

УДК 547.834.31

НОВОЕ В ХИМИИ ТРОПИЛИЯ

Г. Д. Коломникова и З. Н. Парнес

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1721
II. Кислотность замещенных тропилиевых ионов	1722
III. Реакции с переносом электронов к тропилию	1729
IV. Сэндвичевые соединения тропилия	1736
V. Образование тропилия и его свойства	1744

I. ВВЕДЕНИЕ

Предсказанный в 1931 г. Хюккелем¹ и полученный в 1954 г. Дёрингом и Ноксом² катион тропилия является небензойдной ароматической системой. По определению Вольпина, «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»³.

В самом деле, семичленное кольцо тропилия, так же как бензол и циклопентадиенил-анион, имеет секстет π -электронов, т. е. подчиняется правилу Хюккеля. Шесть π -электронов тропилия, как показывает расчет, расположены на связывающих молекулярных орбитах и образуют замкнутую электронную оболочку; отрыв и присоединение дополнительных электронов повышает общую энергию системы, снижая ее стабильность. Плоское строение молекулы следует из рентгеноструктурных данных⁴. Идентичность всех семи атомов углерода в тропилии и, следовательно, выровненность всех углерод-углеродных связей в цикле доказаны методом меченых атомов⁵. Высокая степень симметрии катиона тропилия проявляется также в малом числе полос поглощения в ИК и Рaman спектрах^{2, 6}.

С химической точки зрения ароматичность тропилия проявляется в легкости его образования. Тропилий образуется при действии на циклогептатриен окислителей, в том числе акцепторов гидрид-ионов (см. стр. 1745), при расщеплении производных циклогептатриена под действием электрофильных реагентов (см. стр. 1748), при электронном ударе изомерных углеводородов C_7H_8 в масс-спектрометре (см. стр. 1751).

Катион тропилия чрезвычайно устойчив к действию электрофильных реагентов⁷, однако проявляет высокую реакционную способность с нуклеофильными реагентами^{3, 8}.

В настоящее время известно немало примеров, подтверждающих высокие электрофильные свойства катиона тропилия. Так, тропилий при соединяет многие нуклеофильные реагенты⁹. В частности, тропилий широко применяется для изучения реакций гидридных перемещений как акцептор гидрид-ионов¹⁰. Тропилий легко алкилирует активированные

* В том смысле, который придавал этому термину Хюккель.

электронодонорными заместителями двойные связи и соединения с «подвижным» водородом (см. стр. 1752). Для системы тропилия характерны реакции нуклеофильного замещения одной группы другой^{8, 11, 12}. Эти свойства тропилия делают его прекрасной моделью для изучения свойств ионов карбония, в большинстве своем мало стабильных и образующихся в процессе многих химических реакций в виде мимолетных промежуточных соединений.

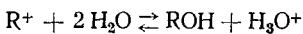
Успехи, достигнутые в химии тропилия к 1960 г., были изложены в обзоре Вольпина³. За последние годы число работ в области химии тропилия значительно возросло, во многих из них поставлены новые проблемы. Нам казалось своевременным подробно осветить вопросы, которые не обсуждались или обсуждались лишь бегло в обзоре Вольпина. Этим новым вопросам в химии тропилия посвящены главы II, III и IV нашего обзора. В главе V мы постарались коротко изложить работы, в которых получили развитие и новое подтверждение проблемы, поставленные в предыдущем обзоре.

II. КИСЛОТНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ ТРОПИЛИЕВЫХ ИОНОВ

При введении заместителя в тропилиевое кольцо его устойчивость изменяется. Рассмотрим влияние заместителей на стабильность катионов трех типов:

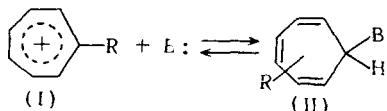


Количественной характеристикой стабильности ионов карбония могут служить значения константы pK_a кислотно-основного равновесия



Чем больше значение pK_a иона карбония, тем меньше его кислотность и, как правило, тем большей устойчивостью по отношению к нуклеофильным реагентам он обладает. В табл. I приведены значения pK_a для наиболее устойчивых ионов карбония^{2, 13, 14}.

При изучении влияния заместителя на кислотность катиона тропилия необходимо учитывать энергию сопряжения этого заместителя как с системой тропилия (I), так и с циклогептатриеновой системой (II):



Если разность в энергиях сопряжения незамещенного и замещенного тропилия (I) больше, чем разность в энергиях сопряжения незамещенной и замещенной циклогептатриеновой системы (II), то при прочих равных условиях (изменение гибридизации, энтропийные и сольватационные эффекты) электронодонорные заместители, делокализующие положительный заряд иона тропилия, будут уменьшать его кислотность, что выражается в увеличении значения pK . Электроноакцепторные заместители должны

увеличивать кислотность тропилия. Такая зависимость кислотности от электроноакцепторных или электронодонорных свойств заместителей наблюдается для катионов типа (А) и (Б), причем большее значение pK_a указывает в этом случае на более высокую стабильность замещенного тропилия.

ТАБЛИЦА 1

Катион	pK_a	Катион	pK_a
Тропилий	+4,75*	Трифенилметил	-6,63**
Трипараанизилметил	+0,82**	Дифенилметил	-13,3**
Трипаратолиметил	-3,56**	Флюоренил	-14,0**

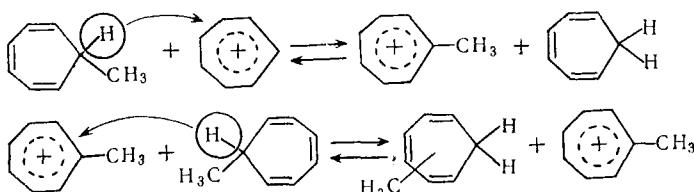
* Измерения в воде.

** Измерения в серной кислоте.

Если заместитель оказывает на циклогептатриеновую систему большее влияние, чем на тропилиевую, то при введении электронодонорных заместителей, делокализующих положительный заряд иона тропилия, кислотность его будет увеличиваться, т. е. уменьшаться значение pK_a . Введение электроноакцепторных заместителей должно в этом случае привести к повышению значения pK_a . Примером такого влияния заместителей на кислотность иона тропилия служит кислотность катионов бензотропилия¹⁵⁻¹⁹.

В настоящее время имеются лишь скудные данные о кислотности замещенных тропилия типа (А). Джонсон, Лангеман и Тишлер²⁰ показали, что введение электроноакцепторной карбоксильной группы в тропилиевое кольцо снижает значение pK_a от +4,75 для незамещенного тропилия до +3,3 для карбокситропилия, т. е. уменьшает устойчивость катиона. Введение электронодонорной метильной группы, наоборот, повышает устойчивость тропилия. Константа кислотности иона метилтропилия не была измерена. Однако о стабильности ионов карбония можно судить по величине их свободной энергии, ответственной за реакционную способность.

Конроу показал²¹, что свободная энергия метилтропилия на 3,7 ккал/моль меньше незамещенного тропилия. Он изучал изомеризацию 7-метилциклогептатриена под действием иона тропилия и показал, что при этом образуется, кроме изомерных метилциклогептатриенов, незамещенный циклогептатриен. Количество циклогептатриена через некоторое время достигает постоянной величины и больше не изменяется, в то время как количество 7-метилциклогептатриена продолжает уменьшаться. Эти данные позволили Конроу предложить следующий механизм реакции:

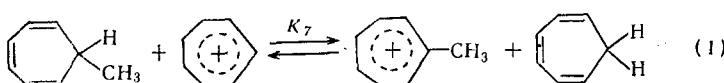


Ион тропилия отрывает гидрид-ион от молекулы 7-метилциклогептатриена с образованием циклогептатриена и метилтропилия. Последний

далее вступает в реакцию обратимого гидридного перемещения с метилциклогептатриеном.

Для подтверждения такого механизма реакции Конроу провел восстановление иона метилтропилия алюмогидридом лития, боргидридом натрия и гидридом кальция. Оказалось, что соотношение получающихся метилциклогептатриенов в этом случае, где, несомненно, происходит перемещение гидрид-иона, примерно такое же, как и при изомеризации 7-метилциклогептатриена.

Зная распределение изомерных метилциклогептатриенов в реакции иона метилтропилия с алюмогидридом лития, а также хроматографически определяя выход каждого изомерного метилциклогептатриена в реакции изомеризации, Конроу вычислил разность свободной энергии равновесной реакции (1) $\Delta F_7 = -3,72 \text{ ккал/моль}$.



Конроу предположил, что резонансные энергии 7-метилциклогептатриена и циклогептатриена равны (с ошибкой не более 0,3 ккал/моль), условия сольватации одинаковы, и, следовательно, изменение свободной энергии реакции (1) можно приписать лишь различию в свободной энергии ионов тропилия и метилтропилия. Это различие составляет 3,7 ккал/моль. Зная эту величину, Конроу вычислил разности свободных энергий изомерных метилциклогептатриенов. Из вычислений Конроу следует, что метильная группа гораздо больше стабилизирует ион тропилия (на 3,7 ккал/моль), чем молекулу циклогептатриена (на 1,61 ккал/моль для 7-метилциклогептатриена) и, следовательно, ион тропилия — лучший акцептор гидрид-ионов (и вообще нуклеофильных частиц), чем метилтропилий, а 7-метилциклогептатриен — лучший донор гидрид-иона, чем циклогептатриен.

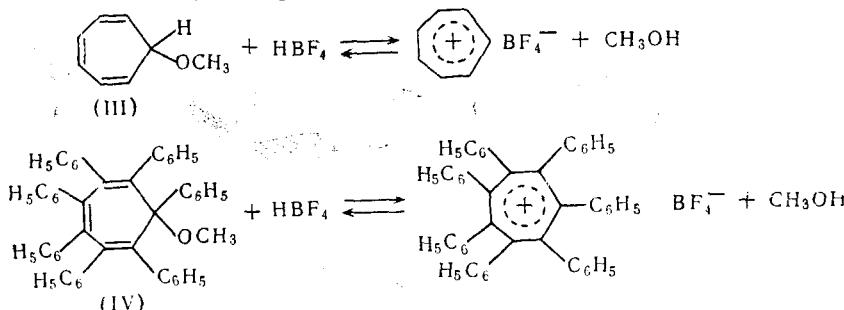
Таким образом, Конроу доказал на примере метильной группы, что заместитель в катионах типа А оказывает большее влияние на тропилиевое кольцо, чем на циклогептатриеновую систему.

Известно, что фенильный заместитель в некоторых случаях проявляет электронодонорное²², а в некоторых — электроноакцепторное²³ действие. Оказалось, что по отношению к иону тропилия фенильная группа ведет себя как слабый электроноакцепторный заместитель. Константа кислотности pK_s иона фенилтропилия²⁴, измеренная Джатцем*, равна +3,87. В этой смеси константа кислотности тропилия $pK_s = 4,01$. Следовательно, фенильная группа дестабилизирует ион тропилия. Этот факт Джатц объясняет тем, что бензольное и тропилиевое кольца, как показали расчеты, лежат под углом 45—50°. Такое расположение колец приводит к уменьшению сопряжения бензольной системы с тропилиевой, и тем самым, возможно, увеличивается влияние отрицательного индуктивного эффекта фенильного заместителя.

Введение семи фенильных заместителей еще больше дестабилизирует ион тропилия. Из-за очень малой растворимости солей гептафенилтропилия pK_s этого иона измерить не удалось. Однако Баттисте²⁵ показал, что в смеси метанол — ацетонитрил (1 : 1) метоксициклогептатриен (III) полностью ионизирован с образованием иона тропилия при действии 0,01 N борфористоводородной кислоты, в то время как гептафенилметоксици-

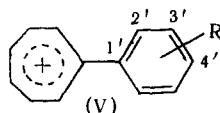
* Здесь и далее символом pK_s обозначены значения pK_s ионов карбония, измеренные в смеси ацетонитрил — вода (1 : 1), как это сделал Джатц.

логопентатриен (IV) ионизирован меньше чем на 10% при действии 1 N кислоты в том же растворе:



Следовательно, pK_a гептрафенилтропилия меньше чем тропилия на 3 единицы pK , т. е. гептрафенилтропилий по крайней мере в 1000 раз менее устойчив в растворе метанол — ацетонитрил (1 : 1), чем тропилий. Из изложенного выше следует, что о влиянии заместителей в ионах тропилия типа А известно очень мало, и полученные количественные данные можно сравнивать между собой лишь качественно.

Влияние заместителей, связанных с тропилиевым кольцом через бензольное кольцо и сопряженную систему двойных связей (катионы типа Б), изучено довольно подробно. Джатц^{24, 26} измерил значения pK_s солей фенилтропилия (V), имеющих заместители в бензольном кольце:

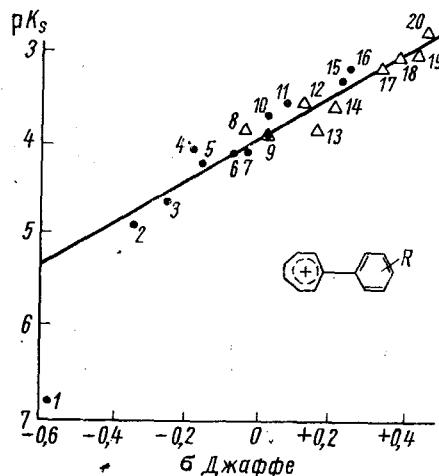


Оказалось, что эти значения pK_s находятся в линейной зависимости от констант заместителей σ Джаффе [кроме $N(CH_3)_2$], т. е. выполняется уравнение Гамметта (см. рис. 1):

$$pK_s = pK_0 - \sigma\rho; \rho = +2,4$$

Положительное значение ρ указывает, что электронодонорные заместители понижают кислотность иона фенилтропилия, т. е.

Рис. 1. Зависимость констант кислотности pK_s катионов фенилтропилия от констант σ Джаффе: 1 — $p-N(CH_3)_2$, 2 — $p-OH$, 3 — $p-OCH_3$, 4 — $p-C(CH_3)_3$, 5 — $p-CH_3$, 6 — $p-NHCOC_6H_5$, 7 — $p-SCH_3$, 8 — $m-CH_3$, 9 — H , 10 — $p-C_6H_5$, 11 — $p-F$, 12 — $m-OCH_3$, 13 — β -нафтил вместо C_6H_4R , 14 — $m-C_6H_5$, 15 — $p-Cl$, 16 — $p-Br$, 17 — $m-F$, 18 — $m-Cl$, 19 — $m-Br$, 20 — $m-CF_3$

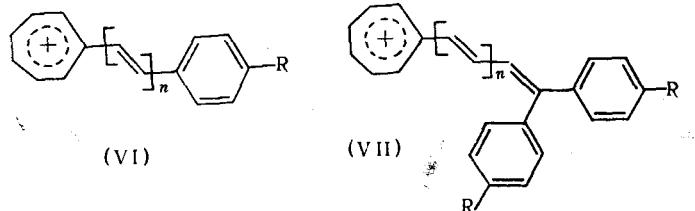


увеличивают значение pK_s , а электроноакцепторные повышают кислотность, т. е. снижают значение pK_s .

Можно себе представить, что влияние заместителей в этом случае (учитывая расположение бензольного и тропилиевого кольца под углом 45—50°) передается следующим путем: влияние заместителя R по механизму сопряжения и индуктивному механизму передается в 1'-положение

бензольного кольца (V), а из 1'-положения по индуктивному механизму передается кольцу тропилия.

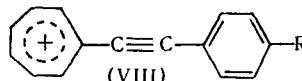
Введение одной, двух, трех и четырех двойных связей между тропилиевым и бензольным кольцами в фенилтропилии снижает кислотность фенилтропилия. Ниже приводятся значения pK_s , полученные Джатцем^{27, 28} для соединений (VI) и (VII):



для (VI)	$R=H$	для (VII)	$R=H$
n	pK_s	n	pK_s
0	3,87	0	4,23
1	4,43	1	4,35
2	4,70	2	4,56

Стабилизирующее влияние сопряженных двойных связей становится понятным, если учесть их возможность распределять положительный заряд на большем числе центров.

В противоположность двойной, тройная связь, расположенная между тропилиевым и бензольным кольцами в ионе фенилтропилия, сильно повышает кислотность катиона, т. е. уменьшает значение pK_s . Для фенилэтинилтропилия (VIII; $R=H$) pK_s равно +2,40²⁷, в то время как pK_s фенилтропилия равно +3,87.



Следовательно, тройная связь действует как сильная электроноакцепторная группировка. Аналогичное действие она оказывает, например,

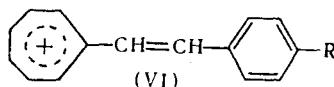
ТАБЛИЦА 2

Кислота	$K_{\text{дисс.}} (\text{в воде})$
Бензойная	$6 \cdot 10^{-5}$
Коричная	$4 \cdot 10^{-5}$
Фенилпропиоловая	$6 \cdot 10^{-3}$

и на ионизацию кислот. Так, фенилтропиоловая кислота в 100 раз более сильная, чем бензойная, в то время как коричная кислота несколько слабее бензойной (см. табл. 2).

Заместители R в рядах VI, VII и VIII оказывают на стабильность тропилиевого кольца качественно такое же влияние, как и в ряду V, а именно,

электронодонорные заместители уменьшают кислотность катиона, а электроноакцепторные — увеличивают ее. В качестве примера можно привести следующие значения pK_s ряда стирилтропилия (VI; $n=1$):

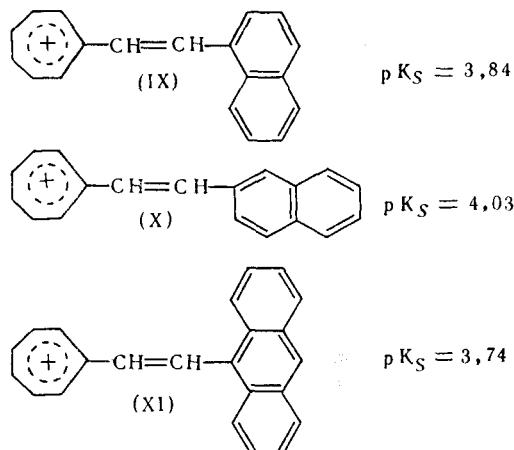


R	H	CH_3	OCH_3	Vг	C_6H_5
pK_s	4,43	4,25	4,89	3,82	3,78

Однако, в отличие от ряда **V**, в этих случаях уравнение Гамметта не выполняется.

Таким образом, можно сделать вывод, что кислотность ионов тропилия типа Б, так же как и типа А, увеличивается с увеличением электроноакцепторных и уменьшается с увеличением электронодонорных свойств заместителя.

Исключение составляет повышенная кислотность (β -арилвинил)-тропилиевых ионов, а именно β -нафтил-1 (IX), β -нафтил-2 (X) и β -антрил-9-винилтропилия (XI)²⁹. Хотя эти ионы обладают более длинной сопряженной π -электронной системой, однако кислотность их повышенна (значения pK_s более низкие) по сравнению со стабильностью стирилтропилия ($pK_s=4,13$) и даже незамещенного тропилия ($pK_s=4,01$):



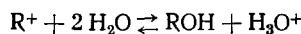
Кислотность ионов тропилия типа В изменяется с изменением природы конденсированных колец, их числа и положения. Все известные в настоящее время шесть ионов бензотропилия обладают большей кислотностью, чем ион тропилия. В табл. 3 приведены значения pK_a ионов бензотропилия, измеренные в серной кислоте.

ТАБЛИЦА 3

$+4,7^2$	$+4,7 \pm 0,1^{15}$	$-2,9 \pm 0,3^{16}$	$-1,9 \pm 0,1^{17}$	$+2,2 \pm 0,1^{18}$	$+0,3 \pm 0,1^{16}$	$-7,4^{19}$
----------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	-------------

Увеличение кислотности (снижение pK_a) катиона тропилия с конденсированными бензольными кольцами кажется на первый взгляд удивительным, так как можно предположить, что при этом происходит большая делокализация положительного заряда по сравнению с незамещенным тропилием. Однако при рассмотрении влияния заместителя на величину кислотности иона карбония, как уже отмечалось на стр. 1722,

следует учитывать влияние этого заместителя как на катион R^+ , так и на сопряженное ему псевдооснование ROH :



Вероятно, в случае иона тропилия конденсированные бензольные кольца больше стабилизируют незаряженную циклогептатриеновую систему, чем положительно заряженное тропилиевое кольцо. Это приводит к уменьшению значения pK_a . Хайльброннер с сотрудниками¹⁸ вычислил разность в энергиях делокализации катиона E_{R^+} и псевдооснования E_{ROH} , обозначенную $A_{\text{опт}}^+$ — энергия атомной делокализации, для соединений (XII) — (XVIII):

$$A_{\text{опт}}^+ = E_{R^+} - E_{ROH}$$

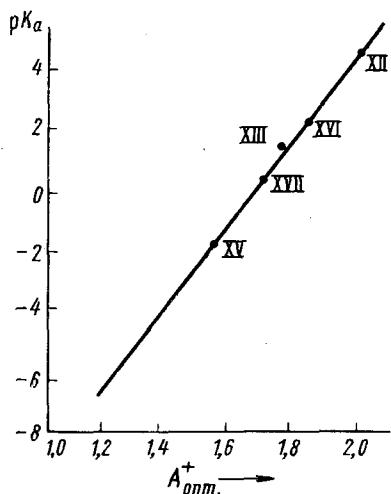
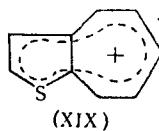


Рис. 2. Зависимость значений pK_a ионов бензотропилия от энергии атомной делокализации $A_{\text{опт}}^+$.

В случае катионов (XIV) и (XVIII) нарушение копланарности молекул приводит к увеличению кислотности катиона по сравнению с вычисленными из графика на рис. 2³⁰.

В отличие от катионов тропилия с конденсированными бензольными кольцами, тропилий с конденсированным кольцом тиофена (XIX) гораздо устойчивее незамещенного тропилия³¹: значение pK_a этого катиона равно +6,05; для тропилия $pK = +4,75$.



Таким образом, введение заместителя, связанного с кольцом тропилия одной σ -связью (ионы типа А и Б), изменяет кислотность катиона в зависимости от электронодонорных или электроноакцепторных свойств заместителя. Электронодонорные заместители снижают кислотность иона тропилия, а электроноакцепторные повышают ее. Это, вероятно, объясняется тем, что такие заместители в гораздо большей степени влияют на положительно заряженное семичленное кольцо тропилия, чем на незаряженную циклогептатриеновую систему. Наоборот, в случае катионов типа В, например, иона бензотропилия, конденсированные бензольные кольца в большей степени стабилизируют циклогептатриеновую систему.

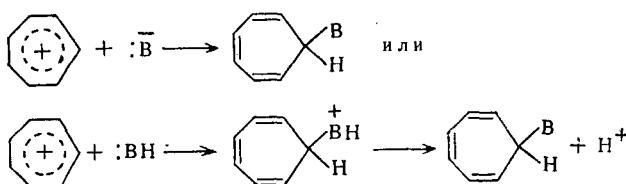
чем тропилиевую, что было подтверждено расчетами. Это приводит к увеличению кислотности ионов бензотропилия, т. е. уменьшению значения pK_a по сравнению с незамещенным тропилием.

III. РЕАКЦИИ С ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНОВ К ТРОПИЛИЮ

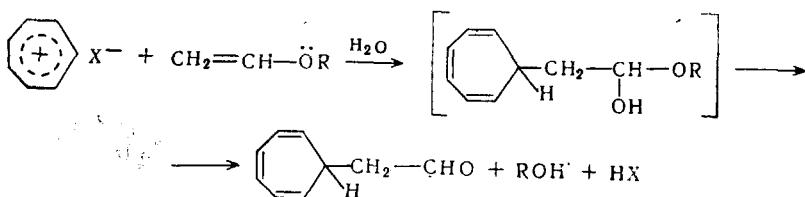
1. Тропилий как акцептор в комплексах с переносом заряда

Катион тропилия является, как уже было отмечено, одним из самых стабильных ионов карбония и поэтому представляет собой прекрасную модель для изучения свойств ионов карбония.

Положительный заряд тропилия обусловливает высокие электроноакцепторные свойства его, как и других ионов карбония. Так, тропилий легко реагирует с нуклеофильными реагентами, например, с комплексными гидридами щелочных металлов³², алкоголятами, металлоорганическими соединениями, цианистым калием, аммиаком^{2, 9} и т. п. по общей схеме:



Легко протекает взаимодействие тропилия и с соединениями, содержащими двойную связь, активированную электронодонорными заместителями, например, с виниловыми эфирами³³:



Электроноакцепторные свойства тропилия проявляются не только в том, что он может присоединяться к реакционным центрам с повышенной электронной плотностью, образуя при этом ковалентную связь. В некоторых случаях тропилий может образовать комплексы с переносом заряда, играя в них роль акцептора.

Обычно образование комплекса с переносом заряда обнаруживают по появлению в спектрах поглощения новых полос, не свойственных ни донору, ни акцептору в отдельности в том же растворителе; оптически это явление сопровождается углублением окраски. Теоретически Мак-Коннелл³⁴ показал, что энергия переноса заряда $E_{\text{пз}} = h\nu$ линейно зависит от потенциала ионизации донора и сродства к электрону акцептора. Потенциалы ионизации или энергии сродства к электрону можно измерить, например, методом полярографии; если при этом имеется линейная зависимость между наблюдаемыми длинами волн максимумов в спектрах поглощения и потенциалами ионизации, то это доказывает образование комплексов с переносом заряда. Такая линейная зависимость была получена экспериментально в ряде случаев³⁵.

Впервые комплексы с переносом заряда с тропилием в качестве акцептора наблюдали Фельдман и Уинстейн³⁶. Они обнаружили, что при добавлении ароматических углеводородов к растворам перхлората и борфторида тропилия в дихлорэтане и ацетонитриле появляются новые полосы поглощения в УФ и видимой областях спектра, не свойственные ни углеводородам, ни тропилию (см. табл. 4).

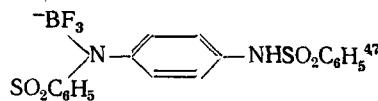
ТАБЛИЦА 4

Углеводород	$\lambda_{\max} \text{m}\mu$ в $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\lambda_{\max} \text{m}\mu$ в CH_3CN	Углеводород	$\lambda_{\max} \text{m}\mu$ в $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\lambda_{\max} \text{m}\mu$ в CH_3CN
Бензол	305	—	Нафталин	430	395
Толуол	325	310	2-Метилнафталин	472	—
<i>m</i> -Ксиол	—	330	Фенантрен	425	—
<i>p</i> -Ксиол	340	323	Антрацен	530	487
Мезитилен	365	350	Пирен	535	—

Найденные длины волн полос поглощения находятся в линейной зависимости от длин волн максимумов поглощения комплексов с переносом заряда, образуемых этими же донорами с другими акцепторами, например, тринитробензолом, иодом или тетрацианэтиленом. Методом молекулярных орбит были вычислены энергии переноса заряда от бензола, нафталина и антрацена к тропилию $E = h\nu = 1,445, 1,063$ и $0,859 \text{ eV}$, соответственно¹, откуда $\lambda_{\max} = 322, 438$ и $540 \text{ m}\mu$. Расчетные данные находятся в хорошем соответствии с найденными экспериментально (см. табл. 4). На основании этих данных авторы приписали новые полосы поглощения комплексам с переносом заряда тропилия с ароматическими углеводородами.

Тропилий образует комплексы с переносом заряда и с другими донорами, например, с некоторыми анионами. Как уже говорилось выше, тропилий присоединяет некоторые нуклеофильные частицы, в частности, анионы с образованием ковалентной связи. Ковалентную связь образуют анионы с высокой нуклеофильностью. Анионы, обладающие малой нуклеофильностью, образуют с тропилием ионные связи. Вольпин, Ахрем и Курсанов показали³⁷, что переход от ионных соединений тропилия $\text{C}_7\text{H}_7^+\text{X}^-$ к ковалентным производным циклогептатриена $\text{C}_7\text{H}_7\text{X}$ лежит в интервале значений K_a соответствующих кислот от $1,2 \cdot 10^{-4}$ (HNCO) до $6,3 - 7,75 \cdot 10^{-5}$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и CH_3COOH), т. е. кислоты с $K_a > 1,2 \cdot 10^{-4}$ будут давать ионные соединения с тропилием, а кислоты с $K_a < 6,3 \cdot 10^{-5}$ — ковалентные.

В настоящее время известно большое количество ионных соединений тропилия, это соли со следующими анионами: $\text{Br}^{2-}, \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{BF}_4^{-}$ ³⁸, $\text{SIF}_6^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{PtCl}_6^{2-}, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-, \text{HgI}_4^{2-}, \text{HgBr}_4^{2-3}, \text{BCl}_4^-, \text{BBr}_4^-, \text{BI}_4^{-}$ ³⁹⁻⁴³, $\text{HCl}_2^-, \text{HBr}_2^{-44}, \text{SnCl}_6^{2-45}, \text{SnBr}_6^{2-}, \text{AlCl}_4^-, \text{FeCl}_4^{-46}$;



УФ спектры, полярографическое поведение и магнитные свойства, а также рентгенографические исследования показывают³, что все эти соединения содержат один и тот же катион C_7H_7^+ .

Таким образом, способность тропилия образовывать с определенными анионами ионные связи в настоящее время не вызывает сомнений. Одна-

ко некоторые анионы способны образовывать с катионом тропилия в определенных условиях комплексы с переносом заряда.

Образованием комплексов с переносом заряда Дёргинг⁸ объяснял окраску галогенидов тропилия. Китайгородский, Стручков, Хоцянова, Вольгин и Курсанов⁴ указали на возможное наличие слабой обменной связи семичленного кольца и аниона иода в кристаллическом иодистом тропилии. Хармон с сотрудниками показал^{48, 49}, что в хлористом метилене (малодиссоциирующий растворитель с диэлектрической постоянной $\epsilon = 9,08$) в спектрах поглощения галогенидов тропилия появляются новые полосы по сравнению со спектрами галогенидов тропилия, например, в серной кислоте (см. табл. 5).

Растворы перхлората и борфторида тропилия, в отличие от галогенидов, не окрашены и не обнаруживают полос поглощения в длинноволновой области. Растворы галогенидов сохраняют свою окраску лишь в свежем состоянии, следовательно, цвет не вызван продуктами разложения или полимеризации, как это часто бывает. Длины волн максимумов в спектрах поглощения находятся в линейной зависимости от потенциалов ионизации анионов.

На основании полученных результатов авторы^{48, 49} сделали вывод, что в растворе хлористого метилене тропилий образует с анионами галоидов комплексы с переносом заряда (КПЗ). С анионами BF_4^- и ClO_4^- такие комплексы не образуются. В более полярных растворителях полосы поглощения, обусловленные переносом заряда, исчезают. Это согласуется со свойствами других КПЗ, положение максимумов поглощения которых зависит от полярности растворителя. Косовер показал, что зависимость положения максимума в спектрах поглощения КПЗ от природы растворителя выражается на графике прямой линией, если ввести специальную величину Z , характеризующую полярность⁵⁰. Оказалось,

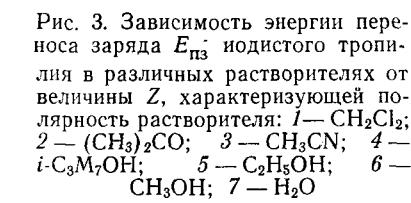


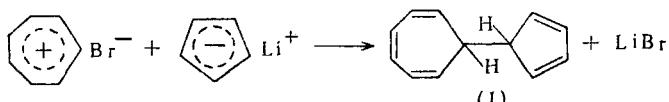
Рис. 3. Зависимость энергии переноса заряда $E_{\text{пз}}$ иодистого тропилия в различных растворителях от величины Z , характеризующей полярность растворителя: 1— CH_2Cl_2 ; 2— $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$; 3— CH_3CN ; 4— $i\text{-C}_3\text{M}_7\text{OH}$; 5— $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 6— CH_3OH ; 7— H_2O

что и для иодистого тропилия находится в линейной зависимости от значений Z^{51} (см. рис. 3).

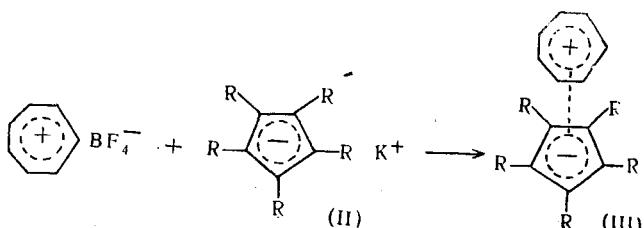
Таким образом, анионы галоидов занимают среди других анионов среднее положение по нуклеофильности: они образуют ионные соединения с тропилием, но они достаточно нуклеофильны, чтобы образовать также комплекс с переносом заряда.

Естественно ожидать, что некоторые органические анионы, образующие ковалентную связь с тропилием, при введении электроноакцепторных заместителей в анионы смогут образовать с тропилием комплекс с переносом заряда. В самом деле, циклопентадиенид лития при взаимодей-

ствии с тропилием образует ковалентное соединение — циклопентадиен-1-илциклогептатриен-1³⁷:

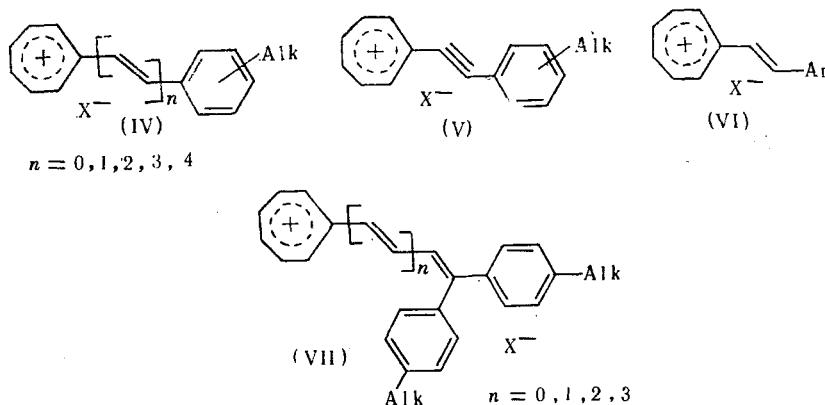


В противоположность этому, с 1,2,3,4,5-пентакарбометоксицикlopентадиенидом калия (II), как показали Ле Гофф и Ла Каунт⁵², тропилий образует солеобразное соединение (III), которое имеет максимум поглощения в области 470 *мк*, не свойственный индивидуальным ионам, т. е. образуется комплекс с переносом заряда:



где $R = COOCH_3$.

В описанных случаях акцептором является тропилий, а донорами — либо молекулы углеводородов, либо анионы. Однако Джатц показал, что катионы замещенного тропилия (IV)–(VII) с заместителями, имеющими подвижную π -электронную систему, также проявляют некоторые свойства, характерные для комплексов с переносом заряда^{24, 27–29}. Эти катионы Джатц называет «внутренними» комплексами с переносом заряда, в которых акцептором является тропилиевое кольцо, а донором — заместитель.



где Ar = фенил; нафтил-1; нафтил-2; фенантрил-9; пиридинил-3; антракен-9; $X = \text{ClO}_4$, BF_4^- . В самом деле, все эти соли окрашены (поглощают в длинноволновой области спектра). Всем катионам (IV)–(VII) свойственна отрицательная сольватохромия (смещение максимумов поглощения в длинноволновую область при переходе к менее полярным растворителям), которая проявляется, главным образом, на длинноволновых максимумах поглощения. Электронодонорные заместители сильно влияют на положение этих полос поглощения, смещаая их в область более длинных

волн. Кроме того, Джатц показал, что для катионов (VI) имеется линейная зависимость между энергией $E = h\nu$ (для длинноволнового максимума) и потенциалами полуволны $E_{1/2}$ метилзамещенных углеводородов, соответствующих заместителю^{24, 27-29, 53}. Следовательно, между тропилиевым кольцом и заместителями в катионах (IV)—(VI) имеется взаимодействие типа донорно-акцепторного в комплексах с переносом заряда.

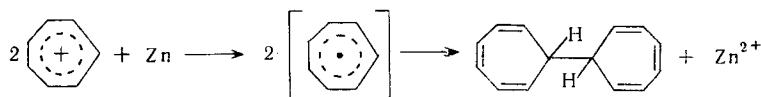
Таким образом, тропилий может образовывать ионные и ковалентные связи, а также в комплексах с переносом заряда донорно-акцепторные связи. Последние представляют большой теоретический интерес, так как являются логическими промежуточными соединениями в реакциях нуклеофильного присоединения к ионам карбония как стабильным, так и мимолетно образующимся в процессе многих реакций.

2. Электронные переходы к тропилию

При рассмотрении комплексов с переносом заряда в качестве промежуточных соединений в реакциях исходят из предположения, что первым этапом реакции является смещение электронной плотности, а перемещение ядер и фиксация их в новом положении являются вторичным процессом⁵⁴.

Однако можно себе представить, что в некоторых случаях вслед за смещением электронной плотности может произойти переход электрона без перемещения ядра. В случае тропилия при этом должен образоваться радикал тропила $C_7H_7\cdot$ или продукт его сдвоивания — дитропил. Возможность такого протекания химических реакций с тропилием подтверждается высокой энергией сопряжения радикала тропила, равной, по расчетам Стрейтвизера, —2,54 β⁵⁵, а также низким потенциалом одноэлектронного электрохимического восстановления тропилия, равном —1,2 V^{56*}.

В самом деле, Дёргинг показал⁹, что при взаимодействии соли тропилия с цинковой пылью в водном растворе образуется дитропил. Так же реагирует, по данным Вольтина⁵⁸, тропилий и с другими металлами, даже благородными, т. е. тропил ведет себя как металл, стоящий справа в ряду напряжений. Вероятно, в этой реакции образуются тропильные радикалы, сдвоивание которых приводит к дитропилу:



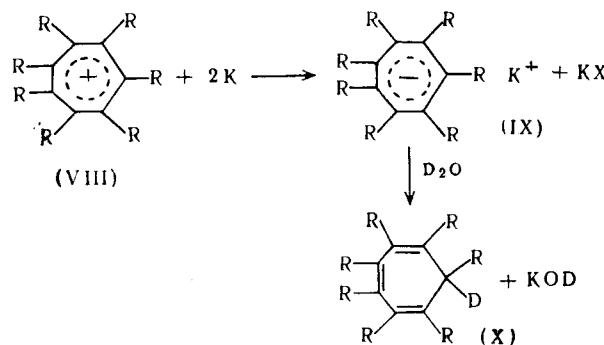
Действительно, в специальных условиях, а именно, когда свежевозогнанный бромистый тропилий реагирует со сплавом Na : K в растворе диметоксиэтана при -80° , Сантосу-Вейга удалось измерить спектр ЭПР радикала тропила⁵⁹.

В некоторых случаях возможен переход двух электронов к тропилиевому кольцу с формированием семичлененного аниона. Так, Бреслоу и Чанг показали^{60, 61}, что при взаимодействии гептафенилтропилия (VIII) с металлическим калием образуется гептафенилциклогептатриенид ка-

* Интересно, отметить, что при электрохимическом окислении циклогептатриена образуется тропилий, т. е. происходит двухэлектронное окисление⁵⁷:

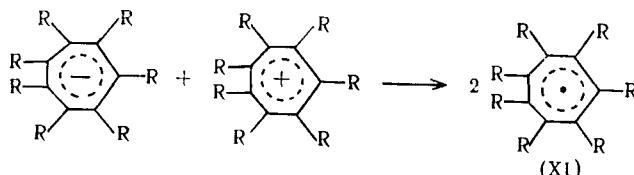


лия (IX), растворимый в диметоксиэтане и не растворимый в диэтиловом эфире. При реакции с D_2O образуется едкое кали и дейтерогептрафенилциклогептатриен (X), строение которого доказано спектрами ЯМР:



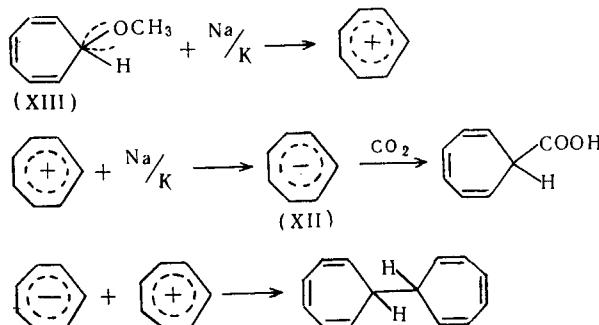
где $R = C_6H_5$.

При взаимодействии аниона (IX) с избытком соли тропилия образуется радикал (XI), дающий сигнал ЭПР (анион не проявляет парамагнитных свойств):



где $R = C_6H_5$.

Двухэлектронным переходом Даубен объяснил образование незамещенного циклогептатриенид-аниона (XII)⁶². Он показал, что при медленном прибавлении метоксициклогептатриена (XIII) к раствору сплава Na : K в тетрагидрофуране при -20° образуется голубой раствор, последующая карбонизация которого приводит к дитропилу и 7-циклогептатриенкарбоновой кислоте, что свидетельствует о промежуточном образовании аниона. Даубен предлагает следующую схему реакции:

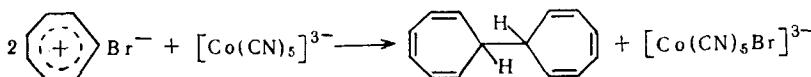


Связь С—О метоксициклогептатриена претерпевает ионный разрыв с образованием тропилия, который далее восстанавливается щелочным металлом до аниона, дающего при карбонизации циклогептатриенкарбо-

новую кислоту *. Одноэлектронный переход от аниона к тропилию приводит к дитропилу.

Следует отметить, что Боулду и Брауну⁶³ удалось показать с помощью спектров ЭПР, что в ходе этой реакции может произойти переход еще одного электрона к циклогептатриенид-аниону с образованием дианион-радикала.

Тропилий может восстанавливаться до дитропила комплексами переходных металлов, например⁶⁴:



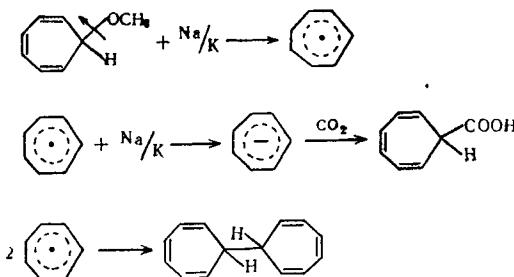
Аналогичное действие оказывают на тропилий $\text{NaMn}(\text{CO})_5$, $\text{KFe}(\text{CO})_n\text{H}$, $\text{HgFe}(\text{CO})_n$ ⁶⁵, $\text{V}(\text{CO})_6$, $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ⁶⁶.

Ледвич и сотрудники показали^{67, 68}, что тропилий может отрывать электроны от некоторых гетероциклических соединений, содержащих двойную связь или ароматическое кольцо. Последние, отдавая электрон, образуют катион-радикалы. Так, карбазол (XIV) окисляется тропилием до катион-радикала (XV), строение которого было доказано спектрами ЯМР, ИК и ЭПР ($g \approx 2$).

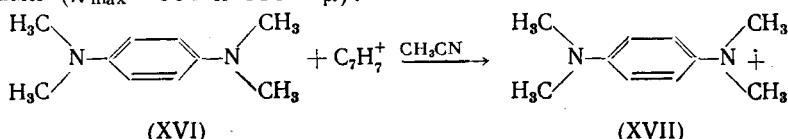


Катион-радикал (XV) имеет лабильный водород, вследствие чего он неустойчив. При использовании N-метилкарбазола авторы получили стабильный в нейтральном растворе катион-радикал. Для подтверждения одноэлектронного перехода к тропилию в качестве восстановителя взяли N,N-тетраметилпарафенилендиамин (XVI), который, как известно, образует катион-радикалы с другими акцепторами, например, галобензохинонами⁶⁹. Оказалось, что при реакции с тропиленом он образует катион-радикал (XVII), идентичный образующемуся при реакции с галобензо-

* Хотя гетеролитический разрыв связи С—О производных циклогептатриена под действием электрофильных реагентов широко известен в химии тропилия, нам кажется, что в этом случае нельзя полностью исключить гомолитический разрыв:



хинонами ($\lambda_{\max} = 564$ и $614 \text{ m}\mu$):



К сожалению, авторы не выделяли ни в одном из опытов дитропил, образование которого было бы самым веским доводом в пользу одноэлектронного перехода к тропилию.

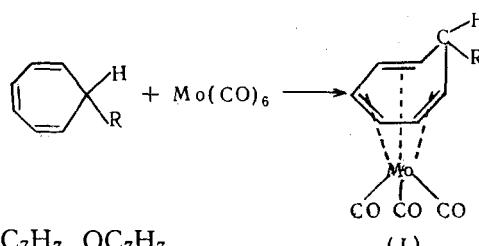
Таким образом, электроноакцепторные свойства тропилия, как иона карбония, проявляются не только в его способности присоединять частицу с парой электронов, но также в его способности присоединять электроны. В случае одноэлектронного перехода к тропилию образуется радикал тропил или его димер, в случае двухэлектронного — циклогептантриенид-анион. Системы, обладающие менее подвижными электронами, могут образовать с тропилием комплексы с переносом заряда.

IV. СЭНДВИЧЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРОПИЛИЯ

В настоящее время широко известны сэндвичевые соединения переходных металлов с цикlopентадиенильными и ареновыми лигандами. Синтезу и свойствам этих соединений посвящено большое количество работ. Сэндвичевые соединения переходных металлов, в которых лигандами являются кольца C_7H_7 , почти совсем не изучены.

Циклогептатриенильное кольцо, так же как циклопентадиенильное и бензольное, имеет шесть π-электронов, которые могут образовывать связь с центральным атомом металла. Данные физических измерений, а именно: рентгеноструктурного анализа, спектров ЯМР и ИК спектров показывают, что, как правило, все атомы углерода циклогептатриенильного кольца идентичны и лежат в одной плоскости. На основании этого можно считать, что семичленное кольцо в таких комплексах имеет структуру иона тропилия, а комплексы можно называть тропилиевыми комплексами переходных металлов.

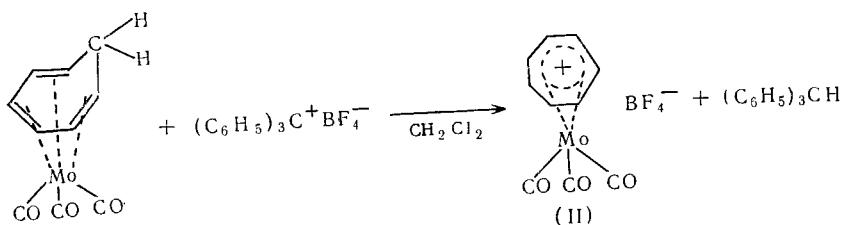
Попытки получить комплексы переходных металлов с тропилием в качестве лиганда были сделаны вскоре после синтеза этого катиона Дёрингом². Первым пытался получить комплекс тропилия Уилкинсон^{65, 70}. Известно, что при реакции карбонила металла с циклопентадиеном или бензолом три карбонильные группы способны замещаться на циклопентадиенидную или бензольную системы, причем в ходе реакции с циклопентадиеном от последнего отщепляется водород. Уилкинсон надеялся, что при реакции циклогептатриена с гексакарбонилом молибдена также произойдет замена карбонильных групп на ароматическую систему тропилия с одновременным отщеплением водорода. Однако отщепления водорода не произошло, и Уилкинсон получил циклогептатриенмolibден-трикарбонил (I). Таким же образом реакция протекала и с производными циклогептатриена:



где $R = H, C_6H_5, C_7H_7, OC_7H_7$.

Попытки получить желаемый комплекс, вводя в реакцию непосредственно бромистый тропилий, были безуспешны.

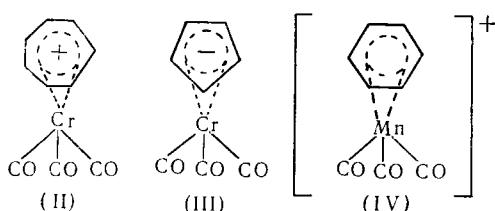
Синтезировать тропилиевый комплекс удалось Даубену⁷¹. Незадолго перед этим он установил, что при действии на циклогептатриен и его производные солей трифенилметилкатиона проходит перемещение гидрид-иона от циклогептатриена к иону карбонаия с образованием соли тропилия и трифенилметана³⁸. Аналогичная реакция с полученным Уилкинсоном циклогептатриенмolibдентрикарбонилом дала бы тропилиймolibдентрикарбонил (II). Действительно, реакция прошла, и желаемый комплекс (II) был получен с количественным выходом:



Соединение (II) обладает большей симметрией, чем циклогептатриеновый комплекс (I). Большая симметрия соединения (II) проявляется в том, что в спектрах ИК имеются только два карбонильные максимума, аналогичные полосам поглощения цикlopентадиенилмарганецтрикарбонила и бензолхромтрикарбонила, в то время как в циклогептатриеновом комплексе наблюдаются три карбонильные максимума. Спектры ЯМР обнаруживают один сорт протонов, что подтверждает высокосимметричную структуру комплекса с атомом металла, связанным со всеми семью атомами углерода семичленного лиганда.

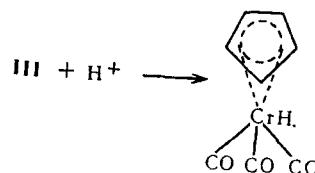
Аналогичным образом были получены комплексы с хромом и вольфрамом^{72, 73}.

Полученные Даубеном сэндвичевые катионы Посон сравнивает⁷⁴ с заряженными комплексами типа цикlopентадиенилхромтрикарбонила (III) и бензолмарганецтрикарбонила (IV):

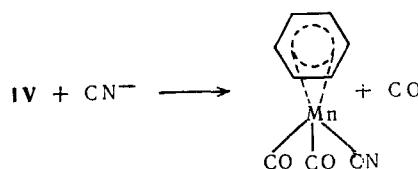


Посон считает, что в комплексе (III) отрицательный заряд в основном локализован на кольце, хотя и уменьшен под действием электроноакцепторной группы $\text{Me}(\text{CO})_3$. Однако присоединение положительно заряженных частиц к кольцу* нарушило бы электронную оболочку инертного газа всей системы. Поэтому энергетически более выгодно присоединение электрофильного агента, например протона, к атому металла с образованием карбонилгидрида:

* В этом и других случаях, когда речь идет о присоединении частицы к лиганду или атому металла, имеются в виду лишь конечные продукты, но не механизм реакции.

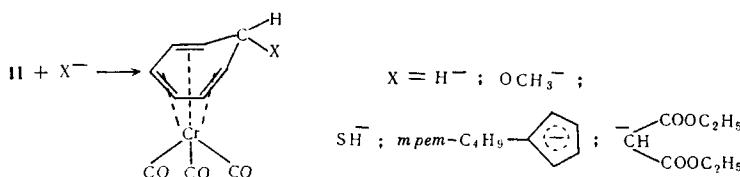


В комплексе (IV) в силу тех же причин, которые предполагались для III, положительный заряд распределен между бензольным кольцом и атомом металла, и присоединения нуклеофильной частицы по кольцу также не происходит. Однако в отличие от III нуклеофильная частица не присоединяется и по атому металла, так как марганец не имеет вакантных орбит, и поэтому реакция, например с цианид-ионом, может произойти только с вытеснением карбонильной группы:



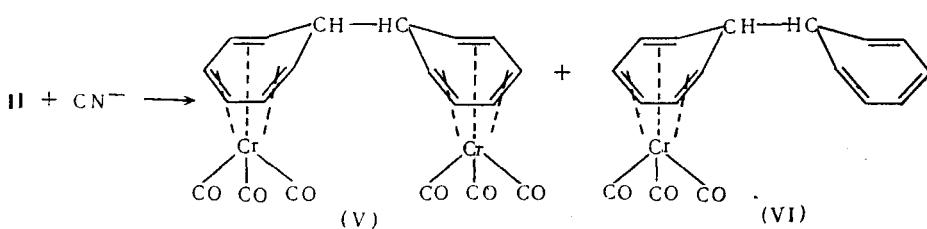
В отличие от этих соединений тропилиевый комплекс (II), по мнению Посона, имеет положительный заряд на кольце, причем заряд увеличивается еще электроноакцепторным эффектом группы $\text{Me}(\text{CO})_3$. Присоединение нуклеофильных частиц к кольцу в этом случае может привести к стабильным конечным продуктам вследствие образования циклогептатриенового кольца, связанного с атомом металла шестью π -электронами, т. е. оболочка инертного газа не нарушается.

В самом деле, катион (II) вступает во взаимодействие с некоторыми нуклеофильными агентами с образованием циклогептатриеновых комплексов⁷⁵:



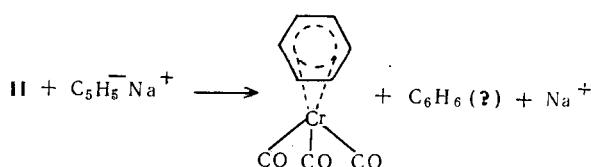
Эта реакция аналогична реакции свободного иона тропилия, Посон назвал ее «нормальной» реакцией солей тропилийхромтрикарбонила с анионами.

Наряду с «нормальной» реакцией, присущей свободному иону тропилия, для комплекса (II) следовало ожидать реакций, свойственных системе в целом и имеющих аналогии с другими карбонильными комплексами. Посон и Манро надеялись заменить карбонильную группу цианид-ионом, подобно тому как это происходит в случае бензолмарганецтрикарбонила, о котором уже говорилось, и других комплексов. Однако взаимодействие тропилийхромтрикарбонила с цианистым натрием протекает иначе. Наряду с небольшим количеством продукта «нормального» присоединения авторы выделили вещества со структурой (V) и (VI)⁷⁶:

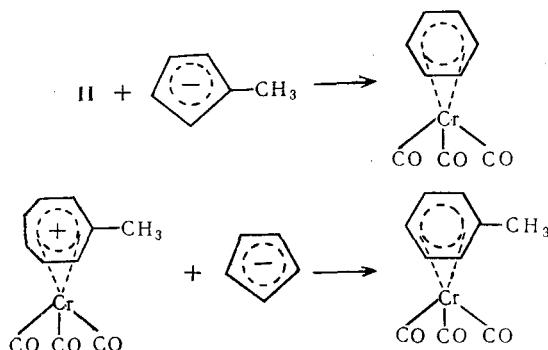


Аналогично протекает реакция и с NaHCO_3 , CH_3COONa , NaNH_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$, HCl (2 N). Эту реакцию назвали «аномальной» реакцией комплекса (II) с анионами.

Пытаясь все же заменить карбонильные группы в тропилийхромтрикарбониле на нуклеофильную частицу, Посон и Манро подействовали на комплекс циклопентадиенид-анионом, который обладает большим сродством к металлу. К удивлению авторов, им не удалось выделить в результате реакции продуктов ни «нормального», ни «аномального» присоединения. Вместо этого они получили бензолхромтрикарбонил^{73, 77}:



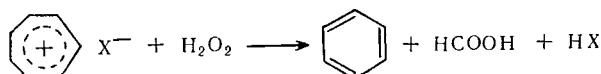
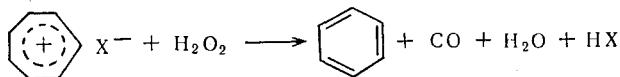
Бензолхромтрикарбонил получается также при взаимодействии тропилийхромтрикарбонила с метилцикlopентадиенидом натрия. Наоборот, реакция метилтропилийхромтрикарбонила с цикlopентадиенидом натрия приводит к образованию толуолхромтрикарбонила.



Таким образом, бензол, связанный с хромом, получается благодаря сужению семичленного цикла комплекса (II). Для полной убедительности этого вывода авторы ввели в реакцию комплекс тропилия, меченный тритием, и в бензольхромтрикарбониле получили ожидаемую активность. Сужение тропилиевого кольца до бензольного в соединении (II) получили и при взаимодействии с натрмалоновым эфиром при избытке комплекса (при избытке натрмалонового эфира реакция протекает, как уже говорилось, с образованием продуктов «нормального» присоединения).

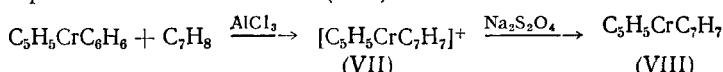
Отсюда авторы делают вывод, что первоначально образуется «нормальный» продукт, а затем уже происходит сужение цикла.

Перегруппировка 7-членного кольца в 6-членное с одновременным элиминированием одного атома углерода известна и в химии свободного тропилия. Вольгин, Курсанов и Дулова показали⁷⁸, что при действии на ион тропилия разбавленного водного раствора перекиси водорода при комнатной температуре образуется бензол с выходом 80%, окись углерода и муравьиная кислота:

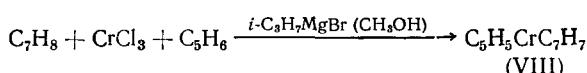


Реакция «аномального» присоединения и реакции, протекающие с сужением 7-членного кольца показали, что полученные впервые Даубеном комплексы тропилия представляют собой новые, крайне интересные для изучения системы.

Кроме этих комплексных катионов, описаны и незаряженные тропилиевые сэндвичевые соединения. Если три карбонильные группы в циклогептатриенилхромтрикарбониле заменить на цикlopентадиенильный остаток, то в целом молекула будет незаряжена. Такой комплекс (VIII) был получен Фишером из цикlopентадиенилбензолхрома и циклогептатриена в присутствии хлористого алюминия с последующим гидролизом реакционной смеси и восстановлением гидросульфитом натрия образующегося первоначально катиона (VII)⁷⁹.

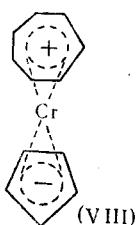


Несколько позднее Кинг и Биснет⁸⁰ получили этот же комплекс (VIII) более удобным способом при действии изопропилмагнийбромида на смесь треххлористого хрома, циклопентадиена и циклогептатриена в эфирном растворе при -78° с последующим алкоголизом реакционной смеси:

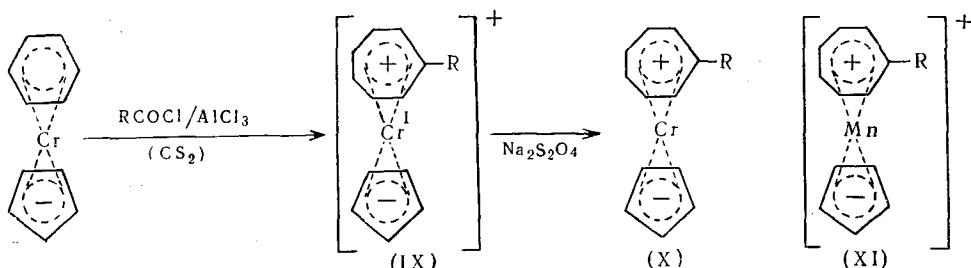


Спектры ЯМР соединения (VIII) показали наличие двух сортов протонов с соотношением 5 : 7. ИК спектры также соответствуют 5- и 7-членным сопряженным кольцам. Дипольный момент равен $0.79 D$ в бензole.

На основании этих данных, а также учитывая стремление системы C_7H_7 и C_5H_5 перейти в ароматические ионы $C_7H_7^+$ и $C_5H_5^-$, можно для соединения (VII) предположить структуру с δ^+ на семичленном и δ^- пятичленном кольцах:



Аналогичные комплексы с замещенным тропилиевым кольцом были неожиданно получены Фишером с 10%-ным выходом при попытках ацилировать по Фриделю — Крафтсу циклопентадиенилбензолхром⁸¹:



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

Образующийся первоначально катион (IX) при восстановлении дает незаряженный комплекс (X), имеющий оболочку инертного газа. В случае марганца, имеющего в оболочке на один электрон больше, чем хром, сразу образуется тропилиевый катион (XI) с 18 π -электронами.

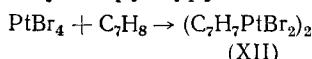
Оба комплекса имеют сходные ИК спектры и спектры ЯМР, обнаруживающие три сорта протонов с соотношением 6 : 5 : 3 (в случае $\text{R} = \text{CH}_3$), что согласуется со структурами (X) и (XI). Для большей убедительности тропилиевого строения лиганда авторы, воспользовавшись методом Даубена, получили из циклогептатриенового комплекса соединение, идентичное X.

Строение, подобное комплексу (X), имеет парамагнитный циклогептатриенилцикlopентадиенильванадий, полученный Кингом и Стоуном⁸² при действии циклогептатриена на цикlopentадиенильванадийтетракарбонил:



а также димагнитный циклогептатриенильванадийтрикарбонил⁶⁵. Планарность 7-членного кольца и высокая симметрия последнего доказаны рентгенографическими⁸³ измерениями, а также спектрами ЯМР и ИК^{65, 84}.

Несколько особняком стоит платиновый комплекс (XII), полученный Фишером и Фритцем⁸⁵. ИК спектры этого комплекса очень близки ИК спектрам бромистого тропилия и сильно отличаются от спектров циклогептатриена. На основании этих данных авторы утверждают, что 7-членный лиганд имеет тропилиевую структуру:



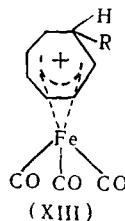
Таким образом, для незаряженных комплексов с 7-членным лигандом в настоящее время описаны лишь методы получения и некоторые физические свойства, дающие возможность предположить тропилиевую структуру 7-членного кольца.

До сих пор речь шла о тропилиевых комплексных соединениях переходных металлов, в которых достигается электронная оболочка инертного газа (исключение составляет парамагнитный циклогептатриенилцикlopентадиенильванадий, имеющий один неспаренный электрон). Металлы VI Б группы при этом остаются нульвалентными, ванадий в тропилийванадийтрикарбониле⁶⁵ имеет валентность — 1, а комплекс цикlopentадиенилтропилиймарганец⁸¹ является катионом. Аналогичные комплексы железа, т. е. комплексы с тропилиевым лигандом, например $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$, имели бы на два электрона больше, чем соответствую-

щий инертный газ, или, при выполнении правила Сиджвика, были бы трехзарядными катионами.

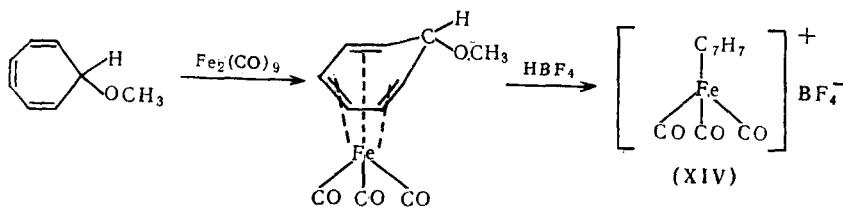
Были сделаны попытки синтезировать такие комплексы и определить их строение.

Даубен⁷² пытался получить комплекс железа с лигандом C_7H_7 при действии трифенилметилкатаиона на циклогептатриенжелезотрикарбонил. Однако вместо отщепления гидрид-иона произошло присоединение иона карбония к двойной связи циклогептатриенового кольца с образованием катиона (XIII):

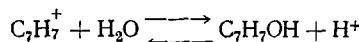


где $R = (C_6H_5)_3C$.

Казалось, желаемый комплекс $[C_7H_7Fe(CO)_3]^+BF_4^-$ (XIV) удалось получить Петтиту с сотрудниками⁸⁶ при действии метоксициклогептатриена на карбонилжелезо с последующим разложением кислотой образовавшегося метоксициклогептатриенжелезотрикарбонила:



Изучение химических свойств полученного соединения (XIV) говорит скорее в пользу тропилиевой структуры лиганда C_7H_7 . Действительно, при гидролизе комплекса (XIV) образуется комплекс тропилового алкоголя $C_7H_7OHFe(CO)_3$; кислотное разложение последнего снова приводит к XIV. Аналогичная реакция есть и в химии свободного тропилия:



В спектрах ЯМР комплекса (XIV) наблюдается всего один сигнал, т. е. имеется один сорт протонов. Это подтверждает симметричную тропилиевую структуру лиганда C_7H_7 . Однако в ИК спектрах авторы обнаружили

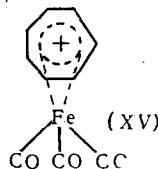
ТАБЛИЦА 6

	pK_a (в воде)		pK_a (в воде)
(1) C_7H_7	+4,7	(4) $C_7H_7W(CO)_3$	+6
(2) $C_7H_7Cr(CO)_3$	+6,3	(5) $C_7H_7Fe(CO)_3$	+4,5
(3) $C_7H_7Mo(CO)_3$	+6,2	(6) $C_7H_9Fe(CO)_3$	+4,7

три полосы поглощения в области колебаний С—Н-связи вместо одной, как этого требует симметрично построенный лиганд C_7H_7 . Сравнение констант кислотности комплекса (XIV) и свободного иона тропилия (см. табл. 6) показывает, что катион (XIV) менее устойчив чем тропилий,

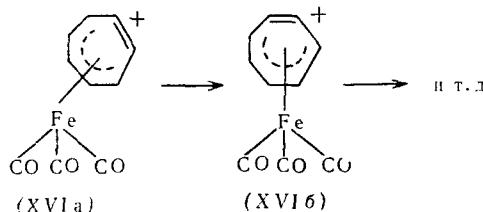
в то время как тропилиевые комплексы металлов VI Б группы более стабильны, чем тропилий.

Следовательно, соединению (XIV) нельзя приписать структуру тропилиевого комплекса (XV):



Из табл. 6 следует, что значения pK_a катионов циклогептатриенилжелезотрикарбонила (5) и циклогептадиенилжелезотрикарбонила (6) приблизительно равны. Изучение ИК спектров катиона (XIV) показало, что колебания карбонильных групп этого комплекса лежат в одной области с колебаниями карбонильных групп диенилжелезотрикарбонильных комплексов (2070 см^{-1} и 2120 см^{-1}). Кроме того, полоса поглощения в области 731 см^{-1} дала авторам возможность предположить наличие *цис*-двойной связи.

На основании этих результатов Петтит с сотрудниками делает вывод, что кation (XIV) имеет структуру (XVI), аналогичную катионному циклопентадиенилжелезотрикарбонилу, причем в комплексе (XVI) достигается электронная оболочка инертного газа:



Идентичность протонов, проявляющаяся в спектрах ЯМР, объяснена вращением группы $\text{Fe}(\text{CO})_3$ вокруг 7-членного кольца, что приводит к таутомерам (XVIa), (XVIb) и т. д.

В заключение мы остановимся на комплексах переходных металлов с протонированным циклооктатетраеном в качестве лиганда.

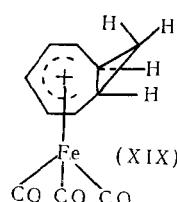
Розенберг, Малер и Петтит показали⁸⁷, что спектр ЯМР свободного протонированного циклооктатетраена C_8H_9^+ имеет четыре пика с относительными площадями $5 : 2 : 1 : 1$. На основании этого авторы предположили, что семь атомов углерода лежат в одной плоскости, образуя тропилиевое кольцо (чем и объясняется стабильность катиона), а метиленовая группа лежит вне плоскости. Таким образом, для катиона C_8H_9^+ принимается структура (XVII):



Уинстейн с сотрудниками нашел⁸⁸, что спектры ЯМР комплексного кationа $[\text{C}_8\text{H}_9\text{Mo}(\text{CO})_3]^+$ также показывают наличие четырех сортов протонов в соотношении $5 : 2 : 1 : 1$. Следовательно, строение кationа C_8H_9^+ , описываемое структурой (XVII), сохраняется и в комплексе (XVIII), что

приводит к участию 6 π -электронов в образовании связи металл — лиганд и к общей устойчивой оболочке из 18 π -электронов. Таким образом, протонированный циклооктатетраенмolibдентрикарбонил (XVIII) по своему строению очень похож на тропилиймolibдентрикарбонил.

Аналогичному комплексу железа разные авторы приписывали различное строение^{89, 90}. В самое последнее время Уинстейн с сотрудниками⁸⁸ показал на основании тщательного изучения спектров ЯМР протонированного циклооктатетраенжелезотрикарбонила, что этот комплекс имеет структуру (XIX), подобную структуре диенилжелезотрикарбонила, как и в случае комплекса $[C_7H_7Fe(CO)_3]^+$ (комплекс XVI):



В настоящее время известны комплексы с лигандом C_7H_7 для переходных металлов V Б, VI Б, VII Б и VIII групп на примере ванадия (V гр.), хрома и молибдена (VI гр.), марганца (VII гр.), железа и платины (VIII гр.). Во всех этих комплексах, кроме комплекса железа, 7-членный лиганд имеет тропилиевое строение, и почти все они подчиняются правилу Сиджвика. Исключение составляют парамагнитный циклогептатриенилцикlopентадиенилванадий $C_7H_7VC_5H_5$, электронная оболочка которого состоит из 17 π -электронов, и платиновый комплекс $(C_7H_7PtBr_2)_2$, имеющий, по-видимому, оболочку из 20 π -электронов. В комплексе железа (XVI) связь металл — лиганд осуществляют 4 π -электрона по типу диеновых комплексов и образуется оболочка из 18 π -электронов.

Данных о реакционной способности этих комплексов в настоящее время почти совсем нет. Известны лишь некоторые реакции катиона тропилийхромтрикарбонила^{75–77}. Химические свойства незаряженных комплексов не изучены вовсе. Предсказать поведение их в реакциях пока не представляется возможным, так как распределение электронной плотности, в первую очередь ответственной за химические реакции, измерить современными методами нельзя, а расчетные методы дают весьма неоднозначные ответы (как показал расчет молекулы ферроцена)^{91, 92}.

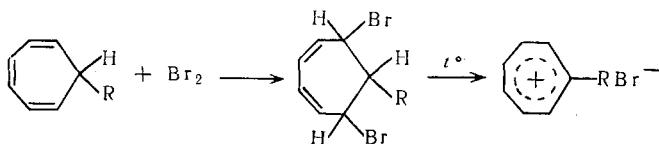
Тем не менее не вызывает сомнения, что дальнейшие исследования приведут к интересным и неожиданным реакциям этих комплексов, что свойственно вообще химии сэндвичевых соединений переходных металлов.

V. ОБРАЗОВАНИЕ ТРОПИЛИЯ И ЕГО СВОЙСТВА

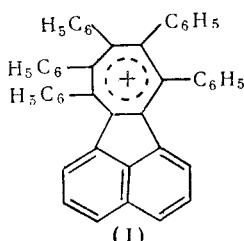
1. Образование солей замещенного и незамещенного тропилия

Как известно, одним из характерных свойств ароматических систем является легкость их образования. Это относится и к катиону тропилия. Ниже приведены пути образования как незамещенных, так и замещенных тропилиевых ионов.

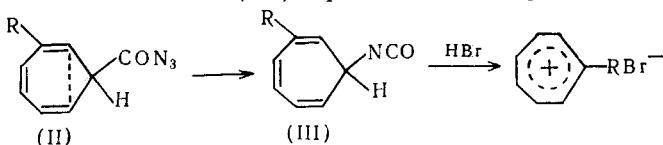
1. Метод Дёринга² заключается в бромировании циклогептатриена и его производных с последующим дегидробромированием в условиях мягкого пиролиза:



где $R = H, COOH, C_6H_5, \text{трет.}-C_4H_9, Br$. Этим методом были получены соли карбокситропилия^{20, 93, 94}, фенил-, трет.-бутил- и бромтропилия⁸, а также гептафенилтропилия²⁵ и 7,8,9,10,11-пентафенилциклогептаценафенилия⁹⁵ (I):



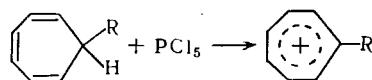
2. Метод Дьюара и Петтита^{96, 97} заключается в нагревании азидов норкарадиенкарбоновых кислот (II) в бензоле и последующей обработке образующегося изоцианата (III) бромистым водородом:



где $R = H, CH_3$.

3. Отщепление гидрид-иона от производных циклогептатриена.

а. Метод Курсанова и Вольпина⁹⁸ заключается в отщеплении гидрид-иона от циклогептатриена и его производных пятихлористым фосфором в инертном растворителе. Этим способом были получены соли метилтропилия^{98, 99} *, этил- и бензилтропилия^{99 *} из 7-замещенных циклогептатриена:

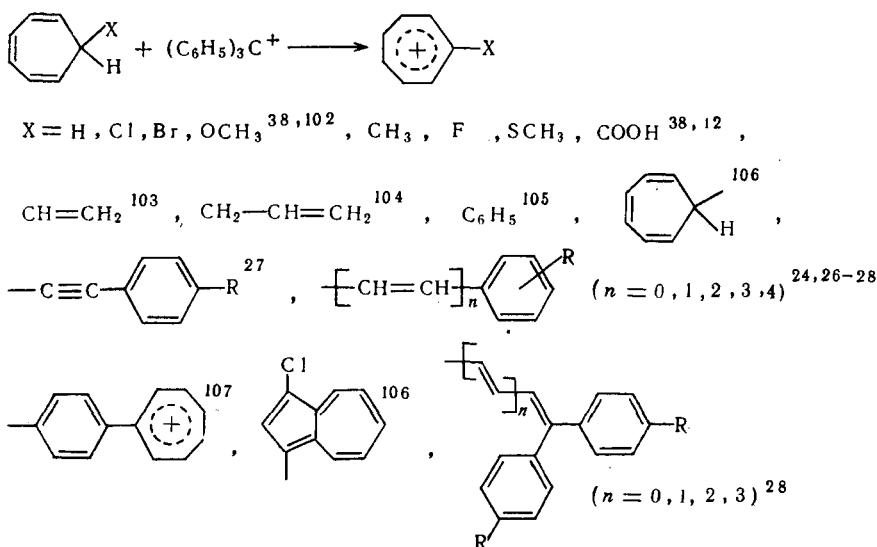


где $R = H, CH_3, C_2H_5, CH_2C_6H_5$.

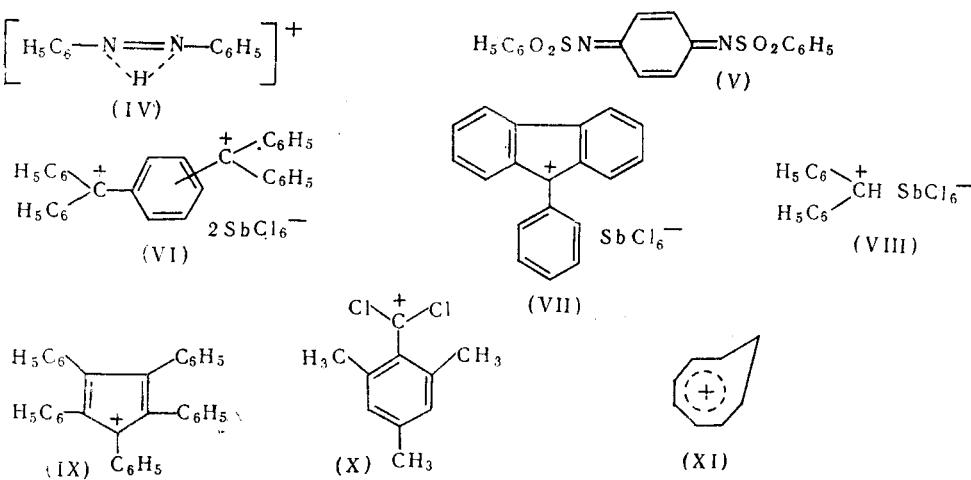
Соли метокси- и этокситропилия были получены при реакции пятихлористого фосфора с 1-, 2- и 3-алкоксициклогептатриеном¹⁰⁰. Действие пятихлористого фосфора на 7-алкоксициклогептатриен приводит к разложению последнего с образованием соли незамещенного тропилия (ср. результаты работы Вольпина и Ахрем¹⁰¹).

б. Метод Даубена³⁸ заключается в отрыве гидрид-иона от циклогептатриена и его производных трифенилметилкатионом, в результате чего образуется трифенилметан и незамещенный или замещенный тропилий, являющийся более устойчивым ионом карбония, чем трифенилметилкацион:

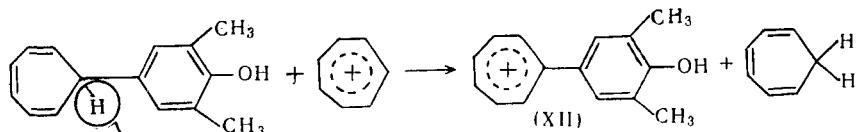
* Соли этил- и бензилтропилия не выделяли в чистом виде; суспензию этих солей в хлористом метилене непосредственно вводили в дальнейшие реакции.



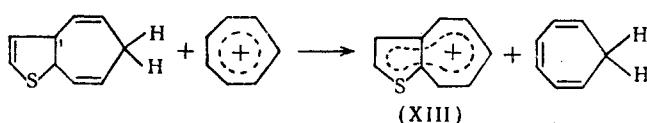
В последние годы для отщепления гидрид-иона от циклогептатриена были использованы следующие новые акцепторы: протонированный азобензол (IV)^{108, 109}, бензохиноны¹¹⁰ и их производные, например, парабензохинон-ди(бензолсульфон)имид (V) в присутствии эфирата трехфтори-стого бора⁴⁷, ряд впервые синтезированных стабильных ионов карбония (VI)¹¹¹, (VII)¹¹², (VIII)¹¹³, (IX)¹¹⁴, (X)¹¹⁵ и (XI)⁸⁷:



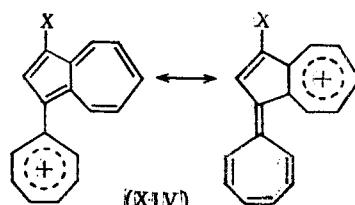
в. Отщепление гидрид-иона от производных циклогептатриена при действии тропилия. В этом случае образуются соли замещенного тропилия более стабильные, чем незамещенный тропилий. Таким путем были получены 3,5-диметил-4-оксифенилтропилий (XII)¹¹⁶:



катион тиенотропилия (XIII)³¹:



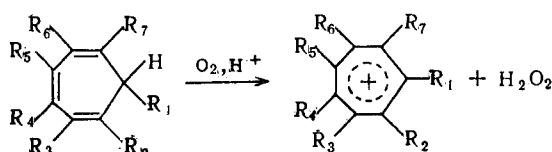
и соли (XIV) *a* и *b*¹¹⁷:



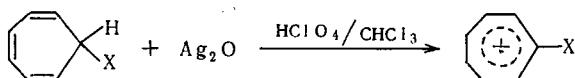
(*a* — X = H; *b* — X = C₇H₇)

4. Окисление циклогептатриена и его производных.

а. Тер Борг, ван Хеден и Бижель показали¹¹⁸, что при окислении циклогептатриена кислородом воздуха в уксусной кислоте в присутствии хлорной или борфористоводородной кислот образуется тропилий с выходом 30—70 %. Аналогичным образом авторы предлагают получать соли замещенного тропилия¹¹⁹:



б. Нозе сообщил¹²⁰ о получении тропилия и оксифенилтропилия при окислении циклогептатриена и соответственно 4-циклогептатриенилфенола закисью серебра в растворе хлороформа в присутствии хлорной кислоты:

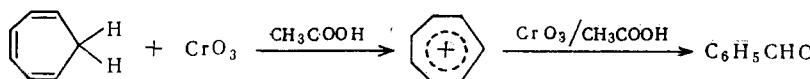


где

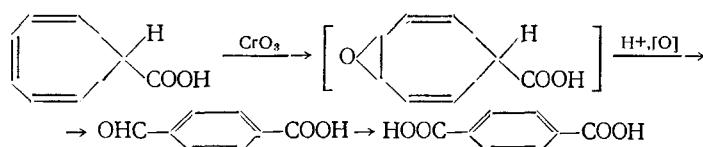


в. Окисление 7-циклогептатриенкарбоновой кислоты (XV) тетраацетатом свинца, перманганатом калия в кислой среде, Na₂S₂O₈, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ и иодной кислотой также приводит к иону тропилия; в некоторых случаях наряду с ним образуются бензальдегид, бензиловый спирт и терефталевая кислота¹²¹.

Перманганат калия в щелочной и нейтральной среде окисляет кислоту (XV) до бензальдегида и терефталевой кислоты. Дёргинг показал, что при окислении циклогептатриена хромовой кислотой образуется бензальдегид⁹. Последний образуется и при окислении хромовой кислотой иона тропилия. На основании этих данных Дёргинг высказал предположение, что окисление циклогептатриена до бензальдегида протекает с промежуточным образованием тропилия:



Юппе и Вольф¹²² подтвердили такой механизм реакции, окисляя хромовой кислотой циклогептатриен, меченный ¹⁴C в метиленовой группе. Они нашли, что образующийся бензальдегид содержит 6/7 метки в бензольном кольце. Представления Дьюара относительно механизма окисления 7-циклогептатриенкарбоновой кислоты до бензилового спирта и бензальдегида согласуются с представлениями Дёринга, однако для окисления кислоты (XV) до терефталевой кислоты он предлагает другой механизм¹²¹:

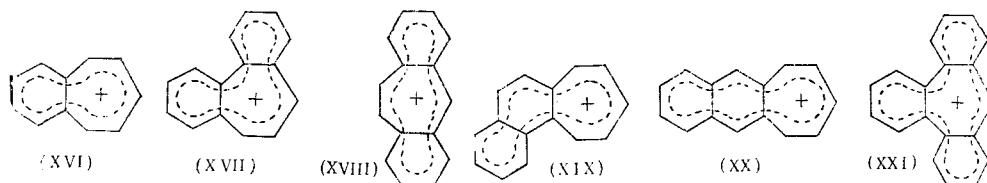


При окислении циклогептатриена хромовым ангидридом в пиридине Нозе с сотрудниками получил тропон¹²³. Последний образуется и при взаимодействии тропилия с тем же окислителем. На основании своих данных, а также данных по окислению, изложенных выше, Нозе счел возможным объяснить механизм окисления циклогептатриена, протекающий с промежуточным образованием катиона тропилия.

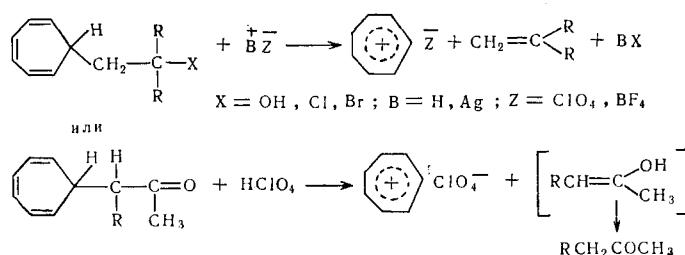
5. Гетеролитический разрыв связей C—O, C—C, C—N и C—S.

а. Связь C—O в простых тропиловых эфирах² и тропиловых карбинолах легко рвется под действием кислот с образованием солей незамещенного тропилия.

При действии кислот на соответствующие карбинолы были получены катионы бензотропилия (XVI)¹⁵, 1,2;3,4-дibenзотропилия (XVII)¹⁶, 1,2;4,5-дibenзотропилия (XVIII)¹⁷, α,β-нафтотропилия (XIX)¹⁸, β,β-нафтотропилия (XX)¹⁶ и трибензотропилия (XXI)¹⁹. Карбинолы получались при восстановлении соответствующих тропонов алюмогидридом лития.

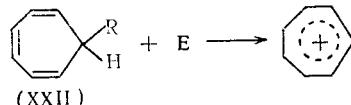


б. Под действием электрофильных реагентов может происходить разрыв связи C—C в соединениях, имеющих карбониевый центр в β-положении к циклогептатриенильному остатку^{3, 124}:



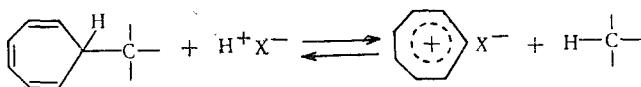
Недавно Вольпин и Ахрем показали¹⁰¹, что эта реакция носит более общий характер и свойственна производным циклогептатриена с электроноакцепторными заместителями в боковой цепи. Так, циклогептатрие-

нилмалоновая кислота (XXIIa), циклогептатриенилацетилацетон (XXII б), циклогептатриенилацетальдегид (XXII в), циклогептатриенил-ацетоуксусный эфир (XXII г) расщепляются под действием разнообразных электрофильных реагентов E с образованием тропилия.

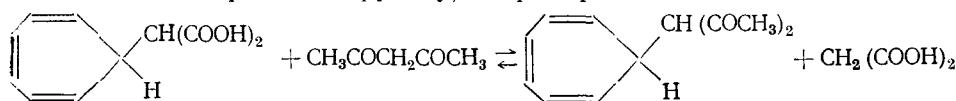


R = (а) $\text{CH}(\text{COOH})_2$; (б) $\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$; (в) CH_2CHO ; (г) $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$.
 $\text{E} = \text{Br}_2, \text{HCl}_{\text{газ}}, \text{HBr}_{\text{газ}}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{PCl}_5, (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+, \text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}, \text{ZnCl}_2, \text{FeCl}_3$.

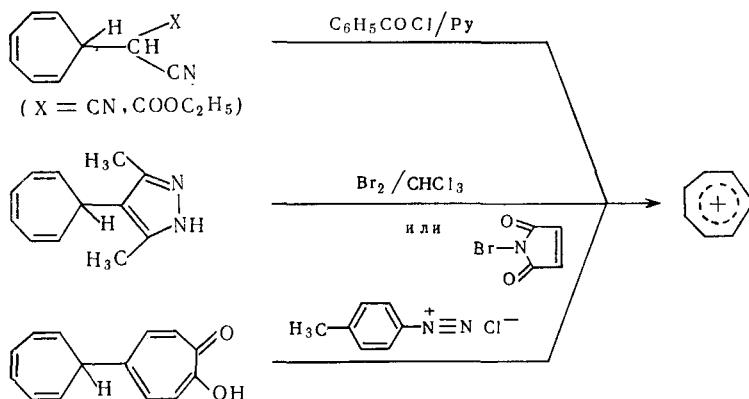
Авторы предположили, что эта реакция расщепления является процессом, обратным реакции «тропилирования»¹²⁵:



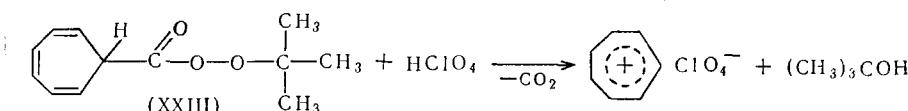
и подтвердили это реакцией «перетропилирования», которая заключается в миграции циклогептатриенильного остатка от одного соединения с подвижным водородом к другому, например:



Можно привести и другие примеры расщепления связи C—C в производных циклогептатриена с образованием тропилия^{126—128}:

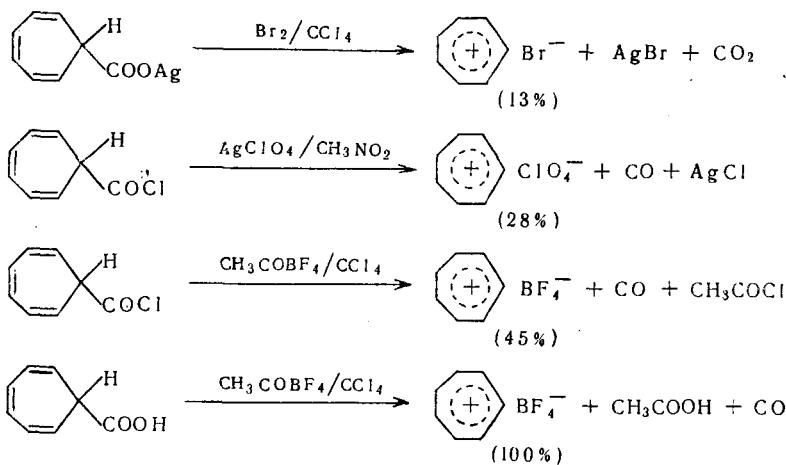


Тенденция производных циклогептатриена к образованию ароматической системы тропилия так велика, что под действием сильной кислоты связь C—C рвется гетеролитически даже в перекиси (XXIII)¹²⁹:

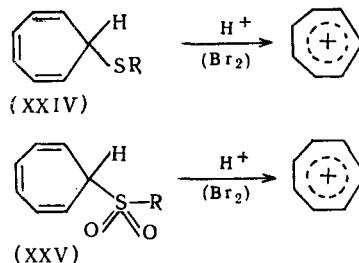


К реакциям расщепления связи C—C в производных циклогептатриена можно отнести следующие реакции 7-циклогептатриенкарбоновой

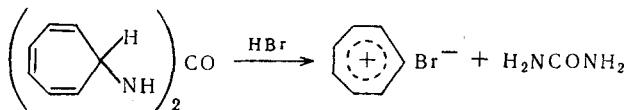
кислоты и ее производных, предложенные Дьюаром и Ганеллиным для получения солей тропилия⁹⁴:



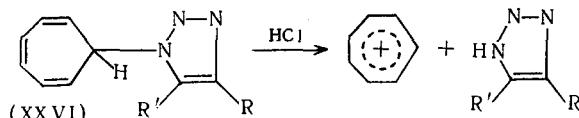
В. С образованием тропилия легко протекает разрыв связи C—S в тиосоединениях (XXIV) и сульфонах (XXV) циклогептатриена под действием кислот, например, бромистоводородной и хлорной или брома в уксусной кислоте^{130, 131}:



г. Связь C—N, как показал Дёринг на примере дитропилмочевины, также может разрываться гетеролитически с образованием тропилия под действием кислоты¹³²:



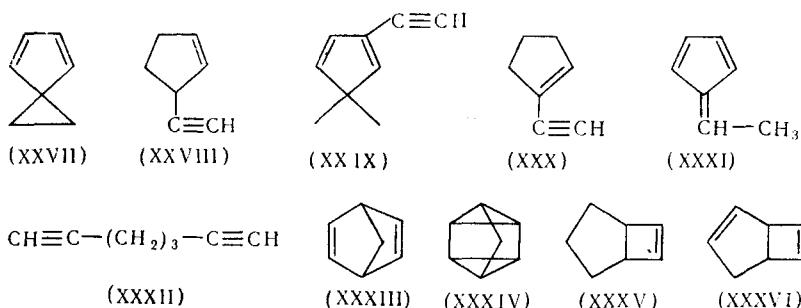
Недавно Лукер привел еще один случай гетеролиза связи C—N в производных циклогептатриена (XXVI)¹³³:



где R=R'=COOCH₃; R=R'=COC₆H₅; R=CHO, R'=H.

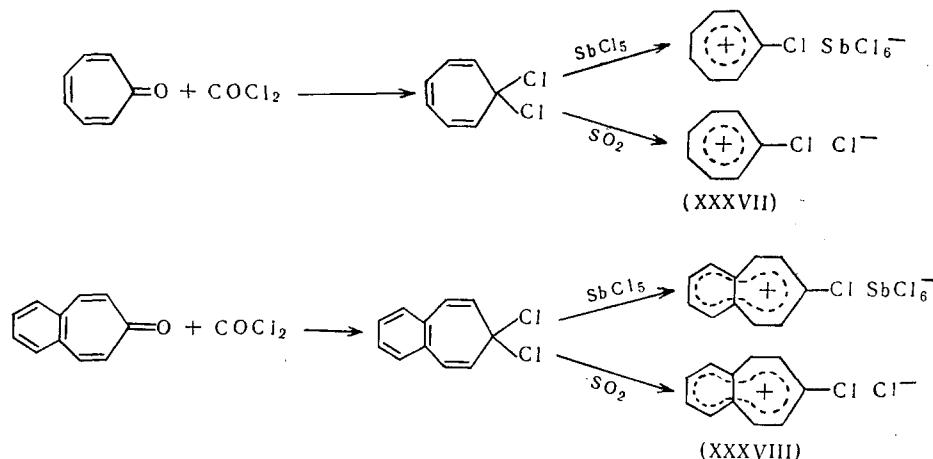
6. Образование тропилия в масс-спектрометре. Ранее было показано, что различные алкилбензолы при столкновении с электронами в масс-спектрометре образуют ион тропилия¹³⁴. В последние годы ряд

исследователей показал, что идентичные масс-спектры имеют и хлори-
стый бензил, бензиловый спирт¹³⁵, изомерные углеводороды C₇H₈
(XXVII)–(XXXIV), циклогептадиен, Δ⁶-бицикло-[3,2,0]гептен (XXXV)
и Δ^{2,6}-бицикло-[3,2,0]гептадиен (XXXVI)^{136–139}.

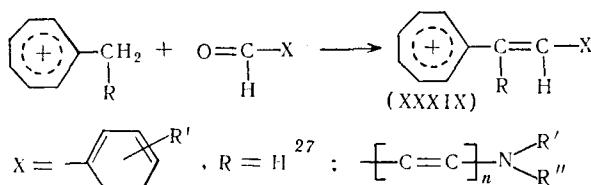


7. Другие методы.

а. Фёлиш, Бюргле и Крокенбергер¹⁴⁰ получили хлортропилий (XXXVII) и 5-хлор-1,2-бензотропилий (XXXVIII) действием фосгена на тропон в двуокиси серы или с дальнейшей обработкой пятихлористой сурьмой ковалентных дихлоридов:



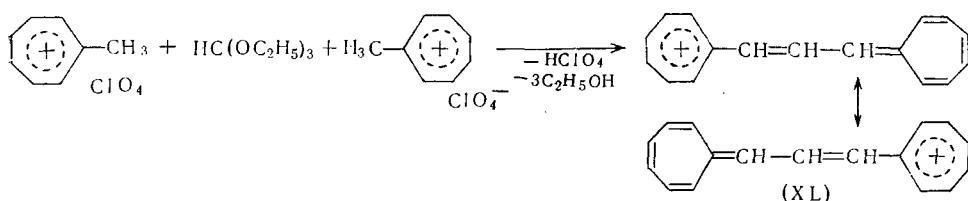
б. При конденсации солей метил-, этил- и бензилтропилия с ароматическими альдегидами и их производными в растворе уксусной кислоты с небольшим количеством хлорной кислоты были получены следую-
щие соли замещенного тропилия (XXXIX):



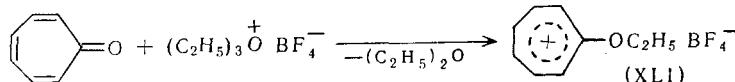
R=H, CH₃, C₆H₅^{38*}; n=0,1; X=нафтил-1, нафтил-2, фенантрил-9, ан-
тил-9, пиренил-3; R=H²⁹.

* Взаимодействие солей метил-, этил- и бензилтропилия с N-замещенными фор-
мамидаами и β-диалкиламинами акролеина с образованием иммочийной соли прои-
ходит в присутствии хлорокиси фосфора.

Хафнер с сотрудниками получил соль (XL) при конденсации метилтропилия с ортомуравыным эфиром¹⁴¹:



При взаимодействии тропона с триэтилоксонийборфоридом он получил борфорид этокситропилия (XLI):



2. Изучение свойств иона тропилия

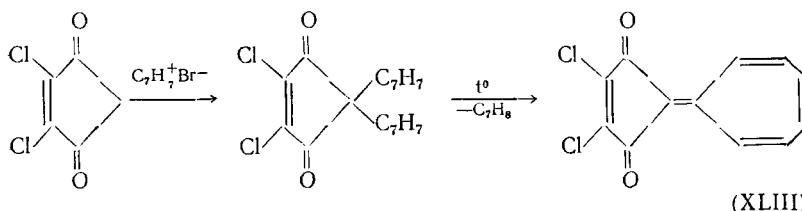
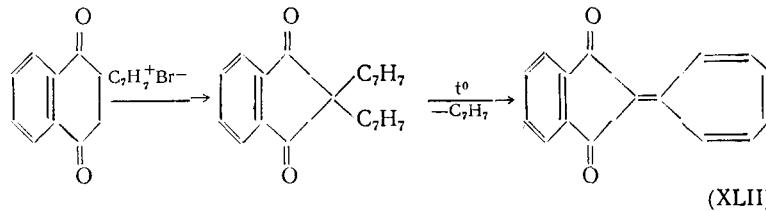
В последние годы продолжали изучать реакционную способность иона тропилия.

Важнейшим свойством тропилия как иона карбония является его электрофильтельность (см. гл. II). С электрофильтельными свойствами тропилия связана открытая Вольпиным, Ахрем и Курсановым реакция тропилирования, т. е. замена подвижного водорода на циклогептатриенильный остаток¹⁴²:



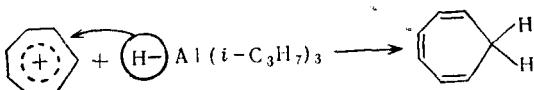
Эта реакция получила большое применение при синтезе производных циклогептатриена.

Так, Джордан и Эллиот¹⁴³ ввели 7-членное кольцо в молекулы 2-карбетоксицикlopентанона, фталимида калия, 1,3-индандиона; Нозое с сотрудниками — в β-нафтол¹⁴⁴ и трополон¹²⁸; Хафнер¹¹⁷, а позднее Андерсон¹⁰⁶ «тропилировали» азулен. Китахара с сотрудниками с помощью реакции тропилирования получил хиноны ряда сесквибульвалена (XLII) и (XLIII)¹⁴⁵:

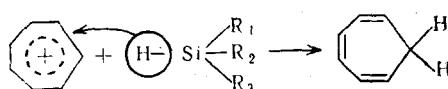


Реакция тропилия с двойной связью, активированной электронодонорными заместителями, обнаруженнная Вольпиным, Ахрем и Курсановым^{142, 146}, также была расширена новыми примерами^{28, 147}.

Свойство тропилия как акцептора гидрид-ионов было использовано для дальнейшего исследования гидридных перемещений. Было показано, что тропилий может отрывать гидрид-ион не только от комплексных гидридов щелочных металлов, но и от простых гидридов алюминия³²:



Оказалось, что связи Si—H и Sn—H также могут разрываться гетеролитически под действием тропилия^{32, 148}:

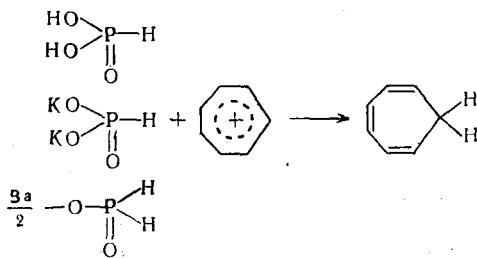


где R₁=R₂=R₃=C₂H₅; R₁=H, R₂=CH₃, R₃=C₂H₅.

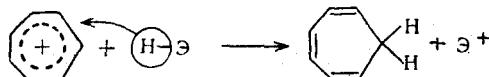


где R=C₂H₅, C₆H₅.

Особенно интересным оказалось изучение разрыва связи P—H под действием тропилия. Раньше были известны примеры как гомолитического¹⁴⁹ разрыва связи P—H, так и ионного с отщеплением протона¹⁵⁰. Недавно было показано, что фосфористая кислота, фосфористый калий и гипофосфит бария в водном растворе восстанавливают ион тропилия с образованием циклогептатриена¹⁰:

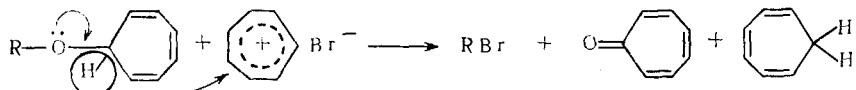
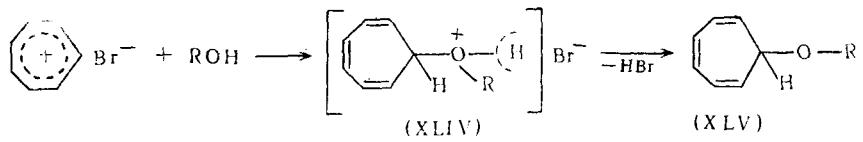


Таким образом, в настоящее время доказана принципиальная возможность гетеролиза связи Э—H с отщеплением гидрид-иона под действием тропилия для элементов I, III, IV и V групп:

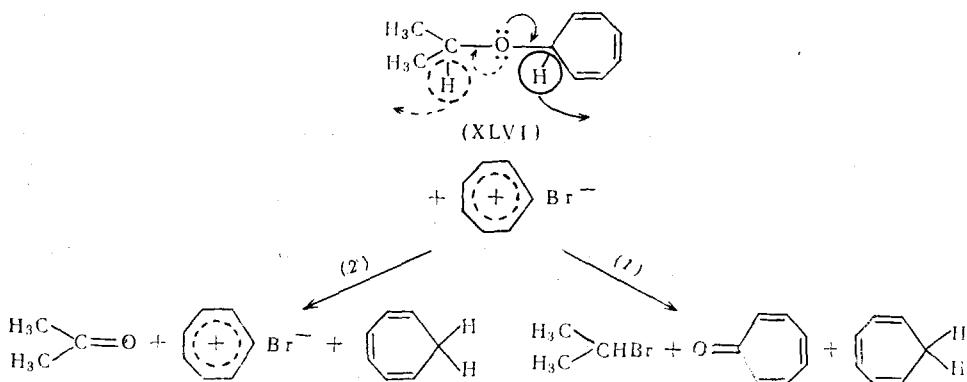


Систематическое исследование взаимодействия тропилия со спиртами показало, что тропилий реагирует с первичными, вторичными и третичными спиртами¹⁵¹. При реакции тропилия с первичными и третичными алифатическими спиртами первым актом является образование гидроксониевого соединения (XLIV), которое легко теряет протон с образованием алкилтропилового эфира (XLV). Алкилтропиловый эфир

взаимодействует со второй молекулой соли тропилия. При этом ион тропилия отрывает гидрид-ион от циклогептатриенового кольца с образованием циклогептатриена, тропона и галоидного алкила:

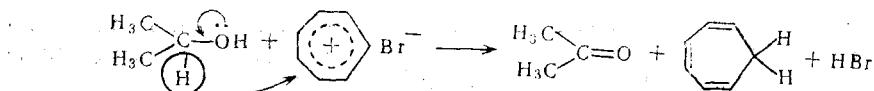


При взаимодействии вторичного алифатического спирта, в частности изопропилового, кроме циклогептатриена, тропона и бромистого изопропила образуется также ацетон. Образование ацетона можно объяснить тем, что при взаимодействии промежуточного изопропилтропилового эфира (XLVI) с ионом тропилия гидрид-ион может отрываться не только от циклогептатриенового кольца (I), но и от изопропильного радикала (2):



Авторы показали, что при реакции изопропилтропилового эфира с бромистым тропилием действительно происходит отрыв гидрид-иона и от изопропильного радикала и от циклогептатриенильного кольца.

Однако нельзя считать исклученным также и непосредственный отрыв гидрид-иона тропилием от молекулы изопропилового спирта.



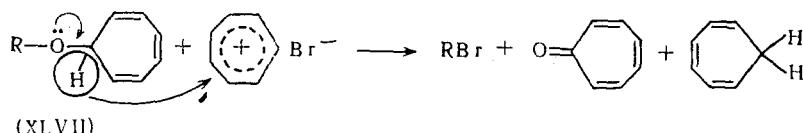
Участие в реакции и этого направления можно ожидать на основании сравнительно большой гидридной подвижности водорода СН-группы в изопропиловом спирте¹⁵²⁻¹⁵⁶.

Аналогичные рассуждения справедливы и для объяснения реакций бензилового спирта с ионом тропилия³², в результате которой наряду с бензальдегидом и циклогептатриеном найден также и тропон.

Высокая гидридная подвижность в алкилтропиловых эфирах была предположена авторами по аналогии с высокой гидридной подвижностью водорода в дитропиловом эфире. Тер-Борг с сотрудниками¹⁵⁷ и Нозе с сотрудниками¹⁵⁸ показали, что дитропиловый эфир способен

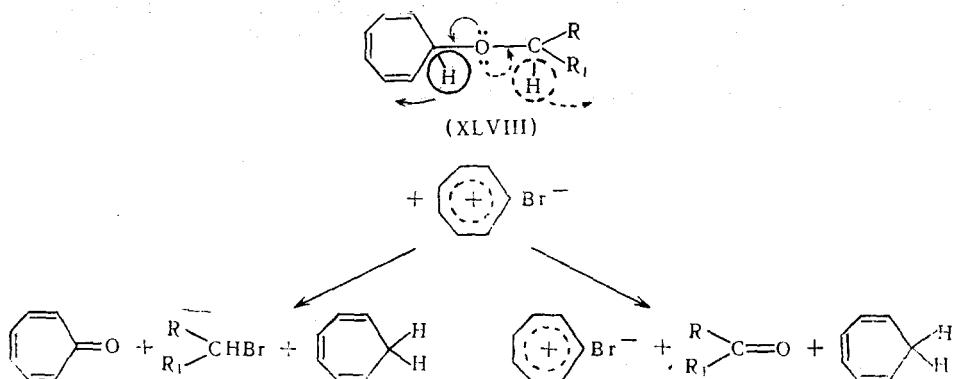
взаимодействовать с тропилием с образованием циклогептатриена и тропона, причем для проведения этой реакции достаточно катализитических количеств тропилия¹⁵⁹.

Алкилтропиловые эфиры также реагируют с тропилием. При взаимодействии метил-, *n*-пропил- и *трет.*-бутилтропиловых эфиров (XLVII) с тропилием образуются циклогептатриен, тропон и галиодные алкилы. Это согласуется с представлениями об отрыве гидрид-иона от 7-членного кольца.



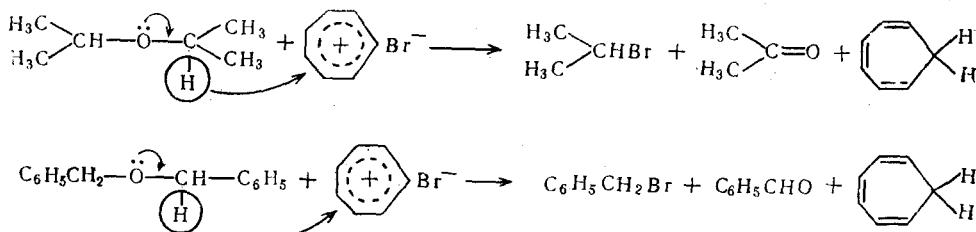
где $R = \text{CH}_3, n\text{-C}_3\text{H}_7, \text{трет.}-\text{C}_4\text{H}_9$.

В результате реакции изопропилтропилового и бензилтропилового эфиров (XLVIII) с тропилием кроме циклогептатриена, тропона, бромистых изопропила и бензила соответственно образуются ацетон и бензальдегид. Таким образом, в этих случаях происходит отрыв гидрид-иона как от циклогептатриенового кольца, так и от изопропильного и бензильного радикалов.

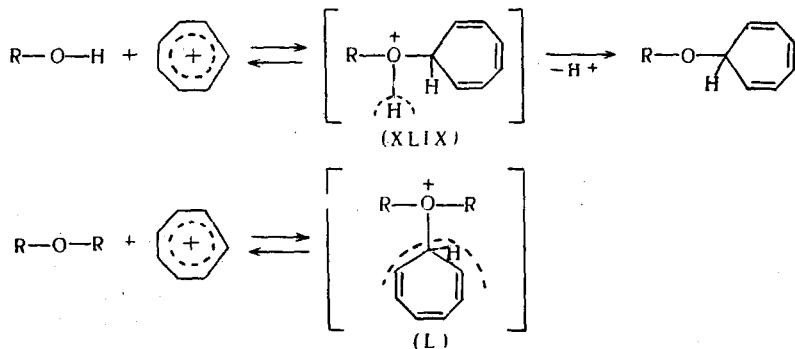


где $R = R_1 = \text{CH}_3; R = \text{H}, R_1 = \text{C}_6\text{H}_5$.

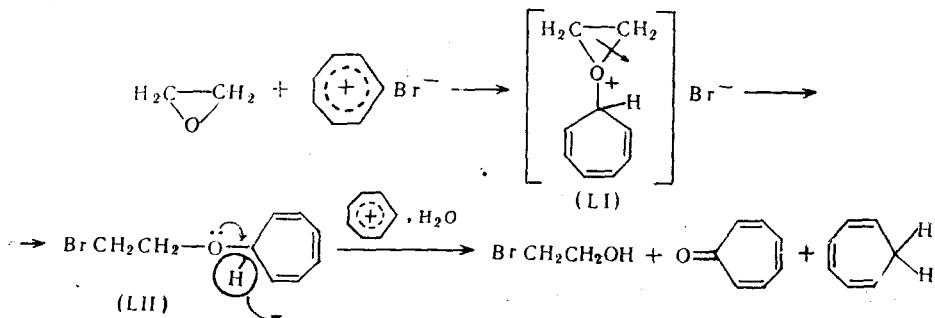
При изучении взаимодействия иона тропилия с простыми эфирами те же авторы нашли, что дипервичные алифатические эфиры не способны взаимодействовать с тропилием¹⁶⁰. Диизопропиловый и дибензиловый эфиры вступают в реакцию с тропилием. При этом происходит отрыв гидрид-иона непосредственно от молекулы простого эфира. В результате реакции с диизопропиловым эфиром образуются циклогептатриен, бромистый изопропил и ацетон, а в случае реакции с дибензиловым эфиром — циклогептатриен, бромистый бензил и бензальдегид:



Таким образом, механизм взаимодействия тропилия с простыми эфирами отличен от механизма его взаимодействия со спиртами. Это объясняется, вероятно, тем, что при взаимодействии спиртов с тропилием образуются гидроксониевые соединения (XLIX), которые, теряя протон, превращаются в алкилтропиловые эфиры. Простые эфиры, взаимодействуя с тропилием, могут образовать оксониевые соли (L), которые при распаде легче всего будут отщеплять ион тропилия, как наиболее устойчивый ион карбония.

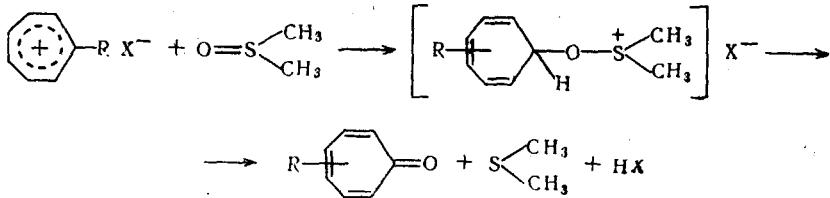


Однако те же авторы нашли пример¹⁶¹, когда простой эфир реагирует с тропилием с промежуточным образованием алкилтропилового эфира. Таким эфиром является окись этилена. Реакция окиси этилена с тропилием протекает по следующей схеме.



Связь C—O в промежуточно образующемся оксониевом соединении (LI) легко рвется вследствие высокой напряженности трехчленного цикла. β -Бромэтилтропиловый эфир (LII) был выделен, идентифицирован, и показано, что при его взаимодействии с бромистым тропилием образуются циклогептатриен, тропон и этиленбромидрин.

В заключение следует отметить интересную, на наш взгляд, реакцию. Китахара и Фунамизу сообщили¹⁶² о том, что при взаимодействии тропилия с диметилсульфоксидом получается тропон:



ЛИТЕРАТУРА

1. E. Hückel, Ztschr. Phys., **70**, 204 (1931).
2. W. E. Doering, L. H. Kipoch, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3203 (1954).
3. М. Е. Вольпин, Усп. химии, **29**, 298 (1960).
4. А. И. Китайгородский, Ю. Т. Стручков, Т. Л. Хоцянова, М. Е. Вольпин, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 39.
5. M. E. Volpin, D. N. Kursanov, M. M. Shemayakin, V. I. Maimind, L. A. Neumal, Chem. a. Ind., **1958**, 1261.
6. W. G. Fateley, E. R. Lippincott, J. Am. Chem. Soc., **77**, 249 (1955).
7. М. Е. Вольпин, К. И. Жданова, Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, А. И. Шатенштейн, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 754.
8. W. E. Doering, H. Krauch, Angew. Chem., **68**, 661 (1956).
9. W. E. Doering, L. H. Kipoch, J. Am. Chem. Soc., **79**, 352 (1957).
10. З. Н. Парнес, Докт. диссерт., ИНЭОС, М., 1965.
11. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 760.
12. K. M. Harton, Dissert. Abstr., **19**, 1563 (1959).
13. N. C. Deno, J. J. Jaguzelski, A. Schriesheim, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3044 (1955).
14. N. C. Deno, N. Friedman, J. D. Hodge, F. Patrick, McKay, G. Saines, Там же, **84**, 4713 (1962).
15. H. H. Rennhard, E. Heilbronner, A. Eschenmoser, Chem. a. Ind., **1955**, 415.
16. G. Naville, H. Strauss, E. Heilbronner, Helv. chim. acta, **43**, 1221 (1960).
17. G. Berti, J. Org. Chem., **22**, 230 (1957).
18. D. Meuche, H. Strauss, E. Heilbronner, Helv. chim. acta, **41**, 57 (1958).
19. M. Stiles, A. J. Libbey, J. Org. Chem., **22**, 1243 (1957).
20. A. W. Johnson, A. Langemann, M. Tissler, J. Chem. Soc., **1955**, 1622.
21. K. Conrow, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2343 (1961).
22. M. Newman, N. Deno, Там же, **73**, 3644 (1961).
23. J. F. J. Dippy, Chem. Rev., **25**, 151 (1939).
24. C. Jutz, F. Voithenleitner, Ber., **97**, 29 (1964).
25. M. A. Battiste, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4101 (1961).
26. C. Jutz, Angew. Chem., **75**, 1119 (1963).
27. C. Jutz, F. Voithenleitner, Ber., **97**, 1337 (1964).
28. C. Jutz, F. Voithenleitner, Ber., **97**, 1590 (1964).
29. C. Jutz, Ber., **97**, 1349 (1964).
30. D. Meuche, H. Strauss, E. Heilbronner, Helv. chim. acta, **41**, 414 (1958).
31. D. Sullivan, R. Pettit, Tetrahedron Letters., **1963**, 401.
32. Z. N. Parnes, M. E. Volpin, D. N. Kursanov, Там же, **1960**, № 21, 20.
33. Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, ДАН, **120**, 531 (1958).
34. H. McCollum, I. S. Nam, J. R. Platt, J. Chem. Phys., **21**, 66 (1953).
35. L. J. Andrews, R. M. Keefer, Molecular Complexes in organic Chemistry, Holden-day, Inc., San-Francisco, 1964, стр. 19—22.
36. M. Feldman, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3338 (1961).
37. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, ЖХХ, **28**, 330 (1958).
38. H. J. Dauben, F. A. Gadecki, K. M. Harmon, D. L. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4557 (1957).
39. K. M. Harmon, A. B. Harmon, Там же, **83**, 865 (1961).
40. K. M. Harmon, A. B. Harmon, F. E. Cummings, Там же, **83**, 3912 (1961).
41. K. M. Harmon, F. E. Cummings, Там же, **84**, 1751 (1962).
42. K. M. Harmon, A. B. Harmon, F. E. Cummings, Там же, **86**, 5511 (1964).
43. K. M. Harmon, F. E. Cummings, Там же, **87**, 539 (1965).
44. K. M. Harmon, S. Alderman, K. Benker, D. Diestler, P. Gebauer, Там же, **87**, 1700 (1965).
45. D. Bryce-Smith, N. A. Perkins, Chem. a. Ind., **1959**, 1022.
46. D. Bryce-Smith, N. A. Perkins, J. Chem. Soc., **1961**, 2320.
47. S. Seto, K. Ogura, Tohoku Daigaku His. Kagaku Ken. Hokoku, **9**, 111 (1960); C. A., **57**, 24602d (1961).
48. K. M. Harmon, F. E. Cummings, D. A. Davis, D. J. Diestler, J. Am. Chem. Soc., **84**, 120 (1962).
49. K. M. Harmon, F. E. Cummings, D. A. Davis, D. J. Diestler, Там же, **84**, 3349 (1962).
50. E. M. Kosower, Там же, **80**, 3253 (1958).
51. E. M. Kosower, J. Org. Chem., **29**, 956 (1964).
52. E. Le Goff, R. B. La Caunt, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1354 (1963).
53. E. S. Pysh, N. C. Yang, Там же, **85**, 2124 (1963).

54. В. П. Парини, Усп. химии, **31**, 822 (1962).
55. A. Streitwieser, Jr., Tetrahedron Letters, **1960**, № 6, 23.
56. М. Е. Вольпин, С. И. Жданов, Д. Н. Курсанов, ДАН, **112**, 264 (1957).
57. D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4145 (1959).
58. М. Е. Вольпин, Докт. диссерт., ИНЭОС, М., 1959.
59. J. dos Santos-Veiga, Mol. Phys., **5**, 637 (1962).
60. R. Breslow, H. Chang, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1434 (1962).
61. R. Breslow, H. W. Chang, Там же, **87**, 2200 (1965).
62. H. J. Dauben, M. R. Rifi, Там же, **85**, 3041 (1963).
63. N. L. Bauld, M. S. Brown, Там же, **87**, 4390 (1965).
64. J. Kwiatek, J. K. Seyler, J. Organomet. Chem., **3**, 421 (1965).
65. E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1958**, 4559.
66. R. P. M. Werner, S. A. Manastyrskyj, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2023 (1961).
67. A. Ledwith, M. Sambhi, Chem. Comm., **1965**, 64.
68. C. E. H. Bowen, C. Fitzsimmons, A. Ledwith, Proc. Chem. Soc., **1964**, 391.
69. R. Foster, T. J. Thomson, Trans. Faraday Soc., **58**, 860 (1962).
70. E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, Proc. Chem. Soc., **1958**, 152.
71. H. J. Dauben, L. R. Honnen, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5570 (1958).
72. H. J. Dauben, D. J. Bertelli, Там же, **83**, 497 (1961).
73. J. D. Munro, P. L. Pauson, Proc. Chem. Soc., **1959**, 267.
74. P. L. Pauson, Там же, **1960**, 297.
75. J. D. Munro, P. L. Pauson, J. Chem. Soc., **1961**, 3475.
76. J. D. Munro, P. L. Pauson, Там же, **1961**, 3484.
77. J. D. Munro, P. L. Pauson, Там же, **1961**, 3479.
78. M. E. Volpin, D. N. Kursanov, V. G. Dulova, Tetrahedron, **8**, 33 (1960).
79. E. O. Fischer, S. Breitschafft, Angew. Chem., **75**, 94 (1963).
80. R. B. King, M. B. Bisnette, Tetrahedron Letters, **1963**, 1137.
81. E. O. Fischer, S. Breitschafft, Angew. Chem., Internat. Ed., **2**, 100 (1963).
82. R. B. King, F. G. Stone, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5263 (1959).
83. G. Allegra, G. Perego, Ric. Sci. Rend. Sez. A (2), **1**, 362 (1961); C. A. **62**, 4724d (1965).
84. H. P. Fritz, C. G. Kreiter, Ber., **97**, 1398 (1964).
85. E. O. Fischer, H. Fritz, Ztschr. physik. Chem., **17**, 132 (1958).
86. J. E. Mahler, D. A. I. Jones, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3589 (1964).
87. J. L. Rosenberg, J. E. Mahler, R. Pettit, Там же, **84**, 2842 (1962).
88. S. Winstein, H. D. Kaesz, C. G. Keiter, E. C. Friedrich, Там же, **87**, 3267 (1965).
89. G. N. Schrauzer, Там же, **83**, 2966 (1961).
90. A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., **1962**, 4821.
91. J. P. Dahl, C. J. Ballhausen, Kgl. danske vid. selskab. Matfys. medd., **33**, 22 (1961); C. A., **61**, 1379g (1964).
92. Е. М. Шусторович, М. Е. Дяткина, ДАН, **128**, 1234 (1959).
93. A. W. Johnson, M. Tišler, Chem. a. Ind., **1954**, 1427.
94. M. J. S. Dewar, C. R. Ganellin, J. Chem. Soc., **1959**, 2438.
95. M. A. Battiste, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2175 (1963).
96. M. J. S. Dewar, R. Pettit, J. Chem. Soc., **1956**, 2021.
97. M. J. Dewar, R. Pettit, Chem. a. Ind., **1955**, 199.
98. Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольпин, ДАН, **113**, 339 (1957).
99. C. Jutz, Ber., **97**, 2050 (1964).
100. T. Nozoe, K. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 665 (1965).
101. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, ДАН, **161**, 597 (1965).
102. E. Weth, A. S. Dreiding, Proc. Chem. Soc., **1964**, 59.
103. Г. А. Гладковский, С. С. Скороходов, С. Г. Слынина, А. С. Хачатуров, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1273.
104. D. J. Bertelli, C. Golino, D. L. Dreyer, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3329 (1964).
105. J. W. Wilt, D. Piszkiewicz, Chem. a. Ind., **1963**, 1761.
106. A. G. Anderson, L. L. Replogle, J. Org. Chem., **28**, 262 (1963).
107. R. W. Murgay, M. L. Karlan, Tetrahedron Letters, **1965**, 2903.
108. А. Н. Несмиянов, Р. В. Головня, ДАН, **133**, 1337 (1960).
109. А. Н. Несмиянов, Р. В. Головня, ЖХХ, **31**, 1067 (1961).
110. D. H. Reid, M. Frazer, B. W. Molloy, H. A. S. Raum, R. G. Sutherland, Tetrahedron Letters, **1961**, 530.
111. H. Volz, M. J. Volz, Там же, **1964**, 1871.
112. H. Volz, Там же, **1963**, 1965.
113. H. Volz, Angew. Chem., **75**, 921 (1963).
114. H. Volz, Tetrahedron Letters, **1964**, 1899.
115. H. Volz, M. J. Volz, Там же, **1965**, 3413.

116. R. van Helden, A. P. ter Borg, A. F. Bickel, Rec. trav. chim., **81**, 599 (1962).
 117. K. Hafner, A. Stephan, C. Bernhard, Lieb. Ann., **650**, 42 (1961).
 118. A. P. ter Borg, R. van Helden, A. F. Bickel, Rec. trav. chim., **81**, 164 (1962).
 119. A. P. ter Borg, R. van Helden, A. F. Bickel, Ам. пат. 3110735 (1963); С. А., **60**, 2866 (1964).
 120. T. Nozoe, Японск. пат. 17674 (1964); С. А., **62**, 5234а (1965).
 121. M. J. S. Dewar, C. R. Ganellin, R. Pettit, J. Chem. Soc., **1958**, 55.
 122. G. Juppé, A. P. Wolf, Ber., **94**, 2328 (1961).
 123. T. Nozoe, T. Mukai, T. Tezuka, K. Osaka, J. Chern. Soc. Japan, **84**, 662 (1963).
 124. K. Soprow, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5461 (1959).
 125. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, ЖОХ, **30**, 1187 (1960).
 126. T. Mukai, H. Tsuruta, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1018 (1964).
 127. T. Mukai, T. Miyashi, Там же, **38**, 469 (1965).
 128. T. Nozoe, T. Tezuka, T. Mukai, Там же, **38**, 1470 (1963).
 129. C. Rüchardt, H. Schwarzer, Angew. Chem., **74**, 251 (1962).
 130. J. Degani, R. Fochi, Boll. sci. fac. chim. Ind. Bologna, **20**, 139 (1962); С. А., **59**, 3829h (1963).
 131. J. Degani, R. Fochi, Boll. sci. fac. chim. Ind. Bologna, **20**, 141 (1962); С. А., **59**, 3829h (1963).
 132. W. E. Doering, L. E. Helden, J. Chem. Soc., **1961**, 482.
 133. J. J. Looker, J. Org. Chem., **30**, 638 (1965).
 134. P. N. Rylander, S. Meyerson, H. M. Grubb, J. Am. Chem. Soc., **79**, 842 (1957).
 135. S. Meyerson, P. N. Rylander, E. L. Eliel, J. D. McCollum, Там же, **81**, 2606 (1959).
 136. S. Meyerson, J. D. McCollum, P. N. Rylander, Там же, **83**, 1401 (1961).
 137. S. Meyerson, Там же, **85**, 3340 (1963).
 138. V. Hanuš, Z. Dolejšek, Collect. Czechosl. Chem. Commun., **28**, 652 (1963).
 139. C. Lifschitz, S. H. Bauer, J. Phys. Chem., **67**, 1629 (1963).
 140. B. Föhlisch, P. Burgle, D. Krokenberger, Angew. Chem., **77**, 1019 (1965).
 141. K. Hafner, H. W. Riedel, M. Danielicz, Там же, **75**, 344 (1963).
 142. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1501.
 143. N. W. Jordan, J. W. Elliott, J. Org. Chem., **27**, 1445 (1962).
 144. T. Nozoe, S. Itô, T. Tezuka, Chem. a. Ind., **1960**, 1088.
 145. Y. Kitahaga, I. Murata, T. Asano, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 924 (1965).
 146. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, ДАН, **120**, 531 (1958).
 147. R. W. Hoffmann, Angew. Chem., Internat. Ed., **4**, 977 (1965).
 148. А. Е. Борисов, А. Н. Абрамова, З. Н. Парнес, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 943.
 149. N. Kornblum, G. D. Cooper, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3013 (1950).
 150. А. И. Бродский, Л. В. Сулима, ДАН, **85**, 1277 (1952).
 151. З. Н. Парнес, Г. Д. Мур, Р. В. Кудрявцев, Д. Н. Курсанов, ДАН, **155**, 1371 (1964).
 152. P. D. Bartlett, D. McCollum, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1441 (1956).
 153. С. Г. Энтелис, Г. В. Эппле, Н. М. Чирков, ДАН **136**, 667 (1961).
 154. С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер, Г. В. Эппле, Н. М. Чирков, ДАН, **137**, 1420 (1961).
 155. С. Г. Энтелис, Г. В. Эппле, ДАН, **141**, 121 (1961).
 156. Г. В. Эппле, В. П. Одинцова, С. Г. Энтелис, Кинетика и катализ, **2**, 821 (1961).
 157. A. P. ter Borg, R. van Helden, A. F. Bickel, W. Renold, A. S. Dredging, Helv. chim. acta, **43**, 457 (1960).
 158. T. Ikemi, T. Nozoe, H. Sugiyama, Chem. a. Ind., **1960**, 932.
 159. М. Е. Вольпин, З. Н. Парнес, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 950.
 160. Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, Г. Д. Коломникова, ЖОРХ, **3**, 1060 (1967).
 161. З. Н. Парнес, Г. Д. Мур, Д. Н. Курсанов, ДАН, **159**, 857 (1964).
 162. Y. Kitahaga, M. Funamizu, Японск. пат. 11122 (1962); С. А., **59**, 100126 (1963).