

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

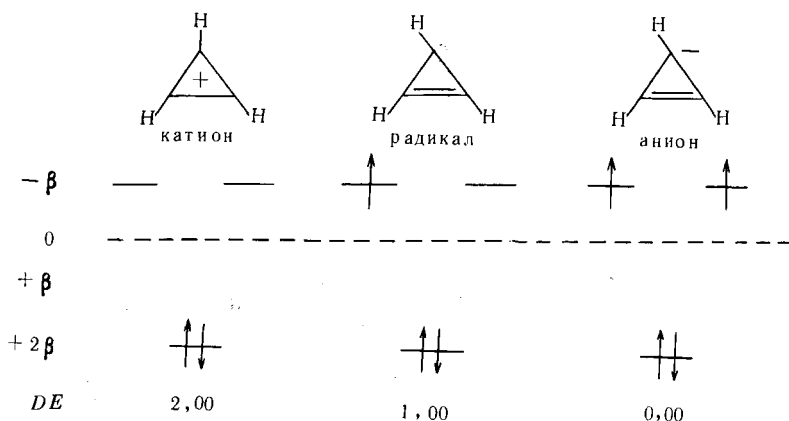
В настоящее время имеется значительный литературный материал о трехчленном аналоге катиона тропилия — ароматическом катионе циклопропенилия. В данном сообщении приводится краткий обзор работ, посвященных синтезу и электрофильному характеру катиона циклопропенилия.

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

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

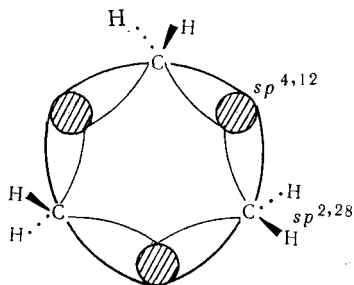
Простейшей системой, удовлетворяющей условиям ароматичности Хюккеля при $n=0$, является катион циклопропенилия. На диаграмме приведены молекулярные уровни и энергии делокализации (DE) для циклопропенильных катиона, радикала и аниона, вычисленные методом МО ЛКАО³.

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 аллилкатиона $(0,8\beta)^4$. 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 циклопропенилия 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 циклопропенилия лишь на 10 ккал более стабилен, чем аллилкатион. Такая небольшая разница может быть объяснена наличием большой энергии напряжения в циклопропенилий-катионе, приближающей значение его DE к значению DE аллилкатиона. Другой причиной нестабильности катиона циклопропенилия 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 тропиля, положительный заряд равномерно распределяется между всеми углеродами кольца.

Как показал рентгеноструктурный анализ трифенилциклопропенилий-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 циклопропенилия с арильными и алкильными заместителями

Манат и Робертс¹³ рассчитали простым методом МО Хюккеля энергии делокализации (DE) катионов моно-, ди- и трифенилциклопропенилия. В табл. 1 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 циклопропенилия ($DE_0=2,00$) вместе с суммой энергий делокализации фенильных групп ($\sum DE_\phi$), т. е. $\Delta DE = DE - DE_0 - \sum DE_\phi$.

ТАБЛИЦА 1

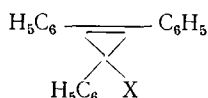
Общая и избыточная энергия делокализации (единицы β)
фенилзамещенных катионов циклопропенилия

Катион	DE	ΔDE	Ссылки на литературу
Циклопропенилий	2,00	—	3
Фенилциклопропенилий	4,39	0,39	13
	4,40	0,40	14
Дифенилциклопропенилий	6,70	0,70	13
	6,78	0,78	7, 14
Трифенилциклопропенилий	9,19	1,19	13
	9,16	1,16	15

Из табл. 1 видно, что замена атома водорода в катионе циклопропенилия 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 циклопропенилия^{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 диалкилоксициклопропенилия оказались более устойчивыми, чем катионы диарилоксициклопропенилия¹⁸⁻²⁰.

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



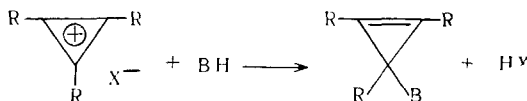
где X=H; OCH₃; CN; 2,4,5-(NO₂)₃C₆H₂O⁻, Br⁻, BF₄⁻.

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. Вольпин, Ахрем, Курсанов²³ показали, что самой слабой кислотой, анион которой с катионом тропилия образует ионное соединение, является изоциановая, HNCO (*K*_a=1,2·10⁻⁴), а самой сильной, с которой тот же катион дает ковалентное соединение, является бензойная (*K*_a=6,3·10⁻⁵).

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

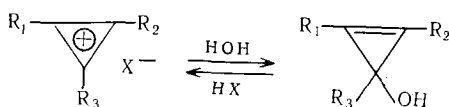
Как следует из предыдущего раздела, число и характер замещающих групп определяет большую или меньшую концентрацию катионного заряда на углеродах трехчленного цикла. Чем больше делокализован на замещающих группах заряд катиона, тем больше его стабильность и меньше электрофильная активность. При меньшей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

Так же, как и ароматический катион тропилия, катион циклопропенилия может участвовать в реакциях электрофильного 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 электрофильный 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:

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

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

ТАБЛИЦА 2

Влияние заместителей на положение равновесия катион — циклопропенол

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

^a Расчет простым методом Хюккеля.

^b Расчет методом ω -техники.

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

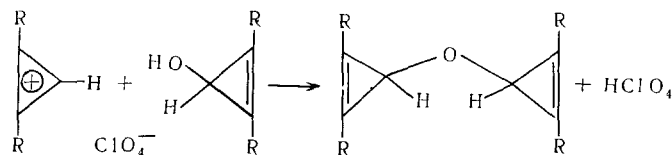
^T Равновесие в 50%-ном водном ацетонитриле.

^D Равновесие в 23%-ном водном спирте.

^C Равновесие в воде.

дятся экспериментальные значения $\text{p}K_{R+}$, полученные Бреслау и сотрудниками, и ΔDE катионов циклопропенилия, 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 $\text{p}K_{R+}$ отчетливо проявляется прямая зависимость. Примечателен также тот факт, что если катион трифенилциклопропенилия устойчив при pH 3, то катион трипропилциклопропенилия устойчив даже при pH 7. Отсюда можно сделать вывод, что алкильные группы по сравнению с ароматическими лучше стабилизируют катион циклопропенилия.

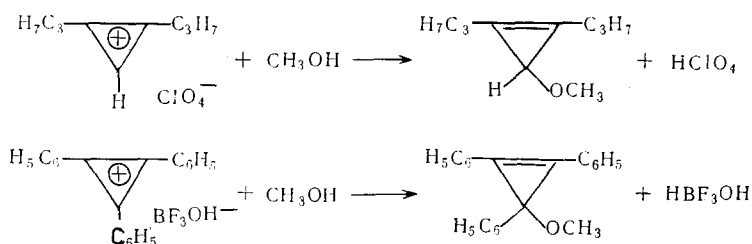
При рассмотрении описанной выше равновесной реакции гидролиза двухзамещенных солей циклопропенилия следует учитывать возможность протекания и другой, в данном случае необратимой, реакции катиона циклопропенилия, в которой участвует продукт его гидролиза — дипропил-(дифенил)-циклопропенол. В результате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



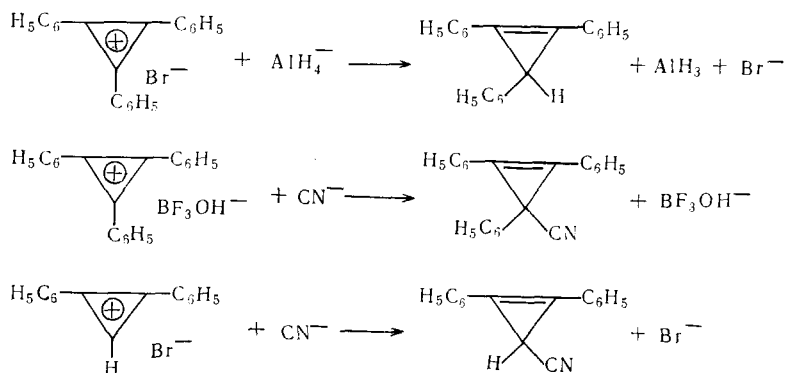
где $\text{R} = -\text{C}_3\text{H}_7, -\text{C}_6\text{H}_5$.

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 трифенилциклопропенилия с метиловым спиртом образуются, соответственно, дипропил-¹⁷ и трифенилметоксициклопропены²⁵:

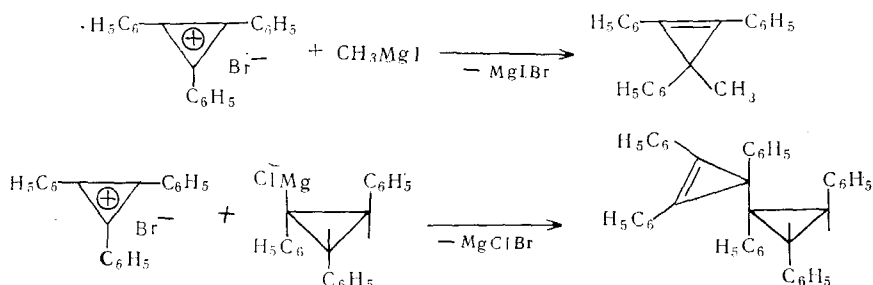


Подобно катиону тропилия катион циклопропенилия реагирует и с литийалюминийгидридом²⁶ и цианистым калием^{16, 25, 27}. Здесь роли нуклеофилов играют алюмогидридный и цианидный анионы. В обоих случаях продуктами реакции являются ковалентно связанные соединения. Ниже приводятся примеры этих реакций с участием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

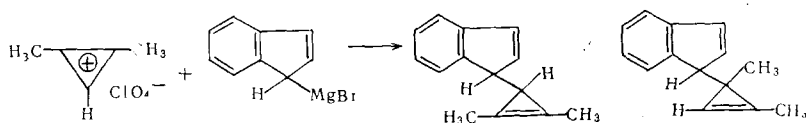


Электрофильная природа циклопропенильного иона проявляется также в способности его вступать в реакции и с другими типичными нуклео-

фильными реагентами, как, например, магни- и литийорганическими соединениями. Ниже изображены реакции катиона трифенилциклопропенилия с иодистым метилмагнием и с хлористым *транс*-1,2,3-трифенилциклопропилмагнием; в первом случае продуктом реакции является метил-1,2,3-трифенилциклопропен, а во втором — (*транс*-1',2',3'-трифенилциклопропил)-1,2,3-трифенилциклопропен²⁶:

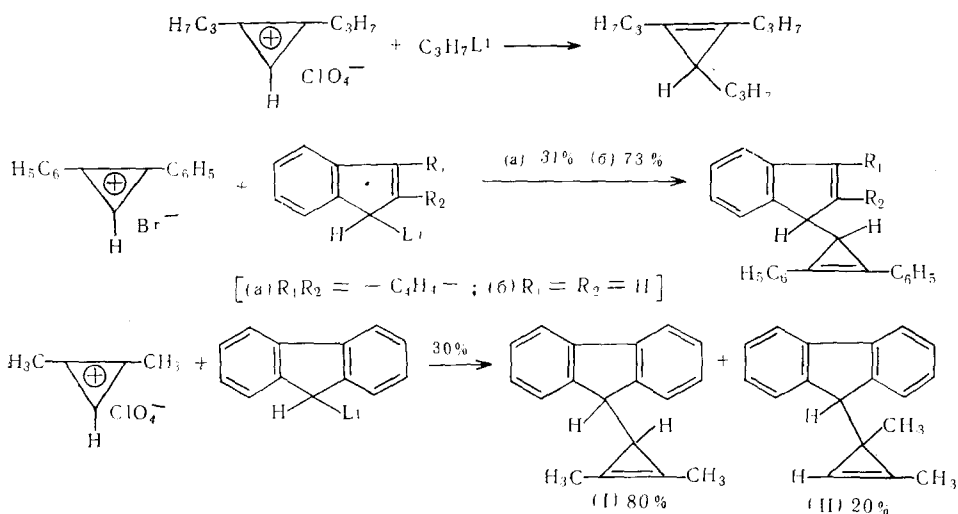


При взаимодействии катиона диметилциклопропенилия с инденилмагниибромидом образуется смесь двух изомерных диметилинденилциклопропенов²⁸:



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.

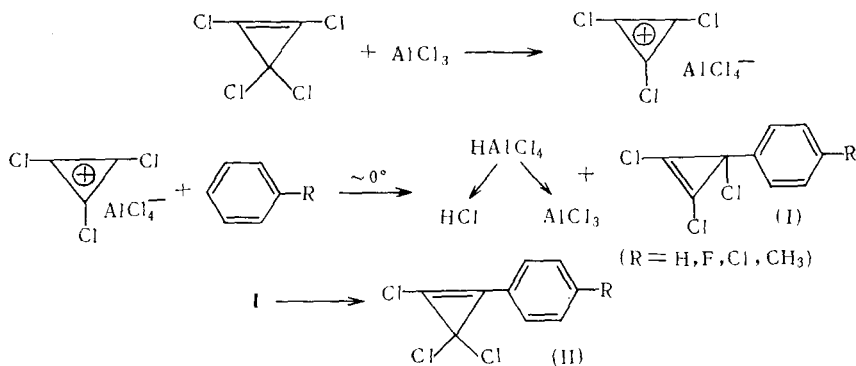
Ниже приведены реакции литийорганических соединений с катионами циклопропенилия. Во всех реакциях электрофильный катион вытесняет металл в виде катиона из соответствующего литийорганического соединения^{17, 29, 30}:



В соответствии с результатом, наблюдаемым для реакции диметилциклопропенилия с инденилмагнийбромидом, можно было ожидать, что и в случае взаимодействия катионов дифенил- и диметилциклопропенилия с литийорганическими соединениями также будут получаться два изомерных циклопропеновых углеводорода. Подтверждение этому было получено, однако, лишь в случае реакции диметилциклопропенильного 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 циклопропенильного кольца, но и неодинаковой величиной стерических затруднений, возникающих при атаке нуклеофильного реагента на электрофильные центры катиона — атома углерода 1 (или 2) и 3 кольца.

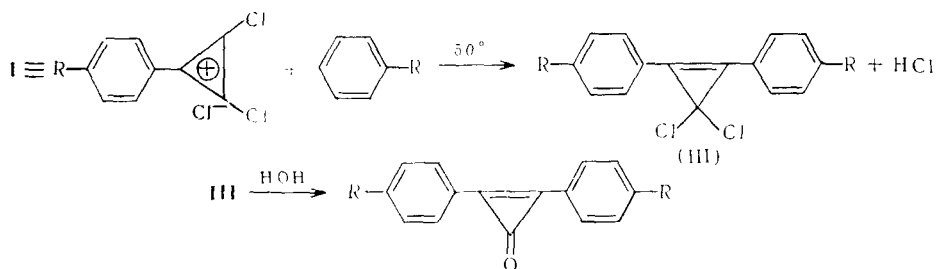
4. Участие катионов в реакциях замещения в ароматическом ряду

Катион циклопропенилия может принимать участие в реакции электрофильного замещения ароматического ядра, так же как и другие карбокатионы. Примером может служить взаимодействие катиона трихлорциклопропенилия 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 перевода тетрахлорциклопропена в соль трихлорциклопропенилия. 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 *эндо*-циклической двойной связи с ароматическим ядром) изомер (II). Последний и является конечным продуктом реакции Фриделя — Крафтса. Однако переход циклопропена (I) во (II) не представляет собой простую аллильную изомеризацию. Его, вероятно, следует трактовать как реакцию катиона арилдихлорциклопропенилия, 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 трихлорциклопропенилия при более высокой температуре (а именно при 50°) в продуктах реакции были обнаружены *гем*-дихлордифенилциклопропены (III), образующиеся благодаря вторичному взаимодействию I с исходным ароматическим производным. Соедине-

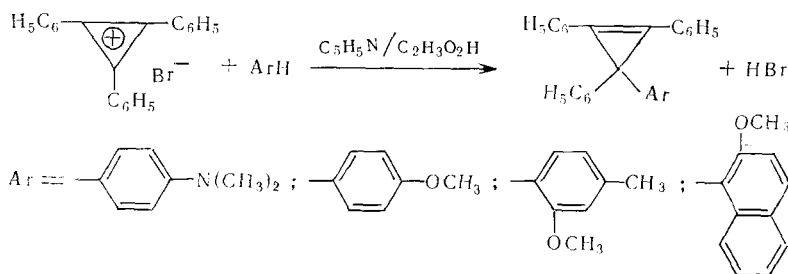
ние (III) легко превращается при действии воды в соответствующие циклопропенонны³¹:



где R=H, F, Cl, CH₃.

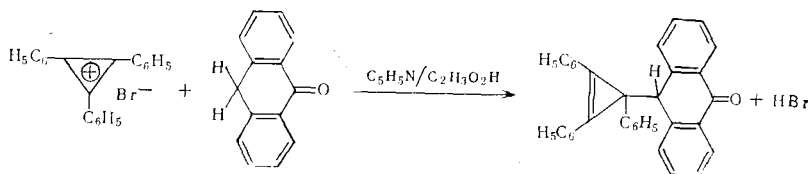
Данную реакцию можно рассматривать, таким образом, как своеобразное «улавливание» ароматическим углеводородом или его галогенопроизводным существующего лишь при сравнительно низкой температуре солеобразного (I). Попытки получения этим путем катионов триарилциклопропенилия или тетраарилциклопропенон более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

В отличие от тетраалюмината трихлорциклопропенилбромида имеется уже готовый циклопропенильный катион. Поэтому в данном случае реакцию циклопропенилирования 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 — Крафта

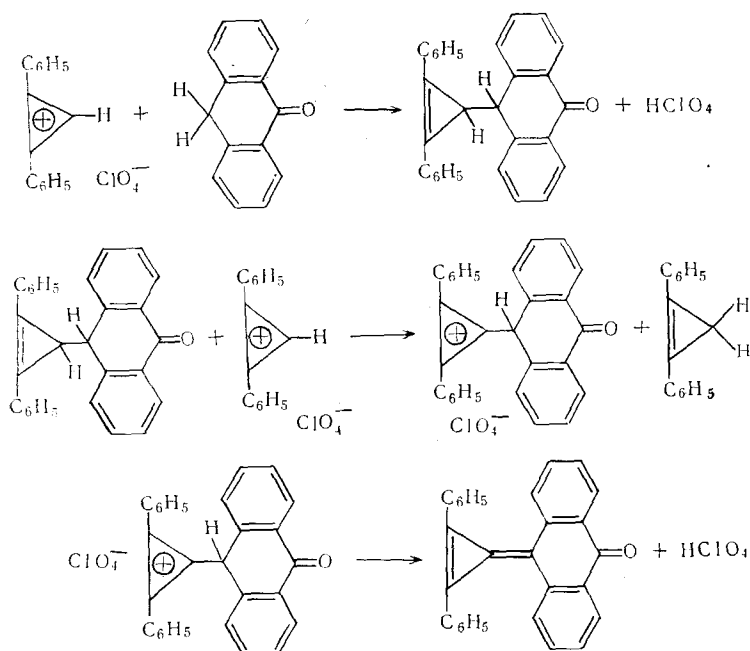


5. Реакции катионов циклопропенилия с соединениями, содержащими подвижную метиленовую группу

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 трифенилциклопропенилбромида с антроном в присутствии пиридина и уксусной кислоты образуется 1,2,3-трифенил-3-антрон-10'-ил-циклопропен³³:

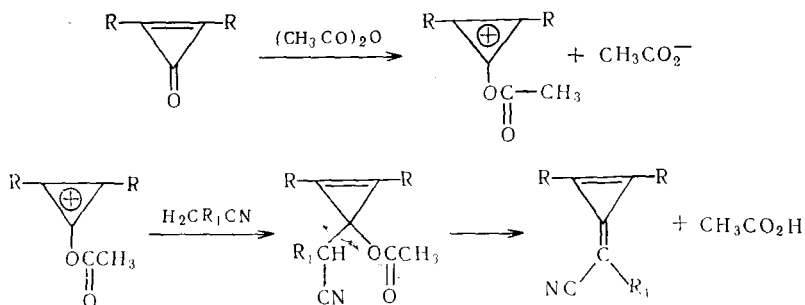


Другим примером является реакция между дифенилциклопропенилперхлоратом и антроном. При этом было получено новое соединение ряда триафульвена³³ (метиленциклопропена), 1,2-дифенил-3-антрон-10'-илиденциклопропен. Образование этого кетона можно изобразить следующей схемой:



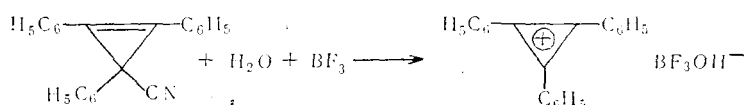
Первой стадией процесса является электрофильное замещение прото-на метиленовой группы антрона на катион дифенилциклопропенилия с образованием 1,2-дифенил-3-антрон-10'-илциклопропена-1. Вторая стадия представляет собой реакцию катиона циклопропенилия с продуктом реакции первой стадии. Эта реакция приводит к потере им гидрид-иона и получению перхлората дифенилантрон-10'-илциклопропенилия. В третьей (и последней) стадии реакции происходит отщепление молекулы HClO_4 и образование конечного продукта — дифенилантрон-10-илиденциклопропена.

Соединения ряда триафульвена образуются также при нагревании дипропил- или дифенилциклопропенона 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)-ацетоксициклопропенилия, получающийся при действии уксусного ангидрида на дипропил-(дифенил)-циклопропенон³⁷. Полученный катион вступает далее в реакцию замещения с подвижными водородом метиленовой группы малонитрила (циануксусного эфира); последующее отщепление уксусной кислоты от возникающего в промежуточной стадии ацетата циклопропенанола приводит к триафульвену:

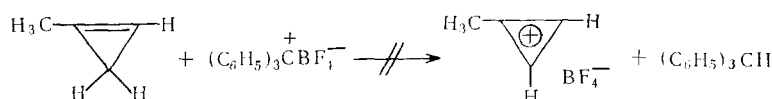


6. Методы синтеза катионов циклопропенилия

Первое экспериментальное подтверждение существованию ароматической двух- π -электронной системы циклопропенилия получил Бреслау. При обработке 1,2,3-трифенилциклопропена влажным эфирным раствором BF_3 был выделен окситрифторборат трифенилциклопропенилия²⁷:

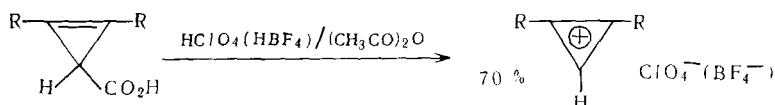


Незамещенный катион циклопропенилия до сих пор не получен⁶. Однако некоторые исследователи считают, что часто встречающийся в масс-спектрах различных органических соединений ион C_3H_3^+ ($M=39$) имеет скорее структуру катиона циклопропенилия, чем пропаргил- или алленилкатиона^{6, 39-41}. Не удалось получить и катион метилциклопропенилия⁴² путем отщепления от углеводорода гидрид-иона тритильным катионом:



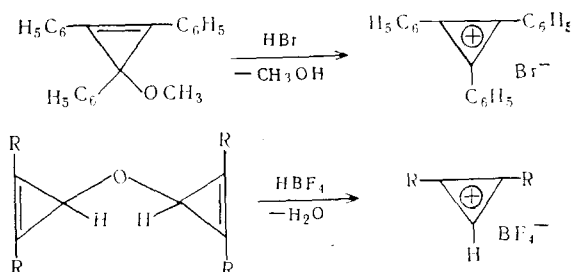
Образование некоторых моно- и двузамещенных катионов циклопропенилия наблюдали масс-спектрометрически при фрагментации моноциклических 2-пионов⁴³.

Простейшим стабильным катионом, известным в настоящее время, является катион диметилциклопропенилия²⁸. 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}:

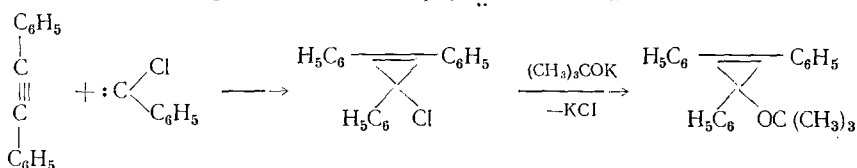


Катионы циклопропенилия образуются также с хорошими выходами при расщеплении простых эфиров циклопропенолов^{7, 16, 17, 19, 25, 46} мине-

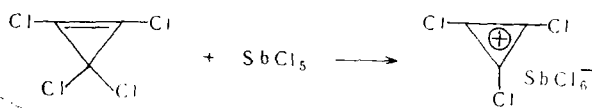
ральными кислотами.



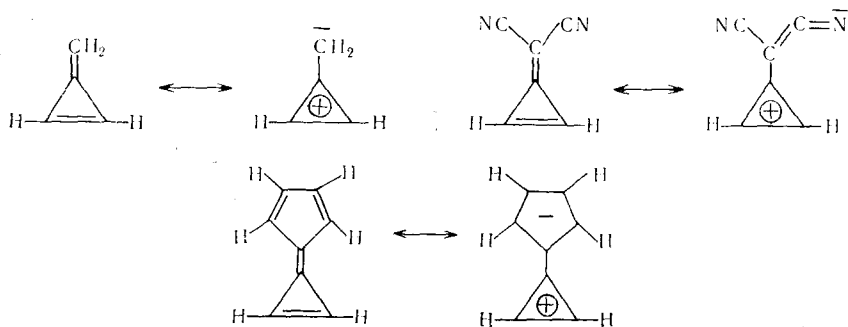
Простые эфиры циклопропенолов могут быть получены при взаимодействии арилхлоркарбенов с арил- или диарилацетиленами в присутствии избытка алкоголята щелочного металла, например:



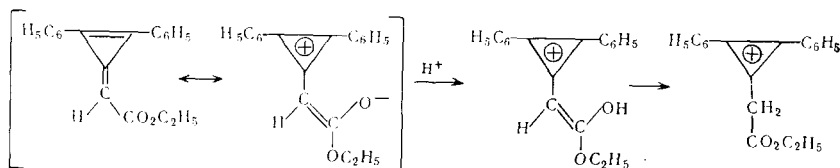
Как уже указывалось выше, тетрахлор- или тетрабромциклопропены при взаимодействии с кислотами Льюиса (AlCl_3 , SbCl_5) дают стабильные катионы тригалогенциклопропенилия²¹:



В последнее время предпринимались интенсивные попытки синтеза метиленициклопропена (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^{34–36, 38, 50, 51}, или имеющих эту группу в составе пентадиенового цикла (калицены)^{20, 28–30, 37, 52, 53}. Расчеты, произведенные 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 D², 5,00 D⁵⁴, 1,21 D⁵⁵) триафульвена находятся в согласии с представлением³⁴ о значительном вкладе биполярной структуры в его основное состояние.



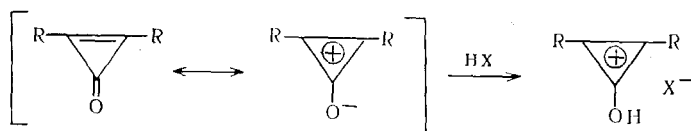
Этот вклад может быть усилен путем введения электроотрицательных заместителей в метиленовую группу триафульвена. На наличие биполярной структуры в основном состоянии молекулы указывает склонность некоторых производных триафульвена к образованию солей соответствующих производных циклопропенилия при действии сильных минеральных кислот, например ⁵¹:



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

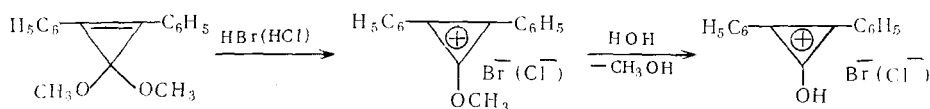
В соответствии с результатами квантовомеханического расчета по методу МО ЛКАО³, циклопентадиенилиденциклопропен (калицен) должен обладать энергией делокализации 2,94β (что почти в полтора раза больше энергии делокализации бензола) и иметь дипольный момент, вследствие тенденции к образованию биполярной структуры ⁵³, в которой трехуглеродное кольцо заряжено положительно, а пятиуглеродное — отрицательно.

Кислородный аналог метиленициклопропена — циклопропенон — неизвестен, так же как и сам метиленициклопропен. Однако в настоящее время известен ряд дзвзамещенных циклопропенон^{ов} ^{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.

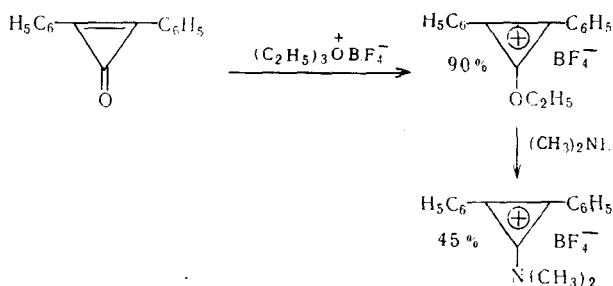


где $R = C_3H_7, C_6H_5$; $X = Cl, Br$.

При этом образуются катионы оксикислопропенилия. Катион дифенилоксициклопропенилия можно получить также дезалкилированием диметилкетала дифенилциклопропен^{она} галоидоводородной кислотой ⁵⁶ (см. также ^{19, 57, 58}) и последующим гидролизом образующегося в промежуточной стадии катиона дифенилметоксициклопропенилия:

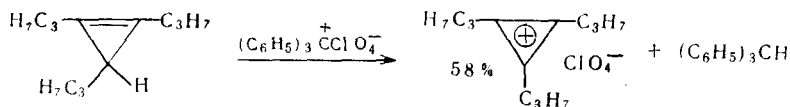


Недавно из дифенилциклопропен^{она} были синтезированы некоторые новые производные катиона циклопропенилия ¹⁹:



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

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



ЛИТЕРАТУРА

1. A. W. Krebs, *Angew. Chem.*, **77**, 10 (1965).
2. Э. Стрейтвизер, 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. Кнох, 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. Burr, *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. Fisher, *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. Burtle, *Angew. Chem.* **76**, 784 (1964).
34. E. D. Bergmann, J. Agranat, *J. Am. 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. McJafferty, *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. Ganelin, *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. Rosswog, *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. Agranat, *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. Haynie, J. Mirra, *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. Murata, R. Peterson, 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