

УДК 547.514.72

## ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИД-АНИОНАХ

*М. И. Рыбинская и Л. М. Корнева*

В обзоре рассматриваются широкие синтетические возможности, открывшиеся благодаря изучению реакций электрофильного замещения в ряду циклопентадиенидов. Возможный механизм этого процесса аналогичен механизму замещения в бензольном ряду. Большое внимание уделено проблеме ориентации электрофильной атаки в случае циклопентадиенид-ионов, содержащих как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители.

Библиография 64 наименования.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	444
II. Ароматичность циклопентадиенид-ионов	444
III. Реакции с электрофильными реагентами	446

## I. ВВЕДЕНИЕ

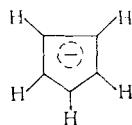
Проблему электрофильного замещения наиболее широко изучали на примере бензольного ряда. Однако в последнее время внимание исследователей все более привлекают вопросы, связанные с изучением электрофильного замещения в случае других ароматических систем, в частности, таких, как циклопентадиенид-анион (ЦПД-анион). Интерес к этой проблеме прежде всего обусловлен синтетическими потребностями в различных замещенных циклопентадиенидах, необходимых для получения фульвенов, илидов, сэндвичевых  $\pi$ -комплексных соединений с переходными металлами и ряда других производных. Особенно интересно в этой проблеме выяснение вопроса ориентации электрофильной атаки, так как в отличие от бензола ЦПД-анион является неальтернатной системой.

## II. АРОМАТИЧНОСТЬ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИД-АНИОНОВ

Еще с 1901 г. благодаря работам Тиле<sup>1</sup> было известно, что циклопентадиен обладает свойствами кислоты\*. Тиле нашел, что калиевая соль циклопентадиена достаточно устойчива, хотя и очень реакционноспособна. Значительная устойчивость иона  $C_5H_5^-$  многократно подтверждалась впоследствии. В 1928 г. Госс и Ингольд<sup>3</sup> объяснили причину устойчивости солей, содержащих ЦПД-ион, тем, что шесть  $\pi$ -электронов, распределенных по пятичленному кольцу, образуют в этом ионе ароматическую систему, подобную бензолу. На основании расчета методом МО-ЛКАО Хюккель<sup>4,5</sup> предположил, что ЦПД-анион является устойчивой системой, так как в общем круговом сопряжении участвуют четыре  $\pi$ -электрона двух двойных связей и неподеленная электронная пара атома углерода, оставшаяся после отрыва протона. Отрицательный заряд на ЦПД-анионе не локализован на отдельном углеродном атоме, а распределен по всему

\* По последним данным, для циклопентадиена  $pK = 15^2$ .

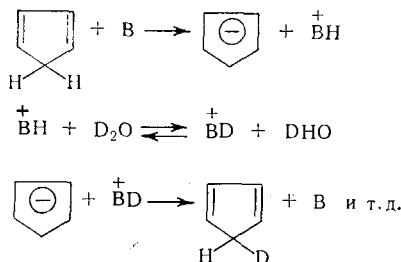
иону. Все  $\pi$ -электроны находятся на связывающих орбиталях, образуя «замкнутую» электронную оболочку.



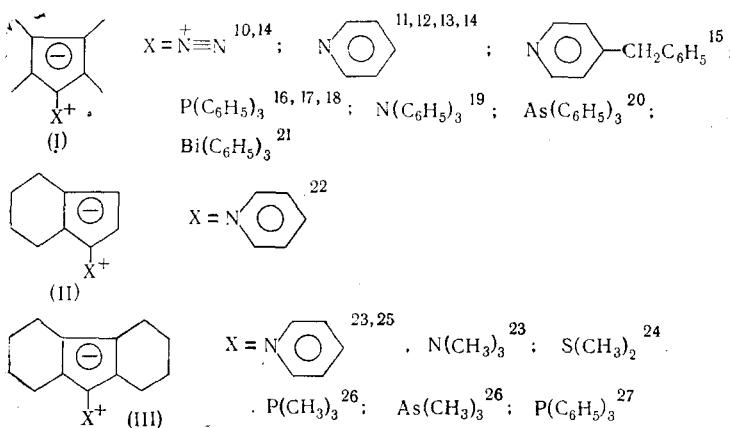
Тогда же Хюккель сформулировал правило ароматичности.

Ткачук и Ли<sup>6</sup> экспериментально, с помощью метода меченых атомов ( $^{14}\text{C}$ ) показали, что все пять положений углерода в ЦПД-ионе являются эквивалентными. Кроме того, эквивалентность всех пяти связей C—C и C—H в циклопентадиенильном кольце продемонстрирована рентгено-структурным, электронографическим, а также спектральными методами<sup>7</sup>. Энергия резонанса для этого иона оказалась равной 48 ккал/моль<sup>8</sup>.

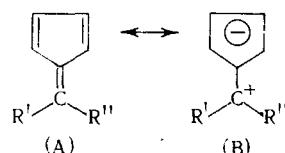
Исследуя дейтерообмен в циклопентадиене, Курсанов и Парнес показали, что в присутствии основания очень легко обмениваются на дейтерий все шесть атомов водорода<sup>9</sup>. Этот факт они также объяснили ароматичностью ЦПД-иона:



Для ЦПД-иона известны не только соли со щелочными металлами и магнием, но и солеобразные биполярные соединения, содержащие органический катион, связанный ковалентной связью с ЦПД-анионом, так называемые илиды. Обычно илиды — нестабильные соединения, однако введение устойчивого ароматического ЦПД-аниона позволяет выделить их в индивидуальном виде. В настоящее время известны самые различные илиды, включающие ЦПД- (тип I), инденид- (тип II) и флуоренид- (тип III) анионы, связанные с катионной частью, содержащей *экзо*- или *эндо*-циклические атомы оний-образователей V группы (N, P, As, Sb, Bi) и частично VI группы (S)<sup>10-27</sup>:



Исследование дипольных моментов некоторых илидов подтвердило их высокую полярность<sup>28, 29</sup>. К этому типу соединений в какой-то мере можно отнести и фульвены. Их дипольный момент равен  $\sim 1,5 D$ <sup>30</sup>, а энергия резонанса равна 12 ккал/моль<sup>31</sup> (т. е. составляет  $\frac{1}{3}$  резонансной энергии бензола).  $\pi$ -Электронное строение фульвенов может быть описано резонансным гибридом ковалентной структуры (A) и полярной структуры (B):



где  $R' = R'' = H, Alk, Ar$ .

С увеличением электронодонорного характера заместителя при углеродном атоме  $C_6$  вклад полярной структуры в резонансный гибрид увеличивается. Заметный вклад полярной структуры объясняется, в соответствии с правилом Хюккеля<sup>4, 5</sup>, стабильностью циклической системы, содержащей шесть  $\pi$ -электронов.

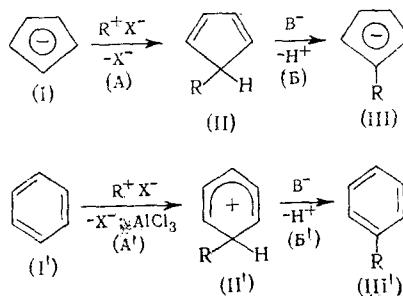
В отличие от солей ЦПД-аниона с катионами щелочных металлов, магния и аммония производные с катионами переходных металлов в большинстве случаев утрачивают свой ионный характер. Исключения составляют случаи, о которых речь пойдет далее. При этом возникает особый тип связи, получивший название  $\pi$ -комплексной связи. Образующиеся соединения, среди которых наиболее изучены ферроцен, никелоцен и кобальтоцен, в достаточной мере устойчивы, особенно ферроцен. В этих соединениях существенный вклад в стабилизацию связи, кроме донорно-акцепторных связей, вносят дативные связи, образующиеся за счет  $d$ -электронов переходных металлов.

### III. РЕАКЦИИ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Доступность различных ЦПД-анионов в известной мере лимитируется доступностью соответствующих циклопентадиенов. Последние могут быть получены в основном двумя способами: построением пятичленного кольца в результате реакции циклизации и путем электрофильного замещения в готовом ЦПД-анионе. Первый метод не имеет прямого отношения к рассматриваемой нами проблеме и по этому вопросу может быть рекомендован обзор<sup>32</sup>. Другой путь синтеза, основанный на реакции с электрофильными реагентами\*, стал развиваться сравнительно недавно. Этот метод имеет ряд преимуществ перед первым, так как он позволяет в одну или две стадии получать очень сложные производные ЦПД-иона, но, с другой стороны, метод осложнен образованием побочных продуктов и связан с необходимостью выяснения ориентации электрофильной атаки.

Механизм электрофильного замещения в ЦПД-ионе (стадии А и Б) формально сходен с механизмом электрофильного замещения в бензольном ряду (стадии А' и Б')<sup>33, 34</sup>. При этом предполагается, что недиссоциированные циклопентадиены (II) соответствуют  $\sigma$ -комплексу в бензольном ряду (II'):

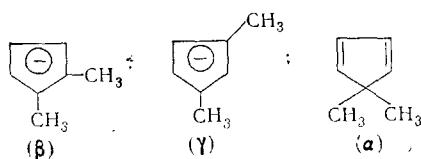
\* В настоящем обзоре не рассматриваются реакции  $C_5H_5$ -иона с такими электрофильными реагентами как галоидные производные ряда элементов: кремния, олова, ртути и т. п.; так как изложение этого материала, тесно связанного с областью металлотропных превращений, отвлекло бы внимание читателя далеко в сторону.



При использовании различных электрофильных агентов конечный результат в ряду ЦПД-ионов, как правило, зависит от того, является ли введенный заместитель электронодонорной или сильной электроноакцепторной группой. Так как электронодонорные заместители повышают электронную плотность кольца, то при их введении нуклеофильность ЦПД-иона растет и при наличии достаточного количества электрофильного агента можно осуществить полное замещение атомов водорода в исходном циклопентадиене. При этом следует отметить, что полизамещенные продукты получаются даже при использовании исходных реагентов в соотношении 1 : 1, так как часть ЦПД-ионов расходуется как основание, в результате чего некоторое количество незамещенного циклопентадиена выделяется из реакции. Напротив, введение очень сильных электроноакцепторных заместителей снижает нуклеофильность ЦПД-иона, и поэтому в обычных условиях можно, как правило, заместить только два или три атома водорода. Чтобы произвести полное замещение приходится прибегать к специальным условиям.

ЦПД-ион может вступать в реакцию электрофильного замещения даже с такими слабыми электрофилами, как иодистый метил.

Так, в 1965 г. Лин и Хайнес<sup>33, 34</sup> показали, что в зависимости от условий реакции образуется различная смесь продуктов. В жидком аммиаке при недостаточном количестве основания ( $\text{NaNH}_2$ ) реакция может останавливаться на стадии монометилирования. При увеличении соотношения метилиодида к циклопентадиениду натрия увеличивается выход полиметилированных циклопентадиенов. Метильный заместитель, присутствующий в кольце, оказывает существенное влияние на направление атаки. Для диметил-замещенных ЦПД-ионов возможны два изомера ( $\beta$  и  $\gamma$ ). Было найдено, что соотношение количеств дизамещенных продуктов  $\beta : \gamma$  равно 3,5 : 1:



Следует отметить, что определение соотношения продуктов  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомеров производилось анализом смеси соответствующих диметилцикlopентадиенов методом ГЖХ. При анализе в смеси продуктов было обнаружено также небольшое количество (~1%) продукта с  $\alpha$ -положением второй метильной группы. Таким образом ряд селективности атаки в метилцикlopентадиенид-анионе может быть представлен следующим образом  $\beta > \gamma > \alpha$ . Причем оказалось, что  $\alpha$ -положение приблизительно в пять раз менее чувствительно к атаке электрофильного реагента, чем даже  $\gamma$ -положение. Так как полученный ряд селективности электрофильной

атаки соответствует распределению электронной плотности (расчет по методу Хюккеля, рис. 1) в метилцикlopентадиенид-анионе, то авторы высказали предположение, что ориентация электрофильного замещения в ЦПД-ионе может определяться распределением электронной плотности в кольце<sup>33</sup>:

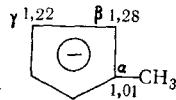
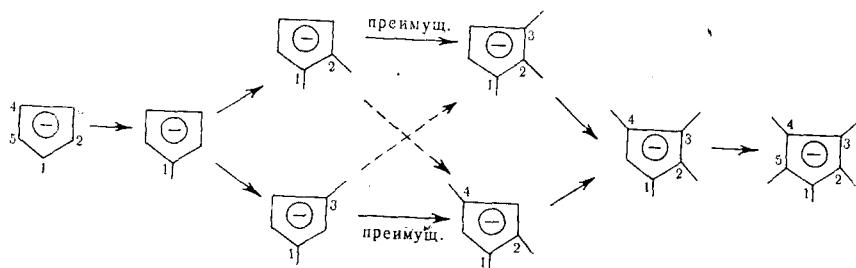


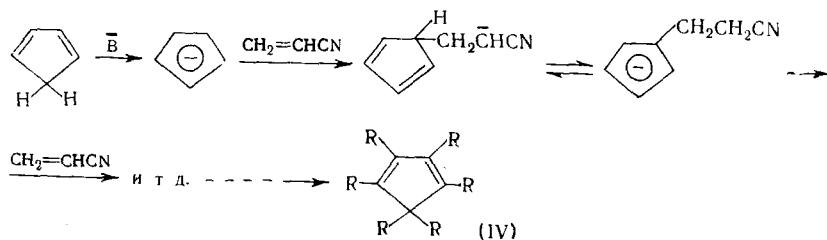
Рис. 1. Распределение электронной плотности в метилцикlopентадиенид-анионе<sup>33</sup>

По этой же причине при дальнейшем метилировании производные, получающиеся из 1,2-диметил- и 1,2,3-триметилцикlopентадиенид-ионов, преобладают над продуктами, которые можно ожидать, исходя из 1,3- и 1,2,4-замещенных ионов.



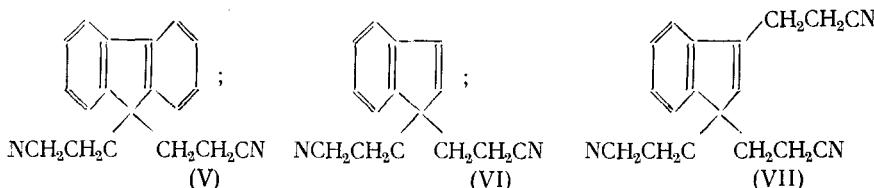
Однако Ахрем, Миронов и сотр.<sup>35</sup>, в свою очередь изучавшие метилирование цикlopентадиенида натрия, отмечают, что при использовании в этой реакции тетраметилцикlopентадиенидов в значительных количествах образуется гем-дизамещенный диен. Эти авторы считают, что в полиметилированных цикlopентадиенидах ориентация дальнейшего алкилирования определяется действием иных факторов, чем в низших гомологах.

Другой интересной реакцией, приводящей к продукту замещения, является цианэтилирование цикlopентадиена в присутствии основания (гидроокись триметилбензиламмония). К сожалению, в деталях эта реакция исследована мало, но известно, что при использовании даже молярных соотношений цикlopентадиена и акрилонитрила в значительных количествах образуется гексацианэтилированный продукт (IV)<sup>36</sup>. В реакции используются катализитические количества основания, необходимые только для того, чтобы процесс начался:

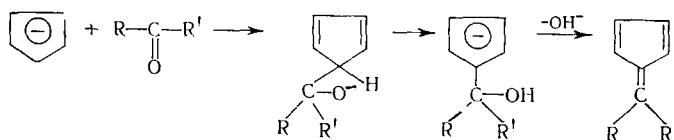


где R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN.

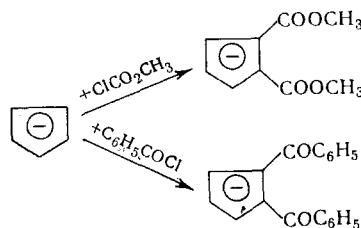
В этих же условиях флуорен дает дицианэтилированный продукт (V), а реакция индена с акрилонитрилом приводит к дицианэтилированному продукту (VI) и к кристаллическому *tris*-( $\beta$ -цианоэтил)индену (VII):



Действие альдегидов и кетонов на ЦПД-ион лежит в основе хорошо известного метода синтеза фульвенов<sup>37</sup>. Вторичный процесс — отщепление OH-иона с образованием фульвеновой системы завершает эту реакцию:

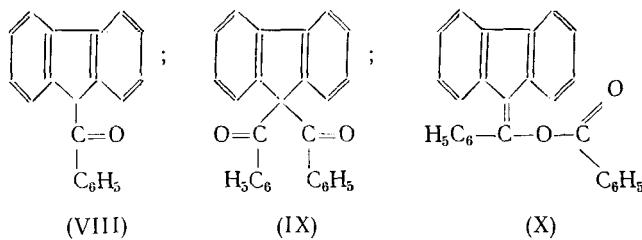


С другой стороны, при использовании таких электрофильных агентов, как метиловый эфир хлоругольной кислоты<sup>38</sup> и хлористый бензоил<sup>39</sup> замещение останавливается на стадии дизамещенных продуктов, причем и в этом случае, как и при действии иодистого метила, второй замести-



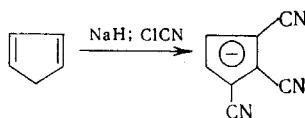
тель входит в  $\beta$ -положение к первому, а роль основания играет исходный ЦПД-ион.

Следует отметить, что флуоренид лития также легко бензоилируется, давая смесь монобензоилфлуорена (VIII), 9,9-дibenзоилфлуорена (IX) и 9,1'-бензоиллоксисибензилиденфлуорена (X). Относительные количества полученных продуктов зависят от природы металла и использованного растворителя<sup>40</sup>:

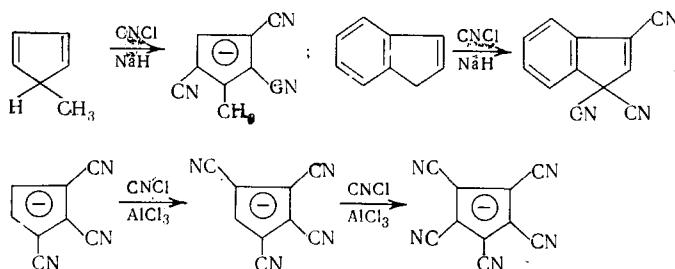


Наиболее подробно изучена реакция с хлористым цианом, при действии которого на циклопентадиен в присутствии NaN<sub>3</sub> Вебстер получал цианированные циклопентадиениды<sup>41</sup>.

Введение таких групп как CN-группа в ЦПД-ион (в противоположность алкильным заместителям) уменьшает нуклеофильную активность этого аниона, и поэтому реакцию легко остановить на каждой стадии при лимитированном количестве хлористого циана:

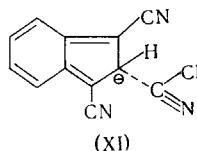


В случае циклопентадиена, метилциклопентадиена и индена реакция останавливается на стадии трицианированного продукта, тогда как из трицианированного иона можно получить тетра- и пентацианированные производные только при использовании катализатора Фриделя — Крафтса:



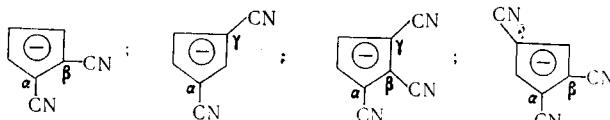
Метилтрицианоцикlopентадиенид-ион цианируется в присутствии  $\text{AlCl}_3$  с образованием метилтетрацианоцикlopентадиенида.

В случае индена третья цианогруппа атакует углеродный атом, связанный с CN-группой, а не вакантное положение. Последнее объясняют тем, что энергия переходного состояния (XI) (*o*-хинодиметанного типа), образующегося при цианировании в вакантное положение, должна быть более высокой:



Каждый цианоцикlopентадиенид был выделен и охарактеризован в виде калиевой или тетраалкиламмониевой соли. Таким путем Вебстер<sup>41</sup> получил полную серию цианированных цикlopентадиенидов.

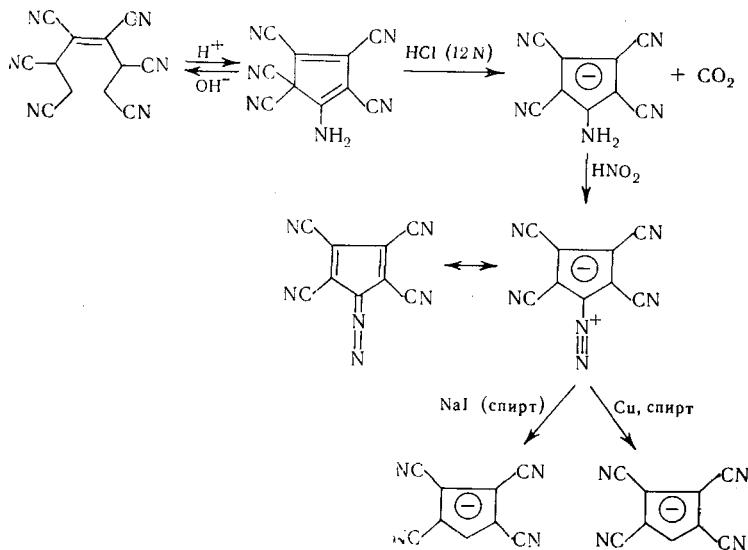
Отношение  $\alpha, \beta$ -изомера к  $\alpha, \gamma$ -изомеру в дициано-продуктах приблизительно 6 : 1, а в трициано-продуктах отношение  $\alpha, \beta, \gamma$ -изомера к  $\alpha, \beta, \delta$ -изомеру равно 2 : 1, т. е. избирательность положения электрофильной атаки при цианировании ЦПД-аниона соответствует избирательности при его метилировании:



Следует отметить, что этот метод синтеза полициклических циклопентадиенидов значительно более прост по сравнению с методом, использующим реакцию циклизации. В качестве примера на схеме 1 приведен

довольно сложный метод синтеза тетрацианцикlopентадиенид-аниона<sup>42, 43</sup>:

Схема 1



Стабильность полученных цианированных ЦПД увеличивается по мере роста числа CN-групп, о чем можно судить по данным  $pK_a$  соответствующих сопряженных кислот (см. табл. 1).

Из табл. 1 видно, что уже трицианоцикlopентадиен является более сильной кислотой, чем хлорная. Пентацианоцикlopентадиенид-анион еще более устойчив. Его калиевая соль, например, может быть нагрета до 400° на воздухе без разложения. Сопряженная кислота этого аниона является очень сильной кислотой:  $pK_a$  (в  $\text{CH}_3\text{CN}$ )  $< -2$ , тогда как (для сравнения)  $pK_a \text{ H}_2\text{SO}_4 = 7,25$  (в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Этот анион не протонируется даже такой сильной кислотой, как хлорная в ацетонитриле (спектрофотометрический контроль). По-видимому, пентацианоцикlopентадиенид-ион является анионом очень сильной кислоты не только вследствие большой электроноакцепторности пяти CN-групп, но также потому, что анион имеет пентагональную симметрию с равномерной делокализацией заряда на каждой C—CN-группе.

Следует отметить, что пентацианоцикlopентадиенид, а также очень устойчивые пентакарбометоксицикlopентадиенид<sup>44</sup>, дициандикарбоэтокси- и тетрацианоцикlopентадиенид-анионы<sup>30</sup> не образуют ферроценов при обработке  $\text{FeCl}_2$  вследствие делокализации отрицательного заряда на электроноакцепторных заместителях. Полученные производные оказались солями двухвалентного железа. Так, соли  $\text{Fe}^{2+}$  с тетрацианоцикlopентадиенидом нелетучи и крайне чувствительны к действию воздуха. Эти свойства указывают на ионное, а не на π-комплексносвязанное состояние двухвалентного железа.

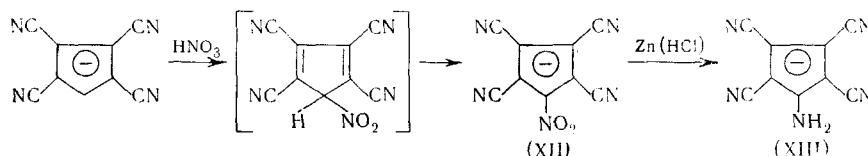
В случае неустойчивых ЦПД-ионов не могут быть использованы электрофильные реагенты, являющиеся кислотами. Однако в тех случаях, когда основность ЦПД-ионов сильно понижена введением электроноакцепторных групп, можно использовать и электрофильные реагенты, являющиеся сильными кислотами. Так, концентрированная азотная кислота нитрует тетрацианоцикlopентадиенид-анион в течение 15 мин. (выход

ТАБЛИЦА 1

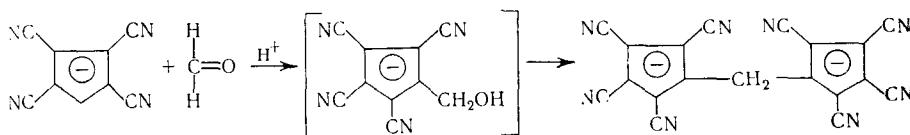
Значения  $pK_a$  цианоцикlopентадиенов в воде и ацетонитриле<sup>41</sup>

№	Сопряженное основание	$pK_a$ (в воде)	$pK_a$ (в $\text{CH}_3\text{CN}$ )	$pK_a$ (вычисленное)
1		15 <sup>2</sup>	—	—
2		9,78	—	—
3		2,52	—	—
4		1,11	10,17 10,17	1,1
5		—	3,40	-5,7
6		—	3,0	-6,1
7		—	1,44 1,99	-7,8 -7,2
8		—	0,0 0,2	-9,1 -8,9
9		—	<-2	<-11
10		—	1,83	-7,3 -6,7

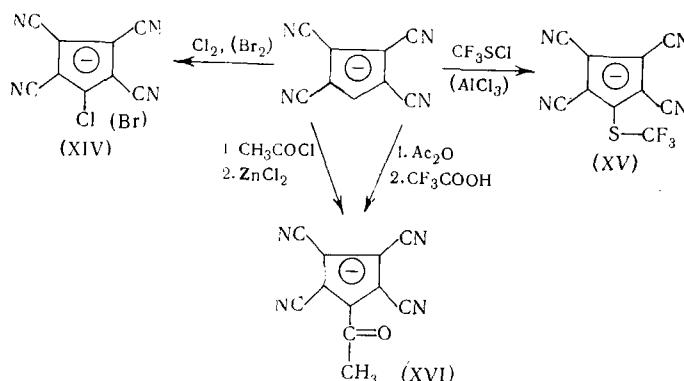
67%) с образованием нитротетрацианоцикlopентадиенид-иона (XII),



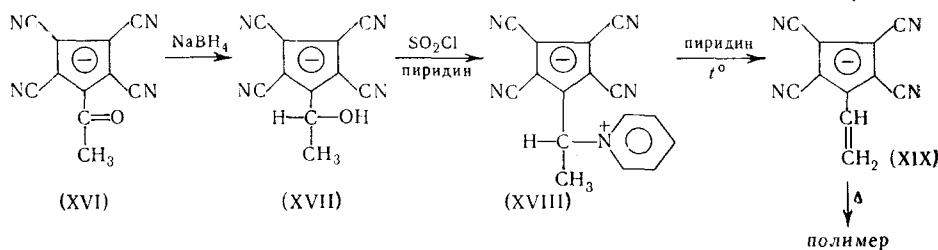
который удалось далее восстановить цинковой пылью в соляной кислоте до известного ранее<sup>42</sup> аминотетрацианоцикlopентадиенида (XIII). Реакцию тетрацианоцикlopентадиенида с формальдегидом и ацетальдегидом проводят также в кислой среде<sup>45</sup>:



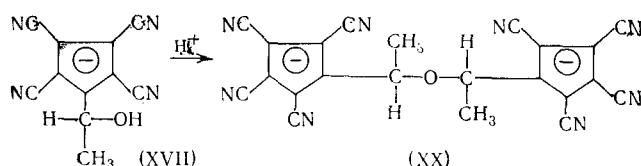
Фридрих<sup>46</sup> и Вебстер<sup>45</sup>, изучавшие электрофильное замещение в тетрацианоцикlopентадиениде, считают, что последний по своей реакционной способности очень похож на анизол. Действительно, подобно анизолу, тетрацианоцикlopентадиенид легко реагирует с галоидами, а для взаимодействия с трифторметилсульфохлоридом, хлористым ацетилом и уксусным ангидрилом требуются катализаторы типа Фриделя — Крафтса или сильные кислоты:



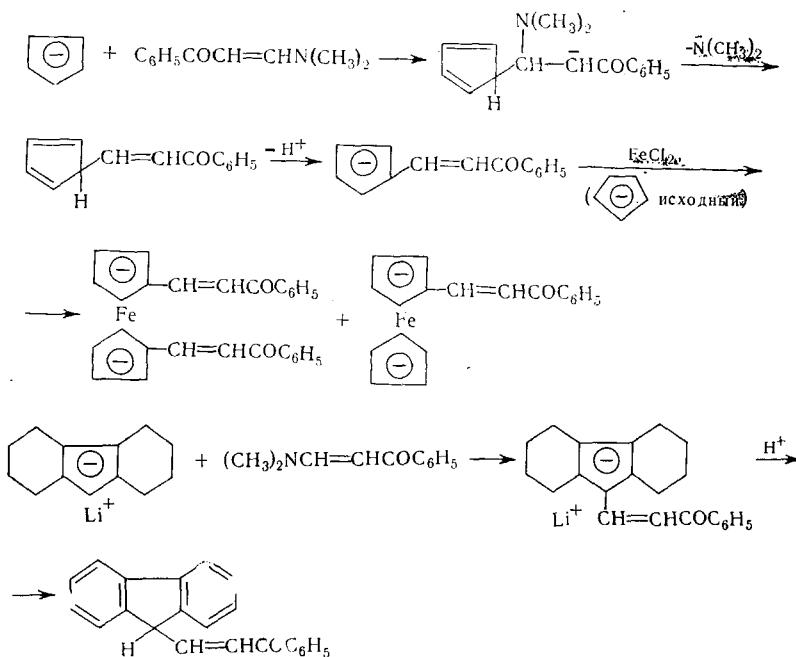
Следует отметить, что высокая устойчивость полилианзамещенных циклопентадиенидов позволила на их основе получать самые разнообразные производные. Так, ацетилтетрацианоцикlopентадиенид (XVI) был использован для синтеза винилтетрацианоцикlopентадиенида (XIX) по следующей схеме:



Винилтетрацианоцикlopентадиенид (XIX), выделенный в виде тетраэтиламмониевой соли, легко полимеризуется при 135°, давая растворимый в ацетонитриле полимер. Суспензия полимера в воде может быть использована в качестве ионообменной смолы. Интересно отметить, что промежуточный продукт этого синтеза спирт (XVII) даже с разбавленными кислотами быстро образует дианион эфира (XX), вероятно, через метилтетрацианофульвен:

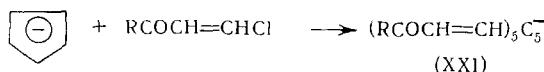


В отличие от полицианированных моно-цианированные ЦПД-ионы, например 9-цианофлуорен, легко реагируют и с такими слабыми электрофилами, как галоидные алкилы<sup>47, 48, 49</sup>. Варьируя активность электрофильного агента на примере различных кетовинилирующих средств, Несмеянов с сотр.<sup>50, 51</sup> осуществили моно- и поликетовинилирование ЦПД-ионов. При взаимодействии циклопентадиенида натрия с фенил- $\beta$ -диметиламиновинилкетоном был получен моно-кетовинилированный циклопентадиенид, который был идентифицирован в виде производных ферроцена:



Флуоренид лития в этой реакции после обработки кислотой с хорошим выходом образует монокетовинилированный флуорен.

При использовании более активного электрофильного агента  $\beta$ -хлорвинилкетона реакция не останавливается на стадии монокетовинилирования, а образуются окрашенные поликетовинилированные ионы, строение которых по спектральным данным лучше всего согласуется со структурой (XXI):



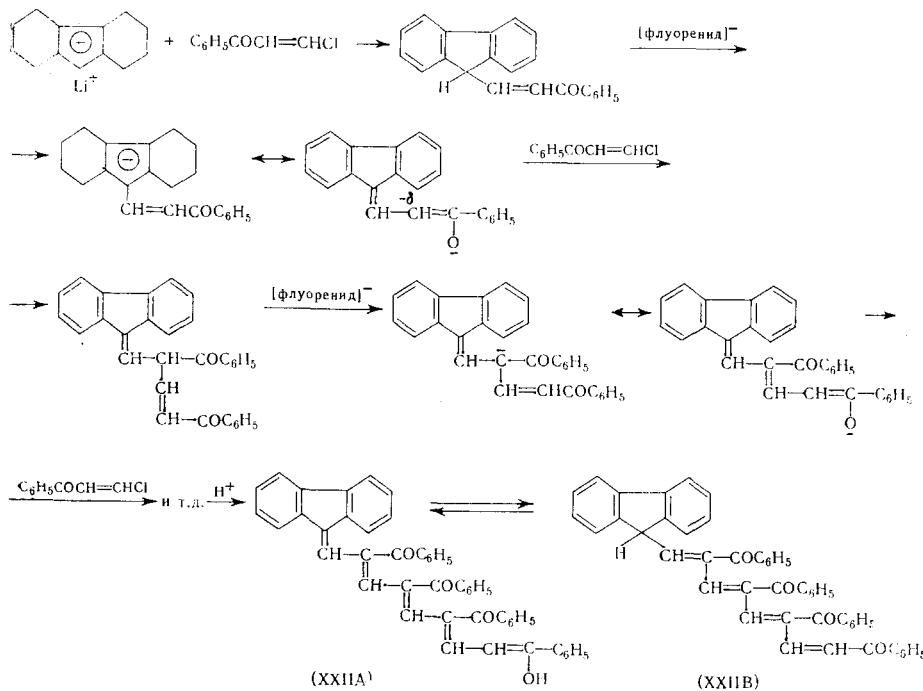
Введение пяти кетовинильных групп в ЦПД-ион можно понять, если учесть, что эти группировки обладают сравнительно слабыми электроноакцепторными свойствами\* и значительным пространственным эффектом, который снижает делокализацию отрицательного заряда благодаря взаимному выведению этих групп из плоскости сопряжения кольца. Соответствующие сопряженные кислоты этих ионов по силе сравнимы с уголь-

\* Если учесть, что трансмиссионный коэффициент транс-виниленовой группы<sup>52</sup> равен  $\sim 0,5$ , то по акцепторности кетовинильные группы приблизительно вдвое слабее соответствующих ацильных групп.

ной кислотой ( $pK_a$  для  $R=CH_3$  7,2 в 50%-ном водном спирте и 6,2 в воде,  $pK_a$  для  $R=C_6H_5$  7,7 в 80%-ном водном спирте). Однако такая делокализация отрицательного заряда и, возможно, также значительные пространственные препятствия оказались причиной неспособности пентакетовинилированных ионов к образованию соответствующих ферроценов при обработке их натриевыми солей хлористым железом.

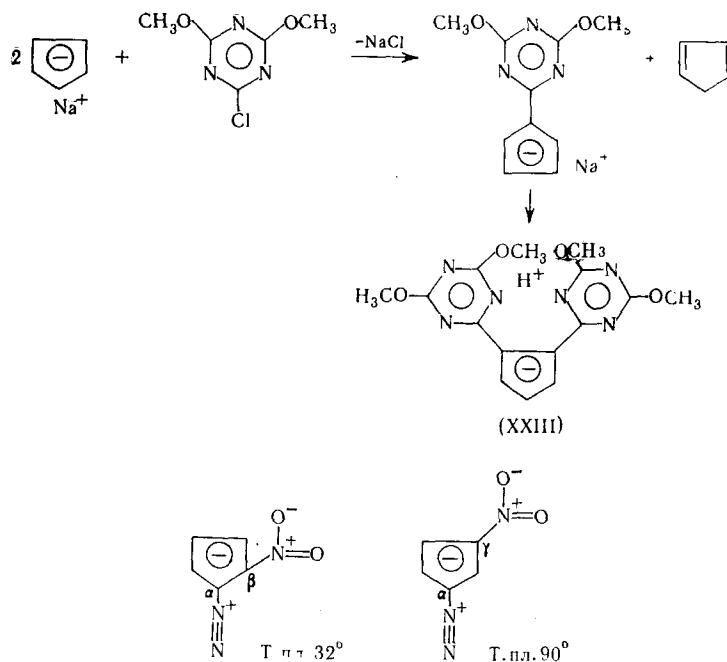
Весьма специфическое поведение этих кетовинилирующих агентов ( $RCOCH=CHCl$ ) было отмечено в случае флуоренида лития, как известно, имеющего только одно незамещенное положение в пятичленном кольце. Если при использовании  $\beta$ -аминовинилкетона (см. выше) был получен монокетовинилированный ион, то в случае фенил- $\beta$ -хлорвинилкетона реакция привела после гидролиза к оранжево-красному мелкокристаллическому тетракетовинилированному продукту, строение которого по данным определения молекулярного веса (масс-спектрометрический анализ), спектральным характеристикам и данным химических превращений согласуется с одной из таутомерных форм (XXII, A) или (XXII, B) (схема 2)

Схема 2

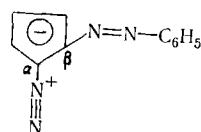


К реакциям электрофильного замещения циклопентадиенид-аниона также следует отнести взаимодействие с 2-хлор-4,6-диметокси-*s*-триазином, которое приводит к дизамещенному продукту (XXIII) <sup>53</sup>.

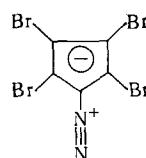
Илиды также способны к реакциям электрофильного замещения. Так, диазоцикlopентадиен подвергается электрофильному замещению без нарушения илидной  $\pi$ -электронной системы, причем направление атаки по  $\beta$ -положению преобладает над атакой по  $\gamma$ -положению <sup>54</sup>. При нитровании диазоцикlopентадиена  $\beta$ -замещенный продукт преобладает над  $\gamma$ -замещенным в два раза.



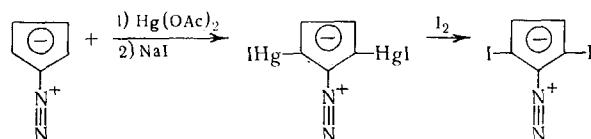
Взаимодействие тетрафторбората фенилдиазония с диазоцикlopентадиеном также дает продукт, замещенный в положение  $\beta$ ,



тогда как бромирование приводит к тетрабромдиазоцикlopентадиену:

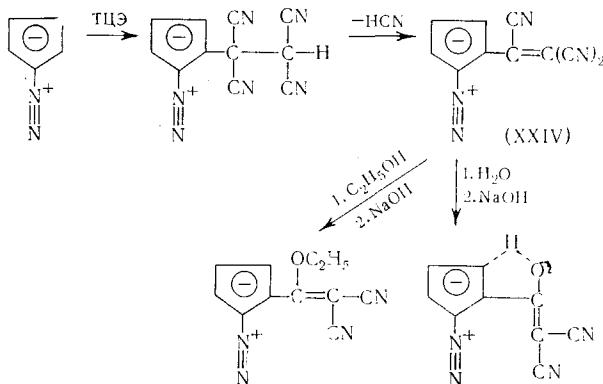


При меркурировании диазоцикlopентадиен превращается в весьма нестабильное 2,5-бис-(иодмеркур)производное, которое легко превращается в 2,5-дииоддиазоцикlopентадиен:

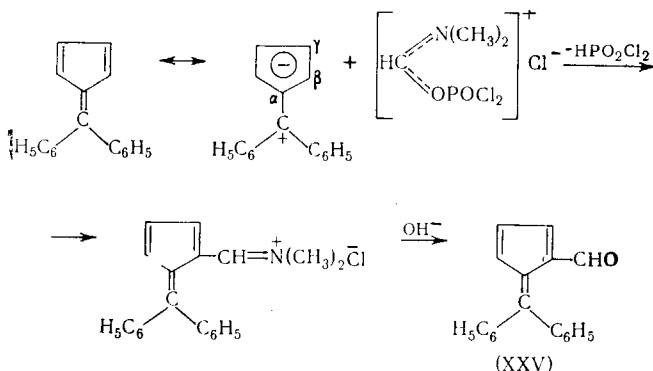


С тетрацианэтиленом диазоцикlopентадиен образует нестабильную кислоту, легко теряющую HCN, с образованием **XXIV**, причем реакция

Дильса — Альдера не имеет места. Соединение (XXIV) подвергается типичному для трицианэтиленов гидролизу и этанолизу<sup>55, 56</sup>:



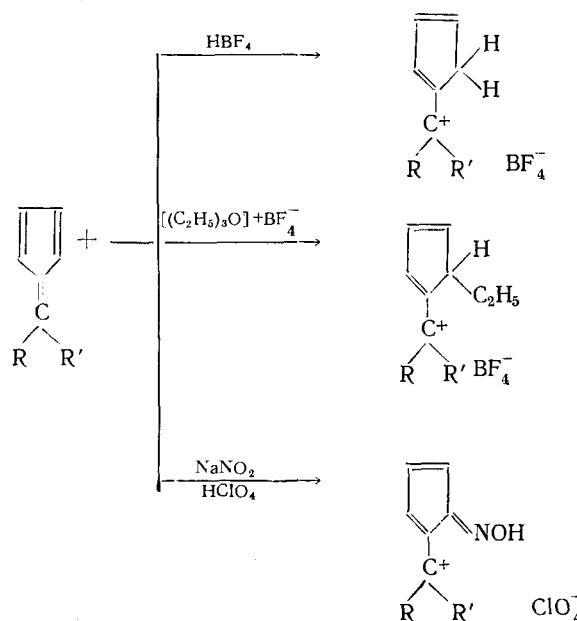
Электрофильное замещение в фульвенах изучено мало. Однако фульвены способны к электрофильному замещению так же, как другие небензойные ароматические системы. Так, 6,6-дифенилфульвен (XXV) легко и с высоким выходом формилируется при обработке комплексом Вильсмайера<sup>57</sup>. Во всех изученных случаях найдено, что электрофильная атака XXVI происходит по  $\beta$ -углеродному атому<sup>58</sup>:



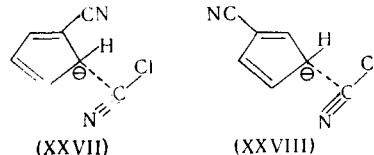
6,6-Дифенил- и 6,6-диметилфульвены протонируются, алкилируются и нитрозируются при  $-80^\circ$ , давая соответствующие циклопентадиены, которые устойчивы только при  $-80^\circ$ <sup>59</sup> (см. стр. 458).

\* \* \*

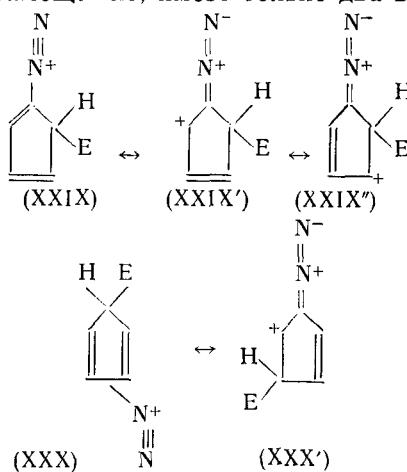
Таким образом, во всех изученных ЦПД-ионах, содержащих как электроноакцепторные, так и электронодонорные группы, найдено преимущественное направление электрофильной атаки в  $\beta$ -положение. Однако если в случае электронодонорных групп замещение в  $\beta$ -положение можно было объяснить, исходя из распределения электронной плотности в кольце, то в случае электроноакцепторных заместителей можно было ожидать повышения реакционной способности  $\gamma$ -положения. Поэтому преимущественное содержание изомера с  $\beta$ -положением CN-группы в реакционной смеси, полученной при цианировании ЦПД-иона, Вебстер<sup>41</sup> объясняет образованием более стабильного переходного состояния XXVII вслед-



ствие сопряжения CN-группы с диеновой системой, по сравнению с переходным состоянием **XXVIII** для  $\gamma$ -замещения (кросс-сопряженная система):



Крам и Парто<sup>54</sup>, занимавшиеся изучением электрофильного замещения в диазоцикlopентадиене, свои результаты объясняют аналогичным образом. По их мнению, в случае  $\beta$ -замещения переходное состояние является более устойчивым, так как образующийся катион (**XXIX**) может быть представлен тремя основными вкладами в резонансный гибрид ( $\text{XXIX} \leftrightarrow \text{XXIX}' \uparrow \text{XXIX}''$ ), тогда как кросс-сопряженный катион (**XXX**) соответствующий  $\gamma$ -замещению, имеет только два вклада (**XXX** и **XXX'**).



Общее объяснение, в которое укладываются случаи как с электроно-донорными, так и с электроноакцепторными заместителями, дается методом МО. Действительно, эти результаты согласуются с данными расчета (метод МО) энергий локализации (они обычно изменяются симбатно индексу свободной валентности) для монозамещенных ЦПД-радикалов (см. табл. 2) <sup>60</sup>.

При этом авторы отмечают, что результаты расчета оказались бы по существу такими же и для ЦПД-анионов.

Из расчета молекулярных диаграмм, приводимых ниже (рис. 2), видно, что в случае донорных заместителей ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ -группы) на большую реакционноспособность  $\beta$ -положения по отношению к электрофиль-

ТАБЛИЦА 2  
Энергия локализации (-3)

Модель	2-положение	3-положение
	1,149	1,356
	1,685	1,734

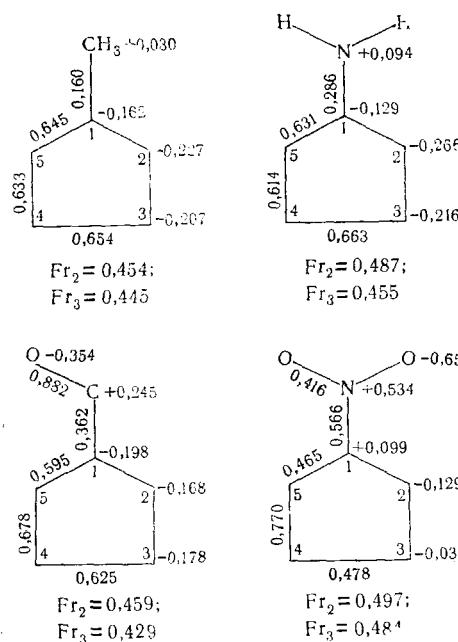


Рис. 2. Молекулярные диаграммы ЦПД-анионов, содержащие донорные и акцепторные заместители. Цифра рядом с углеродом указывает  $\pi$ -электронный заряд; цифра над связью указывает порядок связи.  $\text{Fr}$  — индекс свободной валентности

ному замещению указывают как  $\pi$ -электронный заряд, так и индекс свободной валентности. В случае электроноакцепторных заместителей индекс свободной валентности опять указывает на  $\beta$ -положение как на более реакционноспособное. Что касается  $\pi$ -электронной плотности, то расчет в приближении Хюккеля приводит к менее ясной картине. В случае такого сильного акцептора, как  $\text{NO}_2$ -группа,  $\beta$ -положение оказывается положением с наибольшей  $\pi$ -электронной плотностью. Кажущаяся необычность распределения электронной плотности под влиянием электроноакцепторного заместителя связана с неальтернатностью циклопен-

тадиенильного кольца. В случае карбонильной группы  $\beta$ -положение не- сколько беднее электронами, хотя и очень незначительно. Очевидно, что расчет с учетом межэлектронных взаимодействий привел бы и в случае карбонильной группы к обратной картине (см. аналогичный случай<sup>61</sup>). Таким образом, преимущественная реакционная способность  $\beta$ -положения в случае заместителей любой природы вполне согласуется с  $\pi$ -электронными индексами реакционной способности замещенного неальтер- нантного циклопентадиенильного кольца.

Следует отметить, что найденная в случае фульвенов электрофильная атака в  $\beta$ -положение также согласуется с расчетными данными по рас-пределению электронной плотности и энергии локализации<sup>62, 63</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Thiele, Ber., **34**, 68 (1901).
2. Д. Крам, Основы химии карбанионов, «Мир», М., 1967, стр. 28.
3. F. R. Gess, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1928**, 1268.
4. E. Hückel, Leit Phys., **70**, 204 (1931).
5. Э. Хюккель, Усп. химии, **8**, 589 (1936).
6. R. Tkachuk, C. C. Lee, Canad. J. Chem., **37**, 1644 (1959).
7. R. D. Nelson, W. G. Fateley, E. R. Lippincott, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4870 (1956).
8. J. D. Roberts, A. I. Streitwieser, C. M. Redan, Там же, **74**, 4579 (1952).
9. Д. Н. Курсанов, З. И. Парнес, ДАН, **109**, 315 (1956).
10. W. F. Doering, C. H. De Puy, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5955 (1953).
11. D. Lloyd, J. S. Sneedum, Chem. a. Ind., **1955**, 1221.
12. E. M. Kosower, B. G. Ramsey, J. Am. Chem. Soc., **81**, 856 (1959).
13. D. Lloyd, J. S. Sneedum, Tetrahedron, **3**, 334 (1958).
14. I. B. M. Band, D. Lloyd, M. I. C. Singer, F. I. Wasson, Chem. Commun., **1966**, 544.
15. Д. Н. Курсанов, Н. К. Баранецкая, В. Н. Сеткина, ДАН, **113**, 1116 (1957).
16. F. Ramizer, S. Lewy, J. Org. Chem., **21**, 488 (1956).
17. F. Ramizer, S. Lewy, J. Am. Chem. Soc., **79**, 67 (1957).
18. D. Lloyd, M. I. C. Singer, Chem. Commun., **1967**, 1042.
19. D. Lloyd, M. I. C. Singer, M. Regitz, A. Liedhegener, Chem. a. Ind., **1967**, 324.
20. D. Lloyd, M. I. C. Singer, Там же, **1967**, 510.
21. D. Lloyd, M. I. C. Singer, Там же, **1967**, 787.
22. F. Kröhnke, Ber., **83**, 253 (1950).
23. C. K. Ingold, J. E. Jessop, J. Chem. Soc., **1929**, 2357.
24. C. K. Ingold, J. E. Jessop, Там же, **1930**, 713.
25. F. Krollpfeiffer, K. Schneider, Ann., **530**, 34 (1937).
26. G. Wittig, H. Laib, Там же, **580**, 57 (1953).
27. L. A. Pink, G. E. Hilbert, J. Am. Chem. Soc., **69**, 723 (1947).
28. G. M. Philips, J. S. Hunter, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., **1945**, 146.
29. H. Hartmann, H. Grossel, Ztschr. Electrochem., **61**, 337 (1957).
30. C. W. Whiland, D. E. Mann, J. Chem. Phys., **17**, 264 (1949).
31. J. H. Day, Ch. Oestreich, J. Org. Chem., **22**, 214 (1957).
32. J. Moritani, J. Fujiwara, J. Jap. Org. Synth., **24**, 435 (1965); C. A., **65**, 57359.
33. S. McLean, R. Haupkes, Tetrahedron, **21**, 2313 (1965).
34. S. McLean, R. Haupkes, Там же, **21**, 2343 (1965).
35. В. А. Миронов, В. С. Пашегорова, Т. М. Фадеева, Л. М. Кимель- фельд, А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 609.
36. Н. А. Брусон, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2458 (1942).
37. J. Thiele, Ber., **33**, 666 (1900).
38. D. Peters, J. Chem. Soc., **1959**, 1757.
39. N. I. Linn, W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4970 (1957).
40. G. W. H. Schere, R. K. Brown, Canad. J. Chem., **39**, 1613 (1961).
41. O. W. Webster, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3046 (1966).
42. O. W. Webster, Там же, **87**, 1820 (1965).
43. O. W. Webster, Там же, **88**, 4055 (1966).
44. P. Bamfield, R. C. Cookson, A. Crabtree и др. Chem. a. Ind., **1964**, 313.
45. O. W. Webster, J. Org. Chem., **32**, 39 (1957).
46. K. Friedrich, Angew. Chem., **78**, 449 (1966).
47. W. Wislicenus, K. Russ, Ber., **43**, 2719 (1910).

48. P. M. G. Bavin, Canad. J. Chem., **42**, 1409 (1964).
49. K. Bowden, R. S. Cook, J. Chem. Soc. (B), **1968**, 1529.
50. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Л. М. Корнева, Изв. АН СССР, сер. химич., **1967**, 2649.
51. Л. М. Корнева, С-кетовинилирование, Кандид. диссерт. ИНЭОС АН СССР, М., 1969.
52. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. Рост. унив., 1966, стр. 68.
53. M. Neunshwander, H. Schaltegger, Helv. chim. acta, **51**, 249 (1968).
54. D. J. Gram, R. D. Partos, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1273 (1963).
55. B. C. McKusick, R. E. Hecket и др. Там же, **80**, 2806 (1958).
56. G. N. Sausen, V. A. Engelhardt, W. J. Middleton, Там же, **80**, 2815 (1958).
57. A. Wilsmeier, A. Hassack, Ber., **60**, 119 (1927).
58. K. Hafner, K. Hafner, C. Köping, Angew. Chem., **75**, 35 (1963).
59. K. Hafner, Там же, **74**, 499 (1962).
60. M. Rosenblum, W. C. Howes, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1167 (1962).
61. Д. Н. Бочвар, А. А. Багатурьянц, А. В. Туткевич, Теорет. и экспер. химия, **3**, 684 (1967).
62. G. Berthier, B. Pulmann, Bul. soc. chim. France, **16**, D, 461 (1949).
63. O. Charlvet, R. Daudel, J. J. Kaufman, J. Phys. Chem., **68** (3), 490 (1964).

Ин-т элементоорганических соединений  
АН СССР, Москва