

НЕБЕНЗОИДНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПОНЯТИЕ АРОМАТИЧНОСТИ

M. E. Вольгин

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	298
Строение ароматических соединений и природа ароматичности	300
Циклопентадиенидный анион	305
Катион тропилия	309
Катион циклопропенилия	320
Азулены	322
Циклобутадиен	326
Циклооктатетраен	332
Пенталин и гептиалин	333
Полициклические системы. Обобщенное правило Хюккеля	337
Макроциклические ароматические системы	344
Ароматические комплексы металлов	349
Ароматические гетероциклы	349
Неорганические ароматические соединения	352
Заключение	356

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о строении ароматических соединений и причинах их особых ароматических свойств почти с момента создания А. М. Бутлеровым теории химического строения явился одним из центральных вопросов теоретической органической химии.

Предложенная Кекуле циклическая формула строения бензола и успехи синтетической органической химии позволили выделить обширную область производных бензола, названных ароматическими соединениями. Очень скоро понятие «ароматические соединения» было распространено и на производные нафтилина, антрацена и другие конденсированные системы. В дальнейшем оказалось, что и многочисленные гетероциклические соединения — производные фурана, пиррола, тиофена, пиридина и др. обладают рядом свойств, общих со свойствами производных бензола и отличающих эти соединения от других гетероциклов.

К этому времени был выявлен ряд свойств, общих для ароматических соединений.

1. Легкость образования ароматических колец в самых различных реакциях.

2. Стабильность ароматических систем и, в частности, трудное протекание реакций присоединения по кратным связям.

3. Легкость замещения водорода на различные группы в реакциях электрофильного замещения (нитрования, сульфирования, галоидирования, ацетилирования, алкилирования, меркурирования и т. д.).

4. Характерные свойства некоторых заместителей в ароматических системах (кислые свойства ароматического гидроксила, ослабленная основность аминогруппы, устойчивость диазосоединений, способность к реакциям диазосочетания, малая реакционная способность галоида и др.).

Совокупность этих свойств, часто обозначаемых как «ароматические свойства» или «признаки ароматического характера», и явилась тем химическим критерием ароматичности, на основании которого определялась принадлежность того или иного класса веществ к ароматическим соединениям.

В действительности же, только для самого бензола характерна вся совокупность перечисленных свойств. Стоит перейти от бензола к его замещенным или, тем более, к другим ароматическим системам, как оказывается, что одни ароматические свойства ослабляются или даже исчезают, в то время как другие заметно усиливаются и выступают на первый план. Так, пиррол и фуран вступают в реакции электрофильного замещения значительно легче, чем бензол, и поэтому их обычно считают суперароматическими системами. Однако они мало устойчивы и легко разрушаются при действии сильных кислот и окислителей, легче, чем бензол образуют продукты присоединения (фуран даже вступает в реакцию диенового синтеза) и с этой точки зрения являются малоароматичными. Нафталин, антрацен и другие полициклические системы, также менее устойчивы, чем бензол, но легче вступают в реакции электрофильного замещения.

С другой стороны, системы пиридина и пиразола химически более стабильны, чем система бензола, и легче дают продукты замещения при действии нуклеофильных агентов (аминирование по Чичибабину, гидроксилирование), но значительно труднее, чем бензол, подвергаются электрофильному ароматическому замещению.

Таким образом, даже в «классических» ароматических системах ни одно из химических свойств не может служить сколько-нибудь строгим критерием ароматичности, тем более что многие олефины и особенно сопряженные диены также способны подвергаться электрофильному замещению (сульфированию, ацилированию, диазосочетанию и т. д.).

Кроме химических свойств, можно отметить ряд физических свойств и структурных особенностей ароматических соединений, к ним относятся: 1) характер C—C-связей, промежуточный между простыми и двойными (что выражается, в частности, в величинах межатомных расстояний); 2) равноценность всех углерод-углеродных связей в незамещенных моноциклических карбоциклических системах и эквивалентность всех атомов углерода; 3) плоское или почти плоское строение цикла (в настоящее время теоретически и экспериментально показано, что атомы, образующие ароматический цикл, могут не лежать строго в одной плоскости и что небольшие отклонения от кoplanарности мало влияют на общую энергию ароматической системы); 4) поглощение света при сравнительно больших длинах волн; 5) легкая поляризуемость; 6) анизотропия диамагнитной восприимчивости.

Как показано будет ниже, эти физические свойства и особенности строения в той или иной степени характерны для самых разнообразных ароматических систем.

Развитие квантово-механических представлений о природе химической связи и успехи органического синтеза в последние два десятилетия не только вызвали существенное изменение в самих представлениях об ароматичности и ее особенностях, но и значительно расширили круг систем, которые могут рассматриваться как ароматические. Оказалось, что к ароматическим могут быть отнесены соединения, совершенно отличные по составу и свойствам от «традиционных» ароматических производных бензольного ряда — органические анионы (цикlopентадиенил-анион), органические катионы (тропилий, циклопропенилий, перинафтилий), биполярные соединения (азулены, сидноны) металлоорганические соединения (ферроцен и другие «цены») и, наконец, даже некоторые неорганические соединения (боразолы, фосфонитрилгалогениды). Кроме того, успехи теоретической органической химии позволя-

ют предсказать возможность существования и ряда других, еще неизвестных, ароматических систем. Ниже будут рассмотрены характерные свойства и строение различных небензоидных ароматических систем, в первую очередь карбоциклических.

Особое значение в развитии теории строения ароматических соединений сыграли работы по поискам такого рода систем, для которых на основании формальных аналогий ожидалось сходство с бензолом и наличие ароматических свойств. Эти исследования рассмотрены в разделах, посвященных так называемым псевдоароматическим соединениям — циклобутадиену, циклооктатетраену, пенталину, гепталину.

Со времени опубликования в журнале «Успехи химии» обзора по небензоидным ароматическим системам¹ прошло уже 14 лет. С тех пор эта область органической химии подверглась столь интенсивному развитию, что потребовался пересмотр ряда основных ее теоретических положений. Последние иностранные обзоры^{2, 3} являются далеко не полными; кроме того за прошедшие со временем их опубликования несколько лет появилось много нового материала, имеющего принципиальное значение.

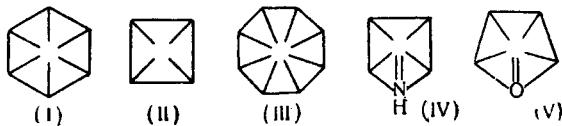
СТРОЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРИРОДА АРОМАТИЧНОСТИ

Бурное развитие химии ароматических соединений в конце 19-го и в начале 20-го столетия вызвало появление большого числа гипотез о строении бензола и многоядерных ароматических соединений. Большинство из них представляет в настоящее время лишь исторический интерес и мы не будем останавливаться на них (обзор см., например,⁴).

На первых порах казалось, что осцилляционная гипотеза Кекуле⁵⁻⁷ и пришедшая ей на смену гипотеза парциальных валентностей Тиле^{8, 9}, могут служить основой для создания теории о строении ароматических соединений. Более того, гипотеза парциальных валентностей Тиле позволяла рассматривать с единой точки зрения как непредельные соединения, сопряженные и несопряженные, так и ароматические системы, в том числе и полициклические.

Эту гипотезу не смогли серьезно поколебать даже многочисленные случаи 1,2-присоединения в сопряженных системах, противоречащие основным положениям Тиле. Однако наиболее серьезный удар ей был нанесен неудачей попытки Вильштеттера синтезировать циклобутадиен и отсутствием ароматических свойств у полученного им циклооктатетраена, так как из основных положений этой гипотезы следует, что простое чередование простых и двойных связей в циклической системе является необходимым и достаточным условием ее ароматичности. После того, как не оправдалось это предсказание гипотезы парциальных валентностей, ряд сторонников гипотезы вынужден был принять центрическую формулу строения бензола (I)¹⁰.

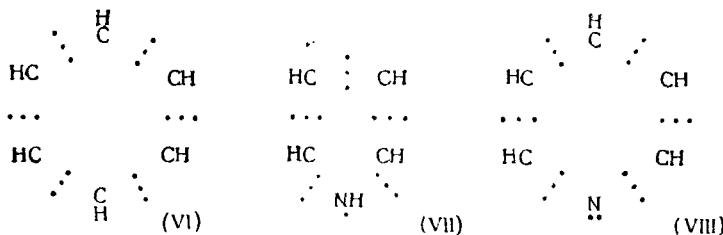
Однако принятие центрических формул Мейера¹¹ или Армстронга—Байера¹²⁻¹⁴ фактически означало только признание особого характера ароматических связей, но не имело под собой ясного физического смысла. Недостаток этих формул усугублялся тем, что они, также как и формулы Кекуле и Тиле, не могли объяснить отличие циклобутадиена — центрическая формула (II) и циклооктатетраена — формула (III) от бензола (I).



Как справедливо отмечал Бамбергер¹⁵⁻¹⁷, положивший много усилий для защиты и развития идеи центрических формул, эти формулы

могли быть целесообразны и полезны лишь при принятии аксиомы о том, что центрическая система может быть устойчива только как гексацентрическая, т. е. что для возникновения ароматического состояния требуется шесть «потенциальных валентностей». В таком случае, как показал Бамбергер^{15, 16}, могут легко быть построены циклические формулы также и для различных ароматических гетероциклов [ср. (IV) и (V)].

С созданием электронной теории валентности Томсон, а затем Кермак и Робинсон предложили для бензола и других ароматических систем формулы типа (VI) — (VIII) с трехэлектронными связями, считая что такого рода связь является особо прочной и обуславливает ароматичность¹⁸.



Однако вскоре Робинсон¹⁹ отказался от этой точки зрения и пришел к выводу, что «шесть электронов молекулы бензола образуют стабильную систему, ответственную за ароматический характер вещества».

Несмотря на казалось бы чисто формальный характер предположения об особой «магической» роли шести π -электронов и отсутствие физического объяснения, эта идея оказалась очень плодотворной. Она не только помогла найти общее в строении бензола и ароматических гетероциклов и объяснить (хотя еще чисто формально) отсутствие ароматичности циклобутадиена и циклооктатетраена, но позволила Армиту и Робинсону¹⁹ предсказать стабильность систем с цикlopентадиенильным анионом. Лишь значительно позднее, с развитием современных квантовых представлений о химической связи, предположение об особых характеристиках π -электронов получило свое физическое обоснование.

С тридцатых годов начался пересмотр теории валентности с точки зрения представлений квантовой механики. Естественно, что особо большое внимание уделялось квантово-механическому рассмотрению ароматических систем. Для этого широко были использованы оба основных расчетных метода квантовой химии — метод молекулярных орбит и метод валентных структур.

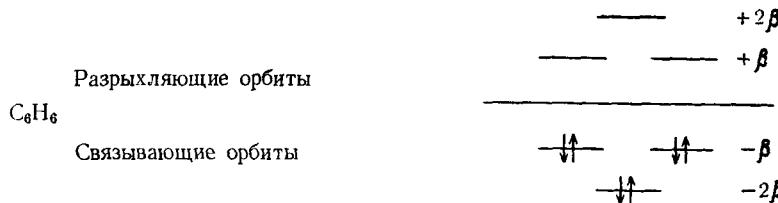
Большую роль в создании современных основ теории ароматичности сыграли работы Хюккеля^{20, 21}, впервые применившего к ароматическим системам метод молекулярных орбит. В методе молекулярных орбит π -электроны сопряженной системы рассматриваются как общие для всех углеродных атомов системы и находящиеся на общих молекулярных орбитах. Число таких молекулярных орбит равно числу атомов, принимающих участие в образовании сопряженной системы.

Молекулярные орбиты могут быть: а) связывающие (энергия электронов на этих орbitах меньше, чем их энергия на атомных орбитах и, следовательно, нахождение электронов на этих орбитах делает систему более устойчивой; б) несвязывающие (энергия электронов, занимающих эти орбиты, равна энергии электронов на атомных орбитах); в) разрывающие (энергия электронов на этих орбитах больше, чем на атомных, поэтому нахождение на этих орбитах электронов энергетически невыгодно).

Энергия π -электронов часто выражается в так называемых «резонансных интегралах» β , значение которых определяется эмпирически и обычно принимается равным 17—20 ккал/моль.

Количество связывающих, несвязывающих и разрыхляющих орбит и их энергия зависят от числа атомов и характера симметрии системы и определяются решением волнового уравнения. На каждой такой молекулярной орбите, согласно принципу Паули, может размещаться не более двух электронов.

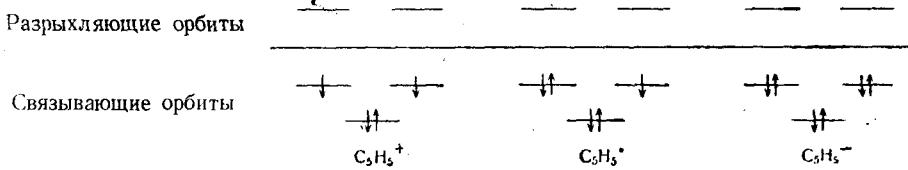
Так, расчет по методу молекулярных орбит показывает, что в бензоле имеется три связывающих молекулярных орбиты и три разрыхляющих. Уровни энергии этих орбит составляют для связывающих -2β , $-\beta$, $-\beta$ и для несвязывающих $+2\beta$, $+\beta$, $+\beta$ (см. схему) *.



В основном состояние 6 π -электронов бензола занимают наиболее выгодные низшие энергетические уровни, т. е. 3 связывающие орбиты. Следовательно, энергия π -электронов составляет $2 \cdot (-2\beta) + 4 \cdot (-\beta) = -8\beta$. Аналогичным расчетом можно показать, что в случае трех изолированных двойных связей энергия π -электронов составляет только -6β ; таким образом, энергия сопряжения, связанная с переходом 6 π -электронов на общие молекулярные орбиты, составляет 2β .

Уже из такого схематического рассмотрения следует, что в бензоле (в основном состоянии) образуется устойчивая система 6 π -электронов. Особенностью такой «замкнутой» системы π -электронов является: а) отсутствие вакантных мест на связывающих орбитах (т. е. вступление нового электрона требует затраты энергии); б) все π -электроны находятся на связывающих орбитах (т. е. отрыв любого электрона требует затраты энергии). В этом отношении «замкнутая» система 6 π -электронов бензола может быть сопоставлена с особо устойчивой электронной оболочкой благородных газов.

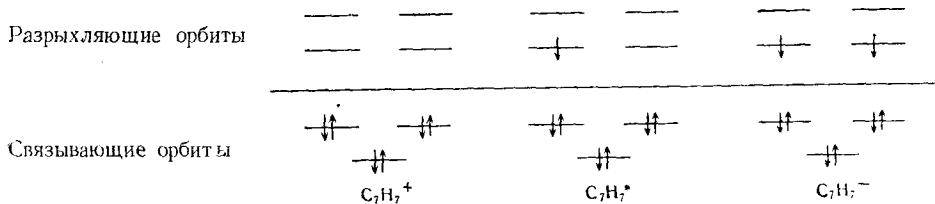
Понятие о замкнутой π -электронной оболочке в ароматических системах было с успехом применено Хюкелем и для пяти- и семичленных сопряженных циклических систем. Как показывает расчет, в пятичленном цикле C_5H_5 из 5 молекулярных орбит 3 орбиты являются связывающими, а 2 разрыхляющими. Таким образом, в радикале $C_5H_5^{\cdot}$ остается одно вакантное место, а в катионе $C_5H_5^+$ — 2 вакантных места на связывающих орбитах.



Только в анионе $C_5H_5^-$ все связывающие орбиты заняты и 6 π -электронов образуют замкнутую электронную оболочку и, следовательно, анион должен быть наиболее устойчивым.

* Здесь и ниже условно за нуль отсчета энергии принята энергия π -электронов на атомных орbitах (a); энергия разрыхляющих орбит обозначается знаком + (повышение энергии системы при заполнении электронами этих орбит); энергия связывающих орбит знаком — (снижение энергии системы при заполнении электронами этих орбит).

Аналогичное рассмотрение для семичленного цикла, обладающего 3 связывающими и 4 разрыхляющими орбитами, показывает, что в радикале $C_7H_7^{\cdot}$ или в анионе $C_7H_7^-$ соответственно 1 или 2 электрона находятся на разрыхляющих орбитах и поэтому легко могут быть оторваны; только в катионе $C_7H_7^+$ все π -электроны расположены на связывающих молекулярных орбитах и образуют замкнутую электронную оболочку.



Соответствующий расчет дает энергию сопряжения в катионе $C_7H_7^+$ равную $2,99 \beta$, в радикале $C_7H_7^{\cdot}$ $2,54$, а в анионе $C_7H_7^-$ лишь $2,10 \beta$, причем, как видно из схемы, этот анион должен находиться в триплетном основном состоянии²².

Таким образом, еще в 1931 г. Хюккель теоретически показал, что ароматической и энергетически устойчивой может быть не только система бензола, но и пяти- и семичленные циклы, обладающие сопряженными системами из 6 π -электронов и несущие соответственно отрицательный и положительный заряды — анион $C_5H_5^-$ и катион $C_7H_7^+$. «Можно ожидать,— писал Хюккель,— что семичленное кольцо будет стремиться отдать свой неспаренный электрон с образованием положительно заряженного иона; так что семичленная система будет вести себя по сравнению с бензолом так же, как атом щелочного металла по отношению к атому ближайшего благородного газа». Этот смелый вывод был экспериментально подтвержден лишь через 23 года синтезом катиона циклогептатриенилия (тропилия).

Изложенный подход позволяет часто даже без количественных расчетов решать вопрос об ароматичности самых разнообразных циклических систем. Оказывается, что замкнутая электронная оболочка в циклах возможна не только при 6 π -электронах, но и при их числе равном 2, 10, 14 и т. д. В общем виде выведенное Хюккелем правило гласит, что *моноциклические сопряженные полиолефины с симметрией правильного многоугольника обладают замкнутой электронной оболочкой и, следовательно, ароматической стабильностью при числе π -электронов равном $4n+2$ (где n — любое целое число)*.

Подход к вопросу об ароматичности с точки зрения метода молекулярных орбит и, в частности, приведенное выше правило Хюккеля, дали возможность сделать ряд важных для органической химии выводов.

1. Впервые дано имеющее физический смысл определение понятия «ароматической системы» как циклической системы, в которой все π -электроны образуют единую цепь сопряжения и находятся на связывающих молекулярных орбитах, причем на каждой связывающей орбите находится по 2 электрона.

2. Объяснена особая стабильность ароматического секстета π -электронов (как частного случая общей закономерности $4n+2$ при $n=1$), которая была отмечена, но не объяснена классической теорией.

3. Объяснен ароматический характер пятичленных гетероциклов, где так же как и в бензоле имеется 6 π -электронов (4 электрона двойных связей и 2 неподеленных электрона гетероатомов) на трех связывающих молекулярных орбитах.

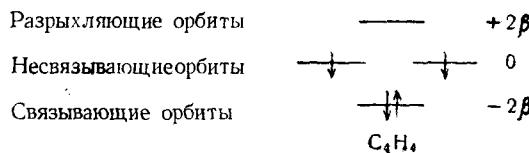
4. Предсказана ароматичность аниона $C_5H_5^-$ и катиона $C_7H_7^+$, что не могла сделать классическая структурная теория.

5. Получены указания о возможном существовании ряда новых ароматических систем. Так, можно ожидать, что, в соответствии с правилом Хюкеля, должна существовать ароматическая система циклопропенилия с 2π -электронами ($4n+2$ при $n=0$). Сравнительно простые допущения позволяют применить метод Хюкеля и для решения вопроса о новых гетероциклических ароматических системах (см. ниже). Наконец, этот метод может быть весьма плодотворно применен и при рассмотрении разнообразных небензоидных полициклических ароматических систем (ср. ^{22, 23}).

6. Метод молекулярных орбит позволяет рассчитать энергию основных и возбужденных состояний, порядок связей, индексы свободных валентностей и заряды атомов в ароматических системах и таким образом охарактеризовать их устойчивость и реакционную способность.

7. Подход с точки зрения метода молекулярных орбит показывает, что циклобутадиен и циклооктатетраен не будут ароматическими, несмотря на наличие в их молекуле чередующихся простых и двойных связей ^{22, 24-31}. Такого рода системы — циклобутадиен, циклооктатетраен, пенталин, гепталин и др., по предложению Крэга ²⁵, получили название псевдоароматических.

В системе циклобутадиена имеется 4π -электрона, т. е. число, не укладывающееся в формулу Хюкеля $4n+2$. Из этих 4 электронов 2 находятся на связывающей орбите (с энергией 2β), а 2 — на двух несвязывающих орбитах, т. е. имеют неспаренные спины.



Таким образом, молекула не должна обладать замкнутой, в смысле Хюкеля, электронной оболочкой и, возможно, является бирадикалом. Общая энергия π -электронов циклобутадиена оказывается равной 4β , т. е. такой же, как в двух несопряженных двойных связях; следовательно, энергия сопряжения равна нулю ^{22, 27}. В отличие от бензола в циклобутадиене не должно наблюдаться выравненности C—C-связей; расчет по методу молекулярных орбит показывает, что молекула циклобутадиена должна быть не квадратом, а прямоугольником со стороной 1,33 Å (связь C=C) и 1,54 Å (связь C—C) ^{27, 29, 31}.

Точно также, в циклооктатетраене общее число π -электронов не соответствует правилу Хюкеля и рассчитанная энергия сопряжения (даже без учета неплоскости восьмичленного кольца), не превышает таковую в системах с открытой цепью. В восьмичленной системе, так же как и в четырехчленной, следует ожидать чередования обычных простых и двойных связей ^{25, 27, 32}.

Следовательно, с точки зрения метода молекулярных орбит и правила Хюкеля ни циклобутадиен, ни циклооктатетраен не должны обладать ароматической стабильностью. Этот вывод не мог быть сделан классической теорией.

Другой расчетный метод квантовой химии, метод валентных структур (валентных схем, локализованных пар), также весьма широко применяется для расчетов разнообразных ароматических систем. Более того, в первые 10—15 лет существования обоих расчетных методов, метод валентных структур значительно шире использовался для решения вопросов строения органических соединений. Объяснялось это рядом причин, в том числе большей наглядностью этого метода, удовлетворительными результатами, получающимися при расчете бензола и полициклических бензоидных систем, а также широким использовани-

ем соответствующих валентных схем распространенной в то время теорией резонанса.

Однако в применении к небензоидным системам этот метод, так же как и теория резонанса, делал выводы прямо противоположные методу молекулярных орбит, и как показало дальнейшее развитие органической химии, выводы ошибочные.

Так, метод валентных структур не может объяснить особой природы колец с 6 π-электронами. С точки зрения этого метода непонятно, почему пятичленные гетероциклы как пиррол, тиофен и др., в отличие от семичленных, обладают ароматическим характером. Наконец, при помощи этого метода нельзя объяснить ароматичности и устойчивости пятичленного аниона $C_5H_5^-$ и семичленного катиона $C_7H_7^+$.

Так, например, предлагаемое Уэлландом³³ объяснение при помощи теории резонанса кислотности цикlopентадиена (и устойчивости аниона $C_5H_5^-$) может быть в равной степени приложено и к циклогептатриену, а как известно, последний в этом отношении резко отличается от цикlopентадиена и анион $C_7H_7^-$ не является стабильным.

Согласно методу валентных структур и теории резонанса, цикlobутадиен является четырехчленным аналогом бензола и должен обладать ароматической стабильностью^{26, 34–38}. Его энергия сопряжения должна составлять 1α (величина α приблизительно равна 32 ккал/моль), в то время как для бензола она равна 1,11α т. е. в расчете на один π-электрон в цикlobутадиене она должна быть даже больше, чем в бензоле³⁵.

Циклооктатетраен, будь он плоский, должен, согласно методу валентных структур и теории резонанса, также быть ароматичным²⁵, с энергией сопряжения 1,17 α, т. е. больше чем у бензола. Так, Полинг в 1945 г. писал: «Для цикlobутадиена и циклооктатетраена плоская конфигурация должна быть стабилизирована вследствие резонанса, но валентные углы в таких плоских молекулах, 90 и 135°, настолько далеки от нормального значения, что возникает значительное напряжение; молекулы оказываются менее стабильными и частично теряют свои ароматические свойства»³⁹.

Как показано в соответствующих разделах, как эти, так и некоторые другие, сделанные при помощи метода валентных структур, выводы о небензоидных ароматических системах были опровергнуты экспериментальными исследованиями.

Таким образом, из двух основных расчетных методов квантовой химии только метод молекулярных орбит дает правильное представление о природе ароматичности. Этот метод не только позволяет рассчитать энергию и другие параметры ароматических систем, но, что особенно важно для химика-органика, часто дает возможность качественно решить вопрос об ароматичности того или иного класса соединений.

ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИДНЫЙ АНИОН *

Как указывалось выше, пятичленный цикл C_5H_5 должен иметь замкнутую электронную оболочку и быть устойчивым в виде аниона, обладающего системой 6 π-электронов. Расчет по методу молекулярных орбит дает значение энергии сопряжения цикlopентадиенидного аниона $C_5H_5^-$ 2,47 β, радикала $C_5H_5 \cdot$ 1,85 β, катиона $C_5H_5^+$ лишь 1,24 β, причем последний должен находиться в бирадикальном триплетном основном состоянии²².

Цикlopентадиенидный анион образует соли с катионами щелочных и щелочноземельных металлов, марганца и редкоземельных элементов. Есть все основания считать, что в этих соединениях связь с металлом

* Окончание «ид» в настоящее время широко применяется для обозначения органических анионов.

является ионной. Так, близкое совпадение найденных магнитных моментов $(C_2H_5)_2Mn$, $(C_5H_5)_3Pr$, $(C_5H_5)_3Nd$, $(C_5H_5)_3Sm$, $(C_5H_5)_3Gd$, $(C_5H_5)_3Dy$, $(C_5H_5)_3Er$ и $(C_5H_5)_3Yb$ с вычисленным для соответствующих ионов Mn^{2+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} и т. д. убедительно доказывает ионный характер связи в этих соединениях^{40, 41}. Ионный характер подтверждается и заметной электропроводностью растворов C_5H_5Na , $(C_5H_5)_2Mg$, $(C_5H_5)_2Mn$ в жидким аммиаке⁴⁰. Как следует из рентгеноструктурных данных, соли $(C_5H_5)_2Mg$ ⁴² и $(C_5H_5)_2Mn$ ⁴³ имеют строение пентагональной антипризмы (подобно ферrocену).

Учитывая эти данные, нельзя согласиться с Фрицем⁴⁴, который на основании изучения частот в инфракрасном спектре циклопентадиенидов калия, магния, бериллия, таллия и других металлов делает заключение, что пятичленные кольца в этих соединениях не имеют полностью ароматического характера и что двойные связи в значительной мере фиксированы. Выводы Фрица кажутся тем более сомнительными, что в спектрах этих соединений нет частот связей металла — углерод и, следовательно, Фрицу приходится признать, что связь циклопентадиенильного кольца с металлом является ионной. Таким образом, следя Фрицу, пришлось бы принять существование иона $C_5H_5^-$ с зарядом в значительной степени фиксированным на одном из углеродных атомов кольца, что, очевидно, противоречит рентгеноструктурным данным (например, для дициклопентадиенилмагния, имеющего сэндвичевую структуру с атомом Mg на равном расстоянии от всех углеродных атомов).

Характерным свойством циклопентадиенидного аниона является весьма высокая реакционная способность по отношению к электрофильным агентам. Так, его соли разлагаются водой и спиртом, карбоксилируются при действии CO_2 ⁴⁵, алкилируются галоидными алкилами и арилами⁴⁶. При действии щелочи и хлора (или брома) на циклопентадиен происходит замещение всех атомов водорода на атомы галоида⁴⁷, что, по-видимому, является результатом весьма легкого галоидирования образующегося в этих условиях циклопентадиенидного аниона.

Таким образом, по своей реакционной способности циклопентадиенидная система еще более «суперароматична», чем пятичленные гетероциклы.

Этот вывод подтверждается изучением дейтерообмена циклопентадиенидного аниона. Как показали Курсанов и Парнес⁴⁸, циклопентадиенидный анион быстро обменивает все свои атомы водорода на дейтерий в щелочных средах, т. е. при очень низких концентрациях D^+ . В тоже самое время пиррол вступает в дейтерообмен только в водных растворах минеральных кислот (при $pH \leq 1$)⁴⁹, а бензол медленно обменивает свои водороды лишь при действии концентрированной D_2SO_4 ⁵⁰. Таким образом, легкость дейтерообмена, являющегося простейшей реакцией электрофильного замещения, весьма заметно возрастает при переходе от бензола и пиррола к циклопентадиенидному аниону.

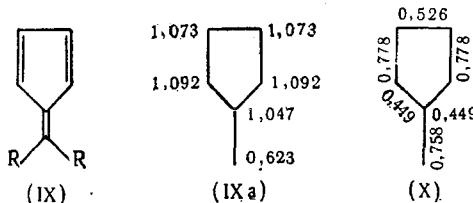
Ароматичность аниона $C_5H_5^-$ проявляется в том, что несмотря на высокую реакционную способность, он все же намного стабильнее, чем другие карбанионы. В результате циклопентадиен и его бензопроизводные значительно более сильные кислоты, чем другие углеводороды (исключая ацетиленовые). В то время, как pK_a дифенилметана равно 35, а трифенилметана 33 (несмотря на сравнительную устойчивость трифенилметильного аниона), значение pK_a для флуорена составляет уже 25, индена 21⁵¹, циклопентадиена — не более 19. Это значение следует из того, что трет-бутилат калия количественно превращает циклопентадиен в циклопентадиенид калия⁵², причем значение pK_a трет-бутилового спирта равно 19.

Стабильный циклопентадиенидный анион образуется из циклопентадиена не только при действии щелочных металлов^{53–55}, но и в присутствии оснований средней силы, например, пиридонимина⁴⁸.

Наконец, следствием тенденции к образованию аниона $C_5H_5^-$ и подвижности атомов водорода является хорошо известная способность цикlopентадиена образовывать фульвены при действии кетонов и альдегидов в щелочных средах^{56, 57}, легко меркурироваться сулемой в метиловом спирте⁵⁸, вступать в реакцию диазосочетания⁵⁹, и цианэтилироваться в присутствии оснований (с образованием гексацианэтильного производного)⁶⁰.

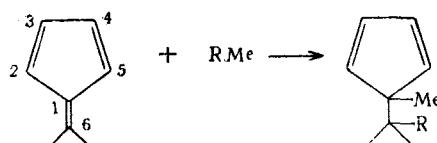
Для того чтобы из цикlopентадиена получить цикlopентадиенидный анион, необходим гетеролитический разрыв σ -C—H связи. В фульвенах (IX) для этого достаточно разомкнуть более лабильную двойную π -связь (что требует меньшей затраты энергии). Поэтому тенденция к образованию цикlopентадиенидной системы заметно сказывается на строении фульвенов и на распределении электронной плотности в основном состоянии. Это проявляется, в первую очередь, в величине дипольного момента фульвенов — $1,48 \pm 0,03 D$ для диметилфульвена, $1,34 \pm 0,03 D$ для дифенилфульвена и т. д.⁶¹.

В полном согласии с этими экспериментальными данными находится и диаграмма распределения электронной плотности (IXa), полученная при помощи метода молекулярных орбит (значения большие 1 означают отрицательный заряд, а меньше 1 — положительный заряд)⁶².



Из приведенной диаграммы видно, что пятичленное кольцо приобретает частичный отрицательный заряд и, следовательно, некоторую ароматичность цикlopентадиенидного аниона. В соответствии с этим, в фульвенах нет «чисто» двойных и простых связей, что хорошо видно из приведенной диаграммы индексов π -связей (X) (для двойной связи индекс равен 1, для простой — 0)⁶³.

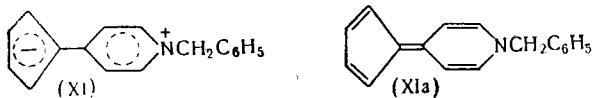
Полярность углерод-углеродных связей в фульвенах проявляется в их способности, в отличие от других углеводородов, легко восстанавливаться алюмо-гидридом лития⁶⁴; реакция эта протекает с промежуточным присоединением Li^+ и H^- по семициклической двойной связи. Точно также фульвены способны присоединять по полярной связи 1,6 металлоорганические соединения, например фениллитий⁶⁵ и алкилмагнийбромиды^{66–68}:



Полярность связей сказывается и на некоторых других свойствах фульвенов (см., например, обзор⁵⁷).

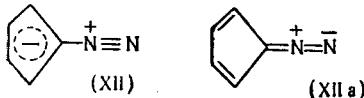
Введение электронодонорных заместителей в положение 6 заметно усиливает ароматический характер пятичлененного кольца и полярность молекулы фульвенов. Это заметно сказывается на их спектрах, дипольных моментах и реакционной способности⁶⁹. Так, дипольный момент дифенилдibenзофульвена равен $1,20 D$ ⁷⁰, а ди-(*p*-диметиламинофенил)-дibenзофульвена — $3,90 D$ ⁷¹. В этой связи большой интерес пред-

ставляет соединение, полученное Курсановым, Баранецкой и Сеткиной⁷² при реакции бензилпиридинийхлорида с циклопентадиенииллитием.

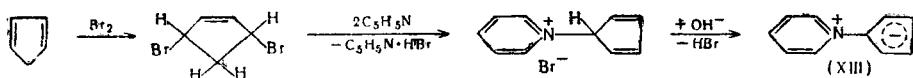


Для этого соединения можно представить как ионное строение (XI), так и ковалентное фульвеновое (Xla). Электростатические силы препятствуют образованию биполярной структуры (XI), но значительная энергия стабилизации ароматических систем, циклопентадиенидной и пиридиновой, благоприятствует этому. В результате, строение этого соединения в заметной степени отражается формулой (XI), на что указывает его весьма высокий дипольный момент — 9,7 D⁷³.

Еще более стабилизируется циклопентадиенидная ароматическая система, когда пятичленный цикл непосредственно связан с положительно заряженным гетероатомом. Первым примером такого типа соединений (так называемых циклопентадиенилидов) был полученный в 1953 г. Дёргингом и Де Пюи⁴⁷ диазоцикlopентадиенил, строение которого точнее изображается формулой (XII), чем (XIIa).

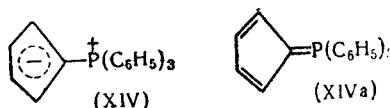


В 1955 г. Ллойд и Слизум^{75,76} получили циклопентадиенил пиридния (XIII) при действии пиридина на дибромцикlopентадиен с последующей обработкой щелочью:



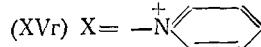
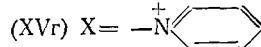
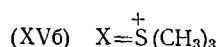
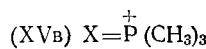
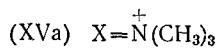
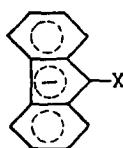
Аналогичным путем в дальнейшем были получены циклопентадиенил 4-бензилпиридиния⁷⁷, циклопентадиенил 4-карбамидо-пиридия⁷⁸, 2,3,4,5-тетрафенилцикlopентадиенил пиридния⁷⁶. Отличительной особенностью строения этих циклопентадиенилидов является то, что атом азота в них не может образовать пятой ковалентной связи и, следовательно, для них невозможна ковалентная фульвеновая структура; поэтому они обладают весьма высоким дипольным моментом (например (XIII) имеет дипольный момент 13,5 D)⁷³. Имеются также краткие указания о синтезе trimetilammoniumцикlopentадиенила⁷⁹.

В настоящее время известен также циклопентадиенил трифенилфосфония (XIV)⁸⁰. Однако его дипольный момент (6, 99 D)⁷³ значительно меньше, чем вычисленный для биполярной структуры (14 D); это расхождение связано с тем, что фосфор, в противоположность азоту, может образовывать пятую ковалентную связь за счет вакантной d-орбиты и полученное вещество может иметь структуру, промежуточную между илидной (XIV) и фульвеновой (XIVa):



Известен также ряд аналогичных биполярных производных флуоридного аниона (XV) — trimetilаммониевое (XVa), диметилсульфо-

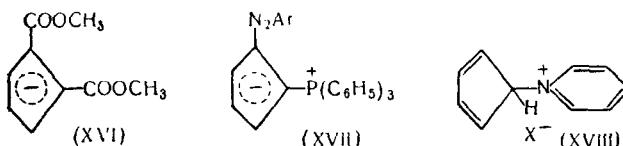
ниевое (XVб), trimetilfosfonиевое (XVв), пиридиниевое (XVг) ⁸²⁻⁸⁴



Повысить стабильность циклопентадиенидного аниона можно не только введением положительно заряженных оневых заместителей, но и при помощи других электронноакцепторных группировок. Так, весьма устойчив 1,2-дикарбометоксицикlopентадиенидный анион (XVI). Его натриевая соль стабильна не только в щелочных, но и в нейтральных средах ⁸⁵.

Благодаря своей устойчивости циклопентадиенилиды могут служить хорошими объектами для изучения свойств ароматической циклопентадиенидной системы.

Действительно, в настоящее время на ряде примеров показано, что циклопентадиенилиды чрезвычайно легко подвергаются ароматическому замещению. Так, по данным Курсанова и Парнес, циклопентадиенилиды (XI) и (XIII) вступают в реакцию дейтерообмена с обогащенным дейтерием спиртом в щелочных, нейтральных и в слабо кислых средах ⁷³. Рамирез и Леви ⁸⁶ показали, что циклопентадиенилид трифенилфосфния (XIV) легко вступает в реакцию азосочетания с солями арилдиазониев с образованием арилазопроизводных (XVII).



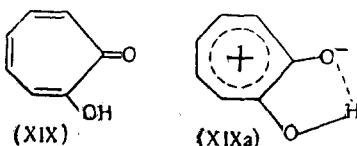
Однако исследование реакций электрофильного замещения циклопентадиенилидов затруднено из-за их высокой реакционной способности, в частности, из-за быстрого вступления не одного, а нескольких заместителей и образования полипроизводных.

Интересные данные, подтверждающие ароматичность пятичлененных колец в циклопентадиенилидах, получены Баранецкой ⁸⁷ и Баландиным и Хидекелем ⁸⁸ при исследовании каталитического гидрирования циклопентадиенида пиридина (XIII). Так, при гидрировании (XIII) на родиевом катализаторе в спиртовой среде константа скорости реакции k равна 7,8 мл/мин. Однако в уксусной кислоте, где в результате присоединения протона циклопентадиенид пиридина (XIII) превращается в производное циклопентадиена (XVIII), скорость реакции заметно возрастает и $k=24,0$ мл/мин. Эти данные согласуются с общей закономерностью, согласно которой снижение энергии сопряжения при переходе от ароматических к близким по строению непредельным соединениям повышает константу скорости гидрирования ⁸⁸.

КАТИОН ТРОПИЛИЯ

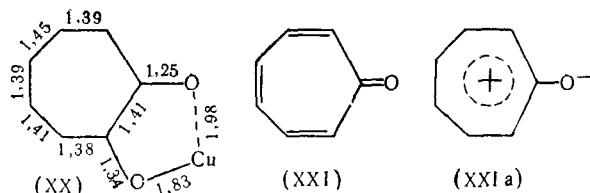
Полученный Хюккелем при помощи метода молекулярных орбит вывод о стабильности катиона $C_7H_7^+$ долгое время оставался неподтвержденным экспериментально. Лишь в 1945 г. идея о существовании ус-

тойчивой семичленной ароматической системы была с успехом применена Дьюаром⁸⁹ для объяснения свойств и строения нового класса природных веществ — трополонов. Свойства трополона (XIX) и его производных могут быть объяснены тем, что в основе их строения лежит семичленная ароматическая система (XIXa).



В настоящее время химия трополонов выросла в обширную самостоятельную область органической химии, число работ в которой превысило 600. В связи с этим, не представляется целесообразным рассматривать в настоящем обзоре вопросы химии тропонов и трополонов, тем более, что им посвящен ряд хороших обзоров, вышедших за последние годы^{90–94}. Здесь имеет смысл, однако, кратко систематизировать те основные химические и физические свойства этих соединений, которые указывают на их ароматичность.

Подобно бензольному кольцу семичленное кольцо в трополонах является плоским, почти правильным многоугольником, с расстояниями между углерод-углеродными связями в среднем составляющими 1,40 Å. Этот результат был получен Робертсоном⁹⁵ при рентгеноструктурном исследовании медной соли трополона; ниже приведены на схеме (XX) найденные значения межатомных расстояний.



Аналогичные результаты были получены при рентгеноструктурном исследовании хлоргидрата и натриевой соли трополона⁹⁶.

К тем же выводам привело исследование строения трополона методом дифракции электронов⁹⁷; при этом найдены значения связей C—C 1,39; C—H 1,10; C—O 1,34; C=O 1,26 Å. В молекуле тропона (XXI), строение которого приближается к bipolarному (XXIa) с ароматическим семичлененным кольцом, связи C—C оказались равными 1,41 Å⁹⁸. Таким образом, значения межатомных C—C расстояний в трополонах и тропоне отвечают порядку связей промежуточному между простой и двойной, что подтверждает ароматический характер этих колец.

Ряд физических свойств тропонов и трополонов указывает на полярность их структуры, связанной с образованием ароматического положительно заряженного семичлененного кольца (XXIa) и (XIXa). Так, дипольный момент тропона равен 4,30 D^{99, 100}, в то время как дипольный момент циклогептанона равен лишь 3,04 D¹⁰¹. Высокие дипольные моменты имеют и производные бензотропона¹⁰².

Отличительной особенностью трополонов является кислый характер гидроксила (pK_7 7,0), который в этом отношении не только сходен с фенольным гидроксилом (pK_10 10,0), но даже превосходит последний по кислотности.

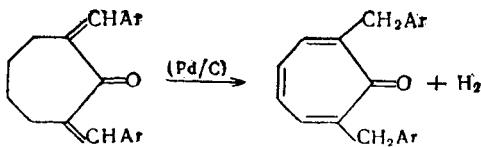
Реакционная способность трополонов также во многом напоминает реакционную способность фенолов. Трополоны легко вступают в различные реакции электрофильного замещения — сочетаются с солями арил-

диазониев, нитруются азотной кислотой в ледяной уксусной кислоте, сульфируются при действии сульфаминовой кислоты, нитрозируются азотистой кислотой, легко галоидируются, подвергаются оксиметилированию при действии формальдегида в щелочной среде, вступают в реакцию Реймера — Тимана. В этих реакциях проявляется влияние оксигруппы и поляризованной кетонной группы на реакционную способность семичленного цикла. Не удалось, однако, провести для трополона реакции ацилирования по Фридделю — Крафтсу (возможно из-за образования комплексов с катализатором), хлорметилирования, карбоксилирования по Кольбе.

С другой стороны, трополоны и замещенные тропоны способны легко подвергаться нуклеофильному замещению. Так, метоксигруппа в метиловом эфире трополона может быть заменена на остатки NHR (при действии аминов), C_6H_5 (действием C_6H_5MgBr), RS (действием RSNa) и т. д.

Наконец, ароматические свойства тропонов и трополонов проявляются в легкости их образования из производных циклогептана при самых различных реакциях: бромирования и дегидробромирования, дегидрогенизации при помощи двуокиси селена¹⁰³, окислении перманганатом калия¹⁰⁴ и т. д.

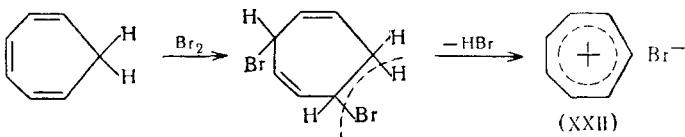
Очень интересно, что палладий на угле — высокоактивный катализатор при дегидрогенизации шестичленных цикланов, также способен вызывать дегидрогенизацию семичленного кольца с образованием ароматической системы тропона¹⁰⁵:



Здесь одновременно происходит миграция семициклических двойных связей в кольцо и дегидрогенизация. Как мы увидим ниже, попытка получения теми же методами сопряженных псевдоароматических систем (циклобутадиена, пенталина, гепталина и др.) не приводит к успеху.

В согласии с легкостью образования системы трополонов находятся и термохимические данные, согласно которым энергия сопряжения в ароматической системе трополонов составляет 33—36 ккал/моль¹⁰⁶.

Лишь в 1954 г., через 23 года после предсказания Хюккеля, была опубликована работа Дёринга и Нокса⁵² о получении незамещенного катиона тропилия. Бромистый тропилий (XXII) был получен термическим отщеплением бромистого водорода от дигромциклогептадиена по схеме:

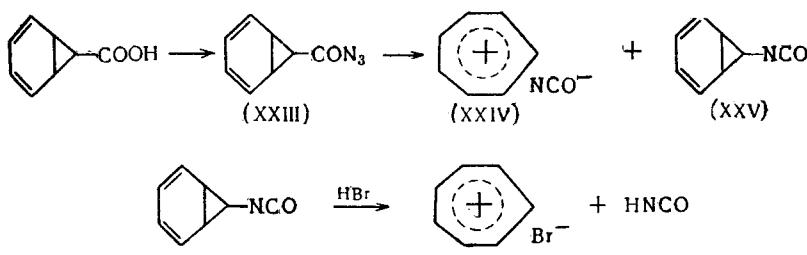


Интересно отметить, что еще в 1891 г. Мерлинг¹⁰⁷ провел ту же реакцию и, судя по описанию опытов, держал в руках бромистый тропилий. Однако он не смог выяснить, что представляет собой полученное соединение, и счел его твердым изомером дигромциклогептатриена.

В дальнейшем методом Дёринга были получены соли производных тропилия с заместителем в семичленном кольце — бромиды карбокситропилия¹⁰⁸, бромтропилия, фенилтропилия и трет-бутилтропилия¹⁰⁹.

Другой метод, который разработали несколько позже Дьюар и Петти^{110,111}, основан на легкой изомеризации норкарадиеновой системы в

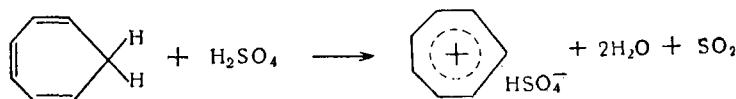
систему тропилия. При перегруппировке Курциуса азida норкарадиен-карбоновой кислоты (XXIII) образуется изоцианат тропилия (XXIV) (от 0 до 50%) наряду с ковалентным изоцианатом (XXV). Последний действием HBr может быть превращен в бромистый тропилий:



Аналогично, из азива метилноркадиенкарбоновой кислоты получены соли метилтропилия.

Можно было ожидать, что тропилий, как устойчивая ароматическая система, должен легко образовываться непосредственно из циклогептatriена (трипилидена) в результате отрыва от CH_2 -группы гидридина и перехода атома углерода из состояния sp^3 в состояние sp^2 -гибридизации.

Действительно, как показано Курсановым и Вольпиним¹¹², при действии самых разнообразных электрофильных реагентов на циклогептатриен происходит образование солей тропилия, несмотря на то, что многие из этих веществ энергично реагируют с двойными связями циклогептатриена. Так, концентрированная серная кислота превращает до 18% циклогептатриена в соль тропилия по схеме:

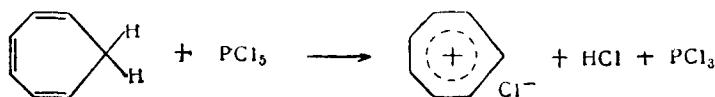


Образование тропилия в этой реакции сходно с образованием алифатических ионов карбония при действии концентрированной серной кислоты на предельные углеводороды с третичным атомом углерода¹¹³. При окислении тропилидена в кислой среде другими окислителями (CrO_3 , SeO_2) он также в той или иной степени превращается в тропилий.

Несмотря на то, что такие сильные льюисовские кислоты, как BF_3 и AlCl_3 энергично реагируют с этиленовыми связями тропилидена, и в этом случае происходит отнятие гидрид-иона и образование соли тропилия по схеме:

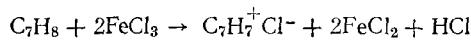
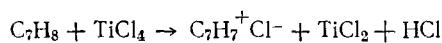
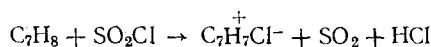


Особенно эффективны для превращения циклогептатриена в соли тропилия галоидные соединения элементов с переменной валентностью. Так, пятихлористый фосфор чрезвычайно легко реагирует с циклогептатриеном. При этом образуется хлористый тропилий, а пятихлористый фосфор восстанавливается до треххлористого:



Реакция идет с почти количественным выходом при комнатной температуре и может служить удобным препаративным методом получения солей тропилия¹¹². Этот метод был применен также для получения солей метилтропилия¹¹³ и бромтропилия¹¹⁴.

Аналогично протекает взаимодействие циклогептатриена с хлористым сульфурилом, четыреххлористым титаном и хлорным железом⁷³:



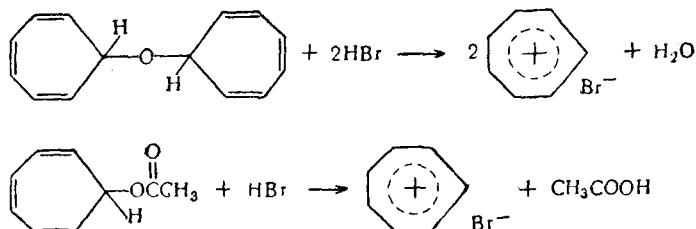
Таким образом, подобно тому, как при действии щелочных металлов и сильных оснований на цикlopентадиен происходит отрыв протона и образование цикlopентадиенидного аниона, при действии на циклогептатриен сильных льюисовских кислот происходит отрыв гидрид-иона и образование катиона тропилия. В обоих случаях образуется ароматическая небензоидная система с шестью π-электронами.

Недавно для получения солей тропилия Даубеном с сотрудниками¹¹⁵ была применена еще одна реакция отрыва гидрид-иона от циклогептатриена. Ими было показано, что при действии трифенилметилгалогенидов на циклогептатриен в растворителях с большой диссоциирующей силой происходит образование соли тропилия по схеме:



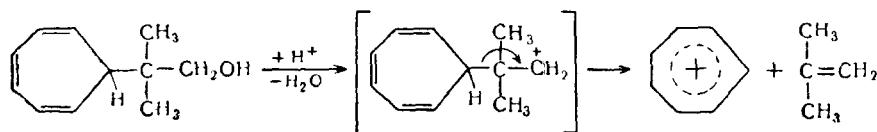
Этим способом с высокими выходами (60—90%) получены соли тропилия, с X=Cl, Br, J, BF₄, ClO₄ и соли метилтропилия, бромтропилия и метокситропилия.

Высокая стабильность тропилиевой системы проявляется также в том, что простые и сложные циклогептатриенильные эфиры — метоксициклогептатриен, дициклогептатриениловый эфир²⁶, циклогептатриенилацетат, циклогептатриенилбензоат^{116,117} необычайно легко расщепляются минеральными кислотами с образованием солей тропилия, например:

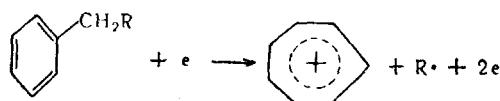


Как показали недавно Вольгин и Курсанов, образование тропилия может происходить в результате разрыва углерод-углеродных связей. 2-Циклогептатриенил-2,2-диметилэтанол чрезвычайно легко, уже при комнатной температуре, распадается в присутствии кислот (уксусной, муравьиной, соляной, бромистоводородной) или под действием хлористого тионила с образованием соли тропилия*:

* Недавно появилось сообщение Конроу (K. Conrow, J. Am. Chem. Soc., 81, 5461 (1959), также наблюдавшего такого рода разрыв углерод-углеродной связи.

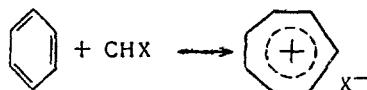


Особый интерес представляют пока еще немногочисленные примеры непосредственного перехода от ароматической системы бензола к системе тропилия. Так, Рейландером, Мейерсоном и Граббом¹¹⁸ было изучено превращение различных меченых дейтерием алкилбензолов в газовой фазе при столкновении их с электронами в масс-спектрометре. На основании распределения дейтерия в масс-спектре продуктов реакции, авторы пришли к выводу, что при этом во всех случаях образуется не бензильный, а изомерный ему тропилиевый катион:

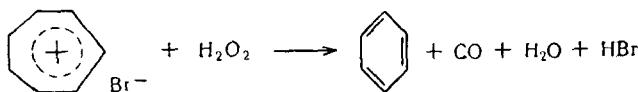


Энергетическая оценка этого процесса показывает, что переход бензильного катиона в тропилиевый термодинамически вполне вероятен. По-видимому, такая перегруппировка до сих пор не наблюдалась в растворах потому, что бензильный катион (благодаря меньшему рассредоточиванию заряда) стабилизируется сольватацией значительно сильнее, чем тропилиевый.

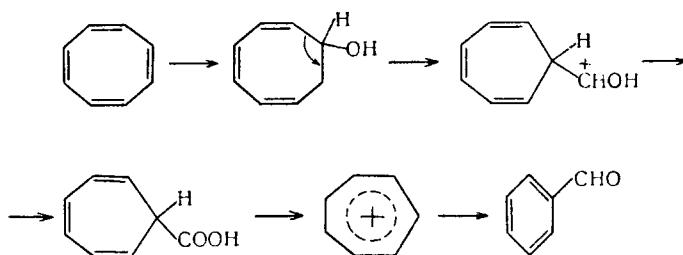
В самое последнее время Вольпиным, Дуловой и Курсановым¹¹⁹ было показано, что бензол может быть непосредственно превращен в тропилий при действии моногалоидкарбенов, образующихся в небольших количествах при взаимодействии CH₂Cl₂, CH₂Br₂ или CH₂J₂ с трет-бутилатом калия:



Вольпиным и Курсановым¹²⁰ найдена также и обратная реакция непосредственного превращения солей тропилия в бензол, протекающая с большой скоростью при действии перекиси водорода в водных растворах и сопровождающаяся образованием окиси углерода и муравьиной кислоты:



Наконец, система тропилия может образовываться и при сужении восьмичленного цикла. Так, Ганнелин и Петти¹²¹ (ср. также¹²²) показали, что окисление циклооктатетраена в бензальдегид протекает через промежуточное образование иона тропилия по схеме:



Свойства и строение солей тропилия привлекли к себе пристальное внимание химиков (см., например, обзоры^{73, 107}).

В настоящее время известны соли катиона тропилия с самыми разнообразными анионами. Это твердые вещества, плавящиеся при высокой температуре. Большинство из них (анионы Cl^- , Br^- , J^- , BF_4^- , SiF_6^-) хорошо растворимы в воде и нерастворимы в малополярных органических растворителях; их водные растворы дают мгновенную реакцию на соответствующий анион; хлористый и бромистый тропилий весьма гигроскопичны. Уже эти свойства солей тропилия указывают на резкое их отличие от галоидных алкилов и других органических соединений с ковалентной связью $\text{C}-\text{X}$; рядом своих свойств они скорей напоминают соли щелочных металлов. Так, подобно катиону K^+ , ион тропилия образует трудно растворимый в воде перхлорат $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}_4$ и очень плохо растворимые хлорплатинат $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{PtCl}_6$ и тетрафенилборат $\text{C}_7\text{H}_7\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Последние две соли могут быть использованы для аналитического определения содержания солей тропилия в растворах¹²³.

Исследования полярографического восстановления солей тропилия^{123, 124} показали, что ион тропилия начинает восстанавливаться при очень низком потенциале (0,2 В), причем характер кривых восстановления не зависит от взятого аниона. Особенно примечателен обнаруженный факт адсорбции катиона тропилия на положительно заряженной поверхности ртути, несмотря на электростатическое отталкивание. Это явление указывает на поляризуюемость облака π -электронов в ионе тропилия и сближает его с бензолом и другими ароматическими веществами, одной из особенностей которых является адсорбция на положительно заряженной поверхности ртути¹²⁵.

Известные в настоящее время для солей тропилия физико-химические данные полностью согласуются с ионным характером связи между C_7H_7 и X и с ароматичностью тропилиевого катиона. В соответствии с предположением о полной симметрии плоского семичленного кольца (D_{7h}) в инфракрасном спектре иона тропилия наблюдается лишь 4 интенсивные линии, а в спектре комбинационного рассеяния — 7 линий, не совпадающих с первыми. Характер этих линий сходен с таковыми для бензола и подтверждает плоскую ароматическую структуру иона тропилия^{126–138}.

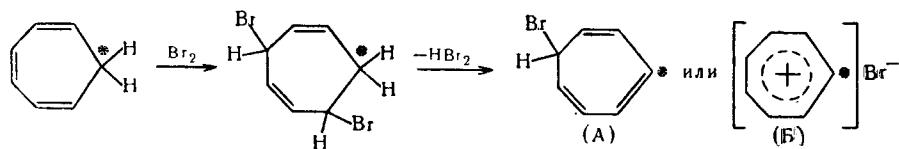
Теоретическое рассмотрение электронных спектров солей тропилия показывает, что они должны иметь слабую полосу поглощения при 4,33 eV и интенсивную при 6,36 eV¹²⁹. В близком согласии с этим в водных растворах солей тропилия найдены λ_{\max} при 4,51 eV ($\lg \epsilon = 3,64$); при длинах волн, соответствующих второму возможному максимуму, измерения не проводились.

До настоящего времени нет прямых рентгеноструктурных или электронографических данных, которые позволили бы утверждать, что кольцо тропилия является правильным семиугольником. Попытка рентгеноструктурного исследования кристаллов хлористого тропилия окончилась неудачей¹³⁰; были определены только размеры элементарной ячейки. Исследование рентгеноструктурным методом строения перхлората и йодида тропилия, проведенное Китайгородским с сотрудниками^{131, 132} обнаружили интересную особенность этих соединений: ион тропилия не закреплен

полностью в кристаллической решетке, а свободно вращается в плоскости кольца (или расположен статистически в любых положениях относительно оси, перпендикулярной этой плоскости).

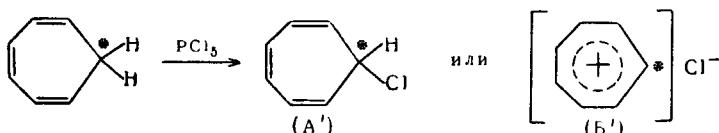
К сожалению, это обстоятельство не дало возможности определить значения межатомных расстояний в кольце тропилия. Между тем, обязательным следствием ароматичности должна быть равнотенность всех углерод-углеродных связей и эквивалентность всех атомов углерода в тропилии (так же как и в бензоле).

Первое прямое экспериментальное доказательство равнотенности всех углеродных атомов в ионе тропилия было недавно получено при помощи меченого углерода ^{13}C . Циклогептатриен, меченный C^{14} в метиленовой группе, был превращен через дигромтропилиден- C^{14} в метилетропилий- C^{14} . При обработке последнего фенилмагнийбромидом был получен фенилциклогептатриен- C^{14} , окисленный до бензойной кислоты.

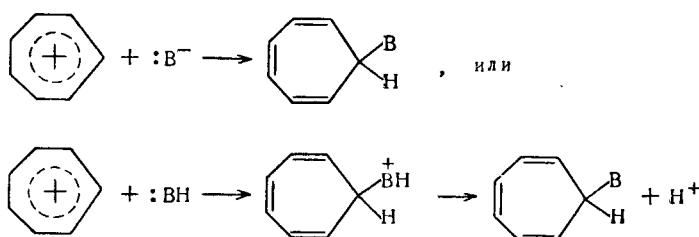


Если бы углерод-углеродные связи в бромистом тропилии- C^{14} были бы неравнотенны и, следовательно, если бы атом брома был бы связан с одним определенным атомом углерода (как в структуре А), то при замене этого атома брома на группу C_6H_5 с последующим окислением, должна была бы получиться нерадиоактивная бензойная кислота. В действительности же оказалось, что бензойная кислота имеет радиоактивность $\sim \frac{1}{7}$ от активности исходного бромистого тропилия. Это является следствием идентичности всех атомов углерода (структуре Б) и равновероятности атаки любого из них фенильной группой.

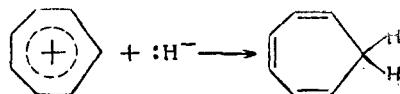
Аналогично, в другой серии опытов меченный циклогептатриен обрабатывали PCl_5 и полученная соль тропилия также переводилась обработкой $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ в фенилциклогептатриен- C^{14} . Окислением последнего получена бензойная кислота с той же активностью ($\frac{1}{7}$), что и в предыдущем случае. Эти результаты также указывают на равнотенность всех атомов углерода (структуре Б'), так как в противном случае (структуре А') при замене Cl на C_6H_5 должна была бы образоваться бензойная кислота, содержащая 100% C^{14} .



Наиболее характерным химическим свойством солей тропилия является их способность вступать в реакции с самыми разнообразными нуклеофильными реагентами по общей схеме:

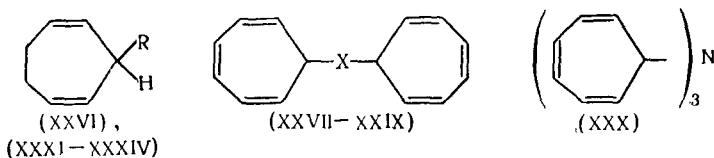


Простейшей из реакций, протекающих по этой схеме, очевидно, является взаимодействие тропилия с гидрид-ионом:



Так, циклогептатриен образуется при действии алюмогидрида лития или боргидрида натрия (как доноров гидрид-иона) на бромистый тропилий. Реакция эта обратна рассмотренному выше превращению циклогептатриена в соли тропилия при действии электрофильных реагентов.

По данным Дёринга и Нокса^{52, 134}, соли тропилия реагируют с CH_3O_3^- с образованием 7-метоксициклогептатриена (XXVI); при действии водного раствора NaHCO_3 на соли тропилия образуется дитропиловый эфир (XXVII). Аналогично сероводород дает с солями тропилия дитропилсульфид (XXVIII). При действии на соли тропилия водного аммиака образуется дитропиламин (XXIX), а эфирного раствора аммиака — тритропиламин (XXX). Так же реагируют с солями тропилия амины и амиды кислот: диметиламин образует тропилдиметиламин (XXXI), ацетамид дает N-тропилацетамид (XXXII), сукцинимид — N-тропилсукцинимид (XXXIII); последнее соединение получено также при действии N-бромсукцинимида на циклогептатриен¹³⁵. Реакция солей тропилия с цианистым калием протекает аналогичным образом и приводит к образованию 7-цианоциклогептатриена (XXXIV)^{110, 111, 116, 134}.



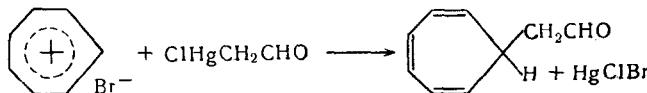
(XXVI) $\text{R}=\text{OCH}_3$; (XXVII) $\text{X}=\text{O}$; (XXVIII) $\text{X}=\text{S}$; (XXIX) $\text{X}=\text{NH}$; (XXXI) $\text{R}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$;

(XXXII) $\text{R}=\text{NHCOCH}_3$; (XXXIII) $\text{R}=\text{N}(\text{CO})_2$; (XXXIV) $\text{R}=\text{CN}$.

Электрофильность иона тропилия проявляется также в его способности легко вступать в реакции с металлоорганическими соединениями. При действии фениллития или фенилмагнийбромида на бромистый тропилий получен фенилтропилиден¹³⁴, при действии соответствующих алкилмагнийгалогенидов получены метил-, изопропил- и трет-бутил-тропилидены¹⁰⁹

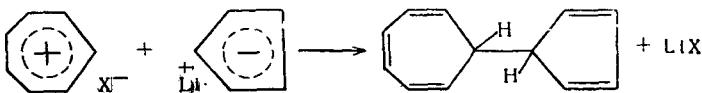


Соли тропилия могут легко реагировать и с некоторыми ртутьорганическими соединениями¹³⁶, например:



Интересная реакция протекает при действии солей тропилия на цикlopентадиенилнатрий или цикlopентадиениллитий^{109, 116, 117}. Взаимодействие двух ароматических ионов не приводит к образованию соли

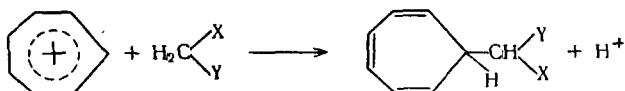
$C_5H_5^-C_7H_7^+$; получается ковалентное соединение — циклопентадиенилциклогептатриен с дипольным моментом 0,6:



Образование именно ковалентной, а не ионной связи понятно, если учесть, что циклопентадиен является весьма слабой кислотой.

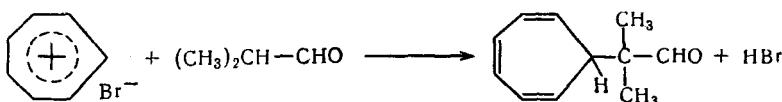
С «карбониевыми» электрофильными свойствами иона тропилия связана обнаруженная Вольпиным, Ахрем и Курсановым¹³⁷ необычайно высокая активность солей тропилия в реакциях алкилирования. В то время, как для алкилирования галоидными алкилами соединений с подвижным водородом требуется дополнительная активация (катализаторы, действие оснований), эти реакции для солей тропилия проходят в кислой среде без каких-либо активаторов, зачастую на холода и даже с саморазогреванием.

Так, соли тропилия чрезвычайно легко на холода реагируют с веществами, содержащими подвижную метиленовую группу: с эфирами β -кетонокислот (ацетоуксусным, диацетоуксусным), β -дикетонами (ацетилацетоном, димедоном), β -дикарбоновыми кислотами и их производными (малоновой кислотой, малоновым эфиром, циануксусным эфиром). При этом происходит замещение подвижного атома водорода на циклогептатриенильный остаток по общей схеме:



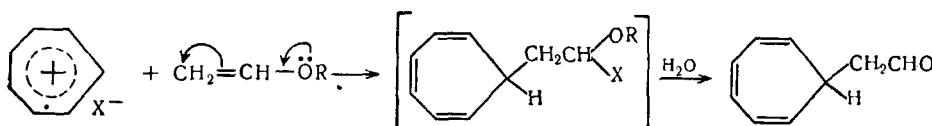
где X и Y = COOH, COOC₂H₅, COCH₃, NO₂, CN и т. д.

Аналогично протекает реакция солей тропилия с алифатическими альдегидами (уксусным, пропионовым, изомасляным и др.)¹³⁸, например:



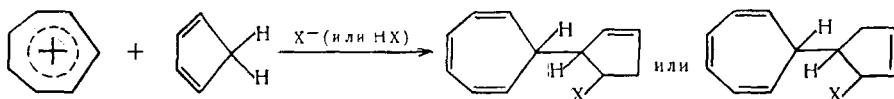
Алифатические и жирноароматические кетоны также реагируют с солями тропилия, но только при нагревании. В реакцию с солями тропилия вступают и некоторые ароматические соединения — фенол, гидрохинон, флорглюцин, резорцин, α - и β -нафтолы¹³⁷.

Высокая электрофильность иона тропилия проявляется также в том, что некоторые соединения с активированными двойными связями легко атакуются ионом тропилия^{136, 137}. При этом для активации кратной связи в реакции с ионом тропилия недостаточно только сопряжения ее с другими связями. Так, сопряженные соединения с электроноакцепторными группами (акрилонитрил, коричная кислота, акриловая кислота) не реагируют при нагревании с солями тропилия. Однако виниловые эфиры даже на холода легко вступают в реакцию по схеме¹³⁶:



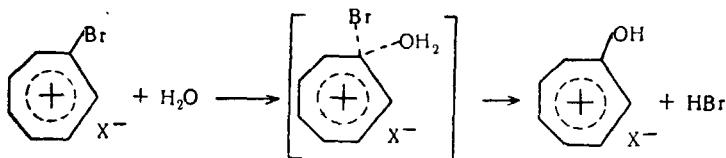
Высокая реакционная способность виниловых эфиров, очевидно, связана с «подачей» электронов кислородом и появлением повышенной плотности электронов на конечном атоме углерода, который легко атакуется катионом тропилия.

Аналогичное явление имеет место в цикlopентадиене, где повышенная электронная плотность на атомах С возникает в результате тенденции к образованию устойчивого аниона цикlopентадиенила. Цикlopентадиен, в отличие от других диенов, легко реагирует с солями тропилия^{73, 137}; реакция протекает по схеме:



где $X = \text{Br}, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OH}, \text{OCOCH}_3$.

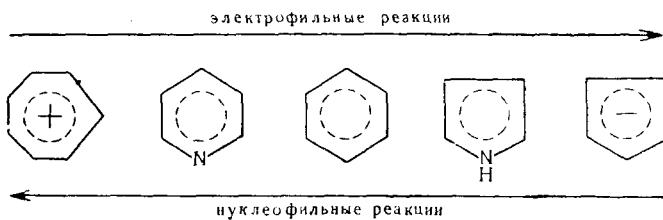
Как видно из приведенных выше примеров, атака иона тропилия нуклеофильными реагентами чрезвычайно облегчена. В большинстве случаев она приводит к присоединению атакующего агента, однако в настоящее время известны примеры и нуклеофильного замещения в тропилиевом ядре. Так, соли галоидзамещенного тропилия (хлортропилия или бромтропилия) при обработке водой чрезвычайно легко обменивают атом галоида на оксигруппу^{109, 114}. Механизм этой реакции, по-видимому, включает нуклеофильную атаку тропилиевого ядра молекулой H_2O (либо ионом OH^-) с отщеплением HBr (или иона Br^-)¹¹⁴:



С другой стороны, система тропилия чрезвычайно инертна к действию электрофильных реагентов. До сих пор не удалось ввести соли тропилия ни в одну из электрофильных реакций, обычно характерных для ароматических систем ряда бензола — нитрования, сульфирования, ацилирования, алкилирования и т. д. Мерой активности системы тропилия в реакциях электрофильного замещения может служить его способность обменивать атомы водорода на дейтерий при действии сильных кислот. Однако даже при длительном действии концентрированной D_2SO_4 катион тропилия не подвергается дейтерообмену¹³⁹. Более того, соли тропилия не вступают в дейтерообмен даже с раствором AlBr_3 в жидкой DBr , который является одной из самых сильных дейтерокислот¹³⁹. Для сравнения можно указать, что в тех же условиях бензол обменивает свои водороды на дейтерий почти мгновенно, и даже предельные углеводороды быстро подвергаются дейтерообмену¹⁴⁰.

Таким образом, «типичные» реакции ароматического электрофильного замещения оказываются характерными далеко не для всех ароматических систем и система тропилия является в этом отношении одной из самых инертных.

Если расположить 5-, 6- и 7-членные ароматические карбо- и гетероциклические системы в ряд по возрастающей способности к электрофильным реакциям (к атаке электрофильными реагентами), то на крайнем левом фланге этого ряда окажется ион тропилия, а на крайнем правом — цикlopентадиенидный анион.

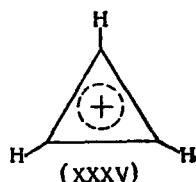


Обратный порядок изменения реакционной способности наблюдается для нуклеофильных реакций. Следовательно, сам по себе характер реакционной способности ароматических соединений не может служить сколько-нибудь строгим критерием их ароматичности.

КАТИОН ЦИКЛОРПОПЕНИЛИЯ

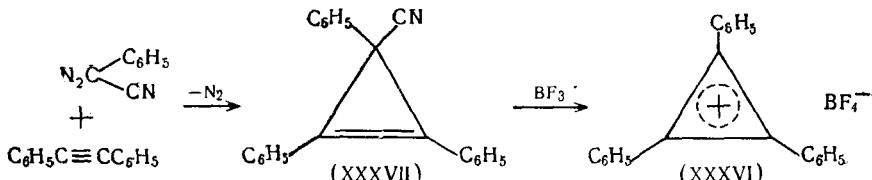
Простейшей ароматической системой должен быть катион циклопропенилия (XXXV) с 2π -электронами в поле 3 ядер. Количество π -электронов в нем соответствует правилу Хюкеля $4n+2$ при $n=0$.

Как показывает расчет по методу молекулярный орбит 2 β , энергия сопряжения в катионе $C_3H_3^+$ равна 2 β , в радикале $C_3H_3 \cdot 1\beta$, а в анионе $C_3H_3^-$ она равна 0.



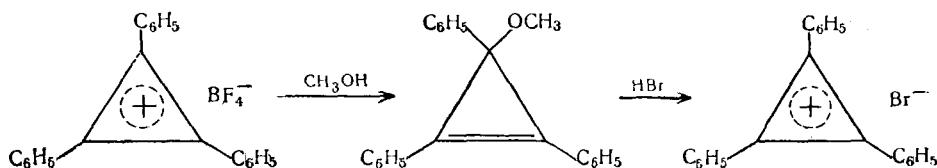
Соли незамещенного катиона циклопропенилия до настоящего времени неизвестны. Однако в самое последнее время получены первые производные этой новой ароматической системы.

В 1957 г. Бреслау^{141, 142} удалось синтезировать борфорид трифенилциклопропенилия (XXXVI) по схеме:

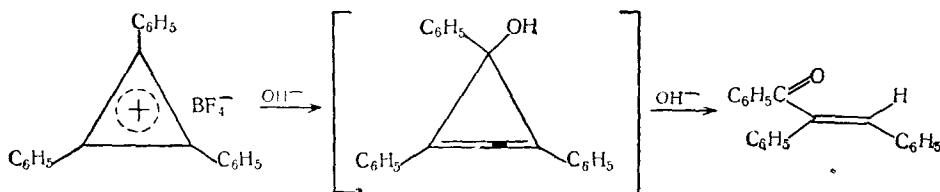


Ковалентный 1,2,3-трифенилциклопропенилцианид (XXXVII) при обработке влажным эфиратом BF_3 превращается в ионную соль (XXXVI), нерастворимую в бензole и эфире и растворимую в теплом ацетоне, метаноле и ацетонитриле. Спектр ядерного магнитного резонанса указывает на равноценность всех атомов водорода в этом соединении и, следовательно, на равноценность атомов углерода трехчленного кольца.

Борфорид трифенилциклопропенилия реагирует с метанолом в присутствии щелочи с образованием ковалентного циклопропенилметилового эфира, который при обработке газообразным HBr превращается в ионный бромид трифенилциклопропенилия:

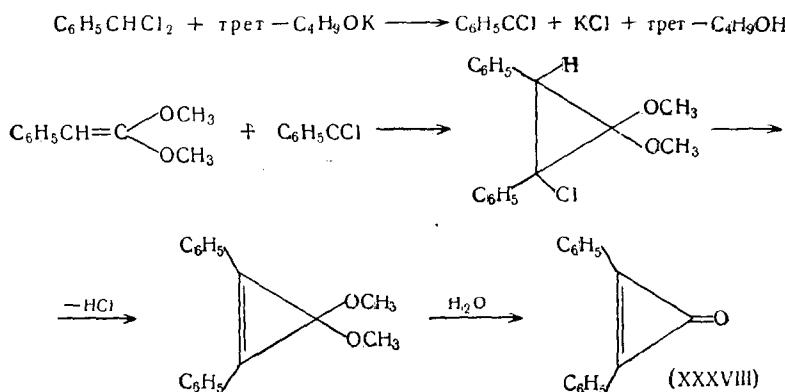


При действии водного раствора щелочи на соли трифенилциклопропенилия происходит раскрытие трехчленного цикла:

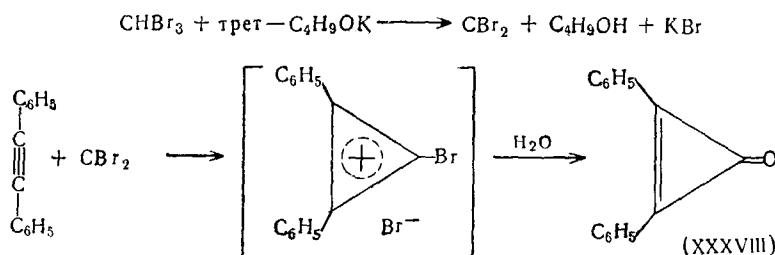


Согласно расчету Бочвара, Станкевича и Чистякова¹⁴³, общая энергия сопряжения в трифенилциклопропенильном катионе составляет 9,16 β ; это превышает сумму энергий сопряжения в трех фенильных группах и в катионе циклопропенилия на 1,16 β .

Вторым, недавно полученным производным системы циклопропенилия, явился дифенилциклопропенон (XXXVIII). Бреслау, Хайн и Мирра¹⁴⁴ синтезировали его, исходя из ацетала фенилкетена по схеме:



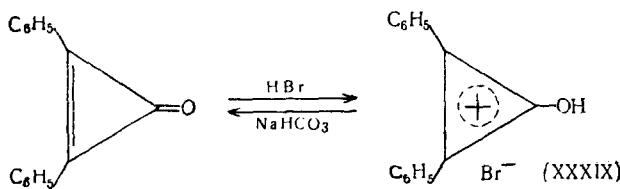
В работе Вольпина, Корешкова и Курсанова¹⁴⁵ это соединение получено присоединением дихлоркарбена или дигалогенкарбена к толану:



Как и следовало ожидать, дифенилциклопропенон в результате тенденции к образованию ароматической системы циклопропенилия является по своим свойствам трехчленным аналогом тропона.

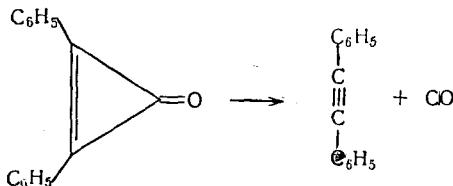
Особенно замечательно высокое значение дипольного момента этого кетона, которое по данным Сыркина и Шидловской составляет 5,08 D ¹⁴⁵. Для сравнения можно указать, что дипольный момент бензофенона равен лишь 2,95 D , а самого тропона — 4,30 D .

Подобно тропону, дифенилциклопропенон при действии газообразного хлористого и бромистого водорода образует соли¹⁴⁵:

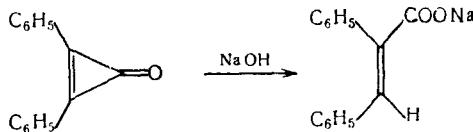


Полученное производное ароматического катиона циклопропенилия — бромид дифенилоксициклогепенилия (XXXIX) нерастворим в неполярных растворителях, но растворим в спирте, ацетоне и ацетонитриле. На ионное строение бромида указывает немедленное выпадение осадка AgBr при действии спиртового раствора AgNO_3 , а также выделение HBr при действии концентрированной серной кислоты. При обработке бромида водным раствором NaHCO_3 он количественно переходит в дифенилциклопропенон.

Примечательна стабильность дифенилциклопропенона и бромида дифенилоксициклогепенилия, несмотря на значительное угловое напряжение, составляющее в сумме 180° . Лишь при температуре выше 130° происходит распад кетона по схеме¹⁴⁴:



Раскрытие 3-членного цикла может быть также достигнуто нагреванием с раствором щелочи¹⁴⁵:



Интересно отметить, что литийалюминийгидрид даже при -70° восстанавливает не только карбонильную группу, но и двойную связь дифенилциклопропенона, что, по-видимому, также связано с высокой полярностью его молекулы¹⁴⁵.

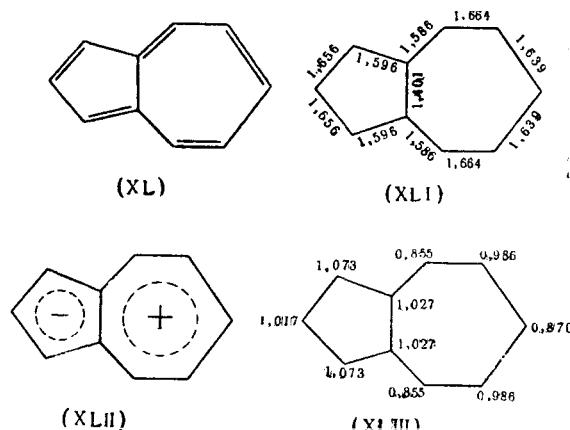
Стабильность дифенилциклопропенона, его необычайно высокий дипольный момент и способность образовывать соли с кислотами могут быть объяснены лишь исходя из существования ароматической системы циклопропенилия.

В настоящее время химия ароматической системы циклопропенилия находится на заре своего развития. Ближайшей задачей в этой области должен явиться синтез солей незамещенного катиона циклопропенилия и изучение его свойств.

АЗУЛЕНЫ

Интересным классом небензоидных ароматических соединений являются азулены, содержащие конденсированную систему пяти- и семи-членного циклов (обзоры по азуленам см. ¹⁴⁶⁻¹⁴⁸).

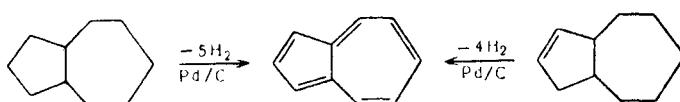
В 1936 г. Пфау и Платтнер¹⁴⁹ установили строение азулена, как бициклического углеводорода (XL) с чередующимися простыми и двойными связями. Число π -электронов в азулене (10), такое же, как и в нафталине, и подчиняется правилу Хюкеля ($4n+2$ при $n=2$), следовательно, есть все основания ожидать ароматичности системы азулена.



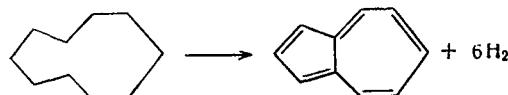
Ароматичность азуленов подтверждается измерением их теплот сгорания. Было найдено экспериментально¹⁵⁰, что энергия сопряжения в системе азулена равна 45 ккал/моль. По расчетным данным, энергия сопряжения этой системы составляет 3,0154 в¹⁵¹. Соответственно, порядок всех связей в азулене является промежуточным между двойными и простыми [см. схему (XLI)]¹⁵².

С ароматической стабильностью системы азулена связана легкость ее образования. В настоящее время известно большое число самых разнообразных реакций, в ходе которых получаются азулены. Гидропроизводные со скелетом азулена легко дегидрируются в азулен при действии хлоранила или SeO_2 .

Особенно интересно, что для получения азуленов с успехом может быть применено катализитическое дегидрирование на катализаторах платиновой группы, столь эффективное при дегидрогенизации циклогексановых производных в замещенные бензолы. Так, на палладированном угле при 320—335°, в тех же условиях, когда происходит дегидрирование декалина в нафталин, бицикло-(0, 3, 5)-декан и различные бицикло-(0, 3, 5)-декены дегидрируются с образованием азулена^{153, 154}.



При дегидрогенизации макроциклических углеводородов, наряду с образованием ароматических производных с конденсированными шестичленными циклами, получаются и заметные количества азулена. По данным Прелога^{155,156} при дегидрогенизации циклодекана над палладированным углем при 350° выход азулена составляет 19%; из циклодецена — 20,8%.



При 420—480° над активированным углем из циклодецена образуется до 60% азулена.

Азулены образуются также при высокотемпературной дегидрогенизации над смешанными окисными катализаторами ($500-600^\circ$) тетрагидродициклопентадиена, декалина и пергидроаценафтина¹⁵⁷.

Все эти данные подтверждают ароматичность системы азулена и ее стабильность, вполне сравнимую со стабильностью нафталина в тех же условиях.

Однако облако π -электронов в молекуле азулена не симметрично. Здесь оказывается рассмотренная выше тенденция пятичленного кольца превращаться в циклопентадиенидный анион, а семичленного — в тропилиевый катион. Хотя такое разделение зарядов, отражаемое формулой (XLII), происходит лишь в небольшой степени (дипольный момент азулена равен 1,0 D)⁶¹, оно весьма заметно оказывается на физических и химических свойствах азуленов.

Квантово-механический расчет распределения электронной плотности в азулене¹⁵² подтверждает его биполярное строение. Имеет место указанное на схеме (XLIII) распределение зарядов (плотность π -электронов больше единицы указывает на отрицательный заряд атома, меньше единицы — на положительный).

Таким образом, все атомы углерода пятичленного кольца несут отрицательный заряд, а семичленного (кроме атомов, общих для обоих колец) — положительный. Исходя из величин зарядов и учитывая поляризуемость молекулы азулена, Браун¹⁵² сделал вывод, что электрофильное замещение в азуленах будет протекать в положение 1, нуклеофильное и радикальное — в положение 4.

«Циклопентадиенидный» характер азуленов проявляется в большой легкости протекания реакций электрофильного замещения в пятичленном кольце. Азулен в этих реакциях значительно более активен, чем изомерный ему нафталин. Первый заместитель всегда вступает в азулен в положение 1, а второй в положение 3.

При нитровании азуленов действием столь мягких агентов, как нитрат меди в уксусном ангидриде или тетранитрометане, получен с хорошим выходом 1-нитроазулен^{158, 159}. При действии азотной кислоты в уксусном ангидриде образуется смесь 1-нитро- и 1, 3-динитроазулена¹⁶⁰. Сульфирование азуленов легко протекает при действии диоксан-сульфотриоксида с образованием 1-моносамещенных производных¹⁶¹. Азулен подвергается электрофильному замещению и при реакции с N-бром- или N-хлорсукцинимидом (действие Cl⁺ или Br⁺); при этом образуется 1-хлор- и 1-бром- либо 1,3-дихлор- и 1,3-дибромазулены¹⁵⁹.

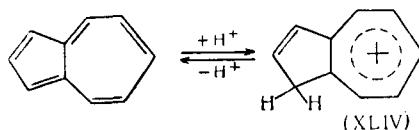
Ацетилирование азулена по Фриделю — Крафтсу приводит к 1,3-диацетильному производному, но при более мягком воздействии (уксусный ангидрид и SiCl₄ в CH₂Cl₂) удается получить 1-ацетилазулен^{159, 160}. Интересно, что ацетильная группа в 1,3-диацетилазулене легко подвергается электрофильному замещению на Cl⁺ (при действии NaOCl)¹⁶⁰. Ацилирование азулена фосгеном протекает еще в более мягких условиях, на холода и в отсутствие катализаторов¹⁶². При этом COCl вступает в положения 1 и 3. 1-Ацил-азулены могут быть получены и при непосредственном взаимодействии азуленов с карбоновыми кислотами без катализаторов¹⁶³.

Легко протекает формилирование азулена при действии диметилформамида и хлорокиси фосфора (с образованием 1-азуленальдегидов)^{164—166}. CH₃J и CH₃Cl метилируют азулен также в положение 1¹⁵⁸. Описано аминометилирование азуленов, протекающее в положения 1 и 3¹⁶⁷.

Азулены легко вступают также в реакцию азосочетания с солями арилдиазония, причем образуются 1-арилазозамещенные азулены^{168, 169}. При действии супером в спирте на азулен сразу выпадает продукт меркурирования; реакция эта протекает значительно легче, чем для тиофена¹⁵⁹.

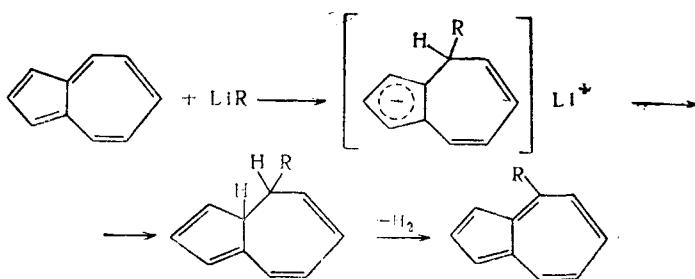
Наконец, легкость протекания реакций электрофильного замещения в азулене может быть продемонстрирована и на примере простейшей реакции электрофильного замещения — дейтерообмене. Недавно показано¹⁷⁰, что азулен, подобно циклопентадиенидам, быстро вступает в реакцию дейтерообмена в нейтральных средах, при этом происходит замещение только двух атомов H на D в положениях 1 и 3.

Свойства азулена как производного циклопентадиенидного аниона, проявляются и в его способности легко присоединять протон, при растворении в минеральных кислотах с образованием азулениевого катиона. (XLIV):



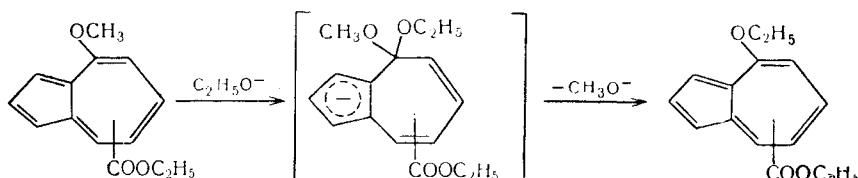
По своей основности азулен приближается к α -нитроанилину¹⁷¹ (pK 0,55 в $HCOOH$). При образовании солей хромофорная система азулена нарушается и окраска из синей переходит в желтую; возникающий азулениевый ион является, по существу, замещенным тропилиевым ионом и имеет максимум поглощения в ультрафиолете ($\lambda_{\text{макс}} 352 \text{ m}\mu$), значительно отличающийся от максимума поглощения исходного азулена ($\lambda_{\text{макс}} 580 \text{ m}\mu$).

Однако характерные для солей тропилия нуклеофильные реакции значительно менее изучены в системе азулена. Как показали Хафнер и Вельдес^{172,173}, металлоорганические соединения способны присоединяться к молекуле азулена, причем первый алкильный или арильный остаток вступает в положение 4, а второй в положение 8 (т. е. в места с наибольшим положительным зарядом):



Реакция эта аналогична рассмотренному выше присоединению металлоорганических соединений по семициклической двойной связи фульвенов.

По данным Рейда, Страффорда и Уорда¹⁷⁴, при действии амида натрия на азулен происходит нуклеофильное замещение с вступлением аминогруппы в семичленное кольцо (в положение 4). Однако при этом образовались лишь малые количества продукта реакции и строение его нельзя считать строго доказанным. По-видимому, протекание нуклеофильных реакций в азуленовой системе осложняется нестабильностью ее к действию оснований. Так, азулен быстро разрушается при нагревании со спиртовой щелочью. На примере более стабильной азуленкарбоновой кислоты удалось показать, что 4-метокси группа легко подвергается нуклеофильному замещению на этоксигруппу при действии спиртовой щелочи¹⁷⁴:



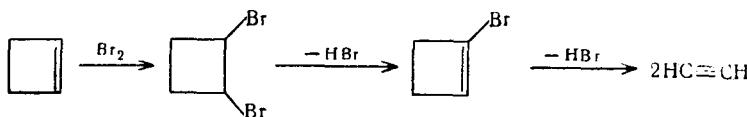
Можно ожидать, что для азулена и его солей удастся осуществить многие нуклеофильные реакции, изученные для солей тропилия и идущие в слабоосновных, нейтральных и кислых средах.

Таким образом, многочисленные физические и химические данные подтверждают ароматический характер азуленов, которые можно рассматривать как своеобразные «тропилийцикlopентадиенилиды», совмещающие как свойства ароматического цикlopентадиенидного аниона, так и ароматического тропилиевого катиона.

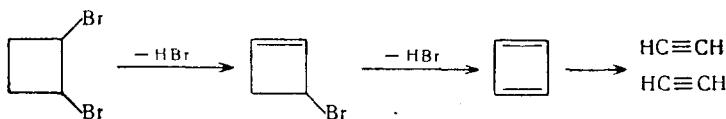
ЦИКЛОБУТАДИЕН

Исследования псевдоароматических систем циклобутадиена, циклооктатетраена, пенталина и гепталина, для которых ожидалось сходство с бензолом и наличие ароматических свойств, могут служить особенно ярким примером попыток экспериментальной проверки теоретических представлений об ароматичности.

Исходя из представлений гипотезы парциальных валентностей, Вильштеттер и Шмель ¹⁷⁵ в 1905 г. предприняли первую попытку синтеза циклобутадиена как возможной четырехчленной ароматической системы. Присоединяя бром к циклобутену, они получили 1,2-дигромциклобутан. Однако отщепление бромистого водорода от этого вещества оказалось осуществить значительно труднее, чем от обычных алифатических дигромидов. При действии хинолина на дигромциклобутан образуется окрашенный полимер и небольшие количества бутадиена. При нагревании дигромида со щелочью при 100—105° отщепляется лишь одна молекула бромистого водорода с образованием 1-бромциклобутена-1. Для отщепления второй молекулы бромистого водорода требуется нагревание с едким кали до 210°. При этом, однако, образуется не циклобутадиен, а ацетилен:

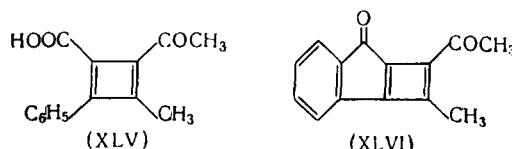


Обсуждая результаты этих опытов, Фаворский и Фаворская ¹⁷⁶ приходят к выводу, что Вильштеттер неправильно установил строение непредельного бромида, и что, по всей вероятности, реакция протекает с образованием бромида аллильного типа и его превращением в циклобутадиен, далее расщепляющийся до ацетилена:



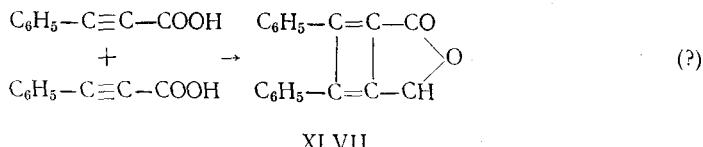
Неудача первой попытки синтеза циклобутадиена надолго отбила у химиков охоту вновь заняться этим вопросом. Хотя время от времени и появлялись попытки приписать тому или иному органическому соединению строение производного циклобутадиена, однако ни разу они не были достаточно обоснованы.

Так, совершенно бездоказательно Руемани и Мериман ¹⁷⁷ приписали одному из продуктов реакции $C_6H_5\equiv CCOC_1$ с натрийпроизводным ацетонилацетона строение (XLV) и для продукта его превращения — строение (XLVI).



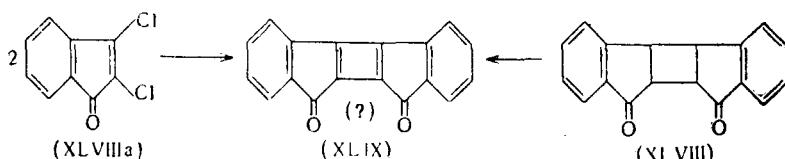
Недавно проведенная проверка этих данных показала, что первое вещество, в действительности является 5-метил-6-фенилсалциловой кислотой, а второе 2-окси-4-метил-9-флуоренонон¹⁷⁸.

Мантей¹⁷⁹ и Ланзер¹⁸⁰ предложили для трифенилтримезиновой кислоты и ее ангидрида (образующегося из фенилтетроловой кислоты) строение замещенного циклобутадиена (XLVII):

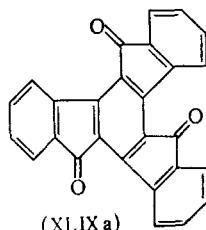


Однако вскоре было однозначно установлено, что эта кислота является 1-фенилнафтилинкарбоновой-2,3-кислотой^{181,182}.

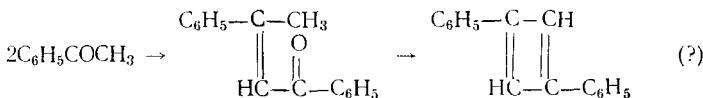
Точно также, труксинхинон, образующийся при окислении труксона (XLVIII) и при обработке медью дихлориндана (XLVIIIa)¹⁸³



для которого предлагалась указанная выше циклобутадиеновая структура (XLIX)^{180,183-185}, в действительности оказался тримером инденолинового бирадикала — трибензоиленбензолом (XLIXa)¹⁸⁶⁻¹⁸⁸:



Столь же неосновательно была приписана циклобутадиеновая структура одному из продуктов конденсации ацетофенона или фенилуксусного альдегида в присутствии этилата натрия или спиртовой щелочи^{189,190}:

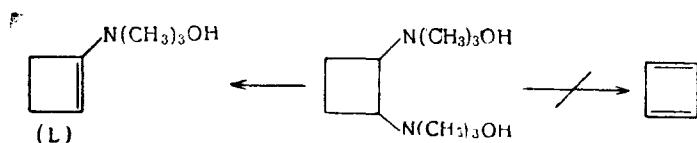


При проверке оказалось, что он является 3,5-дифенилтолуолом¹⁹¹.

Уже приведенных примеров достаточно, чтобы считать необходимым с особой осторожностью подходить ко всем случаям, когда авторы только на основании методов синтеза и элементарного состава полагают, что какое-либо соединение имеет строение, включающее циклобутадиеновый фрагмент. До сих пор при проверке всего оказывалось, что в этих случаях либо происходит изомеризация, либо три(поли)-меризация, но никогда не удавалось подтвердить наличия циклобутадиенового кольца.

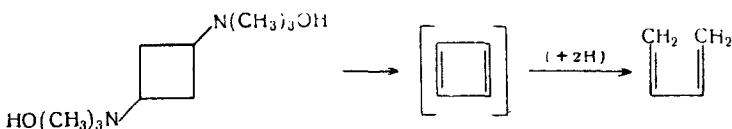
Однако в последнее время, в связи с возросшим интересом химиков к проблеме ароматичности и к небензойным ароматическим системам, вновь были предприняты целенаправленные попытки синтеза циклобутадиена и его производных.

Бухман, Шлеттер и Реймс¹⁹² пытались использовать для этого разложение гидроокиси *транс*-1,2-бис-(trimетиламмоний)-циклобутена:



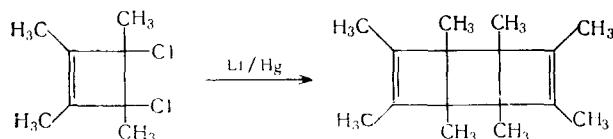
В продуктах реакции были найдены диметиламин, триметиламин, транс-1,2-бис (диметиламино)-цикlobутан, циклобутанон, но циклобутадиена обнаружить не удалось. Авторы считают, что их неудача объясняется протеканием 1,2-цис-отщепления с промежуточным образованием гидроокиси 1-(триметиламмоний)-бутена-1 (*L*).

Чтобы избежать 1,2-отщепления, Неницеску с сотрудниками¹⁹³ недавно попытались получить циклобутадиен разложением гидроокиси 1,3-бис-(триметиламмоний)цикlobутана. К своему удивлению они обнаружили, что вместо циклобутадиена образовался преимущественно бутадиен-1,3:

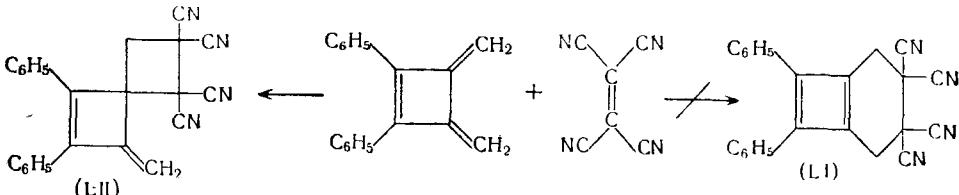


Неницеску считает, что в ходе реакции первоначально образуется циклобутадиен, который отнимает водород от других присутствующих в реакционной смеси веществ и превращается в бутадиен.

Точно также окончилась неудачей попытки Криге и Луи¹⁹⁴ превратить 3,4-дихлор-1,2,3,4-тетраметилцикlobутен-1¹⁹⁵ в тетраметилциклобутадиен. Дегалогенирование удалось осуществить только при действии амальгамы лития, но при этом вместо производного циклобутадиена образовался его димер:

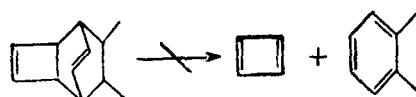


При реакции дифенилдиметиленциклобутена с тетрацианоэтиленом не образовалось ожидаемое производное циклобутадиена (*L I*) (в соответствии с обычной схемой диенового синтеза), а неожиданно получился его спироциклический изомер (*L II*)¹⁹⁶:



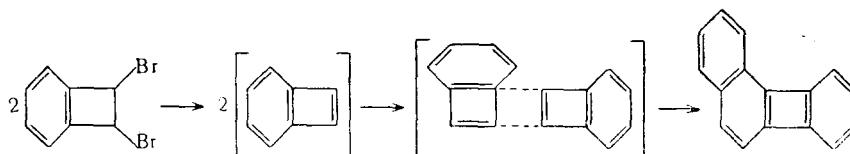
Ни в одном из случаев, когда можно было бы ожидать изомеризации какого-либо соединения в производное циклобутадиена (по аналогии с изомеризацией многочисленных соединений в производные бензола), такой переход не осуществлялся. Так, 1,3-диметиленциклобутан не переходит в 1,3-диметилциклобутадиен. 1-Метилен-3-метилциклобутен-2 легко изомеризуется в 1,3-диметиленциклобутан, но не дает производного циклобутадиена¹⁹⁷. Точно также в производные циклобутенона и циклобутандиона не образуют енолов или енолацетатов, ствечающих циклобутадиеновой структуре (ср.^{198,199}).

При пиролизе различных аддуктов циклооктатетраена можно было бы ожидать вылета циклобутенового мостика с образованием циклобутидиона, например:

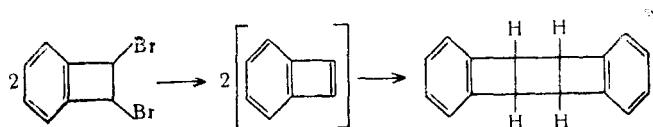


Однако во всех случаях вместо этого образуется бутадиен-1,3^{193,200}.

Наконец, можно указать на ряд попыток получения бензоциклогубтидиона, который, казалось бы, должен быть устойчивее, чем сам циклобутидийен. При обработке 1,2-дибромбензоциклогубтидиона цинковой пылью образовался не бензоциклогубтидийен, а его димер²⁰¹:

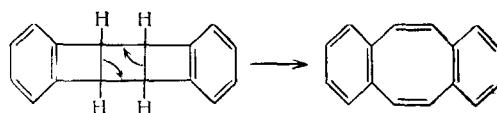


Точно также при дегидробромировании 1,2-дибромбензоциклогубтидиона образуется не бромзамещенный бензоциклогубтидийен, а его димер²⁰¹. Аналогично протекает дебромирование и при действии амальгамы лития²⁰². Любопытно отметить, что если ту же реакцию проводить в присутствии тетракарбонила никеля, то образуется димер иного строения²⁰³:

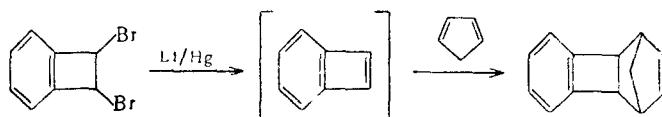


Роль тетракарбонила никеля, по-видимому, заключается в том, что он образует нестабильный π-комплекс с промежуточно возникающим бензоциклогубтидием, который термически разлагаясь дает димер.

Можно было бы ожидать, что пиролиз этого димера приведет к образованию мономерного бензоциклогубтидиона, однако оказалось, что при 150—155° димер превращается в дибензоциклооктатетраен²⁰³:

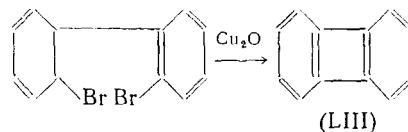


Нениеску, Аврам и Дину²⁰² остроумно доказали промежуточное образование неустойчивого бензоциклогубтидиона в такого рода реакциях. Они проводили реакцию 1,2-дибромбензоциклогубтидиона с амальгамой лития в присутствии цикlopентадиена (в качестве диенового компонента реакции Дильса — Альдера), и выделили аддукт цикlopентадиена с бензоциклогубтидением:



Особо следует отметить, что дибензоциклогубтидийен (дифенилен) (LIII) в отличие от циклогубтидиона и бензоциклогубтидиона является

вполне стабильным веществом. После многочисленных неудачных попыток он был получен в 1941 г. Лотропом²⁰⁴ перегонкой 2,2'-дибромдифенилена или 2,2'-дифенилиодоний йодида над закисью меди:



В дальнейшем дифенилен был синтезирован также при реакции 2,2'-димагнийбромдифенила с хлорной медью^{205,206} и нагреванием дифениленрутти с серебром²⁰⁷. Аналогичным методом были получены также замещенные дифенилены^{206,208}, 1,2-динафтилен²⁰⁹ и 2,3-динафтилен²¹⁰. Строение дифенилена было подтверждено электронографическими²¹¹ и рентгеноструктурными²¹² исследованиями.

Различие между циклобутадиеном и его дibenзопроизводным объясняется, видимо, тем, что дibenзопроизводное фактически не является производным циклобутадиена. В нем имеется 2 бензольных кольца, связанных σ -связями s^2p^2 -гибридизации, в связи с чем расстояние между двумя бензольными кольцами составляет 1,46 Å. Ультрафиолетовые спектры дифенилена^{213, 214} указывают, по-видимому, на некоторое взаимодействие ароматических колец через 4-членный цикл.

Рассмотрение всего изложенного выше материала по попыткам синтеза циклобутадиена и его производных приводит к выводу, что циклобутадиен является весьма неустойчивым соединением. Образование циклобутадиена чрезвычайно затруднено. Даже если циклобутадиен образуется, то он весьма быстро вступает во вторичные процессы. В этом отношении циклобутадиен может быть отнесен к самым реакционноспособным олефинам, но отнюдь не к ароматическим системам.

Неустойчивость циклобутадиена и отличие его от бензола чаще всего объясняют значительным угловым напряжением в 4-членном кольце с 2 двойными связями. Действительно, напряжение для каждого угла циклобутадиена составляет $120 - 90 = 30^\circ$, и на всю молекулу $30^\circ \times 4 = 120^\circ$. Это объяснение встречается до сих пор у многих авторов как в работах, посвященных ароматическим системам^{1,215}, так и в общих руководствах²¹⁶. Однако оно не выдерживает серьезной критики. Ведь устойчивы дифенилен (с суммарным угловым напряжением также 120°), дифенилдиметиленциклобутен (напряжение 120°), циклопропен (напряжение 169°). Более того, вполне устойчивыми оказались недавно полученные производные циклопропенона и циклопропенилия с угловым напряжением $\sim 180^\circ$.

В последнее время на основании рассмотрения значительного литературного материала Кнунианц, Дяткин и Гамбарян²¹⁷ убедительно показали, что сложившееся представление о трудности образования четырехчленных циклов и нестойкости соединений этого типа, в действительности, необоснованно.

Таким образом, можно сделать вывод, что в основе резкого отличия свойств циклобутадиена и бензола лежит не напряженность системы циклобутадиена (ср. также³²), а отличие в характере π -электронных систем этих соединений, предсказываемое методом молекулярных орбит.

Приведенный экспериментальный материал показывает также ошибочность выводов об ароматичности циклобутадиена, полученных при помощи метода валентных структур.

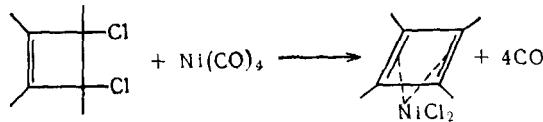
Исходя из данных метода молекулярных орбит о неустойчивости π -электронной системы циклобутадиена и наличия в его молекуле двух неспаренных электронов, Лонгет-Хиггинс и Оргел²¹⁸ предположили, что циклобутадиен должен давать стабильные комплексы с переходными металлами. Рассматривая симметрию молекулярных орбит циклобута-

диена, они пришли к выводу, что за счет 2 неспаренных электронов, находящихся на дважды вырожденной несвязывающей орбите e_g , возможно образование двух ковалентных π -связей с атомом металла. Кроме того, возможны слабая координационная σ -связь металла с связывающей a_{1u} орбитой кольца и слабая σ -связь с разрыхляющей a_{2u} орбитой кольца. Из этого рассмотрения следует, что комплекс циклобутадиена будет даже более стабилен, чем цикlopентадиенильный комплекс.

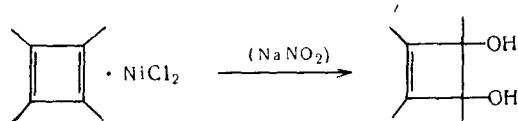
Рассматривая возможную электронную структуру такого рода циклобутадиенильных комплексов, Лонгет-Хиггинс и Оргел приходят к выводу, что возможно образование комплексов типа $(C_4H_4)MeX_4$ с внешней 18-электронной (для комплексов нейтральных атомов) или 16-электронной (для комплексов катионов) оболочкой, например $[(C_4H_4)AuCl_2]^+$, $(C_4H_4)Ni(CN)_2$, $(C_4H_4)Ni(CO)_2$, $[(C_4H_4)Co(CO)_2]^+$ и т. д.

Предположение о возможности существования такого рода стабильных комплексов циклобутадиена оказалось весьма плодотворным. Так, можно думать, что соединение, полученное еще в 1908 г. Маковкой²¹⁹ при пропускании ацетилена в водный раствор $PdCl_2$ и имеющее состав $(C_4H_4)PdCl(OH)$ в действительности является комплексом циклобутадиена. Вполне вероятно, что полимеризация ацетилена в циклооктатетраен в присутствии $Ni(CN)_2$ протекает через промежуточное образование циклобутадиенового комплекса $(C_4H_4)Ni(CN)_2$. Предполагают, что такие комплексы могут являться промежуточными продуктами и в ряде других реакций ацетилена²²⁰.

Блестящим подтверждением правильности предсказания о стабильности комплексов циклобутадиена с переходными металлами явились недавно опубликованные работы по синтезу такого рода соединений. При действии карбонила никеля на тетраметилдихлорциклобутен в кипящем бензоле Криге и Шродер²²¹ получили с хорошим выходом комплекс тетраметилциклобутадиена состава $C_8H_{12}NiCl_2$:



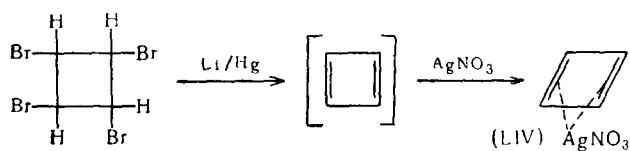
Это вещество образует красно-фиолетовые кристаллы, растворимые в воде с кроваво-красным, а в хлороформе с фиолетовым окрашиванием. Спектр ядерного магнитного резонанса этого вещества указывает на присутствие 12 равноценных атомов водорода. Подтверждением мономерности тетраметилциклобутадиена в этом комплексе может служить реакция комплекса с нитратом натрия, при которой образуется *cis*-тетраметилциклобутендиол, ранее полученный при гидролизе тетраметилдихлорциклобутена:



Комплекс настолько устойчив, что разлагается лишь при 250° . При этом образуется димер тетраметилциклобутадиена:



Аврам, Марика и Неницеску²²² при действии амальгамы лития на 1,2,3,4-тетрабромциклогубутан выделили получающийся неустойчивый циклобутадиен в виде комплекса с азотнокислым серебром, имеющего, по-видимому, строение (LIV):



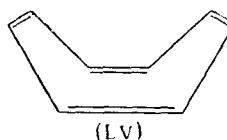
Этот комплекс разлагается при нагревании с водой и выделяющийся при этом весьма неустойчивый газ может быть вновь поглощен раствором азотно-кислого серебра.

ЦИКЛООКТАТЕТРАЕН

Вопрос об отсутствии ароматического характера у циклооктатетраена в настоящее время настолько ясен и доказан столь большим числом экспериментальных исследований, что мы можем ограничиться здесь лишь кратким рассмотрением основных данных.

Химические свойства циклооктатетраена указывают на присутствие в его молекуле типичных двойных связей. Так, он легко окисляется перманганатом калия или раствором сульфата ртути, присоединяет хлор, бром и бромистый водород, а также литий и натрий, восстанавливается водородом на никелевом, палладиевом и платиновом катализаторах, вступает с диенофилами в реакцию Дильса — Альдера (см., например, обзор²²³).

Рентгеноструктурное и электронографическое исследование строения молекулы циклооктатетраена также указывает на присутствие в ней чередующихся простых и двойных связей^{224,225}. Эти данные согласуются с результатами многочисленных спектральных исследований. Пространственное строение молекулы циклооктатетраена, по-видимому, отвечает симметрии D_{2d} в соответствии с формой «ванны» («ладьи») (LV)^{226—228}.



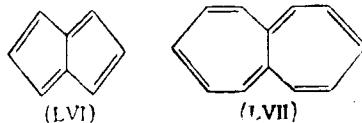
Результаты термохимических исследований свидетельствуют об отсутствии в циклооктатетраене заметного сопряжения; теплота его образования из элементов (при 25°) составляет $59,07 \pm 0,29$ ккал/моль и он на 34 ккал/моль менее стабилен, чем изомерный стирол²²⁹.

Таким образом, как физические, так и химические данные согласуются с расчетом по методу молекуллярных орбит, согласно которому молекула циклооктатетраена не является ароматической^{25,27,32,230}, ее энергия сопряжения должна быть не велика (не свыше 18,8 ккал/моль) и молекула должна содержать чередующиеся простые и двойные углерод-углеродные связи разной длины²⁷.

Как известно, циклооктатетраен образует дилитиевое производное $Li_2C_8H_8$. По неподтвержденному пока сообщению Уббелоде²³¹, магнитная восприимчивость этого соединения указывает на то, что оно имеет строение $Li_2^{2+}(C_8H_8)^{2-}$ и является производным системы $C_8H_8^{2-}$ с 10 π-электронами, имеющей ароматический характер. В отличие от дилитиевого производного, дигидроциклооктатетраен не является солью катиона $C_8H_8^{2+}$ и не ароматичен.

ПЕНТАЛИН И ГЕПТАЛИН

Если с точки зрения высказанных выше теоретических соображений рассмотреть ближайшие бициклические аналоги азулена и нафталина — пенталин (LVI) и гепталин (LVII), то легко прийти к выводу, что, несмотря на наличие чередующихся простых и двойных связей, они не должны обладать ароматическими свойствами:



В пенталине имеется система 8 π -электронов, в гепталине соответственно 12 π -электронов, т. е. в обоих случаях нет условий для образования замкнутой в смысле Хюккеля электронной оболочки с 4 $n+2$ π -электронами.

Иные результаты получаются при квантово-механических расчетах пенталина и гепталина по методу валентных структур. Эти расчеты дают энергию сопряжения в пенталине 1,10 α (где $\alpha \approx 32$ ккал)^{232–236}, т. е. такую же как для бензола; в расчете же на один π -электрон она равна энергии сопряжения в азулене.

Отличие заключается в том, что согласно методу валентных структур, волновая функция, выражающая основное состояние пенталина и гепталина (а также циклобутадиена), является несимметричной относительно осей симметрии молекулы (изменяет знак при некоторых операциях симметрии)^{25, 233, 234}. В то же время волновые функции азулена, нафталина, антрацена полностью симметричны. В связи с этим Крэг²⁵ предложил, чтобы соответствующие циклические молекулы с полностью симметричным основным состоянием классифицировались как нормальные ароматические, а с неполностью симметричным основным состоянием (пенталин, гепталин, циклобутадиен, циклооктатетраен) как псевдоароматические. Однако Крэг при этом признает, что нет никакой прямой связи между отмеченным отличием в симметрии волновой функции и возможной неустойчивостью такого рода псевдоароматических систем, так как метод валентных структур предсказывает для них высокую энергию сопряжения.

Расчеты по методу молекулярных орбит также указывают на значительную энергию сопряжения — 2,486 β (или 1,087 γ) в пенталине^{232–236}, 3,61 β в гепталине²³⁵. Отсюда рядом автором был сделан вывод о стабильности этих систем^{235, 237}.

Надо полагать, однако, что такого рода заключение преждевременно и что рассмотренные выше квантово-механические критерии ароматичности позволяют прийти к иным выводам. Расчет по методу молекулярных орбит дает следующие уровни энергии молекулярных орбит в пенталине, гепталине и для сравнения в азулене (в единицах γ)²³⁵ (где γ , примерно, равно 42 ккал/моль).

	Пенталин	Азулен	Гепталин
Разрыхляющие уровни	+4,4003	+4,7436	+3,5873
	+3,5089	+3,0548	+1,3333
	+2,5566	+0,9045	+0,7985
	+1,3180	+0,4449	+0,3373
	+2,1876		
Несвязывающие уровни	0	—	0
Связывающие уровни	-0,4221	-0,4264	-0,8000
	-0,8000	-0,7260	-0,9910
	-1,0448	-1,0125	-1,0809
	-1,4775	-1,1689	-1,2087
		-1,4645	-1,4516

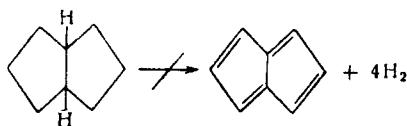
Как видно из этих данных, 8 π -электронов пенталина могут занять 4 связывающие орбиты, а 10 π -электронов азулена соответственно 5 связывающих орбит. При этом в пенталине ближайшим незанятым оказывается уровень с энергией равной 0, в то время как в азулене, бензоле, нафталине и во всех других конденсированных производных бензола ближайшим незанятым уровнем всегда является разрыхляющий уровень. Разность между высшим занятим и низшим незанятым уровнями в случае пенталина поэтому сравнительно мала ($0,4221 \text{ } \gamma$), в то время как для азулена она составляет $0,8713 \text{ } \gamma$, для бензола $2,1333 \text{ } \gamma$, для нафталина $1,2662 \text{ } \gamma$, для фенантрена $1,2388 \text{ } \gamma$ и т. д.²³⁸. Благодаря наличию у пенталина незанятого уровня с энергией равной нулю его молекула должна сравнительно легко переходить из основного синглетного в возбужденное триплетное (бирадикальное) состояние и, следовательно, должна быть весьма реакционноспособной. С другой стороны, высокая реакционная способность пенталина связана также с тем, что молекула его способна принимать пару электронов на незанятый несвязывающий уровень и, таким образом, легко вступать во взаимодействие с различными нуклеофильными реагентами.

В случае гепталина 10 из 12 π -электронов находятся на связывающих уровнях, а 2 — на несвязывающем уровне с энергией равной нулю. Следовательно, можно ожидать, что молекула гепталина будет способна легко отдавать свою пару электронов при действии даже слабых нуклеофильных агентов.

Можно сделать вывод, что системы π -электронов пенталина и гепталина не являются «замкнутыми», так как они легко без заметной затраты энергии могут приобретать (пенталин) или отдавать (гепталин) π -электроны. Пример пенталина и гепталина наглядно показывает, что устойчивость ароматической системы определяется не только высокой энергией сопряжения π -электронов, но и характером заполнения ее молекулярных орбит («замкнутостью» электронной оболочки). Другими примерами, подтверждающими это положение, могут быть катион $C_5H_5^+$, для которого энергия сопряжения составляет $1,24 \text{ } \beta$, и анион $C_7H_7^-$ с энергией сопряжения $2,83 \text{ } \beta$. Однако в первом имеется один незанятый связывающий электронный уровень, а во втором два электрона находятся на разрыхляющих уровнях. Поэтому обе эти системы, несмотря на высокую энергию сопряжения, нестабильны и не ароматичны. Богатый экспериментальный материал по многочисленным попыткам синтеза системы пенталина и гепталина подтверждает сделанный выше вывод о неароматичности этих систем.

Впервые вопрос о существовании пенталина как возможной ароматической системы был поднят Армитом и Робинсоном²³⁹. В дальнейшем, основываясь на выдвинутых Робинсоном представлениях о необходимости секстета π -электронов в ароматических системах, они высказали сомнение в возможной ароматичности пенталина¹⁹.

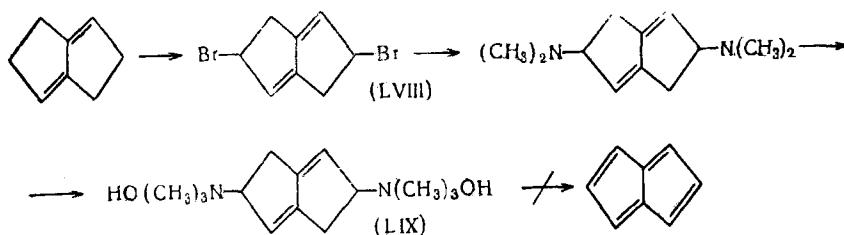
Исходя из формальной аналогии между пенталином и нафталином, Баррет и Линстед²⁴⁰ предположили, что пенталин мог бы быть получен при дегидрировании *цис*-бицикло-(0,3,3)-октана, так как нафталин легко получается дегидрированием декалина:



Однако при $300-320^\circ$ над платинированным asbestosом *цис*-бицикло-(0,3,3)-октан не претерпел никаких изменений. Точно также не удалось дегидрировать 2-бензилиден-*цис*-бицикло-(0,3,3)-октан в жидкой фазе при действии селена²⁴¹.

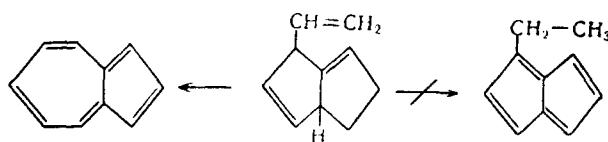
Неудачей окончилась и попытка провести катализическую дегидрогенизацию тетрагидропенталинов²⁴². При пропускании смеси тетрагидропенталинов над платинированным асбестом при 360—380° или платинированным углем при 320—340° она практически оставалась без изменения, хотя в тех же условиях тетралин почти количественно превращался в нафталин. Оказались безуспешными и попытки превратить тетрагидропенталин в пенталин последовательным проведением реакций галогенирования и дегидрогалогенирования²⁴².

Блуд и Линстед²⁴¹ изучили различные пути, которые могли бы привести к пенталину или его производным. Так, из тетрагидропенталина действием N-бромсукцинимида был получен дигромид (LVIII), переведенный далее в бис-четвертичное аммониевое основание (LIX). Однако при расщеплении последнего го Гофману вместо пенталина была получена только смола:

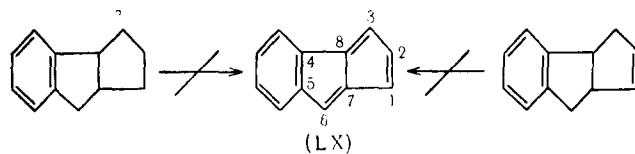


Наконец, окончились неудачей попытки тех же авторов осуществить дегидрогенизацию тетрагидро-1,4-диметилпенталина в 1,4-диметилпенталин над палладиевой чернью, или палладированном углем.

Винилтетрагидропенталин при пропускании над палладированным асбестом также не превратился в замещенный пенталин; наблюдалось лишь образование небольших количеств азулена²⁴³:

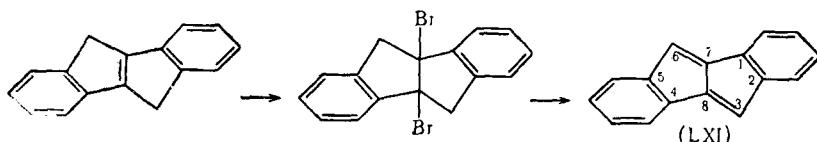


Столь же безуспешными оказались попытки катализической дегидрогенизации гексагидро- или тетрагидропроизводного для получения бензопенталина (LX)^{244, 245}:



Не удалось осуществить и дегидрогенизацию 4,5-дигидро-3,6-дифенилбензопенталина несмотря на то, что для этого были использованы самые разнообразные методы (катализическая дегидрогенизация, действие хлоранила, дегидроиндиго, хлористого сульфурила, тетраacetата свинца, двуокиси селена, бромирование N-бромсукцинимидом с последующим дегидробромированием и др.)²⁴⁶. Неудачей окончилась и аналогичная попытка получения 4-метил-6-изопропилбензопенталина²⁴⁷.

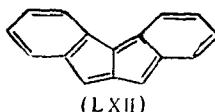
В 1952 г. Блуд и Линстед²⁴⁸ получили 1,2-4,5-дibenзопенталин (LXI), в котором пенталиновая система стабилизована двумя бензольными кольцами; его удалось получить при нагревании с уксусной кислотой серебром продукта бромирования 3,6-дигидробензопенталина:



Свойства этого соединения со всей очевидностью указывают на отсутствие ароматичности в пенталиновой системе. Дибензопенталин быстро гидрируется при комнатной температуре в присутствии палладированного угля с образованием тетрагидробибензопенталина; восстанавливается амальгамой натрия в спирте до 3,6-дигидробибензопенталина, легко полимеризуется из растворов в присутствии каталитических количеств кислот, энергично присоединяет 1 молекулу брома, очень легко подвергается озонированию по связям 6,7 и 3,8. Следовательно, химическое поведение дибензопенталина подобно поведению сопряженных диенов.

Интересно отметить, что в отличие от пенталина (LVI) стабилизированная двумя бензольными ядрами система 1,2-4,5-дибензопенталина (LXI) образуется сравнительно легко и ее многочисленные 3,6-производные известны сравнительно давно²⁴⁹⁻²⁶⁰; в основном, они получены Брандтом с сотрудниками²⁵⁰⁻²⁶⁰. Все эти соединения, подобно незамещенному дибензопенталину, проявляют свойства типичных олефинов.

Попытки синтеза 1,2-5,6-дибензопенталина (LXII) закончились неудачей²⁶¹, хотя согласно расчету его энергия сопряжения должна составлять почти ту же величину (110 ккал/моль), что и в 1,2-4,5-дибензопенталине (120 ккал/моль)²³⁶.



Из результатов синтетических исследований в области химии пенталина можно сделать следующие выводы:

1. Пенталин, бензо- и дибензопенталины в отличие от нафталина и азулена, не получаются при каталитическом дегидрировании соответствующих ди-, тетра-, гекса- или октагидропроизводных.

2. При самых разнообразных попытках синтеза пенталина и бензопенталина последовательным введением двойных связей в цикл образовывались лишь продукты полимеризации.

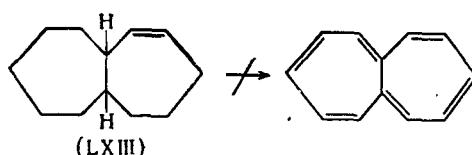
3. В тех случаях, когда бициклические кетоны при енолизации могли бы образовать систему двойных связей пенталина, такой енолизации не происходит.

4. В дибензопенталине центральные двойные связи проявляют свойства сопряженных двойных, а не ароматических связей.

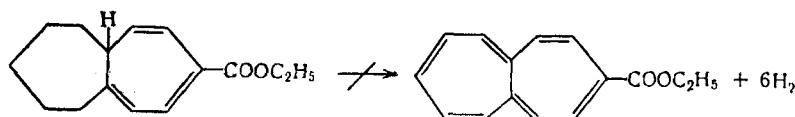
5. Можно также отметить, что, в отличие от азулена, ни пенталин, ни его производные не встречаются среди природных веществ.

В заключение кратко остановимся на попытках синтеза гепталина. Впервые вопрос о гепталине как возможно ароматической системе поднял Бейкер¹, который в 1945 г. на основании неверных представлений о природе ароматичности пришел к выводу, что система гепталина должна обладать ароматической стабильностью. Ошибочность этого вывода вытекает как из произведенного выше теоретического рассмотрения, так и из экспериментальных данных по попыткам синтеза гепталина и его производных.

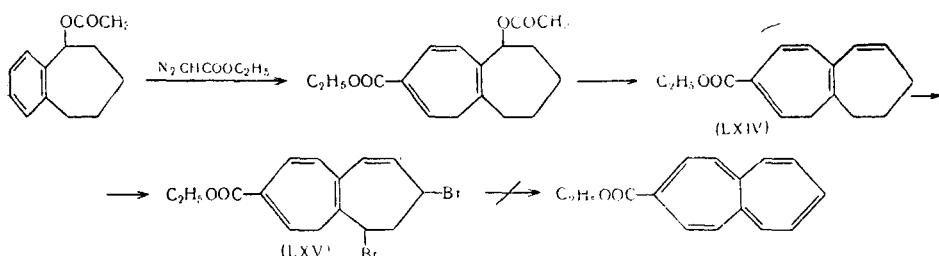
Так, окончилась неудачей попытка каталитической дегидрогенации декагидрогепталина (LXIII) над палладированным углем при 310—330° (в вакууме, при 4 мм)²⁶²:



Точно также не удалось получить замещенный гепталин исходя из этилового эфира бицикло-(5,5,0)-додекатриен-1,3,5-карбоновой-3 кислоты жидкофазной дегидрогенизацией, либо пропусканием над палладированным углем в паровой фазе²⁶³:



Была исследована возможность последовательного введения двойных связей, для получения системы гепталина²⁶². Для этого были проведены следующие реакции:



Действием 2 молей N-бромсукцинида на производное тетрагидрогепталина (LXIV) удалось получить дибромид (LXV), однако при дегидробромировании его самыми разнообразными агентами происходила перегруппировка с образованием веществ, содержащих бензольное кольцо.

Таким образом, ни разу не удалось синтезировать гепталин или его производные, что, очевидно, указывает на их малую стабильность и на отсутствие ароматических свойств в системе гепталина.

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ. ОБОБЩЕННОЕ ПРАВИЛО ХЮККЕЛЯ

В связи с рассмотрением систем азулена, пенталина и гепталина, целесообразно остановиться на общем вопросе о применимости правила Хюккеля для бициклических и полициклических систем.

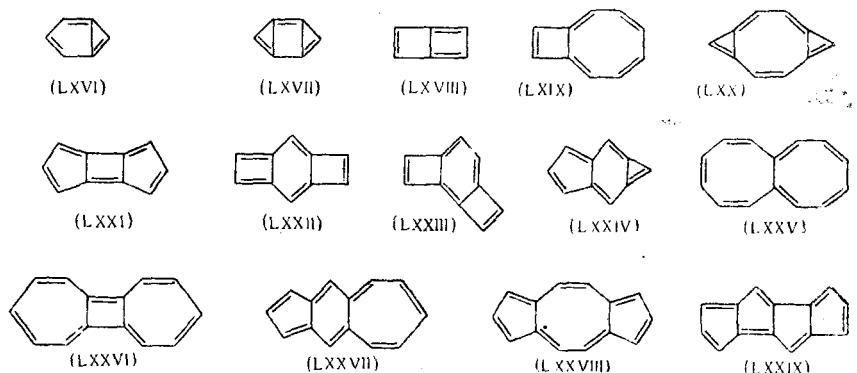
Критерий замкнутой электронной оболочки, как необходимое условие ароматичности, применим к любым циклическим системам. Однако правило о стабильности системы $4n+2 \pi$ -электронов было выведено Хюккелем лишь для моноциклических молекул. Рассмотрение многочисленных экспериментальных данных показывает, что оно применимо и к бициклическим конденсированным системам. Это легко понять, если принять, что центральная, мостиковая связь не вносит существенных изменений в ароматический характер системы и лишь необходима для сохранения копланарности. Такое упрощение тем более допустимо, что, как показывают расчеты, «возмущение», вызываемое центральной связью в нафталине и азулене, действительно не слишком велико и не может оказаться на общей ароматичности системы.

Если пренебречь мостиковой связью, оказывается, что нафталин и азулен — это производные 10-членного циклического углеводорода — цик-

лодекапентаена с числом π -электронов, равным 10 (т. е. $n=2$ в формуле Хюккеля $4n+2$) и поэтому ароматичны. Пенталин можно рассматривать как производное циклооктатетраена, а гепталин — как производное додекагексаена соответственно с 8 и 12 π -электронами и поэтому можно ожидать отсутствия у них ароматических свойств. Правило это может быть распространено и на ряд полициклических систем. Так, антрацен и фенантрен имеют 14 π -электронов и как производные 14-членного цикла должны быть ароматичны, согласно правилу Хюккеля (при $n=3$) и т. д.

В общей форме можно сказать, что *любая плоская (или близкая к плоской) конденсированная система, у которой нет атомов, общих более чем для двух циклов, будет ароматичной, если количество π -электронов в ней равно $4n+2$ (где n — целое число)**.

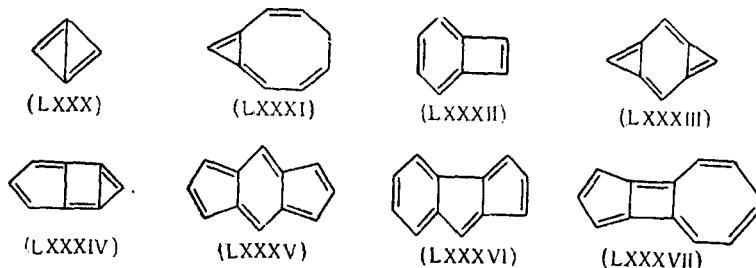
Согласно сформулированному обобщенному правилу можно ожидать ароматичности до сих пор неизвестных систем (LXVI) — (LXVIII), где $n=1$, (LXIX) — (LXXIV), где $n=2$; (LXXV) — (LXXIX), где $n=3$:



В каждом отдельном случае требуется, конечно, учитывать возможность снижения стабильности за счет значительного углового напряжения, например, в (LXVII), и за счет возможной некoplanарности восьмичленных колец, например, в (LXXV).

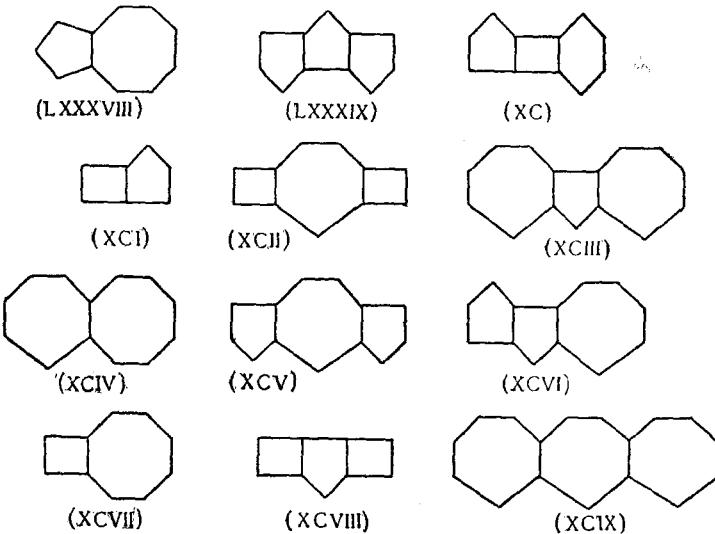
Известны расчетные данные для систем (LXVI), (LXVIII) и (LXXVI), которые подтверждают сделанный выше качественный вывод; энергия сопряжения этих систем составляет соответственно $2,39 \beta$, $1,66 \beta$ и $4,51 \beta$ ²². Особенно примечательно, что можно ожидать ароматичности конденсированных систем, состоящих из 2 циклобутадиеновых (LXVIII), 2 циклооктатетраеновых (LXXV) и 2 пенталиновых (LXXIX) фрагментов.

На основании того же обобщенного правила можно ожидать отсутствия ароматической стабильности для до сих пор неизвестных систем (LXXX) — (LXXXVII):

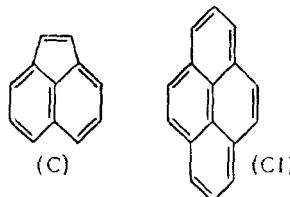


* Это правило, очевидно, относится только к системам, в которых мостиковая связь не включает дополнительных атомов (по номенклатуре Байера — системы, имеющие мостик из нуля атомов).

Наконец, из обобщенного правила вытекает, что системы (LXXXVIII) — (XCIII) будут устойчивы в виде однозарядных катионов, а (XCIV) — (XCIX) в виде однозарядных анионов *:



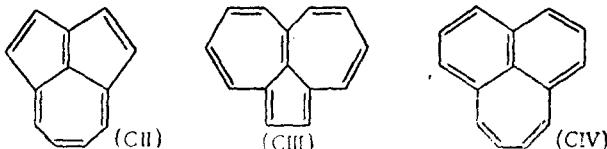
Сложнее обстоит вопрос с три- и полициклическими системами, имеющими атомы, общие для трех циклов. Для такого рода систем уже не действует правило о $4n+2$ π -электронах. Так, например, системы аценафтина (C) и пирена (CI) имеют соответственно 12 и 16 π -электронов, т. е. не подчиняются формуле $4n+2$, хотя и являются ароматическими.



Очевидно, что для каждой из таких систем необходимо произвести расчет по методу молекулярных орбит для того, чтобы определить количество связывающих, несвязывающих и разрыхляющих уровней и узнать, таким образом, образуется ли в молекуле замкнутая π -электронная система.

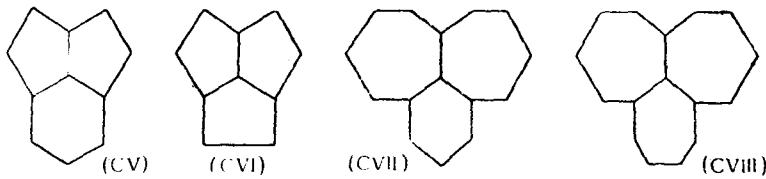
Такого рода расчет был произведен Дяткиной и Шусторовичем^{23,264} для ряда конденсированных трициклических систем, состоящих из пяти-, шести- и семичленных циклов, в том числе содержащих пенталиновую и гепталиновую системы.

Оказалось, что системы (CII) — (CIV) должны обладать ароматической стабильностью, так как первая имеет 6 связывающих орбит при общем числе π -электронов равном 12, вторая и третья — 7 связывающих



* Здесь и на стр. 340 для простоты указаны только углеродные скелеты ароматических систем.

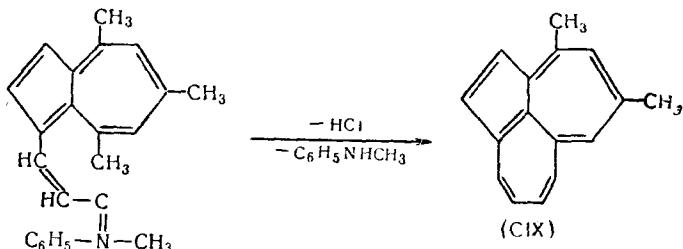
орбит и 14 π -электронов. Системы (CV) и (CVI) имеют по 6 связывающих орбит, а число π -электронов — 11 и 10:



Таким образом, они должны быть стабильны в виде соответственно однозарядного и двузарядного анионов с 12 π -электронами.

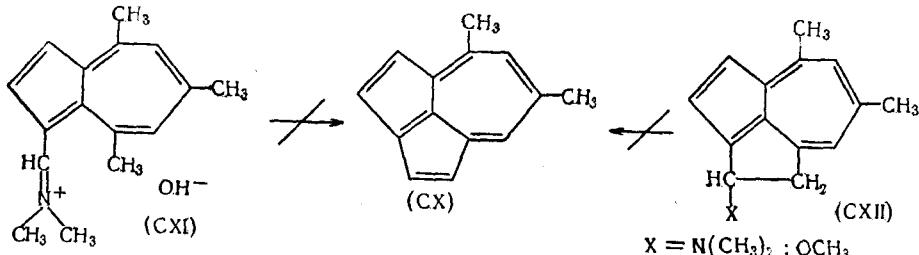
Аналогичное рассуждение приводит к выводу, что система (CVII) (7 связывающих орбит, 15 π -электронов) будет иметь тенденцию к переходу в однозарядный катион, а система (CVIII) (7 связывающих орбит, 16 π -электронов) — в двузарядный катион.

Результаты упомянутого выше расчета по методу молекулярных орбит получили недавно экспериментальное подтверждение. Хафнером и Шнейдером²⁶⁵ было синтезировано производное (CIX) одной из рассчитанных Дяткиной и Шусторовичем²³ систем (CIII):



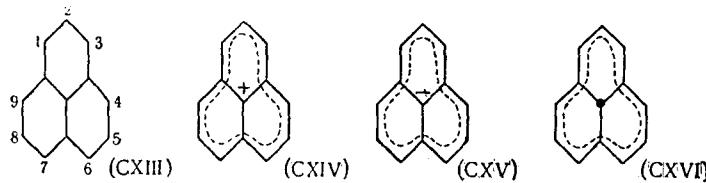
Соединение это оказалось вполне устойчивым. Оно, подобно азулену, растворяется в 50%-ной серной кислоте (с красным окрашиванием) и высаживается из этих растворов водой, легко подвергается реакциям электрофильного замещения (ацетилированию по Фриделю — Крафтсу и формилированию), спектр его сходен со спектром азулена. Все эти данные позволяют не согласиться с Хафнером и Шнейдером, которые рассматривают полученное ими вещество как производное гепталина. Судя по его свойствам, оно скорее является производным азулена, в котором положительный заряд находится в обоих семичленных кольцах.

Аналогичное производное азулена, содержащее два пятичленных кольца (CX) также должно быть устойчиво согласно упомянутым выше расчетам²³, однако получить его циклизацией соответствующих аммониевых солей (CXI) или введением двойной связи в 1,8-цикlopентеноазулен (CXII) пока не удалось²⁶⁶:

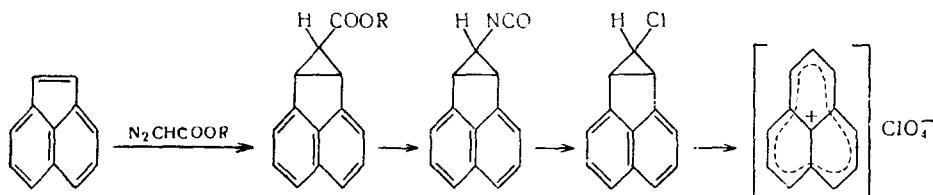


Наконец, следует остановиться еще на одной интересной трициклической системе — перинафтильной системе (CXIII), особо замечательной

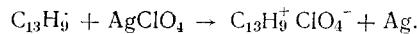
тем, что она может существовать в виде сравнительно устойчивого катиона (CXIV), аниона (CXV) и свободного радикала (CXVI):



Перинафтенильный катион (CXIV) получил Петти²⁶⁷ при помощи метода, разработанного ранее для синтеза солей тропилия. Действием диазоуксусного эфира на аценафтэн была получена кислота, переведенная далее, после перегруппировки Курциуса, в ковалентные изоцианаты и затем хлорид. Последний при обработке перхлоратом серебра превращается в перхлорат перинафтенилия:

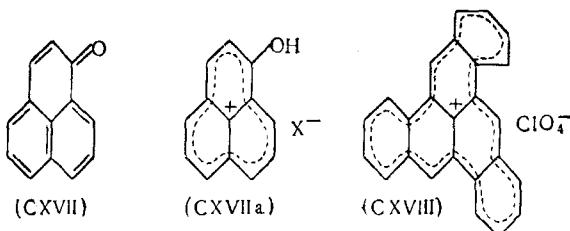


Эта соль нерастворима в неполярных растворителях и растворима в сильных кислотах, однако она легко гидролизуется и мало устойчива на воздухе. Та же соль может быть получена взаимодействием перхлората серебра с перинафтенильным радикалом²⁶⁸:



Свойства йодида перинафтилия $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{J}$ также указывают, по-видимому, на ионный характер связи между йодом и органическим остатком²⁶⁸.

Катион перинафтенилия хотя и менее устойчив, чем катион тропилия, однако, намного устойчивее, чем трифенилметильный катион. Способность перинафтенильной системы к образованию катиона сказывается и на свойствах соответствующего кетона — перинафтенона (CXVII)

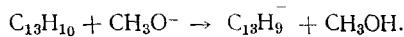


который во многом напоминает тропон. Так, перинафтенон растворим в кислотах и дает сравнительно устойчивые соли типа (CXVIIa)^{269, 270}.

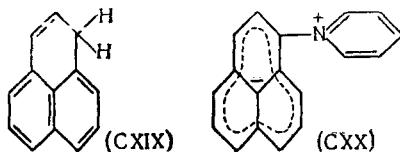
На близкую аналогию с тропоном указывает и сравнительно высокий дипольный момент перинафтенона, который, по данным Жданова с сотрудниками²⁷¹, составляет $3,99 D$ (в дионине). Еще выше значение дипольного момента у комплекса кетона с SbCl_5 ($8,49 D$)²⁷¹. Ультрафиолетовый спектр перхлората перинафтенона весьма сходен со спектром перхлората перинафтенильного катиона²⁷². Сниженная частота CO связи в кетоне (1637 cm^{-1}) также указывает на значительную поляризацию карбонильной группы. Аналогичной устойчивостью обладает и трибензо-

перинафтенильный катион (CXXIII), также дающий довольно стабильный перхлорат²⁷³.

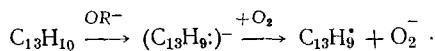
С другой стороны, свойства исходного углеводорода — перинафтена (CXXIX) указывают на то, что он, подобно цикlopентадиену, индену или флуорену при действии сильных оснований (фениллития, метилата калия) легко превращается в соответствующий анион (CXXV)²⁷²



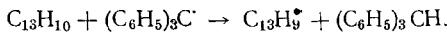
Анион этот окрашен в интенсивно красный цвет; при обработке йодистым метилом он алкилируется и образует метилперинафтэн. Способность к легкому образованию аниона проявляется также в том, что, подобно цикlopентадиену, перинафтэн в присутствии оснований легко конденсируется с бензальдегидом. Водород метиленовой группы перинафтена является значительно более кислым, чем у трифенилметана, хотя и менее кислым, чем у цикlopентадиена. Можно ожидать, что перинафтэн, подобно цикlopентадиену, будет образовывать устойчивые «илиды» типа (CXX).



С необычайной легкостью также образуется стабильный перинафтенильный радикал (CXXVI)^{268, 272, 274}. Так, перинафтидный анион (полученный из перинафтена действием метилата калия) при встряхивании на воздухе восстанавливается молекулярным кислородом до свободного радикала:



Перинафтэн реагирует с трифенилметилом с образованием трифенилметана и радикала перинафтила²⁷²:



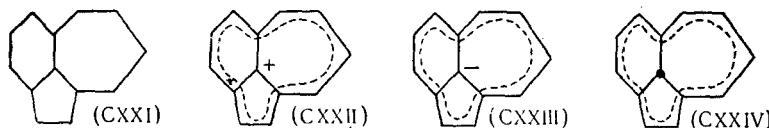
Наконец, перинафтил образуется при обработке перинафтена N-бромсукцинимидом, при действии органических оснований на 1,2-дигромперинафттан²⁷², а также при окислении перинафтена тетраокисью осмия в присутствии пиридина²⁶⁸. Этот свободный радикал может быть выделен в твердом виде. Он имеет зеленый цвет, не реагирует с окисью азота, присоединяет кислород с образованием перекиси.

Кроме незамещенного радикала перинафтила в настоящее время получены стабильные 1,4,7-тритиометилперинафтил, 1-окси-3-фенил-перинафтил, 1-метоксиперинафтил, 1-ацетоксиперинафтил и 1-бензоилоксиперинафтил²⁷⁵.

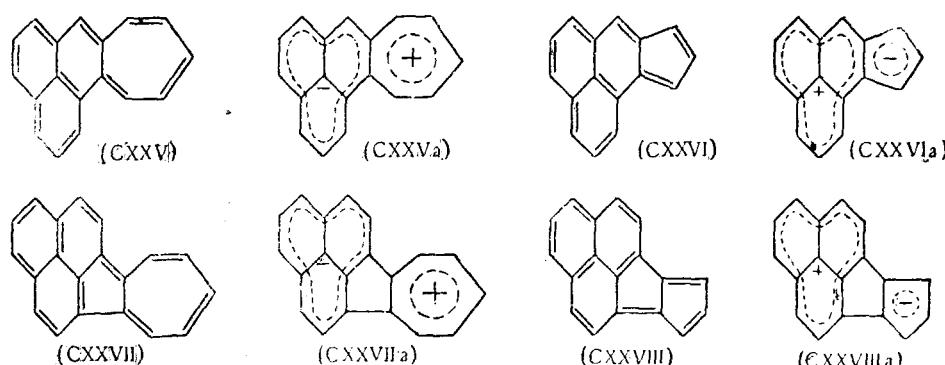
Таким образом, перинафтенильная система может образовывать стабильные катион, анион и свободный радикал, являющиеся заметно более устойчивыми, чем трифенилметильные. Объяснение такого рода особенности этой системы можно найти в характере ее молекулярных орбит. Перинафтенильная система, согласно расчету²³, имеет молекулярные орбиты со следующими значениями энергии (в единицах β): 6 связывающих ($-2,45; -1,73; -1,73; -1,00; -1,00; -1,00$); 1 несвязывающая (0) и 6 разрыхляющих. 12 π -электронов катиона могут разместиться на 6 связывающих орbitах, чем объясняется его устойчивость. С другой стороны, без выигрыша, но и без затраты энергии несвязывающая орбита может принять 1 или 2 электрона с образованием

радикала или аниона. Энергия катиона, радикала и аниона оказывается одной и той же (15,82 β). Таким образом, хотя перинафтильная система и не имеет замкнутой электронной оболочки, но в зависимости от условий она будет устойчива в сильно кислых средах в виде катиона, в сильно щелочных — в виде аниона, а в присутствии свободно-радикальных агентов или при действии окислителей в щелочных средах или восстановителей в кислых — в виде свободного радикала. Трифенилметильная система, обладающая аналогичными свойствами (хотя и менее ярко выражеными), также имеет один несвязывающий уровень с энергией, равной нулю.

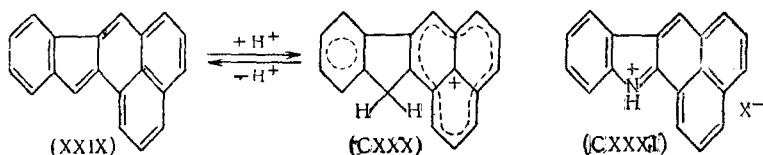
Есть все основания считать, что и другие циклические системы с нечетным числом атомов, имеющие несвязывающие орбиты, также должны обладать своего рода «амфотерными» свойствами, подобно перинафтильной системе. Так например, система (CXXI), изоэлектронная перинафтильной и имеющая 6 связывающих, 1 несвязывающую и 6 разрыхляющих орбит²³ должна, по-видимому, образовывать стабильные анион (CXXII), катион (CXXIII) и свободный радикал (CXXIV).



Исходя из описанных выше «амфотерных» свойств перинафтильной системы, Рейд²⁶⁸ предположил, что она будет способна образовывать биполярные соединения типа азуленов, в которых может заменять либо пятичленное, либо семичленное кольцо. Таковы ароматические системы (CXXV) — (CXXVIII), которые также как азулен, должны иметь тенденцию к поляризации до (CXXVa) — (CXXVIIIa).



Действительно, Рейду удалось получить бензопроизводное одной из таких систем — индено(2,1-*a*)перинафтен (CXXIX)²⁷⁴:



Этот углеводород, подобно азулену, обладает основными свойствами и растворяется в сильных кислотах с образованием соответствующего катиона (CXXX) (зеленого цвета). Величина основности (CXXIX) равна таковой азулена. Он легко подвергается реакциям электрофильт-

ного замещения, ацетилируется (даже в отсутствие катализаторов) и нитируется. Рейдом получены также гетероциклические азотсодержащие аналоги (CXXXI) этой биполярной системы.

Однако синтезировать незамещенный циклопента(а)перинафтен (CXXVI) дегидрогенизацией соответствующего тетрагидропроизводного (катализической или при действии серы), а также бромированием и дегидробромированием не удалось.

МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Как следует из правила Хюккеля, теоретически возможно существование ароматических систем не только с шестью, но и с большим числом π -электронов. Казалось бы можно ожидать ароматичности циклических сопряженных полиолефинов C_mH_m при $m=10, 14, 18, 22$ и т. д. (что соответствует значениям $n=2, 3, 4, 5$ и т. д. в формуле Хюккеля $4n+2$).

ТАБЛИЦА

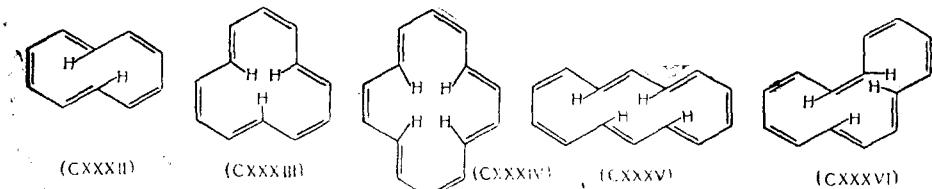
Количество углов 120° (x) и 240° (y)
в ненапряженных плоских цикло-
полиолефинах

k	$C_{2k}H_{2k}$	x	y
3	$C_6H_6^*$	6	0
4	C_8H_8	7	1
5	$C_{10}H_{10}$	8	2
6	$C_{12}H_{12}$	9	3
7	$C_{14}H_{14}$	10	4
8	$C_{16}H_{16}$	11	5
9	$C_{18}H_{18}$	12	6
15	$C_{30}H_{30}$	18	12

* Возможно построение лишь неравностороннего многоугольника.

через y , то в любых многоугольниках с углами 120 и 240° и общим числом углов $2k$ (где k — целое число, большее или равное 3) соблюдаются соотношения $x=k+3$; $y=k-3$ *. В таблице приведены вычисленные из этих соотношений значения x и y для циклополиолефинов.

Приведенным значениям x и y соответствуют формально ненапряженные системы циклодекапентаена (CXXXI) ($x=8$; $y=2$); циклододекагексаена (CXXXIII) ($x=9$, $y=3$); циклотетрадекагептаена (CXXXIV) — (CXXXVI) ($x=10$, $y=4$):



Из них системы с нечетными значениями k ($C_{10}H_{10}$, $C_{14}H_{14}$, $C_{18}H_{18}$ и т. д.) должны быть ароматичны в соответствии с правилом Хюккеля. Однако, как показал в 1952 г. Мислоу²⁷⁶, если принять расстояния $C-C$ 1,40 Å, $C-H$ 1,10 Å и ван-дер-ваальсовский радиус водорода

* Общее число углов $2k=x+y$; сумма всех углов $120^\circ x + 240^\circ y = 180^\circ \cdot 2k - 360^\circ$; из этих двух уравнений выводятся значения x и y .

Однако существование таких макроциклических систем в виде плоских правильных многоугольников маловероятно из-за большого углового напряжения, переход же молекул в неплоскую форму будет значительно снижать энергию сопряжения.

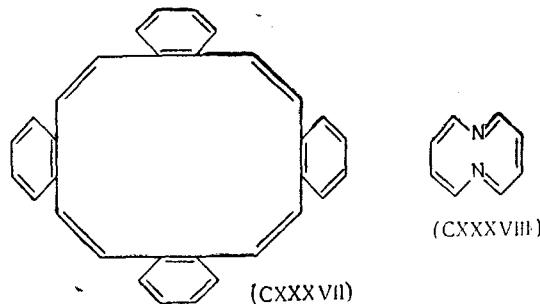
Вторая возможность заключается в образовании углеродным скелетом ненапряженных плоских равносторонних многоугольников с внутренними углами не только 120 , но и 240° . Исходя из общих геометрических соображений, легко показать, что если количество углов в 120° обозначить через x , а углов в 240°

равный 1, 10 Å, то во всех таких молекулах следует ожидать весьма заметное отталкивание центральных атомов водорода. Благодаря этому отталкиванию должно произойти значительное искажение системы и выход ее из плоскости. Лишь при значительном увеличении цикла до $C_{30}H_{30}$ можно пренебречь взаимодействием центральных атомов водорода. Мислоу указывает, что рассчитанная энергия сопряжения для циклотриаконтацентадекаена $C_{30}H_{30}$ составляет 140 ккал/моль и можно ожидать, что он будет ароматичен.

До самого последнего времени не существовало никаких экспериментальных данных о свойствах такого рода макроциклических полиенов. Углеводород $C_{10}H_{10}$, полученный Реппе наряду с циклооктатетраеном при полимеризации ацетилена²⁷⁷, оказался не циклодекапентаеном, как считали в первое время, а смесью винилциклооктатетраена и *цис*-1-фенилбутадиена-1,3^{278, 279}. По-видимому, углеводород $C_{12}H_{12}$, образующийся в тех же условиях, не является циклододекагексаеном, хотя пока нет надежных данных о его строении.

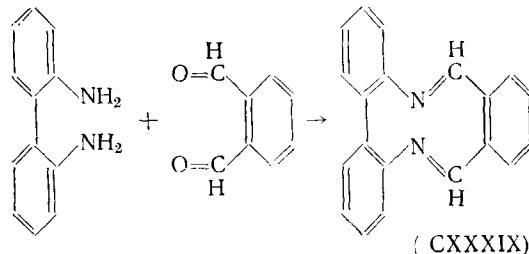
При дегидрогенизации различных циклопарафинов на палладированном угле Прелог с сотрудниками²⁸⁰ ни в одном случае не получил моноциклических полиенов. Всегда происходило внутрициклическое замыкание новых углерод-углеродных связей с образованием полициклических структур. Так, циклодекан превращался в азулен и нафталин; циклододекан — в аценафтен и аценафтилен; циклотетрадекан — в фенантрен и антрацен; циклогексадекан — в флуорантен. Следует, однако, отметить, что малые количества исходных циклоалканов (1—2 г) и низкие выходы продуктов дегидрогенизации (20—30%) в опытах Прелога дают возможность судить лишь о преимущественном направлении реакции дегидрогенизации и не позволяют исключить возможность образования сравнительно небольших количеств циклополиенов. Кроме того, в результате высокой температуры (400°) образующиеся циклополиены могут претерпевать вторичные превращения в полициклические системы. Очевидно, этот вопрос нуждается в дальнейшем экспериментальном изучении.

Имеются довольно скучные данные о тетрабензпроизводном циклогексадекаоктаэна (СXXXVII), молекула которого, судя по инфракрасному спектру, является неплоской и содержит олефиновые двойные связи в *транс*-конфигурации²⁸¹; ароматичности этого цикла с 16 π-электронами нельзя было ожидать и согласно правилу Хюккеля:



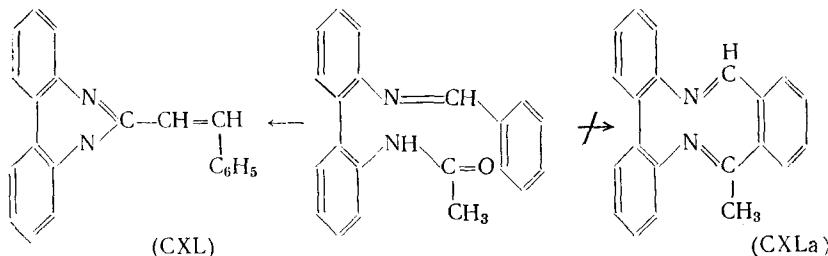
В последнее время наметилось несколько новых путей подхода к синтезу ароматических макроциклов. Блуд и Ноллер²⁸² предположили, что отталкивания центральных атомов водорода в системе циклодекапентаена можно избежать, если заменить соответствующие группы $=CH-$ на $=N-$. Они считали, что азотный аналог циклодекапентаена 1,6-диазоциклогекапентаен (СXXXVIII) должен быть: 1) ненапряженным, 2) плоским, 3) не иметь центральных атомов H, 4) обладать 10 π-электронами и быть ароматичным в соответствии с правилом Хюк-

кея. Однако, попытка синтеза трибензопроизводного такой системы (CXXXIX) по схеме:



окончилась неудачей; образовались только высокомолекулярные продукты. Видимо, в ходе реакции происходит лишь линейная поликонденсация.

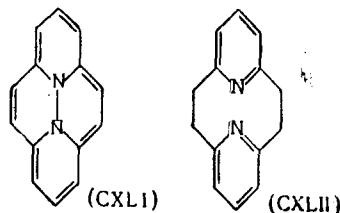
Не удалось получить ту же систему внутримолекулярной циклизацией N-бензилиден-N'-ацетил-2,2'-диаминодифенила; при этом происходило замыкание 7-членного цикла (CXL), а не 10-членного (CXL_a):



Очевидно, причина неудачи этой работы заключалась в том, что авторы в своих теоретических посылках пренебрегли значительным отталкиванием между сближенными атомами азота в 1,6-диазоциклогекапентеновой системе, хотя расстояние между ними ($\sim 1,4 \text{ \AA}$) в два раза меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовских радиусов двух атомов азота ($\sim 3 \text{ \AA}$).

Все же надо полагать идею Блуда и Ноллера плодотворной, но она может быть применена лишь для циклов большего размера, где значительно увеличены расстояния между центральными атомами.

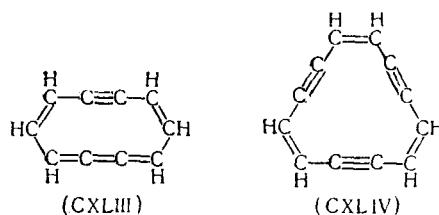
Другой подход к созданию макроциклических ароматических систем, предложенный Бейкером²³⁸, заключается в замене отталкивающихя центральных атомов водорода на атомы азота. Так например, система (CXL), по мнению Бейкера, обладает периферической сопряженной системой циклотетрадекагептадена с 14 π-электронами. Система эта должна быть почти не напряженной, хотя возможно, что один атом азота лежит над, а другой под плоскостью. Пока что Бейклер с сотрудниками описал только тетрагидропроизводное (CXLII) и имеется указание, что его дегидрогенизация приводит к (CXL)²³⁸:



Однако этому интересному подходу к стабилизации макроциклических полиенов присущ один существенный недостаток. Нет никаких оснований считать, что неподеленные пары π -электронов атомов азота

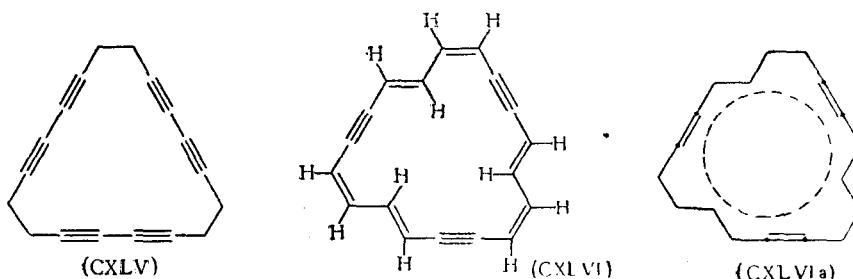
будут изолированы от π -электронов ароматической системы. По всей вероятности, с участием этих p -электронов образуется новая, отличная от циклотетрадекагептаеновой, система с иными энергиями основного и возбужденных состояний, в которой азотный мостик будет играть роль не только каркаса, но сам станет частью ароматической системы.

В заключение отметим еще один путь к ароматическим макроциклям, предложенный Сворским²⁸⁴. По его мнению, макроциклические ароматические системы могут быть образованы из бензола введением в цикл линейных ацетиленовых, либо кумуленовых групп. Таковы системы (CXLIII) и (CXLIV), которые могут быть написаны в виде 2-кекулевских структур с ненапряженными углами и являются плоскими; каждый атом углерода в них имеет *p*-орбиту, перпендикулярную кольцу:



Сворский делает вывод, что обе эти системы должны быть ароматичны. У первой из них 14 π -электронов, из которых 10 образуют сопряженную систему, т. е. она подчиняется правилу Хюкеля. Правда, во второй лишь 12 из 18 π -электронов могут участвовать в сопряжении и система по правилу Хюкеля не должна быть ароматична.

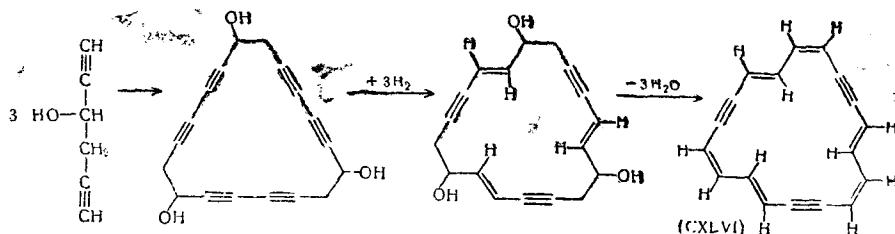
В 1959 г. появилось сообщение Зондгеймера и Воловского²⁸⁵ о синтезе первого такого макроцикла, содержащего, в соответствии с предположением Сворского, тройные связи. При окислении гексадиина-1,5-ацетатом меди в пиридине образуется тример — циклооктадекагексаин-1,3,7,9,13,15 (CXLV). Последний при обработке трет-бутилатом калия в трет-бутиловом спирте (при 90°) перегруппировывается в вещество, которому приписано строение циклооктадекаен-1,7,13(*cis*), 3,9,15 (*транс*)-триина-5,11,17 (CXLVI). Как видно из приведенной структурной формулы, цикл (CXLVI) имеет форму плоского многоугольника, причем расстояние между внутренними атомами водорода достаточно велико и отталкивание мало. В молекуле этой 24 π-электрона, из которых 18 образуют сопряженную систему, подчиняющуюся правилу Хюккеля ($4n+2$, где $n=4$). Таким образом, образуется замкнутая электронная оболочка и, следовательно, система эта является ароматической [ср. (CXLVIa)].



Пока имеется слишком мало данных, чтобы можно было утверждать, что полученное Зондгеймером и Воловским вещество действительно имеет указанное строение. В пользу этого, по мнению авторов, говорит легкость его образования, сравнительная устойчивость (разлагается лишь при

200°, устойчиво к действию света и воздуха) и, подтверждающее моноциклическое строение, катализитическое гидрирование до циклооктадекана.

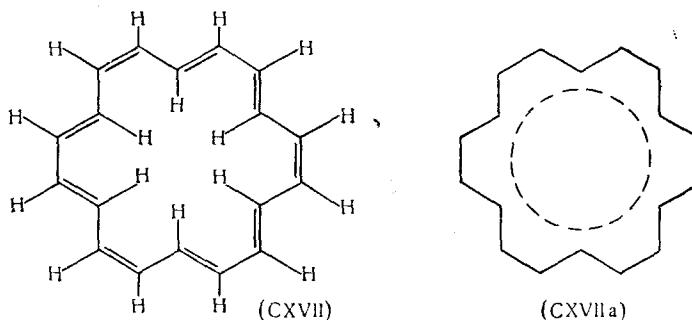
Для доказательства строения (CXLV) был осуществлен его синтез из гексадиин-1,5-ола-3 по схеме²⁸⁶:



Однако нельзя согласиться с тем, что этот путь синтеза доказывает строение (CXLV), так как ни одно из промежуточных соединений выделить в чистом виде и охарактеризовать не удалось.

Полученное макроциклическое ароматическое соединение представляет столь большой теоретический интерес, что, несомненно, в самое ближайшее время появятся работы, посвященные более строгому выяснению его строения. Если подтвердится структура (CXLV), то можно будет сказать, что оно является первым ароматическим моноциклическим соединением, содержащим более 6 π-электронов. Следует отметить, что (CXXI) интересен так же, как первое устойчивое ароматическое соединение, содержащее в кольце тройные связи, и, следовательно, являющееся аналогом дегидробензола, мимолетное образование которого установлено в ряде случаев²⁸⁷.

Особенно интересные результаты получены Зондгеймером и Воловским²⁸⁸ при селективном гидрировании (CXVI) на палладиевом катализаторе. При этом произошло транс-присоединение 6 атомов водорода к тройным связям с образованием циклооктадеканонаена (CXVII):



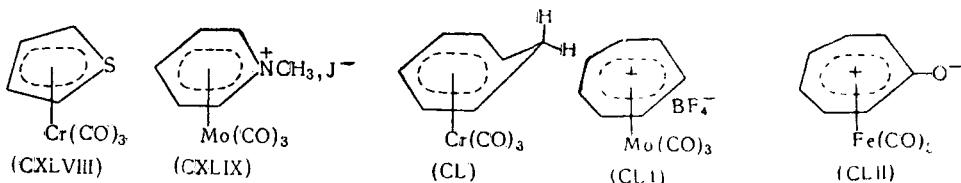
Этот углеводород содержит сопряженную систему 18 π-электронов и, таким образом, подчиняется правилу Хюккеля; его молекула может быть плоской или почти плоской и мало напряженной. Следовательно, согласно рассмотренным выше критериям ароматичности, циклооктадеканонаен должен обладать ароматическими свойствами. Действительно оказалось, что циклооктадеканонаен имеет центросимметричное почти плоское строение и значительно более стабилен, чем соответствующий ациклический аналог $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_9\text{CH}_3$. Он устойчив при нагревании даже до 230°, хотя постепенно разлагается при длительном стоянии на свету и на воздухе. Полученное вещество является первым макроциклическим ароматическим соединением и может быть изображено формулой (CXVIIa). Надо полагать, что такого рода небензоиленные ароматические макроциклы в ближайшее время являются предметом самого интенсивного изучения.

АРОМАТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ

За последние 7–8 лет возникла и получила интенсивное развитие совершенно новая область органической химии — химия ароматических комплексов металлов.

Опубликованные в 1958 г. обстоятельные обзоры Несмеянова и Пере-валовой по циклопентадиенильным производным металлов и родственным системам²⁸⁹ и Дяткиной по строению и природе связей в этих соединениях²⁹⁰ избавляют нас от необходимости останавливаться на этом вопросе.

Отметим только, что в самое последнее время значительно расширился круг ароматических и непредельных систем, образующих комплексы с переходными металлами. Были получены π -тиофен-хромтрикарбонил (CXLVIII)²⁹¹, π -тиофен-железо-дикарбонил (CXLIX)^{292, 293}, йодид π -1-метилпиридиний-мolibден-трикарбонила (CXLIX)^{292, 293} π -циклогептатриенхром-(и молибден)-трикарбонил (CL)²⁹⁴ и, наконец, фторборат π -тропилий-мolibден-трикарбонила (CLI) и π -тропон-железо-трикарбонил (CLII)^{295, 296}.



Получены также диамагнитные комплексы циклогептатриена и тропилия с солями платины: $(C_7H_8PtBr_2)_2$ и $(C_7H_7PtBr_2)_2$ ²⁷⁹, а также комплексы карбонилов переходных металлов с азуленом $C_{10}H_8Fe_2(CO)_5$ ^{292, 293} и $C_{10}H_8 \cdot MO_2(CO)_6$ ²⁹⁸, где на одну молекулу азулена приходится 2 атома металла.

Эти данные позволяют считать, что все ароматические системы способны за счет своих π -электронов образовывать соединения с переходными металлами (или их карбонилами). Свойство это, однако, характерно не только для ароматических циклов. Так, выше уже рассматривались комплексы циклобутадиена с $AgNO_3$ и тетраметилбутадиена с $NiCl_2$, а также комплексы циклогептатриена. Недавно получен аналогичный комплекс для циклооктатетраена^{293, 300}. Комплексы с карбонилами образует даже бициклогептадиен, обладающий несопряженной системой кратных связей^{292, 301}.

Открытым пока остается существенный вопрос о том, становятся ли ароматическими системы циклобутадиена и циклооктатетраена после того, как они образовали комплексы с переходными металлами. При взаимодействии цикла с металлом образуется новая система молекулярных србит и есть все основания считать, что электронная система в таких комплексах может быть замкнутой и устойчивой, несмотря на незамкнутость системы π -электронов в исходных циклобутадиене и циклооктатетраене.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

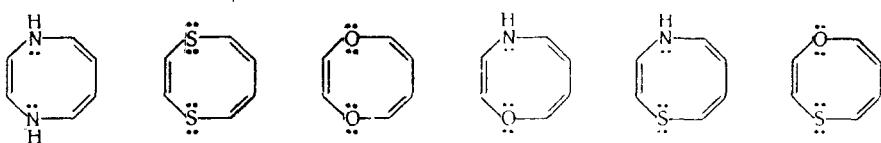
В настоящее время известно большое число пяти- и шестичленных гетероциклов, обладающих ароматическим секстетом π -электронов. За недостатком места мы вынуждены здесь ограничиться лишь некоторыми общими соображениями об ароматических гетероциклических системах.

Как указывает Бейкер², любые типы таких систем могут быть выведены, если в кекулевской формуле бензола одну или несколько =CH-групп заменить на =N— (например пиридин), =+NR_i—

(производные пиридина), $=O^+$ — (соли пирилия); либо если группу $-\text{HC}=\text{CH}-$ заменить на гетероатомы с неподеленной парой p -электронов: $\text{NH}-$ (пиррол, $-\text{NR}-$ (N -замещенные пирролы), $-\text{O}-$ (фуран), $-\text{S}-$ (тиофен). «Возмущение», вызываемое введением гетероатомов не столь велико и не влияет на замкнутость или незамкнутость электронной оболочки молекулы²⁰.

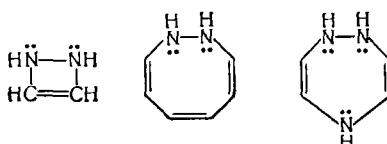
Бейкер устанавливает следующие ограничения при образовании ароматических гетероциклов: 1) чтобы гетероцикл сохранил ароматичность, он должен быть 5-, 6- или 7-членным; 2) образованию гетероцикла могут мешать некоторые химические ограничения, например, нестабильность связи $-\text{O}-\text{O}-$.

Первое из ограничений Бейкера вряд ли справедливо. Нет никаких оснований считать, что восьмичленные гетероциклы должны подобно циклооктатетраену полностью терять ароматичность. Больше того, можно, по-видимому, ожидать ароматичности от гипотетических восьмичленных систем:



Они образуют замкнутую систему 10 π -электронов и подчиняются, таким образом, правилу Хюкеля (хотя, возможно, и не являются вполне плоскими). В той же мере, как пятичленные гетероциклы являются «элемент-гомологами» цикlopентадиениланиона, восьмичленные циклы могут рассматриваться как аналоги аниона $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$. Синтез такого рода систем может представить большой теоретический интерес.

С другой стороны, при «конструировании» ароматических гетероциклических систем, по-видимому, следует ввести еще одно ограничение. Единая сопряженная система π -электронов не может образоваться, если две соседние группировки $-\text{CH}=\text{CH}-$ заменены на гетероатомы; т. е. говоря иными словами, если в гетероцикле рядом стоят два атома, являющиеся донорами p -электронов и связанные простыми связями*. Так, например, нельзя ожидать ароматичности следующих гетероциклических систем, несмотря на наличие в них 6 или 10 π -электронов:

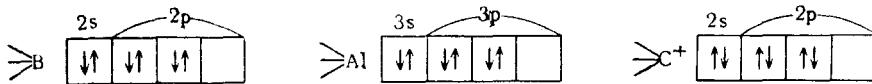


Кроме сформулированных Бейкером двух схем образования ароматических гетероциклов (замена группировок $-\text{HC}=$ и $-\text{CH}=\text{CH}-$) существует еще одна, неучтенная им, возможность. Гетероциклические системы — аналоги тропилия, могут быть образованы из системы бензола дополнительным введением гетероатома со свободной орбитой.

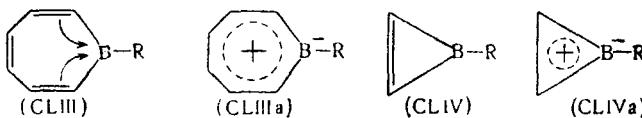
В то время, как для аниона цикlopentadiенила характерными ароматическими гетероциклическими аналогами являются пятичленные циклы с гетероатомами, обладающими неподеленной парой, для системы тропилия следует ожидать существования семичленных аналогов с гете-

* Это обстоятельство связано с тем, что в таких степенях число связывающих молекулярных орбит недостаточно для того, чтобы на них могли расположиться все p -электроны.

роатомами, обладающими вакантной p -орбитой. Такими атомами, в первую очередь, являются В и Al:



Электронная конфигурация трехвалентного В весьма близко напоминает электронную конфигурацию тома углерода. Замена одного атома С на атом В в ионе тропилия должна привести к незаряженной молекулe, являющейся семичленной гетероциклической системой с ароматическими свойствами. Таким образом, можно ожидать, что неизвестный до сего времени 7-боратропилиден («борепин») (Cl_{III}) должен образовывать устойчивую ароматическую систему с 6 π-электронами:

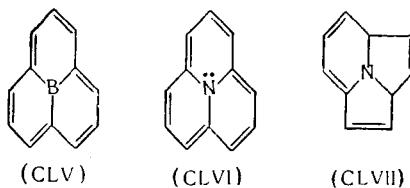


В результате заполнения вакантной орбиты атома В он должен в значительной мере стать 4-ковалентным отрицательно заряженным, а атомы С — приобрести некоторый положительный заряд; молекула в целом должна обладать заметным дипольным моментом см. (CLIIIa).

Аналогичные рассуждения приводят к выводу о возможности существования трёхчленной ароматической системы с бором в качестве гетероатома (CLIV) или (CLIVa).

Такое качественное рассмотрение вопроса и предсказание возможности существования новой ароматической системы борепина⁷³ подтверждено недавно произведенными Бочваром, Гамбариан, Станкевичем и Чистяковым³⁰² квантово-механическими расчетами. Оказалось, что «возмущение», вызываемое заменой группы СН на гетероатомы с меньшей, чем у СН электроотрицательностью, не влияет на замкнутость электронной оболочки, и борепин, так же как тропилий, должен обладать 3 связывающими и 4 несвязывающими орбитами при 6 π-электронах, т. е. должен быть ароматичен.

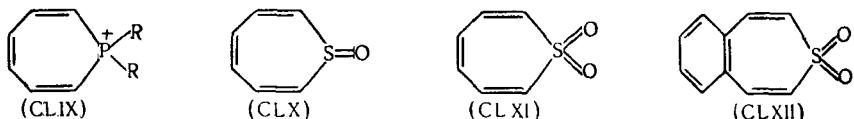
Интересные гетероциклические аналоги могут быть предложены и для перинафтильной системы. Как отмечалось выше, эта система существует в виде стабильных катиона и аниона (см. стр. 341). При замене в катионе центрального атома C^+ на изоэлектронный атом бора B^{268} , а в анионе атома C^- на изоэлектронный атом азота, можно прийти к незаряженным системам (CLV) и (CLVI), которые, по-видимому, должны обладать ароматической стабильностью (хотя их периферическая углеводородная система обладает 12 π-электронами).



Для такого рода азотсодержащих соединений недавно предложено название «циклазины» и синтезирован первый представитель этих гетероциклов цикл-[3,2,2]-азин (CLVII)³⁰³. Полученное соединение, в отличие от пирролидина, не обладает основными свойствами. Это означает, что не-

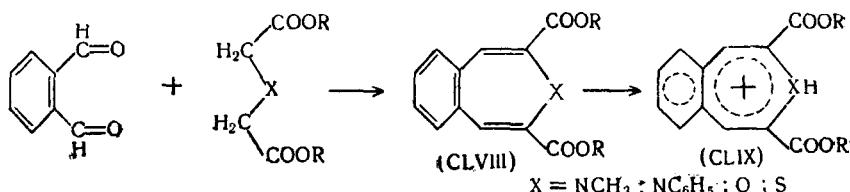
поделенная пара электронов атома азота принимает участие в образовании ароматической системы, изоэлектронной рассмотренному выше гипотетическому аниону (CV). Цикл-[3,2,2]-азин весьма стабилен и легко вступает в реакции электрофильного ароматического замещения.

Можно ожидать, что элементы не только III, но и других групп периодической системы Д. И. Менделеева, с вакантными *p*- или *d*-орбитами (например четырехвалентный фосфор) будут способны к образованию ароматических систем, аналогичных рассмотренным выше, например (CLIX) — (CLXII):



Доводы Трус и Лотспейх³⁰⁴ об отсутствии ароматических свойств у 3-диоксида 3-бензотиепина (CLXII) нельзя признать убедительными, так как они не изучили отношение этого соединения к кислотам, а именно в кислых растворах оно должно (подобно тропону) обладать ароматической стабильностью. Более того, можно думать, что способность этого сульфона нитроваться при действии концентрированной азотной кислоты³⁰⁴ как раз указывает на его ароматичность и устойчивость к кислотам.

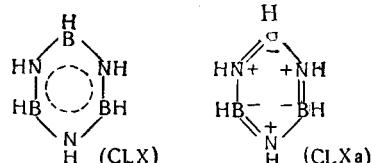
В связи с высказанными предположениями представляют значительный интерес данные Димрота, Фрейшлага и Ленке³⁰⁵⁻³⁰⁷ о том, что производные 7-аза-, 7-окса- и 7-тиабензотропилидена (CLVIII) в кислых растворах образуют стабильные соли типа (CLIX), являющиеся гетероциклическими аналогами бензотропилиевого катиона:



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Проводя последовательную замену всех атомов углерода в бензоле или других ароматических системах на соответствующие гетероатомы, можно прийти к соединениям, не содержащим углерода, но сохраняющим, несмотря на это, ароматические свойства.

Первым примером такого рода явился боразол («неорганический бензол») (CLX), впервые полученный Штоком и Поляндом³⁰⁸ в 1926 г. и ныне хорошо изученный. В шестичленном кольце боразола атомы бора имеют свободные *p*-орбиты, а атомы азота — свободные пары *p*-электронов.



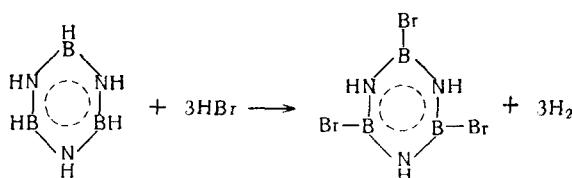
Таким образом создаются условия для образования молекулярных орбит того же типа, что и в бензоле, на которых располагаются

6 π-электронов. В результате атом бора становится четырехвалентным отрицательно заряженным, а атом азота — четырехвалентным положительно заряженным. [Ср. «кекулевскую» структуру (CLXa)]. Ожидаемая ароматичность такой системы подтверждается данными электронной дифракции^{309, 310}, согласно которым молекула боразола является плоским равносторонним шестиугольником с симметрией D_{3h} и углами NBN и BNB, равными 120° . Межатомные расстояния B—N составляют 1,44 Å, т. е. очень близки к длинам C—C-связей в бензоле (1,42 Å); найденное значение лежит между вычисленными для простых связей B—N (1,50 Å) и двойных B=N (1,35 Å). Аналогичные результаты получены для замещенных боразолов³¹¹.

Среди химических свойств боразола особо замечательна его высокая термическая устойчивость. Так, его полностью не разрушает даже нагревание при 500° в течение 12 часов.

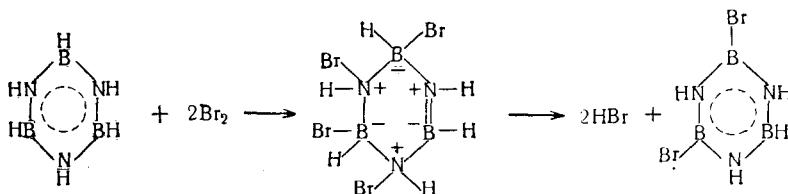
К действию химических реагентов боразол оказывается значительно менее стабильным, чем бензол (обзор см.³¹²). Он уже при комнатной температуре присоединяет галоидоводородные кислоты, воду, спирты, бром и хлор, причем в присутствии избытка реагентов часто происходит разрыв боразольного цикла.

Однако при нагревании с HBr (100°) или с HCl (450°) удается провести замещение водорода на галоид с образованием замещенных боразолов^{313, 314}:



Эта реакция аналогична реакциям нуклеофильного замещения в производных бензола.

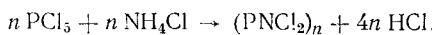
Образование продуктов замещения происходит и при действии элементарного брома на боразол. Реакция эта протекает с промежуточным присоединением брома и термическим распадом аддукта (медленно при комнатной температуре, быстро при $60-70^\circ$)³¹³:



Все эти данные подтверждают ароматический характер системы боразола.

Большой интерес представляет еще один класс неорганических ароматических соединений — циклические фосфонитрилгалогениды ($\text{PNX}_2)_n$ ³¹⁵.

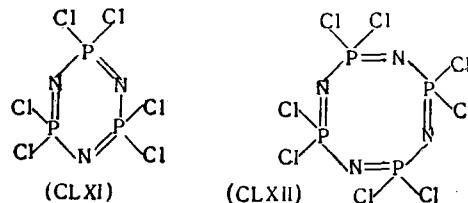
Наиболее доступные из них — фосфонитрилхлориды могут быть легко синтезированы нагреванием пятихлористого фосфора с хлористым аммонием^{316, 317}:



Получены фосфонитрилхлориды с $n = 2, 3, 4, 5, 6$ и 7 ³¹⁸; известен также линейный полимер ($\text{N}=\text{PCl}_2)_n$.

Наиболее изучены из фосфонитрилхлоридов тример $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ и тетramer $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_8$, для которых твердо установлено моноциклическое строение.

ие. По аналогии с органическими соединениями для тримера и тетрамера можно написать формулы (CLXI) и (CLXII) с чередующимися простыми и двойными связями:



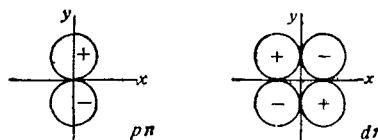
Методом дифракции электронов Броквей и Брайт³¹⁹ показали, что шестичленное кольцо тримера является плоским, причем все связи PN равны, атомы хлора связаны с фосфором и расположены под и над кольцом. Межатомные расстояния PN составляют 1,65 Å, т. е. лежат между значениями, вычисленными для простой и двойной связи фосфора с азотом (P—N 1,80 Å, P=N 1,61 Å) расстояния PCl равны 1,97 Å (вычислено для P—Cl 2,09 Å; для P=Cl 1,89 Å). Углы Cl—P—Cl равны 107—110°, углы N—P—N и P—N—P 120°.

Рентгеноструктурными исследованиями было показано, что хотя восьмичленное кольцо тетрамера и не является плоским, но все расстояния Р—N так же как и в шестичленном кольце, равны между собой³²⁰. Последний результат выглядит на первый взгляд неожиданным в связи с неравноценностью углерод-углеродных связей в соответствующем органическом аналоге — циклооктатетраене.

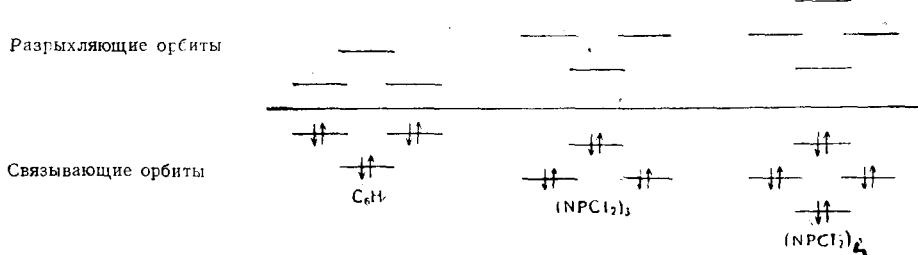
Реакционная способность шести- и восьмичленного циклических фосфонитрилхлоридов оказывается также сходной. Для них характерна сравнительная устойчивость циклической части молекулы и легкое замещение атомов хлора на другие группы (OH , NR_2 , C_6H_5) при действии нуклеофильных реагентов — воды, аминов, фенилмагнийбромида^{321—325}. Атомы хлора могут быть легко замещены на остаток фенила также при конденсации с бензолом в присутствии хлористого алюминия³²⁶.

Особенно интересные результаты были получены при квантово-механическом рассмотрении циклических фосфонитрилхлоридов, произведенном Крэгом и Паддоком^{327—329}. В образовании ароматических систем бензола и других органических соединений принимают участие *p*-орбиты углеродных атомов (*π*-орбиты); в результате их взаимодействия возникают общие молекулярные орбиты. В фосфонитрилхлоридах азот, так же как углерод в бензоле, может использовать для образования ароматической связи свою *p*-орбиту. Однако атом фосфора, уже связанный с четырьмя другими атомами простыми связями за счет одной *s* и трех *p*-орбит (*sp*³ гибридизация), имеет не занятой только ближайшую *d*-орбиту. Таким образом, в циклических фосфонитрилхлоридах молекулярные орбиты образуются из чередующихся *p*- и *d*-атомных орбит.

В шестичленном кольце тримера $(\text{Cl}_2\text{P}_N)_3$ как и в бензole, имеется три связывающих молекулярных орбиты, на которых размещаются 6 π -электронов. Однако в результате $p\pi - d\pi$ взаимодействия эти молекулярные орбиты заметно отличаются от орбит в бензole. Дело в том, что $d\pi$ -орбиты имеют иную симметрию электронного облака, чем $p\pi$ -орбиты, а также иные уровни энергии.



Это отличие, сказывается для фосфонитрилхлоридов в том, что вырожденный и невырожденный уровни меняются местами (см. схему ниже). Кроме того, высший связывающий уровень теперь лежит несколько выше, чем в бензоле и ближе к низшему несвязывающему уровню, что обусловливает меньшую энергию перехода молекулы в возбужденное состояние.



Еще более резко сказывается влияние характера симметрии d -орбит фосфора при переходе от шестичленного тримера к восьмичленному циклу тетрамера. Появляется новая связывающая орбита, на которой размещаются 2 новых π -электрона. Таким образом, в восьмичленном фосфонитрилхлориде, в отличие от циклооктатетраена, образуется замкнутая электронная оболочка и эта молекула должна обладать ароматической стабильностью. Ароматичность тетрамера подтверждается равенством межатомных расстояний в цикле, а также его химическими свойствами.

Аналогичный результат получается при квантово-механическом рассмотрении 10-, 12- и т. д.-членных циклов. Оказывается, что правило Хюкеля о $4n + 2$ π -электронах в ароматических системах ограничено лишь случаем взаимодействия p -орбит. В случае же $p\pi$ -, $d\pi$ -взаимодействий замкнутая система образуется при любом четном числе π -электронов (формула $2n$, где n — целое число).

Крэг и Паддок³²⁷ приводят следующие вычисленные значения энергии π -электронов в циклических фосфонитрилхлоридах (в соответствующих единицах δ) и в циклических углеводородах (в единицах β) в расчете на один π -электрон (для плоских систем):

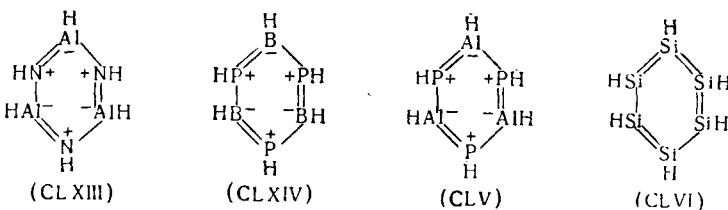
Соединение	Число электронов (n)				
	4	6	8	10	12
C_6H_n	1,0	1,33	1,20	1,30	1,243
$(NPCl_2)_{n/2}$	1,78	1,87	1,89	1,90	1,908

Из таблицы видно, что в то время, как в углеводородах происходит альтернирование стабильности, в фосфонитрилгалогенидах энергия монотонно возрастает до $n=8-10$, а затем остается постоянной. Возможно, однако, что отсутствие планарности в высших циклах будет вызывать уменьшение стабильности молекул.

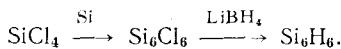
Квантово-механическое рассмотрение системы фосфонитрилгалогенидов как ароматической системы открывает еще один путь применения к неорганическим соединениям закономерностей и понятий органической химии. Можно думать, что фосфонитрилгалогениды являются первым, но далеко не единственным примером $p\pi$ - $d\pi$ -ароматических систем.

Точно также, можно ожидать ароматичности ряда новых неорганических систем с $p\pi$ -взаимодействием. Так, Виберг³¹² предполагает возможность существования таких «элемент-гомологов» боразола, как

«алазол» $\text{Al}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (CLXIII), «борфосфол» $\text{B}_3\text{P}_3\text{H}_6$ (CLIV), «алфосфол» $\text{Al}_3\text{P}_3\text{H}_6$ (CLV), в которых так же как и в боразоле чередуются атомы с вакантными p -орбитами и атомы со свободными парами p -электронов.



В этой связи представляет большой интерес недавнее сообщение Урри³³⁰ о получении кремниевого аналога бензола, синтез которого осуществлен по схеме:



Реакцией гексахлорпроизводного Si_6Cl_6 с диметилртутью получено также гексаметилпроизводное $\text{Si}_6(\text{CH}_3)_6$. Эти соединения, являются, по-видимому, первыми гомоциклическими аналогами бензола.

Химия неорганических ароматических соединений только начинает свое существование, но уже из приведенных примеров видно, что понятие ароматичности с успехом может быть применено и для неорганических веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Понятие ароматичности возникло почти 100 лет назад как чисто качественное и не имеющее физического обоснования. С тех пор круг ароматических систем значительно расширился и охватил соединения самых разнообразных классов. Квантово-механический подход к строению органических соединений позволил сделать крупный шаг вперед в развитии химии ароматических соединений. Особенно большую роль сыграл в этом метод молекулярных орбит, при помощи которого были сформулированы основные критерии ароматичности.

Успехи теоретической и синтетической органической химии в этой области позволяют теперь по-новому и более строго определить, какие соединения относятся к ароматическим.

В 1945 г. Бейкер¹ в своем обзоре по ароматическим небензоидным соединениям писал, что «молекула относится к ароматическому типу, если это — циклическое ненасыщенное соединение, содержащее при изображении ее обычными символами по крайней мере две сопряженные двойные связи в кольце и если эти связи в большей или меньшей мере взаимодействуют друг с другом».

Как следует из изложенного выше материала, это определение нельзя считать в настоящее время сколько-нибудь удовлетворительным. С одной стороны, известны ароматические соединения — производные циклопропенилия с одной парой π -электронов (одной формально «двойной» связью); с другой стороны, такие соединения как циклобутадиен, пенталин и гепталин и многие другие не являются ароматичными, несмотря на наличие формально сопряженных двойных связей, и взаимодействие между ними.

Более строгое определение, широко в последнее время цитируемое в ряде работ, дал в 1949 г. Дьюар³³¹, который считает, что ароматическими являются циклические соединения с большой энергией сопряжения, в которых все атомы цикла принимают участие в образовании единой сопряженной системы.

Можно, однако, показать, что и это определение недостаточно. Так, например, в циклогептатриенильном анионе все атомы цикла участвуют в образовании единой сопряженной системы, анион обладает, согласно расчетам, значительной энергией сопряжения ($2,83 \text{ \AA}$), однако находится в бирадикальном основном состоянии и не является ароматичным. Также, несмотря на значительную энергию сопряжения ($2,49$ и $3,61 \text{ \AA}$), не являются ароматичными пенталин и гепталин. Таким образом, и определение Дьюара нельзя считать правильным, оно включает все необходимые, но не достаточные условия ароматичности, так как не учитывает замкнутый характер электронной оболочки в ароматических системах.

В соответствии со сделанными замечаниями, можно дать следующее определение ароматических соединений: «*Ароматическими являются такие ненасыщенные циклические соединения, у которых все атомы цикла принимают участие в образовании единой сопряженной системы, причем π -электроны этой системы образуют замкнутую электронную оболочку*».

При этом под замкнутой электронной оболочкой понимается такая система π -электронов, в которой как отнятие, так и присоединение дополнительных электронов повышает общую энергию системы и, следовательно, снижает ее стабильность.

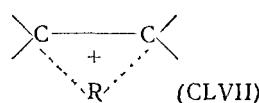
В рамках метода молекулярных орбит это означает, что все π -электроны находятся только на связывающих молекулярных орбитах, причем на каждой связывающей орбите размещено по 2 электрона.

Образование замкнутой электронной оболочки обуславливает основные физические и химические свойства, общие для всех ароматических систем — высокую энергетическую стабильность, сравнительную легкость образования; преимущественное протекание реакций замещения, а не присоединения по кратным связям; порядок связей, промежуточный между простыми и двойными; плоское или почти плоское строение молекулы; равнозначность углерод-углеродных связей в незамещенных моноциклических карбоциклах.

Последнее десятилетие ознаменовалось крупными успехами в области синтеза и исследования небензоидных ароматических систем. Эта новая область органической химии характеризуется взаимным обменом идеями и тесным содружеством квантово-механических и синтетических методов исследования. Плодотворность идеи ароматичности ярко продемонстрирована предсказанием и открытием солей тропилия, π -комплексов солей металлов с циклобутадиеном, новых типов неорганических систем.

Идея об особой стабильности ароматической системы шести электронов с успехом применена Сыркиным³³² для интерпретации механизмов большого числа органических реакций. Энергия активации заметно снижается при образовании в переходном состоянии сопряженной системы 6 электронов, поэтому многие реакции протекают через образование 5-, 6- и 7-членных переходных комплексов — своего рода электронных аналогов циклопентадиенидной, бензольной и тропилиевой ароматических систем.

Аналогично, протекание 1,2-миграций в многочисленных перегруппировках можно объяснить легкостью образования системы с 2 электронами в поле 3 ядер. Такими электронными аналогами циклопропенилевой ароматической системы, являются и так называемые π -комpleksы и «неклассические» ионы карбония типа (CLVII)



В ближайшие годы можно ожидать дальнейшего интенсивного развития химии небензоидных ароматических соединений и, в частности, синтеза новых ароматических макроциклов, катиона циклопропенилия, новых гетероциклических (например, борсодержащих), полициклических и неорганических ароматических систем.

С другой стороны, применение небензоидных ароматических соединений в органическом синтезе открывает новые пути получения разнообразных соединений с новыми, ранее недоступными свойствами и, несомненно, может привести к ценным практическим результатам.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Baker, J. Chem. Soc., 1945, 258; Усп. хим., 16, 159 (1946).
2. W. Baker, В книге «Perspectives in organic chemistry», Ed. A. Todd, New York — London, 1956, стр. 28; Перспективы развития органической химии, ИЛ, Москва, 1959, стр. 31.
3. W. Baker, J. F. W. McOmie, в книге «Progress in organic chemistry», Bd. 3, Ed. J. W. Cook, New York — London, 1955, стр. 44.
4. Г. Виттиг, Стереохимия, ОНТИ, 1934.
5. A. Kekule, Bull. Soc. Chim. (2), 3, 98 (1865).
6. A. Kekule, Lieb Ann., 137, 129 (1866).
7. A. Kekule, там же, 162, 86 (1872).
8. J. Thiele, там же, 306, 87 (1899).
9. J. Thiele, там же, 319, 136 (1901).
10. R. Willstätter, E. Waser, Ber., 44, 3423 (1911).
11. L. Meyer, Die modernen Theorien der Chemie, 2 изд., 1872, стр. 183.
12. H. E. Armstrong, J. Chem. Soc., 51, 264 (1887).
13. A. Baeyer, Lieb. Ann., 245, 121 (1888).
14. A. Baeyer, там же, 251, 285 (1889).
15. E. Bamberger, там же, 257, 1 (1890).
16. E. Bamberger, там же, 273, 373 (1893).
17. E. Bamberger, Ber., 24, 1758 (1891).
18. W. O. Kermack, R. Robinson, J. Chem. Soc., 121, 437 (1919).
19. J. W. Armit, R. Robinson, там же, 127, 1604 (1925).
20. E. Hückel, Ztschr. Phys., 70, 204 (1931).
21. Е. Хюккель, Усп. хим., 5, 589 (1936).
22. J. D. Roberts, A. Streitwieser, C. M. Regan, J. Am. Chem. Soc., 74, 4579 (1952).
23. М. Е. Дяткина, Е. М. Шусторович, ДАН, 117, 1021 (1957).
24. H. C. Longue-Higgins, Proc. Chem. Soc., 1957, 157.
25. D. P. Craig, J. Chem. Soc., 1951, 3175.
26. D. P. Craig, Discuss. Faraday Soc., 1950, No. 9, 5.
27. J. E. Lennard-Jones, J. Turkewitch, Proc. Roy. Soc., A158, 297 (1937).
28. F. G. Fumi, Nuovo cimento, 8, 1 (1951).
29. S. Shida, Z. Kuri, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 76, 322 (1950).
30. S. Shida, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 243 (1954).
31. Y. Ōshika, Busseiron Kenkyū, 1950, No. 33, 95.
32. C. A. Coulson, W. E. Moffit, Phill. Mag., 40, 1, (1949).
33. Д. Уэланд, Теория резонанса, ИЛ, М., 1948, стр. 140.
34. G. W. Wheland, Proc. Roy. Soc., A164, 383 (1938).
35. G. W. Wheland, J. Am. Chem. Soc., 63, 2025 (1941).
36. G. W. Wheland, J. Chem. Phys., 23, 79 (1955).
37. D. P. Craig, Proc. Roy. Soc., A202, 498 (1950).
38. R. McWeeny, Proc. Roy. Soc., A227, 288 (1955).
39. Л. Паулинг, Природа технической связи, ГИХЛ, М.—Л., 1947, стр. 145.
40. G. Wilkinson, F. A. Cotton, J. M. Birmingham, J. Inorg. a. Nuclear Chem., 2, 95, (1956).
41. J. M. Birmingham, G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 78, 42 (1956).
42. E. Weiss, E. O. Fischer, Ztschr. anorg. allg. Chem., 278, 219 (1955).
43. E. Weiss, E. O. Fischer, Naturforsch., 10b, 58 (1955).
44. H. P. Fritz, Ber., 92, 790 (1959).
45. J. Thiele, Ber., 33, 666 (1900).
46. K. Alder, H. Holzrichter, Lieb. Ann., 524, 145 (1936).
47. F. Strauss, L. Kollek, W. Neup, Ber., 63, 1868 (1930).
48. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, ДАН, 109, 315 (1956).
49. M. Koizumi, T. Titani, Bull. Chem. Soc. Japan, 12, 107 (1937), 13, 85 (1938).
50. C. K. Ingold, C. G. Raisin, C. L. Wilson, J. Chem. Soc., 1936, 915, 1637.
51. W. K. McEwen, J. Am. Chem. Soc., 58, 1124 (1936).
52. W. E. Doering, L. H. Cox, там же, 76, 3203 (1954).

53. J. Thiele, Ber., 34, 68 (1901).
54. K. Ziegler, H. Froitzheim-Kuhlhorn, K. Hafner, Ber., 89, 434 (1956).
55. V. Grignard, C. Courtot, C. r., 158, 1763 (1914).
56. Г. М. Терентьева, А. Ф. Платэ, Усп. хим., 20, 560 (1951).
57. E. D. Bergmann, в книге *Progress in organic Chemistry*, Bd. 3, Ed. J. W. Cook, New York — London, 1955, стр. 81.
58. F. Strauss, L. Kollek, W. Neup, Ber., 63, 1868 (1930).
59. А. П. Терентьев, А. Л. Гомберг, ЖХХ, 8, 662 (1938).
60. Н. А. Bruson, J. Am. Chem. Soc., 64, 2457 (1942).
61. G. W. Wheland, D. E. Mann, J. Chem. Phys., 17, 264 (1949).
62. G. Berthier, B. Pullman, Bull. Soc. Chim., 16, 461 (1949).
63. A. Pullman, G. Berthier, B. Pullman, там же, 17, 1097 (1950).
64. D. Lavie, E. D. Bergmann, там же, 18, 250 (1951).
65. K. Ziegler, W. Schaefer, Lieb. Ann., 511, 101 (1934).
66. R. C. Fuson, F. E. Manford, J. Org. Chem., 17, 255 (1952); R. C. Fuson, O. York, J. Org. Chem., 18, 570 (1953).
67. D. Taber, E. I. Becker, P. E. Spoerri, J. Am. Chem. Soc., 76, 776 (1954).
68. A. G. Bonagure, M. B. Meyers, S. J. Storfer, E. I. Becker, там же, 76, 6122 (1954).
69. G. Kresze, H. Goetz, Ber., 90, 2161 (1957).
70. H. Lumbroso, A. Pacquilt, B. Pullman, Bull. Soc. Chim., 17, 34 (1950).
71. E. D. Bergmann, D. Lavie, там же, 19, 709 (1952).
72. Д. Н. Курсанов, Н. К. Баранецкая, В. Н. Сеткина, ДАН, 113, 116 (1957).
73. Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольпин, З. Н. Парнес, Хим. наука и пром., 3, 159, (1958).
74. W. E. Doering, C. H. De Puu, J. Am. Chem. Soc., 75, 5955 (1953).
75. D. Lloyd, J. S. Sneedum, Chem. a. Ind., 1955, 1221.
76. D. Lloyd, J. S. Sneedum, Tetrahedron, 3, 314 (1958).
77. Д. Н. Курсанов, Н. К. Баранецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 362.
78. Е. М. Kosower, B. G. Ramsey, J. Am. Chem. Soc., 81, 856 (1959).
79. W. W. Spooner, Dissert. Abstr., 16, 458 (1956).
- 80—81. F. Ramirez, S. Levy, J. Org. Chem., 21, 488 (1956); J. Am. Chem. Soc., 79, 67 (1957).
82. C. K. Ingold, I. A. Jessop, J. Chem. Soc., 1929, 2357, 1930, 713.
83. A. W. Johnson, R. B. La Count, Chem. a. Ind., 1959, 52; J. Org. Chem., 24, 282 (1959).
84. F. Kronke, Angew. Chem., 65, 609 (1953).
85. D. Peters, J. Chem. Soc., 1959, 1757.
86. F. Ramirez, S. Levy, J. Org. Chem., 21, 1333 (1956), 23, 2035 (1958).
87. Н. К. Баранецкая, Диссертация, Ин-т элементоорганических соед. АН СССР, М., 1958.
88. А. А. Баландин, М. Л. Хидекель, ДАН, 123, 83 (1958).
89. M. J. S. Dewar, Nature, 155, 50 (1945).
90. Полосон, Химия тропонов и трополонов, ИЛ, 1956; Chem. Revs., 55, 9 (1955).
91. T. Nozoe, Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe, Bd. XIII, Вена, 1951, стр. 232.
92. A. W. Johnson, J. Chem. Soc., 1954, 1331.
93. R. Santavy, Chem. Technik, 8, 316 (1956).
94. M. Kerfanto, Bull. Soc. Scient. Bretagne Sci. math. phys. et natur., 31, 129 (1956—1958).
95. J. M. Robertson, J. Chem. Soc., 1951, 1222.
96. Y. Sasada, K. Osaki, I. Nitta, Acta Cryst., 7, 113 (1954); 9, 205 (1956).
97. M. Kimura, M. Kubo, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 250 (1953).
98. K. Kimura, S. Suzuki, M. Kimura, M. Kubo, J. Chem. Phys., 727, 320 (1957).
99. A. Di Giacomo, Ch. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., 74, 4411 (1952).
100. Y. Kurita, S. Seto, T. Nozoe, M. Kubo, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 272 (1953).
101. H. H. Gunthard, T. Gäumann, Helv. Chim. Acta, 34, 39 (1951).
102. М. Е. Вольпин, А. Ф. Платэ, ДАН, 70, 843 (1950).
103. E. E. Tamelan, G. T. Hildahl, J. Am. Chem. Soc., 75, 5451 (1953); 78, 4405 (1956).
104. W. E. Doering, L. H. Knox, там же, 72, 2305 (1950); 73, 828 (1951); 75, 297 (1953).
105. N. J. Leonard, L. A. Miller, J. W. Berry, там же, 79, 1482 (1957).
106. W. N. Hubbard, C. Katz, G. B. Gutrie, G. Waddington, 74, 4456 (1952).
107. G. Merling, Ber., 24, 3108 (1891).
108. A. W. Johnson, M. Tisler, Chem. a. Ind., 1954, 472, J. Chem. Soc., 1955, 1622.
109. W. E. Doering, H. Krauch, Angew. Chem., 68, 661 (1956).
110. M. J. S. Dewar, R. Pettit, Chem. a. Ind., 1955, 199.
111. M. J. S. Dewar, R. Pettit, J. Chem. Soc., 1956, 2021, 2026.
112. Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольпин, ДАН, 113, 339 (1957).
113. Д. Н. Курсанов, В. В. Воеводский, Усп. хим., 23, 641 (1954).
114. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 760.

115. H. J. Dauben, F. A. Gadecki, K. M. Hartman, D. L. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4557 (1957).
116. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, *Хим. наука и пром.*, **2**, 656 (1957).
117. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, *ЖОХ*, **28**, 330 (1958).
118. P. N. Rylander, S. Meyerson, H. M. Grubb, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 842 (1957).
119. М. Е. Вольпин, В. Г. Дулова, Д. Н. Курсанов, *ДАН*, **128**, 951 (1959).
120. М. Е. Вольпин, Д. Н. Курсанов, *ДАН*, **126**, 780 (1959).
121. C. R. Ganellin, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1767 (1957).
122. A. C. Sore, R. D. Smith, *там же*, **77**, 4596 (1955).
123. М. Е. Вольпин, С. И. Жданов, Д. Н. Курсанов, *ДАН*, **112**, 264 (1957).
124. А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов, *ДАН*, **122**, 412 (1958).
125. М. А. Герович, *ДАН*, **96**, 543 (1954); **105**, 1278 (1955).
126. W. G. Fateley, E. R. Lippincott, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 249 (1955).
127. R. D. Nelson, W. G. Fateley, E. R. Lippincott, *там же*, **78**, 4870 (1956).
128. Koyo Aida, *Sci. Repts. Res. Insts. Tohoku Univ.*, **A8**, No. 4, 361 (1956).
129. J. N. Murrell, H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.*, **23**, 2347 (1955).
130. E. S. Gould, *Acta. crystall.*, **8**, 657 (1955).
131. А. И. Китайгородский, Ю. Т. Стручков, Т. Л. Хоцянова, М. Е. Вольпин, Д. Н. Курсанов, *Изв. АН СССР, ОХН*, в печати.
132. А. И. Китайгородский, Ю. Т. Стручков, Т. Л. Хоцянова, *Acta crystall.*, **10**, 797 (1957).
133. М. Е. Вольпин, Д. Н. Курсанов, М. М. Шемякин, В. И. Майминд, П. А. Нейман, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1261; *ЖОХ*, **29**, 3711 (1959).
134. W. E. Doering, L. H. Kloch, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 352 (1957).
135. H. L. Dryden, B. E. Burgert, *там же*, **77**, 5633 (1955).
136. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, *ДАН*, **120**, 531 (1958).
137. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 1501.
138. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, *ЖОХ*, **29**, 2855 (1959).
139. М. Е. Вольпин, К. И. Жданова, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, А. И. Шатенштейн, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 754.
140. А. И. Шатенштейн, К. И. Жданова, Л. Н. Виноградов, В. Р. Калинченко, *ДАН*, **102**, 779 (1955).
141. R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5318 (1957).
142. R. Breslow, Chin Yuap, *там же*, **80**, 5991 (1958).
143. Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, А. Л. Чистяков, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 793.
144. R. Breslow, R. Напие, J. Migg, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 247 (1959).
145. М. Е. Вольпин, Ю. Д. Корешков, Д. Н. Курсанов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 560.
146. М. Гордон, *Усп. хим.*, **22**, 948 (1953); *Chem. Revs.*, **50**, 127 (1952).
147. W. Treibs, W. Kirchhof, W. Ziegenbein, *Forsch. Chem. Forsch.*, **3**, 334 (1955).
148. K. Hafner, *Angew. Chem.*, **70**, 419 (1958).
149. A. S. Pfau, P. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 858 (1936).
150. E. Perrrottet, W. Taub, E. Briner, *там же*, **23**, 1260 (1940).
151. L. Estelles, J. F. Alonso, *Annales real soc. espan. fis. y quim.*, **4813**, 115 (1952); *C. A.*, **47**, 11830 (1953).
152. R. D. Brown, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 984 (1948).
153. H. H. Günthard, R. Süess, L. Murti, A. Fürst, P. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 959 (1951).
154. E. Kovats, P. Plattner, H. Günthard, *там же*, **37**, 983 (1954).
155. L. Ružicka, V. Prelog, *Am. pat.*, 2838560, *C. A.*, **52**, 17224 (1958).
156. V. Prelog, S. Poljak, *Suomen Kemist*, **B31**, 95 (1958).
157. K. Lang, M. Froitzheim, *Am. pat.* 2823239; *C. A.*, **52**, 11944 (1958).
158. A. G. Anderson, J. A. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3824 (1950).
159. A. G. Anderson, J. A. Nelson, J. Tazuma, *там же*, **75**, 4980 (1953).
160. A. A. Anderson, R. Scoton, E. J. Cowles, G. Fritz, *J. Org. Chem.*, **22**, 1193 (1957).
161. W. Treibs, W. Schroth, *Lieb. Ann.*, **586**, 202 (1954).
162. W. Treibs, H. J. Neupert, *J. Hiebsch, Ber.*, **92**, 1216 (1959).
163. W. Treibs, *Naturwiss.*, **45**, 336 (1958).
164. W. Treibs, J. Hiebsch, H. J. Neupert, *там же*, **44**, 352 (1957).
165. W. Treibs, H. J. Neupert, *J. Hiebsch, Ber.*, **92**, 141 (1959).
166. K. Hafner, C. Bernhard, *Angew. Chem.*, **69**, 533 (1957).
167. W. Treibs, M. Mühlstädt, K. D. Köhler, *Naturwiss.*, **45**, 336 (1958).
168. P. A. Plattner, *Angew. Chem.*, **62**, 513 (1950).
169. W. Treibs, W. Ziegenbein, *Lieb. Ann.*, **586**, 194 (1954).
170. A. Bauder, H. H. Günthard, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 889 (1958).
171. P. A. Plattner, E. Heilbronner, S. Weber, *там же*, **35**, 1036 (1952).

172. K. Hafner, N. Weldes, *Angew. Chem.*, **67**, 302 (1955).
173. K. Hafner, *Lieb. Ann.*, **606**, 90 (1957).
174. D. H. Reid, W. H. Stafford, J. P. Ward, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1100.
175. R. Willstätter, W. Schmädel, *Ber.*, **38**, 1992 (1905).
176. А. Е. Фаворский, Т. А. Фаворская, *ЖРФХО*, **54**, 310 (1922).
177. S. Ruhemann, R. W. Merriman, *J. Chem. Soc.*, **87**, 1383 (1905).
178. C. Grundmann, E. Litten, *Ber.*, **85**, 261 (1952).
179. W. Manthey, *Ber.*, **33**, 3081 (1900).
180. T. Langer, B. F. Halvorsen, *Ber.*, **35**, 1407 (1902).
181. A. Michael, *Ber.*, **39**, 1908 (1906).
182. H. Stobbe, *Ber.*, **40**, 3372 (1907).
183. R. Fazi, F. Pirrone, *Atti accad. Lincei*, **11**, 76 (1930).
184. T. Langer, *Ber.*, **32**, 2478 (1899).
185. K. Brass, G. Mosl, *Ber.*, **59B**, 1266 (1926).
186. H. Stobbe, F. Zschoch, *Ber.*, **60B**, 457 (1927).
187. M. V. Jonescu, *Ber.*, **60B**, 1228 (1927).
188. W. M. Fischer, A. Cirulis, *Ber.*, **65B**, 1852 (1932).
189. C. Gastaldi, F. Cherchi, *Gazz. Chim. Italiana*, **44**, 282 (1914).
190. R. Stoermer, T. Biesenbach, *Ber.*, **38**, 1958 (1905).
191. C. Gastaldi, F. Cherchi, *Gazz. Chim. Italiana*, **45**, 251 (1915).
192. E. R. Buchman, M. J. S. Schlatter, A. O. Reims, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2701 (1942).
193. M. Avram, C. D. Nenitzescu, E. Marica, *Ber.*, **90**, 1857 (1957).
194. R. Crigee, G. Louis, *Ber.*, **90**, 417 (1957).
195. И. В. Смирнов-Замков, *ДАН*, **83**, 869 (1952).
196. A. T. Blomquist, Y. C. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5316 (1957); **81**, 667 (1954).
197. F. F. Caserio, S. H. Parker, R. Piccolini, J. D. Roberts, там же, **80**, 5507 (1958).
198. W. R. Angus, A. H. Leckie, G. G. Le Fevre, R. J. W. Le Febre, A. Wassermann, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1751.
199. J. D. Roberts, G. B. Kline, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4765 (1953).
200. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. ToepeI, *Lieb. Ann.*, **560**, 1 (1948).
201. M. P. Cava, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 500 (1956); **79**, 1701 (1957).
202. C. D. Nenitzescu, M. Avram, D. Dinu, *Ber.*, **90**, 2541 (1957).
203. M. Avram, D. Dinu, C. D. Nenitzescu, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 257.
204. W. C. Lothrop, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1187 (1941).
205. W. C. Rapson, R. G. Shuttleworth, *J. Chem. Soc.*, **1941**, 487.
206. W. S. Rapson, R. G. Shuttleworth, J. N. van Niekerk, *1943*, 326.
207. G. Wittig, H. Herwig, *Ber.*, **87**, 1511 (1954).
208. W. C. Lothrop, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1698 (1942).
209. M. P. Cava, J. F. Stucker, *Chem. a. Ind.*, **1954**, 1174.
210. R. F. Curtis, G. Vismanath, там же, **1954**, 1174.
211. J. Waser, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1451 (1943).
212. J. Waser, V. Schomaker, там же, **66**, 2035 (1944).
213. W. Baker, M. P. Boarland, J. F. W. Mc Omie, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1476.
214. E. P. Carr, L. W. Pickett, D. Vorris, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3231 (1941).
215. W. G. Репп'еу, *Proc. Roy. Soc.*, **146A**, 233 (1934).
216. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии т. II, М., Госхимиздат, 1957, стр. 233, 491.
217. И. Л. Куняц, Б. Л. Дяткин, Н. П. Гамбарян, *Усп. хим.*, **25**, 785 (1956).
218. H. C. Longuet-Higgins, L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1969.
219. O. Makowka, *Ber.*, **41**, 824 (1908).
220. T. I. Bieber, *Chem. a. Ind.*, **1957**, 1126.
221. R. Crigee, G. Schröder, *Angew. Chem.*, **71**, 70 (1959).
222. M. Avram, E. Marica, C. D. Nenitzescu, *Ber.*, **92**, 1088 (1959).
223. L. E. Craig, *Chem. Revs.*, **49**, 103 (1951).
224. H. S. Kaufman, I. Fankuchen, H. Mark, *Nature*, **161**, 165 (1948); *J. Chem. Phys.*, **15**, 414 (1947).
225. O. Bastiansen, O. Hassel, A. Langreth, *Nature*, **168**, 128 (1947); *Acta Chem. Scand.*, **3**, 209 (1949).
226. J. L. Karle, *J. Chem. Phys.*, **20**, 651 (1952).
227. B. D. Saksena, S. S. Bhattacharya, *Current Sci.*, **22**, 138 (1933).
228. W. B. Pearson, G. C. Pimentel, K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3437 (1952).
229. E. J. Prosen, W. H. Johnson, F. D. Rossini, там же, **69**, 2068 (1947); **72**, 626 (1950).
230. E. Hückel, *Ztschr. Physic*, **76**, 636 (1932).
231. A. R. Ubbelohde, Выступление на заседании Лондонского химического общества 15 декабря 1955 г.; *Chem. a. Ind.*, **1956**, 153.
232. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, *Acta physicochimica USSR*, **21**, 641 (1946).
233. D. P. Craig, A. Massol, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 964.

234. D. P. Craig, A. Maccol, *Nature*, **161**, 481 (1948).
235. R. D. Brown, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 296 (1949); **46**, 146 (1950).
236. B. Pullmann, A. Pullmann, E. D. Bergmann, G. Berthier, E. Fischer, Y. Hirschberg, J. Pontis, *J. Chem. Phys.*, **29**, 24 (1952).
237. Ch. W. Scherr, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1413 (1953).
238. B. Pullman, A. Pullman, *Les theories electroniques de la chimie organique*, Paris, 1952.
239. J. W. Armit, R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **121**, 827 (1922).
240. J. W. Barrett, R. P. Linstead, *там же*, **1936**, 612.
241. C. T. Blood, R. P. Linstead, *там же*, **1952**, 2255.
242. J. D. Roberts, W. F. Gorham, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2278 (1952).
243. M. Gates, S. P. Malchick, *там же*, **79**, 5546 (1957).
244. W. Baker, P. G. Jones, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 787.
245. L. H. Groves, G. A. Swan, *там же*, **1951**, 867.
246. W. Baker, J. F. W. McOmie, T. L. V. Ulbricht, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4022.
247. H. Dahn, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1087 (1951).
248. C. T. Blood, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2263.
249. W. Roser, Lieb. Ann., **247**, 153 (1888).
250. K. Brand, *Ber.*, **45**, 307 (1912).
251. K. Brand, H. Ludwig, *Ber.*, **53**, 809 (1920).
252. K. Brand, H. Ludwig, L. W. Berlin, *J. prakt. Chem.*, **110**, 26, (1925).
253. K. Brand, W. Mühl, *там же*, **110**, 1 (1925).
254. K. Brand, T. W. Hoffmann, *Ber.*, **53**, 815 (1920).
255. K. Brand, W. Krey, *J. prakt. Chem.*, **110**, 10 (1925).
256. K. Brand, H. W. Stephan, *Ber.*, **72B**, 2175 (1939).
257. K. Brand, K. Trebling, *Ber.*, **56**, 2545 (1923).
258. K. Brand, F. Schläger, *Ber.*, **56**, 2541 (1923).
259. K. Brand, H. O. Müller, F. Kessler, *Ber.*, **59**, 1962 (1926).
260. K. Brand, W. Hennig, *Ber.*, **81**, 387 (1948).
261. W. Baker, J. F. W. McOmie, S. D. Parfitt, D. A. M. Watkins, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4026.
262. G. O. Aspinall, W. Baker, *там же*, **1950**, 743.
263. D. H. S. Nogin, W. S. Rapson, *там же*, **1949**, 2421.
264. М. Е. Дяткина, С. Н. Добряков, Е. М. Шусторович, *ДАН*, **123**, 308 (1958).
265. K. Hafner, J. Schneider, *Angew. Chem.*, **70**, 702 (1958); Lieb. Ann., **624**, 3747 (1959).
266. K. Hafner, *Angew. Chem.*, **70**, 422 (1958).
267. R. Pettit, *Chem. a. Ind.*, **1956**, 1306.
268. D. H. Reid, *Tetrahedron*, **3**, 339 (1958).
269. Г. Б. Зильберман, С. М. Барков, *ЖХХ*, **7**, 1733 (1937).
270. E. Bamberger, M. Philip, *Lieb. Ann.*, **240**, 147 (1887).
271. Ю. А. Жданов, О. А. Осипов, О. Е. Шелепин, В. А. Коган, *ДАН*, **128**, 719 (1959).
272. V. Boekelheide, C. E. Lattabee, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1245 (1950).
273. E. Clar, D. G. Stewart, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 23.
274. D. H. Reid, *Chem. a. Ind.* **1956**, 1504.
275. E. Clar, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, 2 Ed, Berlin, 1952, стр. 431.
276. K. Mislow, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1489 (1952).
277. W. Reppe, O. Schlichting, H. Meister, *Lieb. Ann.*, **560**, 93 (1948).
278. A. Cope, S. W. Fenton, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1195 (1951).
279. D. S. Withey, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1930.
280. V. Prelog, V. Boarland, S. Polyak, *Helv. Chim. Acta*, **38**, 434 (1955).
281. E. D. Bergmann, Z. Pelchowicz, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4281 (1953).
282. A. E. Blood, C. R. Noller, *J. Org. Chem.*, **22**, 873 (1957).
283. W. Baker, K. M. Buggle, J. F. W. McOmie, D. A. M. Watkins, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3594.
284. T. J. Sworski, *J. Chem. Phys.*, **16**, 550 (1948).
285. F. Sondheimer, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1771 (1959).
286. F. Sondheimer, Y. Amiel, Y. Gaoni, *там же*, **81**, 1771 (1959).
287. Г. Виттиг, *Усп. хим.*, **27**, 291 (1958); *Angew. Chem.*, **69**, 245 (1957).
288. F. Sondheimer, R. Wolovsky, *Tetrahedron Letters*, **1959**, N 3, 3—6.
289. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, *Усп. хим.*, **27**, 3 (1958).
290. М. Е. Дяткина, *Усп. хим.*, **27**, 57 (1958).
291. E. O. Fischer, K. Ofels, *Naturforsch.*, **13b**, 458 (1958); *Ber.*, **91**, 2395 (1958).
292. R. Burton, M. L. H. Green, E. W. Abel, G. Wilkinson, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1592.
293. B. Moore, G. Wilkinson, *Proc. Roy. Soc.*, **1959**, 61.
294. E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton, G. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 152; *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4559.
295. H. J. Dauben, L. R. Honnen, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5570 (1958).
296. W. Hubel, E. Weiss, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 703.

297. E. O. Fischer, A. P. Fritz, *Ztschr. für. Phys. Chem., Neue Folge*, **17**, 132 (1958).
 298. R. Burton, G. Wilkinson, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1205.
 299. T. A. Manuel, F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 90.
 300. M. D. Rausch, G. N. Schrauser, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 957.
 301. R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1266 (1959).
 302. Д. А. Бочвар, Н. П. Гамбариан, Н. В. Станкевич, А. Л. Чистяков, *ЖФХ*, **32**, 2796 (1958).
 303. R. J. Windgassen, W. H. Saunders, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1459 (1959).
 304. W. E. Truce, T. J. Lotspeich, там же, **78**, 848 (1956).
 305. K. Dimroth, H. Freyschlag, *Angew. Chem.*, **68**, 518 (1956); *Ber.*, **89**, 2602 (1956).
 306. K. Dimroth, G. Lenke, *Angew. Chem.*, **68**, 519 (1956); *Ber.*, **89**, 2608 (1956).
 307. K. Dimroth, H. Freyschlag, *Ber.*, **90**, 1623, 1628 (1957); *Angew. Chem.*, **69**, 95 (1957).
 308. A. Stock, E. Pohland, *Ber.*, **59**, 2255 (1926).
 309. A. Stock, R. Wierl, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **203**, 228 (1931).
 310. S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 524 (1938).
 311. K. P. Coffin, S. H. Bauer, *J. Phys. Chem.*, **59**, 193 (1955).
 312. E. Wiberg, *Naturwiss.*, **35**, 182, 212 (1948).
 313. E. Wiberg, A. Bolz, *Ber.*, **73**, 209, (1940).
 314. E. Wiberg, K. Hertwig, *Ztschr. Anorg. Chem.*, **255**, 141 (1947).
 315. R. A. Shaw, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 413.
 316. R. Schenk, G. Römer, **57B**, 1343 (1924).
 317. R. Steinman, F. B. Schirmer, L. F. Andrieth, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2377 (1942).
 318. H. N. Stokes, *Am. Chem. J.*, **18**, 629, 780 (1896); **19**, 782 (1897); **20**, 740 (1898).
 319. L. O. Brockway, W. M. Bright, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1551 (1943).
 320. I. A. Ketalaar, T. A. Vries, *Rec. trav. Chim. Pays-Bas.*, **58**, 1081 (1939).
 321. L. F. Andrieth, R. Steinman, A. D. F. Foyle, *Chem. Revs.*, **32**, 109 (1943).
 322. S. K. Roy, R. A. Shaw, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 53.
 323. M. Becke-Goehring, K. John, *Angew. Chem.*, **70**, 657 (1958).
 324. H. Bode, R. Thamer, *Ber.*, **76**, 121 (1943).
 325. H. Bode, K. Butow, G. Lienu, *Ber.*, **81**, 547 (1948).
 326. H. Bode, R. A. Shaw, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 58.
 327. D. P. Craig, N. L. Paddock, *Nature*, **181**, 1052 (1958).
 328. D. P. Craig, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 3.
 329. D. P. Craig, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 997.
 330. Urry, *Chem. a. Eng. News*, **36**, N 17, 48 (1958).
 331. M. J. S. Dewar, *The Electronic Theory of Organic Chemistry*, Oxford, 1949, стр. 160.
 332. Я. К. Сыркин, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 238, 389.

Ин-т элементоорганических
соединений АН СССР