

ваемых случаях углу $\varphi \approx 70^\circ$ соответствует минимум стерических взаимодействий: расстояние от метила до *o*-водорода фенила составляет 3,1 Å, что почти равно сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 3,2 Å. В исходной структуре ($\varphi = 0$) взаимодействие их очень велико: $r(\text{H} \cdots \text{CH}_3) = 2,4 \text{ \AA}$. Большой поворот также невозможен: при $\varphi = 90^\circ$ имеет место отталкивание между атомом галоида в цис-положении к фенильному радикалу и *o*-атомами водорода и углерода радикала. Конформация с $\varphi = 70^\circ$ и с этой точки зрения является наиболее выгодной. В этом случае плоскости фенильного ядра и $\text{X}-\text{C}_1-\text{C}_2$ почти достигают перпендикулярности, когда имеет место максимальное удаление атомов заместителя X и фенила ($\varphi \approx 55^\circ$). Такая структура отмечена как предпочтительная для 1,1-диметил-2-фенил-

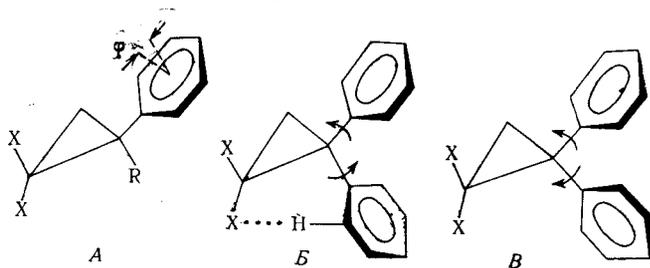
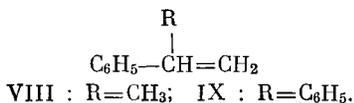


Рис. 1. Возможные пространственные структуры 1,10-дигаллоид-2-фенилциклопропанов (А) и -2,2-дифенилциклопропанов (В, В)

циклопропана (³). Интересно отметить, что в пределах точности метода угол φ не зависит от природы атома галоида. Близкое значение (65°) получено для III при рассмотрении константы Керра, вычисленной на основании отличающейся от используемой нами аддитивной схемы поляризуемостей производных циклопропана (⁵). При отсутствии геминальной метильной группы угол поворота фенила меньше и зависит уже от природы заместителей в 1,1-дизамещенных 2-фенилциклопропанах: хлор 30° (⁴), бром 46° (⁴), метил около 53° (по данным (³)).

Для выяснения того, в какой мере стерические взаимодействия могут быть компенсированы сопряжением, мы рассмотрели пространственную структуру α -метилстирола VIII.



Параметры эллипсоида поляризуемости двойной связи, вычисленные из данных по интенсивностям в спектрах к.р. этилена, приведены в работе (⁷). Вычисленная для VIII константа Керра меняется от $24 \cdot 10^{-12}$ при каплярном положении фенила и двойной связи до $0,3 \cdot 10^{-12}$ при повороте вокруг связи $\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$ на 90° . Экспериментальная константа практически соответствует первому случаю, но вследствие ее малой величины и неопределенности направления дипольного момента сделать однозначный вывод трудно. Согласно (⁸), фенил в α -замещенных стиролах, в частности VIII, выходит из плоскости двойной связи на угол порядка 30° . Конформации VIII и II принципиально различны, хотя стерические взаимодействия вследствие близости вневелических углов циклопропановых атомов углерода к тригональным должны быть весьма близки. Следовательно, сопряжение фенильного радикала с трехчленным циклом невелико или же энергия его мало зависит от внутреннего вращения.

Исходя из сказанного, можно было бы предположить, что для 1-замещенных фенилциклопропанов, где не проявляется влияние цис-вицинального заместителя, наиболее устойчивой должна быть пространственная структура, характеризующаяся углом $\varphi = 90^\circ$.

Мы исследовали 1,1-дифенилциклопропан V и его дигалоидпроизводные VI и VII. В этом случае имеются две нерегулярные группы, вращение которых может быть симметричным (*S*, гем-дифенильная группа имеет симметрию C_2 , $\varphi_1 = -\varphi_2$) или антисимметричным (*A*, симметрия C_2 , $\varphi_1 = \varphi_2$) (⁹). На основании данных для соединений, содержащих гем-дифенильные группировки (¹⁰), мы исключаем из рассмотрения конформации, характеризуемые различными углами вращения двух фенильных групп.

Экспериментально найденная величина константы Керра соответствует $\varphi_1 = -\varphi_2 = 38^\circ$ (*S*) или $\varphi_1 = \varphi_2 = 30^\circ$ (*A*). Сделать выбор можно на основании рассмотрения ковалентных взаимодействий. В первом случае расстояние между двумя *o*-водородами равно 1,15 Å, что вдвое меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов 2,4 Å, во втором — почти соответствует ей (2,35 Å). Таким образом, 1,1-дифенилциклопропан имеет антисимметричную структуру, когда достаточное удаление атомов двух фенилов достигается при меньшем угле поворота; этот угол равен 30°. Было интересно выяснить, насколько изменится угол поворота фенилов при замене циклопропанового кольца двойной связью. Константа Керра IX для *A*-структуры соответствует $\varphi = 50^\circ$. Это значение существенно больше, чем в случае V. Конформация молекулы близка к найденной для 1,1-ди-(*n*-хлорфенил)-2,2-дихлорэтилена ($\varphi = 50^\circ$ (¹¹)), 1,1-ди-(*n*-толил)-этилена ($\varphi = 37^\circ$), 1,1-ди-(*n*-нитрофенил)-этилена ($\varphi = 39^\circ$ (¹⁰)), а также бензофенона ($\varphi = 42-45^\circ$ (⁹)). Во всех случаях имеет место частичный асимметричный выход двух фенильных групп из копланарного положения.

В 1,1-дигалоид-2,2-дифенилциклопропанах (VI, VII) наиболее выгодное с точки зрения стерических взаимодействий двух фенилов вращение *A*-типа невозможно, так как при нем один из *o*-водородов движется «на галоид» (рис. 1B). С точки зрения пространственных факторов допустимо лишь одно направление поворота фенилов (рис. 1B).

Константы Керра есть функции углов $\varphi_1 = -\varphi_2$; подстановка экспериментальных величин дает для VI $\varphi = 83^\circ$, для VII $\varphi = 73^\circ$. Очевидно, что при *S*-вращении двух фенилов отталкивание их настолько велико, что поворот каждого почти достигает $\varphi = 90^\circ$, когда, как отмечено выше, взаимодействие каждого ароматического цикла с незамещенным или галоидзамещенным циклопропановым кольцом энергетически невыгодно.

На основании изложенного можно сделать вывод, что пространственная структура замещенных фенилциклопропанов определяется совокупным действием различных факторов, причем основными являются стерические взаимодействия валентно не связанных атомов.

Экспериментальная часть

Большая часть исследованных соединений получена по известным методикам. 1-Фенил-1-метилциклопропан (II) получен восстановлением III и IV аналогично (¹²). Выход 67%. Т. кип. 54° (8 мм), n_D^{25} 1,5142, d_4^{25} 0,9152.

Найдено %: С 90,20; Н 9,47
 $C_{10}H_{12}$ Вычислено %: С 90,21; Н 9,09

Перманганатная проба отрицательна. И.-к. спектр содержит полосу 1020 cm^{-1} , характерную для циклопропанового кольца.

Дипольные моменты и константы Керра определены аналогично (⁴) в четыреххлористом углероде:

I: 0,5D, $20 \cdot 10^{-12}$; II: 0,4D, $21 \cdot 10^{-12}$; III: 1,96D, $3,2 \cdot 10^{-12}$;
 IV: 1,93D, $33 \cdot 10^{-12}$; V: 0,51D, $26 \cdot 10^{-12}$; VI: 1,70D, $47 \cdot 10^{-12}$;
 VII: 2,55, $-34 \cdot 10^{-12}$; VIII: 0,6D, $26 \cdot 10^{-12}$; IX: 0,3D, $12 \cdot 10^{-12}$.

Институт органической и физической химии
 им. А. Е. Арбузова
 Академии наук СССР
 Казань

Поступило
 29 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. В. Вилков, Н. И. Садова, ДАН, **162**, 565 (1965). ² G. L. Closs, H. B. Klinger, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3265 (1965). ³ G. L. Closs, R. A. Moss, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4042 (1964). ⁴ Б. А. Арбузов, А. Н. Верещагин, С. Г. Вульфсон, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 455. ⁵ R. S. Armstrong, M. J. Aroney et al., J. Chem. Soc. B, **1971**, 1499. ⁶ А. Н. Верещагин, С. Г. Вульфсон, Теоретич. и эксп. хим., **4**, 548 (1968). ⁷ А. Н. Верещагин, С. Г. Вульфсон и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, № 9. ⁸ P. L. Britton, C. L. Cheng et al., J. Chem. Soc. B, **1971**, 2100. ⁹ P. H. Gore, J. A. Hoskins et al., J. Chem. Soc. B, **1967**, 741. ¹⁰ G. Casalone, M. Simonetta, J. Chem. Soc. B, **1971**, 1180. ¹¹ M. L. Kemp, R. J. W. Le Fevre, J. Chem. Soc., **1965**, 7094. ¹² Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 102.