

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

У С П Е Х И Х И М И И

ВЫПУСК 8

АВГУСТ — 1967 г.

ТОМ XXXVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 547.512

КАТИОН ЦИКЛОПРОПЕНИЛИЯ

И. А. Дьяконов и Р. Р. Костиков

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Катион циклопропенилия	1305
2. Катион циклопропенилия с арильными и алкильными заместителями	1307
3. Реакции катионов циклопропенилия с водой, спиртами и другими нуклеофильными реагентами	1308
4. Участие катионов в реакциях замещения в ароматическом ряду	1312
5. Реакции катионов циклопропенилия с соединениями, содержащими подвижную метиленовую группу	1313
6. Методы синтеза катионов циклопропенилия	1315

1. Катион циклопропенилия

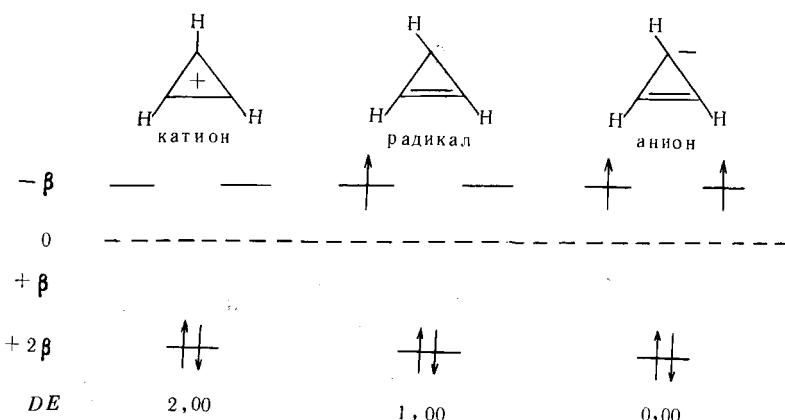
В настоящее время имеется значительный литературный материал о трехчленном аналоге катиона тропилия — ароматическом катионе циклопропенилия. В данном сообщении приводится краткий обзор работ, посвященных синтезу и электрофильному характеру катиона циклопропенилия.

В опубликованном недавно обзоре¹ реакций катиона циклопропенилия и родственных соединениях этому вопросу удалено очень мало внимания.

В соответствии с правилом Хюкеля моноциклическая плоская система с тригональной гибридизацией углеродных атомов, имеющая $(4n+2)$ π -электрона, обладает заполненной электронной конфигурацией и повышенной стабильностью².

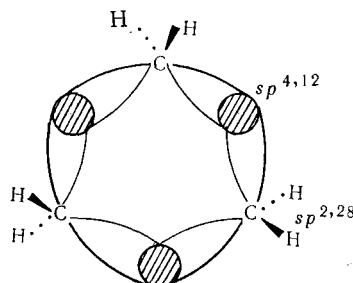
Простейшей системой, удовлетворяющей условиям ароматичности Хюкеля при $n=0$, является катион циклопропенилия. На диаграмме приведены молекулярные уровни и энергии делокализации (DE) для циклопропенильных катиона, радикала и аниона, вычисленные методом МО ЛКАО³.

Из приведенной схемы видно, что катион обладает наибольшей энергией делокализации, а анион имеет $DE=0$ и находится в триплетном состоянии. Следовательно, по устойчивости их можно расположить в следующий ряд катион > радикал > анион. DE катиона циклопропенилия равна 2β . Эта величина несколько меньше DE катиона тропилия ($2,99\beta$)³,



но значительно превышает DE для аллилкатаиона ($0,8\beta$)⁴. Все же, несмотря на значительную энергию делокализации, сам катион циклопропенилия пока не получен, и некоторые авторы¹ высказывают сомнения о возможности его существования. Наиболее сильное дестабилизирующее влияние на катион оказывает угловое напряжение трехуглеродного цикла. Принято считать, что в циклопропане энергия углового напряжения равна 27,6 ккал/моль⁵. В циклопропене энергия напряжения оценивается в 55 ккал/моль⁶. В катионе циклопропенилия эта энергия должна возрасти еще больше, вероятно, до 74 ккал/моль^{1,7}, вследствие изменения валентного состояния углеродных атомов при образовании катиона из циклопропена.

Теория углового напряжения Байера была рассмотрена в работах Уолша⁸, а также Коулсона и Моффита⁹. Они пришли к выводу, что удовлетворительное описание состояния связей в циклопропане может быть получено только в том случае, если принять, что характер гибридизации атомных орбит углеродных атомов кольца отличен от sp^3 :



Расчет, проведенный Коулсоном и Моффитом, показывает, что атомные орбиты, участвующие в образовании С—Н-связей, имеют характер гибридизации sp 2,28. Здесь следует отметить, что при расчете энергии напряжения циклопропана и циклопропена, исходя из их теплот сгорания или теплот гидрирования по сравнению со свободными от напряжения циклоалканами, авторы не учитывали изменения валентного состояния углеродных атомов при переходе от ненапряженных циклов к напряженным. В действительности же при таком переходе валентное состояние атома углерода меняется от первого ко второму в циклопропане и ко второму и третьему — в циклопропене. Мы сделали попытку учесть эти изменения¹⁰, используя при расчете значения энергий С—Н-связей этилена и ацетилена¹¹, и нашли, что вычисленные таким образом величины

энергий напряжения для циклопропана и циклопропена больше (48,6 и 87 ккал/моль соответственно), чем принималось ранее (27,6 и 55 ккал/моль соответственно). Совершенно очевидно, что и для катиона циклопренилия энергия напряжения будет больше ранее вычисленной (102,5 вместо 74 ккал). В согласии с этими расчетами находятся данные Виберга, Бартлея и Лоссинга по теплотам диссоциации пропилена и циклопропена на гидрид-ион и соответствующие карбокатионы. Из данных Виберга и других⁶ следует, что катион циклопренилия лишь на 10 ккал более стабилен, чем аллилкаптион. Такая небольшая разница может быть объяснена наличием большой энергии напряжения в циклопренилий-катионе, приближающей значение его DE к значению DE аллилкаптиона. Другой причиной нестабильности катиона циклопренилия может быть электростатическое отталкивание друг от друга положительно заряженных атомов углерода трехчленного цикла. В настоящее время следует считать доказанным, что в этом катионе, так же как в катионе тропилия, положительный заряд равномерно распределяется между всеми углеродами кольца.

Как показал рентгеноструктурный анализ трифенилциклопренилий-перхлората¹², межатомные расстояния в связях С—С трехчленного кольца равны между собой и составляют 1,37 Å. Отсюда следует, что заряд в этом соединении распределен равномерно между тремя углеродными атомами цикла.

2. Катионы циклопренилия с арильными и алкильными заместителями

Манат и Робертс¹³ рассчитали простым методом МО Хюккеля энергии делокализации (DE) катионов моно-, ди- и трифенилциклопренилия. В табл. I приведены рассчитанные этими¹³ и другими авторами^{3, 7, 14, 15} значения общей и избыточной ΔDE энергии делокализации этих катионов. Последняя представляет собой разность общей энергии делокализации рассматриваемого катиона (DE) и энергии делокализации самого катиона циклопренилия ($DE_0=2,00$) вместе с суммой энергий делокализации фенильных групп (ΣDE_φ), т. е. $\Delta DE=DE-DE_0-\Sigma DE_\varphi$.

ТАБЛИЦА I

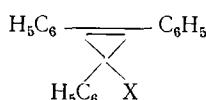
Общая и избыточная энергия делокализации (единицы β)
фенилзамещенных катионов циклопренилия

Катион	DE	ΔDE	Ссылки на литературу
Циклопренилий	2,00	—	3
Фенилциклопренилий	4,39	0,39	13
	4,40	0,40	14
Дифенилциклопренилий	6,70	0,70	13
	6,78	0,78	7,14
Трифенилциклопренилий	9,19	1,19	13
	9,16	1,16	15

Из табл. I видно, что замена атома водорода в катионе циклопренилия на фенильный радикал повышает как общую, так и избыточную энергию делокализации иона. Бреслау и сотрудники изучили влияние числа и природы заместителей на легкость образования катионов циклопренилия^{7, 16, 17} и нашли, что стабильность их в первую очередь возрастает с увеличением степени замещения. Отсюда следовало заключить,

что наиболее нестабильным будет сам катион циклопропенилия. Далее было найдено, что в случае одинаковой степени замещения кольца электронодонорные заместители в большей степени способствуют образованию катиона, чем электроноакцепторные. Катионы диалкилоксицикло-пропенилия оказались более устойчивыми, чем катионы диарилоксицикло-пропенилия¹⁸⁻²⁰.

Легкость образования циклопропенильного катиона из производного циклопропена зависит как от заместителей кольца, так и от природы отщепляющегося аниона. Так, например, в трифенилциклопропенилбромиде бром находится в виде аниона, а в тетрабромциклопропене все атомы брома связаны ковалентно²¹. В настоящее время известен ряд производных циклопропена, где можно обнаружить определенную зависимость между природой атома или группы X и характером связи C—X в соединениях типа



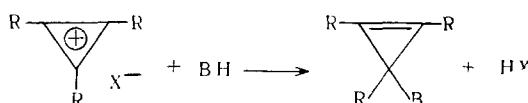
где X=H; OCH₃; CN; 2,4,5-(NO₂)₃C₆H₂O⁻, Br⁻, BF⁴⁻.

При исследовании этих соединений было обнаружено, что в первых трех случаях связь C—X является ковалентной, а в последних трех — ионной. Подобный ряд известен и для производных катиона тропилия²². Вольгин, Ахрем, Курсанов²³ показали, что самой слабой кислотой, анион которой с катионом тропилия образует ионное соединение, является изоциановая, HNCO ($K_a=1,2 \cdot 10^{-4}$), а самой сильной, с которой тот же катион дает ковалентное соединение, является бензойная ($K_a=6,3 \cdot 10^{-5}$).

3. Реакции катионов циклопропенилия с водой, спиртами и другими нуклеофильными реагентами

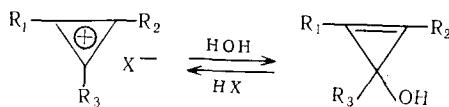
Как следует из предыдущего раздела, число и характер замещающих групп определяет большую или меньшую концентрацию катионного заряда на углеродах трехчленного цикла. Чем больше делокализован на замещающих группах заряд катиона, тем больше его стабильность и меньше электрофильтная активность. При меньшей делокализации заряда электрофильтные свойства катиона будут выражены сильнее.

Так же, как и ароматический катион тропилия, катион циклопропенилия может участвовать в реакциях электрофильтного замещения, протекающих по общей схеме:



где R=алкил, арил или галоген; BH=нуклеофильный реагент, например, HOH, CH₃OH; X=Br, BF₄, ClO₄.

Простейшей реакцией этого типа является гидролиз солей циклопропенилия до соответствующих циклопропенолов. В данном случае электрофильтный катион атакует нуклеофильную молекулу воды. Как показали Бреслау и сотрудники⁷, эту реакцию можно считать равновесной:



где HX — протонная кислота. Константа равновесия K_{R^+} определяется уравнением:

$$K_{\text{R}^+} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_3\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{\text{C}_3\text{H}_3^+}$$

где $[\text{C}_3\text{H}_3\text{OH}]$ и $[\text{C}_3\text{H}_3^+]$ — концентрации циклопропенола и катиона циклопренилия соответственно. Удобнее эту константу выражать в виде $\text{p}K_{\text{R}^+} = -\lg K_{\text{R}^+}$. Величина $\text{p}K_{\text{R}^+}$ численно равна значению pH среды, при котором соль циклопренилия на 50% превращается в карбинол. В табл. 2 приво-

ТАБЛИЦА 2

Влияние заместителей на положение равновесия катион — циклопропенол

Катион циклопренилия	ΔDE^a	ΔDE^b	$\text{p}K_{\text{R}^+} \pm 0,05$	Ссылки на литературу
Незамещенный	2,00	—	>0 ^b -6,3 ^b	16 17
Дипропил-	—	—	+2,68 ^c	17
Трипропил-	—	—	+7,2 ^c	17
Дифенил-	1,90	3,00	-0,67 ^d +0,32 ^e	16 16
Пропилдифенил-	—	—	+3,80 ^d	17
Трифенил-	2,31	3,46	+3,1 ^c +2,80 ^d +3,18 ^e	17 7 16
Дифениланизил-	2,34	3,53	+4,00 ^d	7
Фенилдианизил-	2,37	3,58	+5,16 ^c +5,22 ^d	17 7
Трианизил-	2,40	3,64	+6,50 ^c +6,42 ^d	17 7

^a Расчет простым методом Хюккеля.

^b Расчет методом ω -техники.

^c Значения $\text{p}K_{\text{R}^+}$ для незамещенного катиона циклопренилия получены экстраполяцией найденных экспериментальным путем значений $\text{p}K_{\text{R}^+}$ для двух- и трехзамещенных катионов.

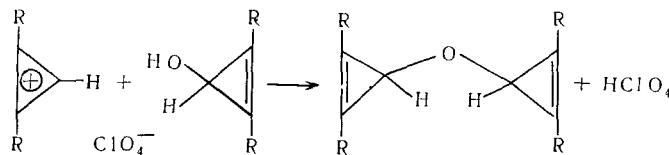
^d Равновесие в 50%-ном водном ацетонитриле.

^e Равновесие в 23%-ном водном спирте.

^f Равновесие в воде.

сятятся экспериментальные значения $\text{p}K_{\text{R}^+}$, полученные Бреслау и сотрудниками, и ΔDE катионов циклопренилия, вычисленные методом МО ЛКАО. Приведенные численные значения ΔDE представляют собой разность энергий делокализации (DE) катиона и соответствующего ему циклопропенола. Как видно из табл. 2, между ΔDE и $\text{p}K_{\text{R}^+}$ отчетливо проявляется прямая зависимость. Примечателен также тот факт, что если катион трифенилциклопренилия устойчив при pH 3, то катион трипропилциклопренилия устойчив даже при pH 7. Отсюда можно сделать вывод, что алкильные группы по сравнению с ароматическими лучше стабилизируют катион циклопренилия.

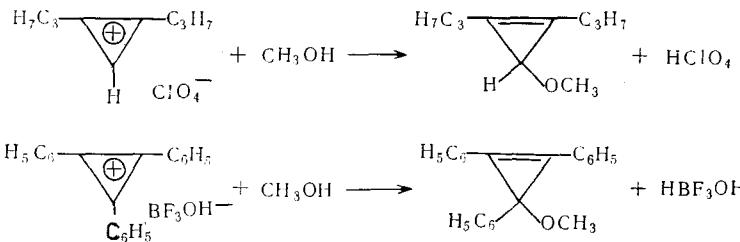
При рассмотрении описанной выше равновесной реакции гидролиза двухзамещенных солей циклопропенилия следует учитывать возможность протекания и другой, в данном случае необратимой, реакции катиона циклопропенилия, в которой участвует продукт его гидролиза — дипропил-(дифенил)-циклопропенол. В результате этой вторичной реакции образуется дициклопропениловый эфир^{17, 24}:



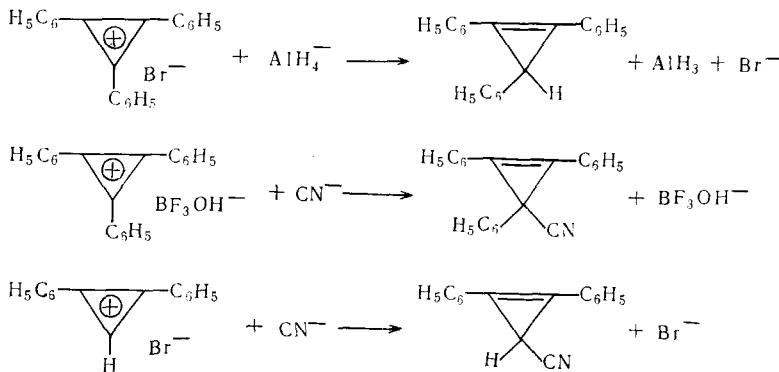
где R = $-C_3H_7$, $-C_6H_5$.

Так как скорость равновесной реакции много больше скорости вторичной, то появление второй не осложняет изучение первой: равновесие наступает раньше, чем в продуктах реакции успевает накопиться заметное количество дициклопропенилового эфира.

Реакция замещения, в которой катион циклопропенилия выступает в качестве электрофильного реагента, протекает и с участием спиртов. Например, при взаимодействии катионов дипропил- и трифенилцикло-пропенилия с метиловым спиртом образуются, соответственно, дипро-пил-¹⁷ и трифенилметоксицикло-пропены²⁵:

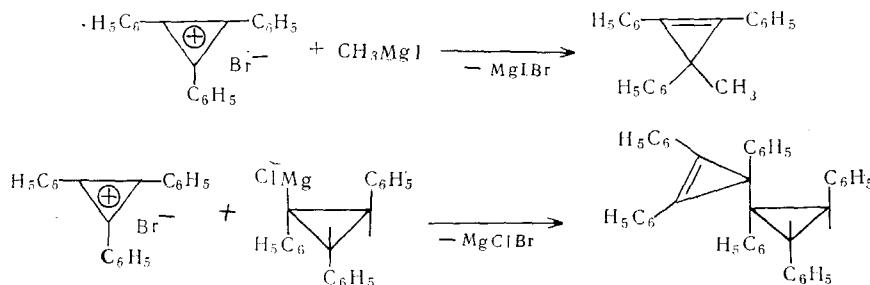


Подобно катиону тропилия катион циклопропенилия реагирует и с литийалюминийгидридом²⁶ и цианистым калием^{16, 25, 27}. Здесь роли нуклеофилов играют алюмогидридный и цианидный анионы. В обоих случаях продуктами реакции являются ковалентно связанные соединения. Ниже приводятся примеры этих реакций с участием катионов трифенил- и дифенилцикло-пропенилия:

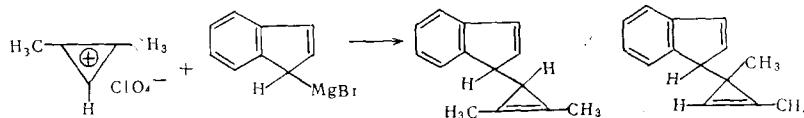


Электрофильная природа циклопропенильного иона проявляется также в способности его вступать в реакции и с другими типичными нуклео-

фильтральными реагентами, как, например, магний- и литийорганическими соединениями. Ниже изображены реакции катиона трифенилциклопропенилия с иодистым метилмагнием и с хлористым *транс*-1,2,3-трифенилциклогексапропилмагнием; в первом случае продуктом реакции является метил-1,2,3-трифенилциклогексен, а во втором — (*транс*-1',2',3'-трифенилциклогексипропил)-1,2,3-трифенилциклогексен²⁶:

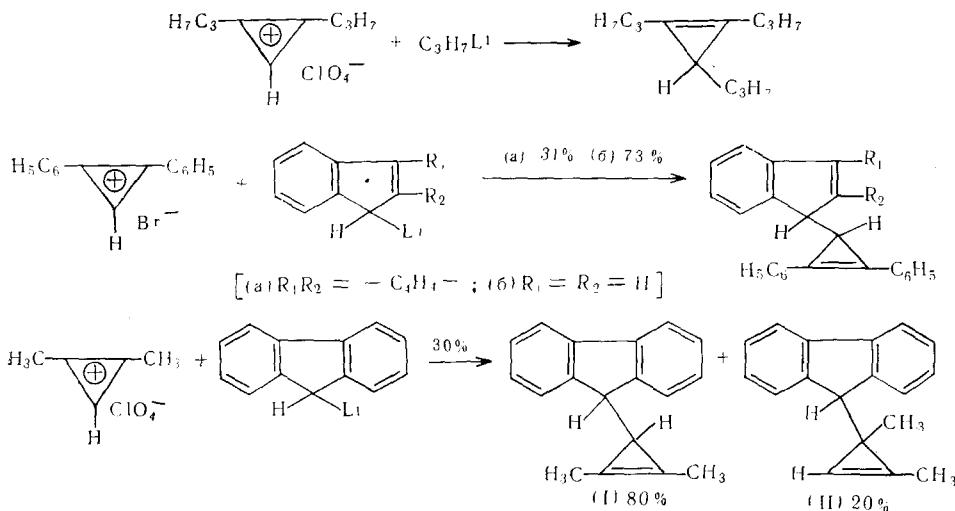


При взаимодействии катиона диметилциклогексенилия с инденилмагнийбромидом образуется смесь двух изомерных диметилинденилциклогексенов²⁸:



Появление двух изомеров в продукте реакции указывает на то, что положительный заряд в катионе циклопропенилия распределен между его тремя кольцевыми углеродами, а не фиксирован на одном из них; так как два положения заряда в кольце из трех являются эквивалентными, то образуются два, а не три изомера.

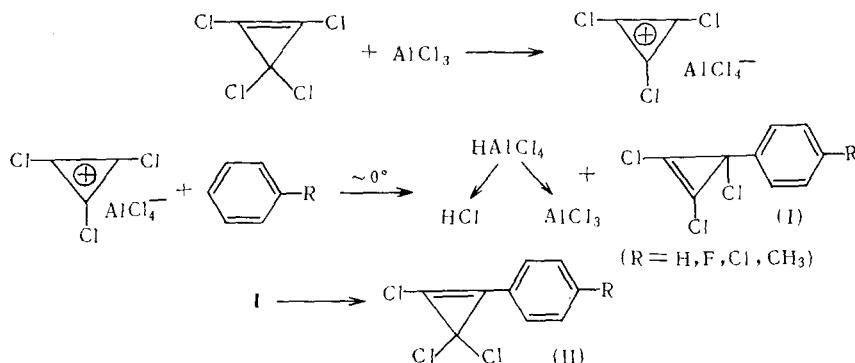
Ниже приведены реакции литийорганических соединений с катионами циклопропенилия. Во всех реакциях электрофильный катион вытесняет металл в виде катиона из соответствующего литийорганического соединения^{17, 29, 30}:



В соответствии с результатом, наблюдаемым для реакции диметилциклогепенилия с инденилмагнийбромидом, можно было ожидать, что и в случае взаимодействия катионов дифенил- и диметилциклогепенилия с литийорганическими соединениями также будут получаться два изомерных циклогепеновых углеводорода. Подтверждение этому было получено, однако, лишь в случае реакции диметилциклогепенильного катиона с флуорениллитием. Ожидаемых изомеров в остальных случаях выделить не удалось. Тот факт, что выход изомера (I) в 4 раза превосходит выход изомера (II), следует, по-видимому, объяснить не только не вполне равномерным распределением катионного заряда внутри циклогепенильного кольца, но и неодинаковой величиной стерических затруднений, возникающих при атаке нуклеофильного реагента на электрофильные центры катиона — атома углерода 1 (или 2) и 3 кольца.

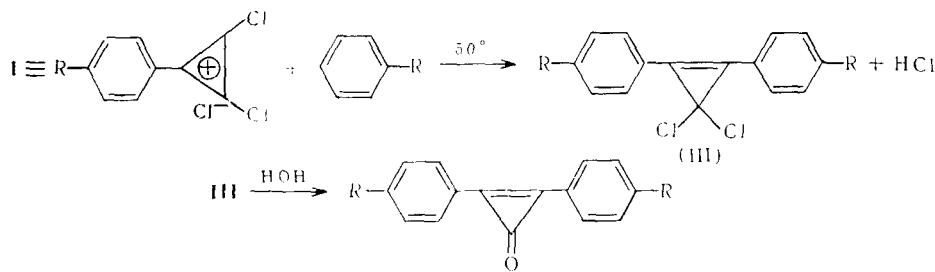
4. Участие катионов в реакциях замещения в ароматическом ряду

Катион циклогепенилия может принимать участие в реакции электрофильного замещения ароматического ядра, так же как и другие карбокатионы. Примером может служить взаимодействие катиона трихлорциклогепенилия с бензолом, толуолом, хлор- и фторбензолом, изученное Тобей и Вестом^{31, 32}. Реакция протекает в условиях реакции Фриделя — Крафтса. Хлористый алюминий, применяемый в качестве катализатора, необходим для переведения тетрахлорциклогепена в соль трихлорциклогепенилия. Если реакцию проводить при 0°, ее можно выразить нижеследующими уравнениями:



Трихлорид (I), являющийся нормальным продуктом реакции катиона с ароматическим углеводородом или его галогенопроизводным, не удается выделить, так как в условиях реакции он претерпевает аллильную изомеризацию в более устойчивый (вследствие сопряжения эндочиклической двойной связи с ароматическим ядром) изомер (II). Последний и является конечным продуктом реакции Фриделя — Крафтса. Однако переход циклогепена (I) во (II) не представляет собой простую аллильную изомеризацию. Его, вероятно, следует трактовать как реакцию катиона арилдихлорциклогепениля, содержащегося в готовом виде в I с собственным анионом хлора, атакующем наименее пространственно ущемленное место в этом катионе. В согласии с этим утверждением находится тот факт, что в результате проведения реакции между катионом трихлорциклогепенилия при более высокой температуре (а именно при 50°) в продуктах реакции были обнаружены гем.-дихлордифенилциклогепены (III), образующиеся благодаря вторично-му взаимодействию I с исходным ароматическим производным. Соедине-

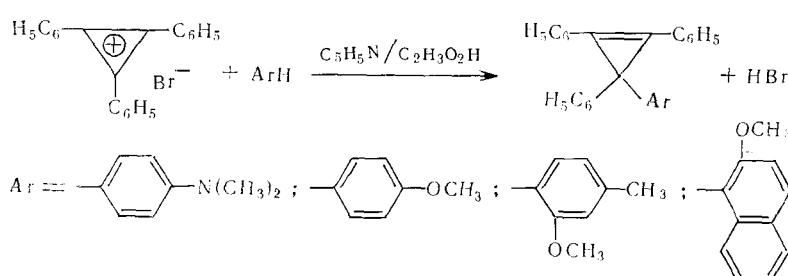
ние (III) легко превращается при действии воды в соответствующие циклопропеноны³¹:



где R=H, F, Cl, CH₃.

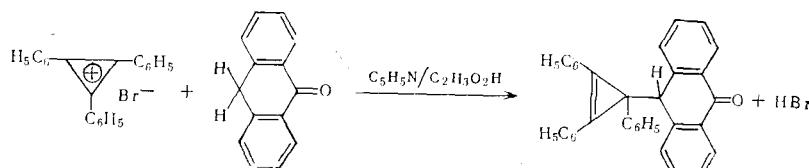
Данную реакцию можно рассматривать, таким образом, как своеобразное «улавливание» ароматическим углеводородом или его галогенопроизводным существующего лишь при сравнительно низкой температуре солеобразного (I). Попытки получения этим путем катионов триарилциклоопенилия или тетраарилциклоопенов более длительным и жестким нагреванием тетрахлоралюмината трихлорциклоопенилия с теми же производными бензола оказались безуспешными³².

В отличие от тетрахлорциклоопена в трифенилциклоопенилбромиде имеется уже готовый циклопренильный катион. Поэтому в данном случае реакцию циклопренилирования ароматического ядра можно вести и в отсутствие хлористого алюминия³³. Любые другие циклоалкенил-, а также алкилгалогениды не алкилируют ароматическое ядро в отсутствие катализатора. Этот факт можно рассматривать как известное указание на катионный механизм реакции Фриделя — Крафтса

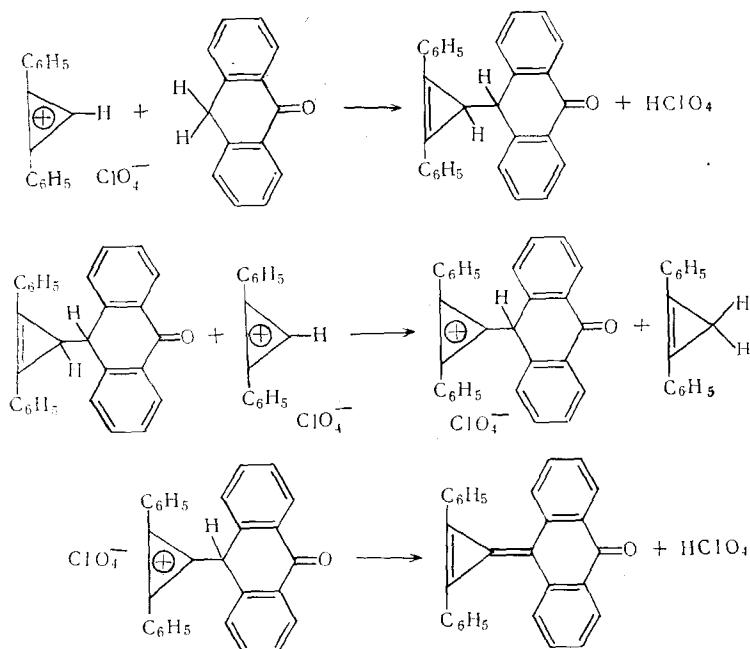


5. Реакции катионов циклопропенилия с соединениями, содержащими подвижную метиленовую группу

В литературе приведено большое число примеров, относящихся к реакциям тропилиевых катионов с соединениями, содержащими подвижную метиленовую группу. В ряду циклопропенилиевых катионов эти реакции изучены мало. Известно, однако, что при нагревании трифенилциклоопенилбромида с антроном в присутствии пиридина и уксусной кислоты образуется 1,2,3-трифенил-3-антрон-10'-ил-циклоопен³³:

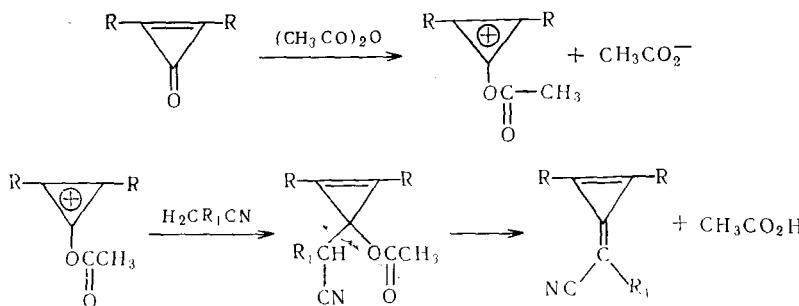


Другим примером является реакция между дифенилциклогененилийперхлоратом и анtronом. При этом было получено новое соединение ряда триафульвена³³ (метиленциклогенена), 1,2-дифенил-3-антрон-10'-илиденциклогенен. Образование этого кетона можно изобразить следующей схемой:



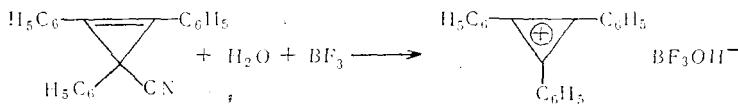
Первой стадией процесса является электофильное замещение протона метиленовой группы антрана на катион дифенилциклогененилия с образованием 1,2-дифенил-3-антрон-10'-илциклогенепена-1. Вторая стадия представляет собой реакцию катиона циклогененилия с продуктом реакции первой стадии. Эта реакция приводит к потере им гидрид-иона и получению перхлората дифенилантрон-10'-илциклогененилия. В третьей (и последней) стадии реакции происходит отщепление молекулы HClO_4 и образование конечного продукта — дифенилантрон-10'-илиденциклогенена.

Соединения ряда триафульвена образуются также при нагревании дипропил- или дифенилциклогененона с малонитрилом или циануксусным эфиром в присутствии уксусного ангидрида^{20, 34-38}. В соответствии с имеющимися данными о механизме этой реакции первичным продуктом ее является катион дипропил-(дифенил)-ацетоксициклогененилия, получающийся при действии уксусного ангидрида на дипропил-(дифенил)-циклогененон³⁷. Полученный катион вступает далее в реакцию замещения с подвижными водородами метиленовой группы малонитрила (циануксусного эфира); последующее отщепление уксусной кислоты от возникающего в промежуточной стадии ацетата циклогененона приводит к триафульвену:

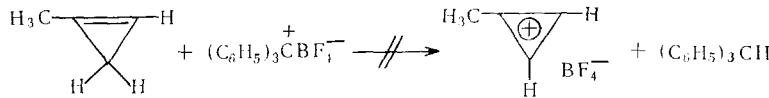


6. Методы синтеза катионов циклопропенилия

Первое экспериментальное подтверждение существованию ароматической двух- π -электронной системы циклопропенилия получил Бреслау. При обработке 1,2,3-трифенилцианциклоопропена влажным эфирным раствором BF_3 был выделен окситрифтоборат трифенилциклоопренилия²⁷:

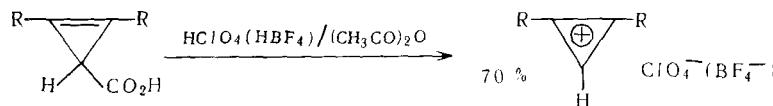


Незамещенный катион циклопропенилия до сих пор не получен⁶. Однако некоторые исследователи считают, что часто встречающийся в масс-спектрах различных органических соединений ион C_3H_3^+ ($M=39$) имеет скорее структуру катиона циклопропенилия, чем пропаргил- или алленилкатаона^{6, 39-41}. Не удалось получить и катион метилциклоопренилия⁴² путем отщепления от углеводорода гидрид-иона тритильным катионом:



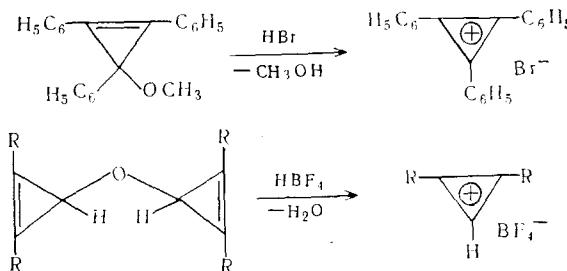
Образование некоторых моно- и двузамещенных катионов циклопропенилия наблюдали масс-спектрометрически при фрагментации моноциклических 2-пиронов⁴³.

Простейшим стабильным катионом, известным в настоящее время, является катион диметилциклоопренилия²⁸. Для получения этого иона, а также ряда его двузамещенных гомологов широко используется метод, предложенный для синтеза катиона тропилия из циклогептатриенилкарбоновой кислоты⁴⁴. Сущность этого метода состоит в том, что циклопропен-(циклогептатриен) карбоновую кислоту переводят с помощью раствора хлорной или борфтористоводородной кислот в уксусном ангидриде в перхлорат или фторборат катиона циклопропенилия (или тропилия)^{17, 26, 28, 45}:

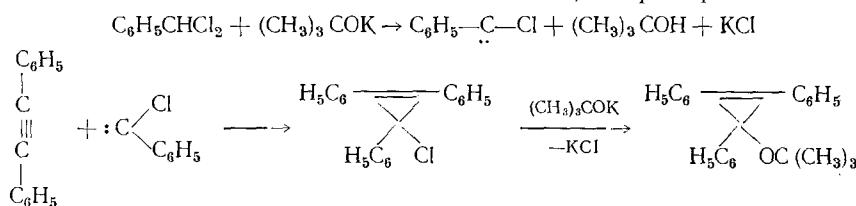


Катионы циклопропенилия образуются также с хорошими выходами при расщеплении простых эфиров циклопропенолов^{7, 16, 17, 19, 25, 46} мине-

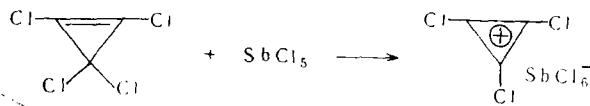
ральными кислотами.



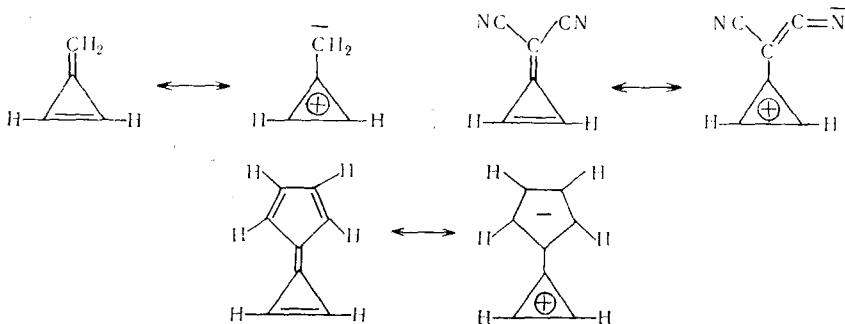
Простые эфиры циклопропенолов могут быть получены при взаимодействии арилхлоркарбенов с арил- или диарилацетиленами в присутствии избытка алкоголята щелочного металла, например:



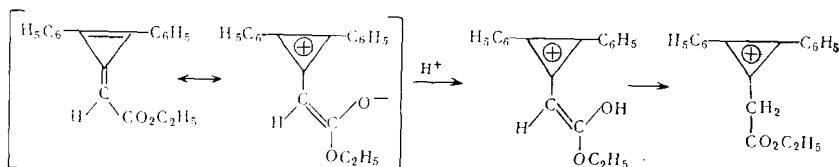
Как уже указывалось выше, тетрахлор- или тетрабромциклопропены при взаимодействии с кислотами Льюиса (AlCl_3 , SbSI_5) дают стабильные катионы тригалогенциклогепенилия²¹:



В последнее время предпринимались интенсивные попытки синтеза метиленциклопропена (триафульвена) и его производных (см.⁴⁷⁻⁴⁹). Успех был достигнут для производных, содержащих электроотрицательные заместители (CN , $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) в метиленовой группе триафульвена^{24-36, 38, 50, 51}, или имеющих эту группу в составе пентадиенового цикла (калицены)^{20, 28-30, 37, 52, 53}. Расчеты, проведенные простым методом Хюккеля, указывают, что триафульвен должен обладать относительной стабильностью (DE 0,96^{3, 13} β). Этот результат, а также рассчитанный дипольный момент (μ 5,26 D^2 , 5,00 D ⁵⁴, 1,21 D ⁵⁵) триафульвена находятся в согласии с представлением³⁴ о значительном вкладе биполярной структуры в его основное состояние.



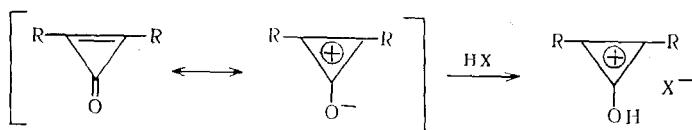
Этот вклад может быть усилен путем введения электроотрицательных заместителей в метиленовую группу триафульвена. На наличие биполярной структуры в основном состоянии молекулы указывает склонность некоторых производных триафульвена к образованию солей соответствующих производных циклопропенилия при действии сильных минеральных кислот, например⁵¹:



Этой реакцией нередко пользовались для подтверждения строения триафульвенов^{20, 28, 46, 50}.

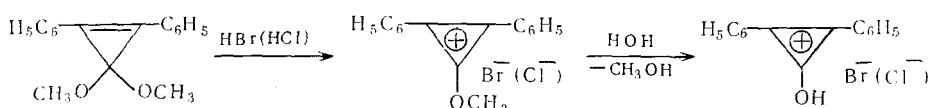
В соответствии с результатами квантовомеханического расчета по методу МО ЛКАО³, циклопентадиенилиденциклоген (калицен) должен обладать энергией делокализации $2,94\beta$ (что почти в полтора раза больше энергии делокализации бензола) и иметь дипольный момент, вследствие тенденции к образованию биполярной структуры⁵³, в которой трехуглеродное кольцо заряжено положительно, а пятиуглеродное — отрицательно.

Кислородный аналог метиленциклогенена — циклопропенон — неизвестен, так же как и сам метиленциклогенен. Однако в настоящее время известен ряд двузамещенных циклопропенонов^{18, 19, 56–60}. В соответствии с теоретическими предсказаниями физические и химические свойства этих соединений указывают на значительный вклад биполярной структуры в основное состояние. Вследствие этого циклопропеноны способны давать соли с сильными минеральными кислотами.

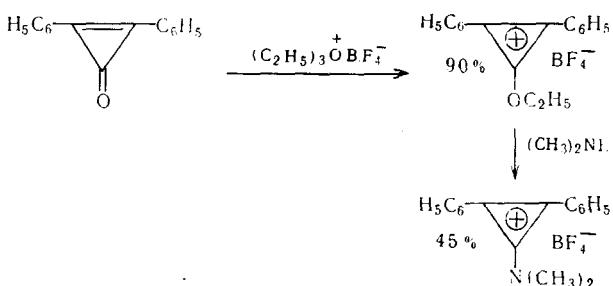


где $R = C_3H_7, C_6H_5$; $X = Cl, Br$.

При этом образуются катионы оксициклогененилия. Катион дифенилоксициклогененилия можно получить также дезалкилированием диметилкеталя дифенилциклогенона галоидоводородной кислотой⁵⁶ (см. также^{19, 57, 58}) и последующим гидролизом образующегося в промежуточной стадии катиона дифенилметоксициклогененилия:

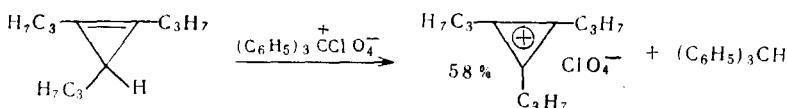


Недавно из дифенилциклогенона были синтезированы некоторые новые производные катиона циклопропенилия¹⁹:



Дифенилциклоопренон при обработке триэтилоксонийфторборатом превращается в фторборат дифенилэтоксициклоопренилия, который с диметиламином дает фторборат дифенил-N,N-диметиламиноциклоопренилия. Следует отметить, что последний настолько трудно гидролизуется водой, что может быть из нее перекристаллизован.

В настоящее время наиболее распространенным методом получения катионов циклоопренилия является отщепление гидрид-иона от производных циклоопена^{17, 28-30, 61, 62}, например:



ЛИТЕРАТУРА

1. A. W. Krebs, Angew. Chem., **77**, 10 (1965).
2. Э. Страйтвайзер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, «Мир», М., 1965, стр. 242.
3. J. D. Roberts, A. Streitwieser, C. M. Regan, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4579 (1952).
4. Д. Д. Робертс, Расчеты по методу молекулярных орбит, ИЛ, М., 1958, стр. 62.
5. Я. Л. Гольдфарб, Л. И. Беленький, Усп. химии, **29**, 470 (1960).
6. K. B. Wiberg, W. J. Bartley, F. P. Lossing, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3980 (1962).
7. R. Breslow, H. W. Chang, Там же, **83**, 2367 (1961).
8. A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc., **45**, 179 (1949).
9. C. A. Coulson, W. E. Moffit, Phil. Mag., **40**, 1 (1949).
10. Р. Р. Костиков, И. А. Дьяконов, Тезисы докл. на Симп. по механизмам реакций электрофильного и нуклеофильного замещения у ароматического и ненасыщенного атомов углерода, Новосибирск, 1965.
11. M. J. S. Dewar, H. N. Schmeising, Tetrahedron, **11**, 96 (1960).
12. M. Sundaralingam, L. H. Jensen, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3302 (1963); **88**, 198 (1966).
13. S. L. Manatt, J. D. Roberts, J. Org. Chem., **24**, 1336 (1959).
14. Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, А. Л. Чистяков, ЖФХ, **34**, 2543 (1960).
15. Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич, А. Л. Чистяков, Там же, **33**, 2712 (1959).
16. R. Breslow, J. Lockhart, H. W. Chang, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2375 (1961).
17. R. Breslow, H. W. Chang, H. Höver, Там же, **84**, 3168 (1962).
18. R. Breslow, R. Peterson, Там же, **83**, 4426 (1960).
19. R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson, J. Posner, Там же, **87**, 1320 (1965).
20. A. S. Kende, P. T. Izzo, Там же, **87**, 1609 (1965).
21. S. W. Tobey, R. West, Там же, **86**, 1459 (1964).
22. W. von E. Doering, L. H. Kpooh, Там же, **76**, 3203 (1954).
23. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, Хим. наука и пром., **2**, 656 (1957).
24. D. G. Farnum, M. Villg, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2651 (1960).
25. R. Breslow, C. Yuan, Там же, **80**, 5991 (1958).

26. R. Breslow, P. Dowd, Там же, **85**, 2729 (1963).
27. R. Breslow, Там же, **79**, 5318 (1957).
28. H. Prinzbach, D. Seip, U. Fischer, Angew. Chem., **77**, 258 (1965).
29. W. M. Jones, R. S. Pyron, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1608 (1965).
30. H. Prinzbach, U. Fischer, Angew. Chem., **77**, 621, (1965).
31. S. Tobey, R. West, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4215 (1964).
32. S. Tobey, Dissert. Abstr., **25**, 5571 (1965).
33. B. Föhlisch, P. Burgle, Angew. Chem. **76**, 784 (1964).
34. E. D. Bergmann, J. Agric. Chem. Soc., **86**, 3587 (1964).
35. Y. Kitahara, M. Funamizo, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1897 (1964).
36. A. S. Kende, P. T. Izzo, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3587 (1964).
37. A. S. Kende, P. T. Izzo, Там же, **87**, 4162 (1965).
38. S. Andreades, Там же, **87**, 3941 (1965).
39. G. B. Kistiakowsky, J. V. Michal, J. Chem. Phys., **40**, 1447 (1964).
40. G. P. Glass, G. B. Kistiakowsky, Там же, **40**, 1448 (1964).
41. F. W. McJaffery, Determination of organic structure by physical methods, N. Y., Acad. Press, 1962, v. 2, p. 138.
42. F. Fisher, D. E. Applequist, J. Org. Chem., **30**, 2089 (1965).
43. N. Nakata, Y. Hirata, A. Tatematsu, Tetrahedron Letters, **1965**, 123.
44. M. J. S. Dewar, C. R. Ganellin, J. Chem. Soc., **1959**, 2438.
45. R. Breslow, H. Höver, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2644 (1960).
46. A. S. Kende, Там же, **85**, 1882 (1963).
47. R. Breslow, M. Battiste, Там же, **82**, 3626 (1960).
48. H. Prinzbach, W. Rosswoog, Angew. Chem., **73**, 543 (1961).
49. И. А. Дьяконов, Р. Р. Костиков, ЖОХ, **34**, 1722 (1964).
50. W. M. Jones, J. M. Denham, J. Am. Chem. Soc., **86**, 944 (1964).
51. M. Battiste, Там же, **86**, 942 (1964).
52. M. Ueno, J. Murata, V. Kitahara, Tetrahedron Letters, **1965**, 2967.
53. E. D. Bergmann, J. Agric. Chem. Comm., **1965**, 513.
54. G. Berthier, B. Pullman, Bull. Soc. chim. France, **16d**, 457 (1949).
55. A. Julg, J. Chim. phys., **50**, 652 (1953).
56. R. Breslow, R. Haupie, J. Mirla, J. Am. Chem. Soc., **81**, 247 (1959).
57. М. Е. Вольпин, Ю. Д. Корешков, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 560.
58. Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольпин, Ю. Д. Корешков, ЖОХ, **30**, 2875 (1960).
59. R. Breslow, L. J. Altman, A. Krebs, E. Mohacs, I. Migata, R. Petersen, J. Posner, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1326 (1965).
60. R. Breslow, J. Posner, A. Krebs, Там же, **85**, 234 (1963).
61. W. M. Jones, R. S. Pyron, Tetrahedron Letters, **1965**, 479.
62. R. Breslow, P. Gal, H. W. Chang, L. J. Altman, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5139 (1965).

Ленинградский гос. университет,
Кафедра органической химии