchi, E.; Ruzziconi, R.; Sebastiani, G. V. *J. Org. Chem.* 1979, 44, 3718; Croft, A. P.; Bartsch, R. A. *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 2737; Kwart, H.; Gaffney, A. H.; Wilk, K. A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 565.

³⁴ Borchardt, J. K.; Saunders, Jr., W. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 3912.

Этот учебник признается «золотым стандартом» учебной и профессиональной литературы по органической химии уже десятилетия.

Предлагаемое российскому читателю 2-е издание (1-е 1988 г.) охватывает сведения для более чем 2000 реакций в сопровождении более 20 000 литературных ссылок. В новом издании (7-е издание в оригинальной версии), подготовленном проф. Майклом Б. Смитом, отражены последние достижения в развитии теории и механизмов органических реакций. Это самый полный ресурс базовых знаний по программам магистерского и аспирантского уровней обучения.

Химики-органики давно высоко оценили труд первопроходца Дж. Марча, автора более ранних изданий. Во многих лабораториях на полке еще можно увидеть старенький четырехтомник – почти Библию для специалистов. Уже более 30 лет специалисты находят там ответы на теоретические и практические вопросы по органической химии.

Для студентов и аспирантов, химиков-органиков и других специалистов.