

УДК 547.514.72

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИД-АНИОНАХ

М. И. Рыбинская и Л. М. Корнева

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

Библиография 64 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

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

I. ВВЕДЕНИЕ

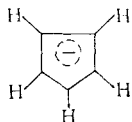
Проблему электрофильного замещения наиболее широко изучали на примере бензольного ряда. Однако в последнее время внимание исследователей все более привлекают вопросы, связанные с изучением электрофильного замещения в случае других ароматических систем, в частности, таких, как цикlopentadiенид-анион (ЦПД-анион). Интерес к этой проблеме прежде всего обусловлен синтетическими потребностями в различных замещенных цикlopentadiенидах, необходимых для получения фульвенов, илидов, сэндвичевых π -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 неальтернантной системой.

II. АРОМАТИЧНОСТЬ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИД-АНИОНОВ

Еще с 1901 г. благодаря работам Тиле¹ было известно, что цикlopentadiен обладает свойствами кислоты*. Тиле нашел, что калиевая соль цикlopentadiена достаточно устойчива, хотя и очень реакционноспособна. Значительная устойчивость иона $C_5H_5^-$ многократно подтверждалась впоследствии. В 1928 г. Госс и Ингольд³ объяснили причину устойчивости солей, содержащих ЦПД-ион, тем, что шесть π -электронов, распределенных по пятичленному кольцу, образуют в этом ионе ароматическую систему, подобную бензолу. На основании расчета методом МО-ЛКАО Хьюккель^{4,5} предположил, что ЦПД-анион является устойчивой системой, так как в общем круговом сопряжении участвуют четыре π -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 цикlopentadiена $pK = 15^2$.

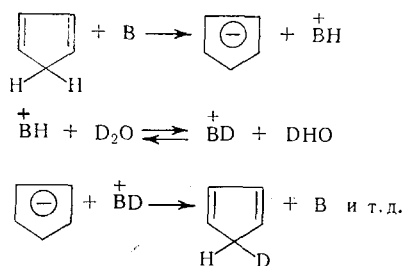
нону. Все π -электроны находятся на связывающих орбиталях, образуя «замкнутую» электронную оболочку.



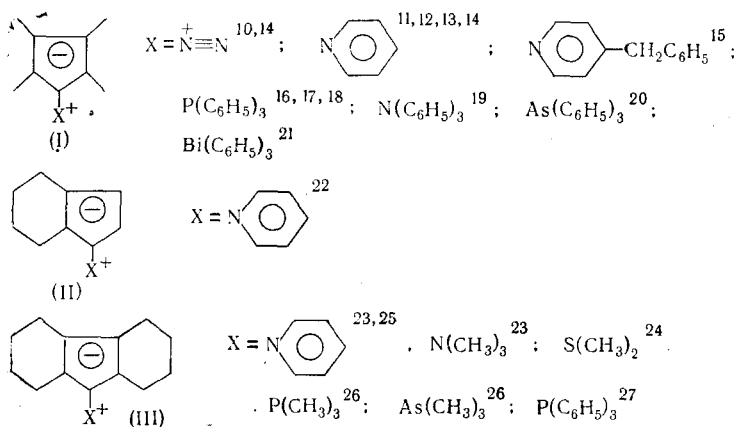
Тогда же Хюккель сформулировал правило ароматичности.

Ткачук и Ли⁶ экспериментально, с помощью метода меченых атомов (^{14}C) показали, что все пять положений углерода в ЦПД-ионе являются эквивалентными. Кроме того, эквивалентность всех пяти связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ в цикlopentadiенильном кольце продемонстрирована рентгено-структурным, электронографическим, а также спектральными методами⁷. Энергия резонанса для этого иона оказалась равной 48 ккал/моль⁸.

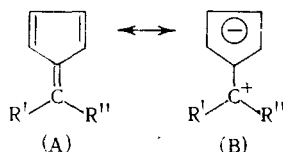
Исследуя дейтерообмен в цикlopentadiене, Курсанов и Парнес показали, что в присутствии основания очень легко обмениваются на дейтерий все шесть атомов водорода⁹. Этот факт они также объяснили ароматичностью ЦПД-иона:



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)¹⁰⁻²⁷:



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



где $\text{R}' = \text{R}'' = \text{H, Alk, Ar}$.

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^{4, 5}, стабильностью циклической системы, содержащей шесть π -электронов.

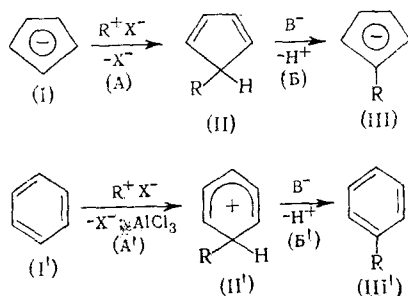
В отличие от солей ЦПД-аниона с катионами щелочных металлов, магния и аммония производные с катионами переходных металлов в большинстве случаев утрачивают свой ионный характер. Исключения составляют случаи, о которых речь пойдет далее. При этом возникает особый тип связи, получивший название π -комплексной связи. Образующиеся соединения, среди которых наиболее изучены ферроцен, никелецен 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 обзор³². 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 В) формально сходен с механизмом электрофильного замещения в бензольном ряду (стадии А' и В')^{33, 34}. При этом предполагается, что недиссоциированные циклопентадиены (II) соответствуют σ -комплексу в бензольном ряду (II'):

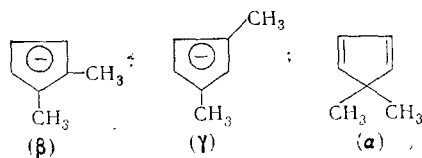
* В настоящем обзоре не рассматриваются реакции C_5H_5^- -иона с такими электрофильными реагентами как галоидные производные ряда элементов: кремния, олова, ртути и т. п.; так как изложение этого материала, тесно связанного с областью металлопных превращений, отвлекло бы внимание читателя далеко в сторону.



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 цикlopentadiене. 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 цикlopentadiена 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^{33, 34} показали, что в зависимости от условий реакции образуется различная смесь продуктов. В жидком аммиаке при недостаточном количестве основания ($NaNH_2$) реакция может останавливаться на стадии метилирования. При увеличении соотношения метилиодида к цикlopentadiениду натрия увеличивается выход полиметилированных цикlopentadiенов. Метильный заместитель, присутствующий в кольце, оказывает существенное влияние на направление атаки. Для диметил-замещенных ЦПД-ионов возможны два изомера (β и γ). Было найдено, что соотношение количеств диметилзамещенных продуктов $\beta : \gamma$ равно 3,5 : 1:



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

атаки соответствует распределению электронной плотности (расчет по методу Хюккеля, рис. 1) в метилциклопентадиенид-анионе, то авторы высказали предположение, что ориентация электрофильного замещения в ЦПД-ионе может определяться распределением электронной плотности в кольце³³:

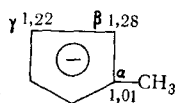
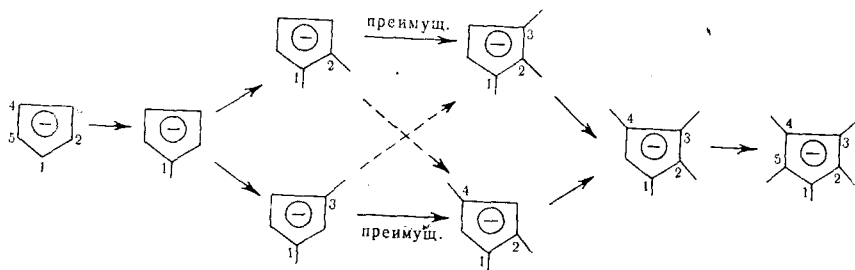


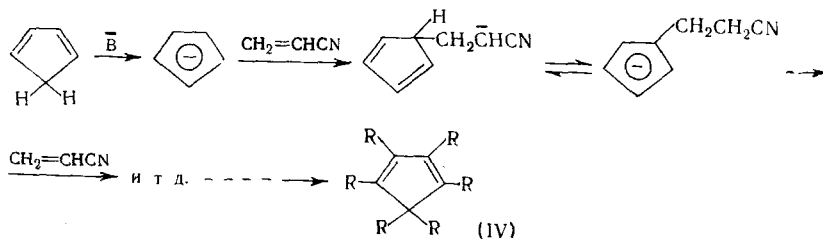
Рис. 1. Распределение электронной плотности в метилциклопентадиенид-анионе³³

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



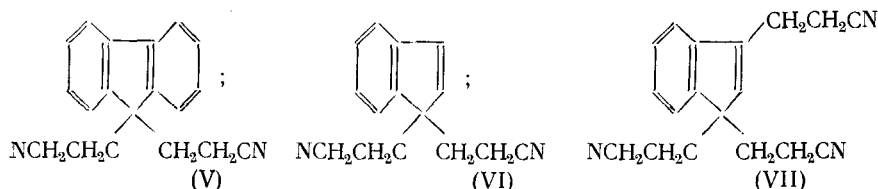
Однако Ахрем, Миронов и сотр.³⁵, в свою очередь изучавшие метилирование циклопентадиенида натрия, отмечают, что при использовании в этой реакции тетраметилциклопентадиенидов в значительных количествах образуется *гем*-дизамещенный диен. Эти авторы считают, что в полиметилированных циклопентадиенидах ориентация дальнейшего алкилирования определяется действием иных факторов, чем в низших гомологах.

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

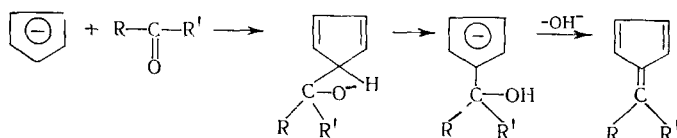


где $R = CH_2CH_2CN$.

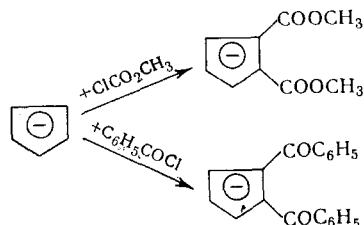
В этих же условиях флуорен дает дицианэтилированный продукт (V), а реакция индена с акрилонитрилом приводит к дицианэтилированному продукту (VI) и к кристаллическому *трис*-(β -цианоэтил)индену (VII):



Действие альдегидов и кетонов на ЦПД-ион лежит в основе хорошо известного метода синтеза фульвенов³⁷. Вторичный процесс — отщепление OH^- -иона с образованием фульвеновой системы завершает эту реакцию:

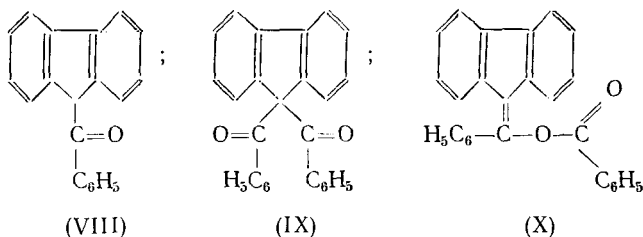


С другой стороны, при использовании таких электрофильных агентов, как метиловый эфир хлоругольной кислоты³⁸ и хлористый бензоил³⁹ замещение останавливается на стадии дизамещенных продуктов, причем и в этом случае, как и при действии иодистого метила, второй замести-



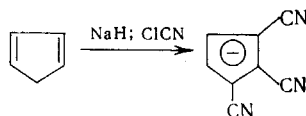
тель входит в β -положение к первому, а роль основания играет исходный ЦПД-ион.

Следует отметить, что флуоренид лития также легко бензоилируется, давая смесь монобензоилфлуорена (VIII), 9,9-дibenзоилфлуорена (IX) и 9,9'-бензоилоксибензилиденфлуорена (X). Относительные количества полученных продуктов зависят от природы металла и использованного растворителя⁴⁰:

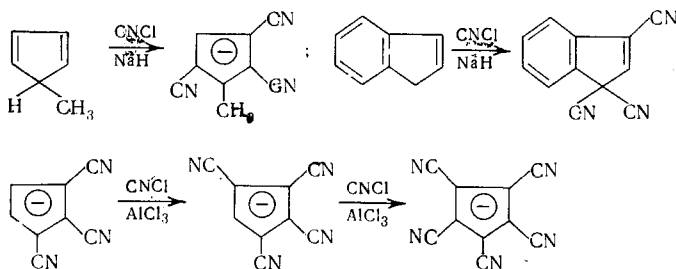


Наиболее подробно изучена реакция с хлористым цианом, при действии которого на цикlopentadiен в присутствии NaNH Вебстер получал цианированные цикlopentadiениды⁴¹.

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:

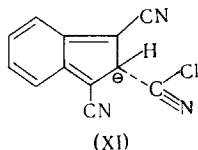


В случае цикlopentadiена, метилциклопентадиена и индена реакция останавливается на стадии трицианированного продукта, тогда как из трицианированного иона можно получить тетра- и пентацианированные производные только при использовании катализатора Фриделя—Крафтса:



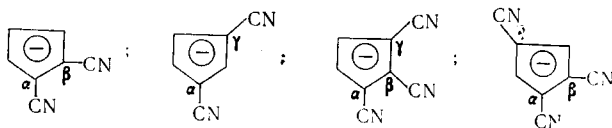
Метилтрицианоциклопентадиенид-ион цианируется в присутствии AlCl₃ с образованием метилтетрацианоциклопентадиенида.

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 цианоциклопентадиенид был выделен и охарактеризован в виде калиевой или тетраалкиламмониевой соли. Таким путем Вебстер⁴¹ получил полную серию цианированных цикlopentadiенидов.

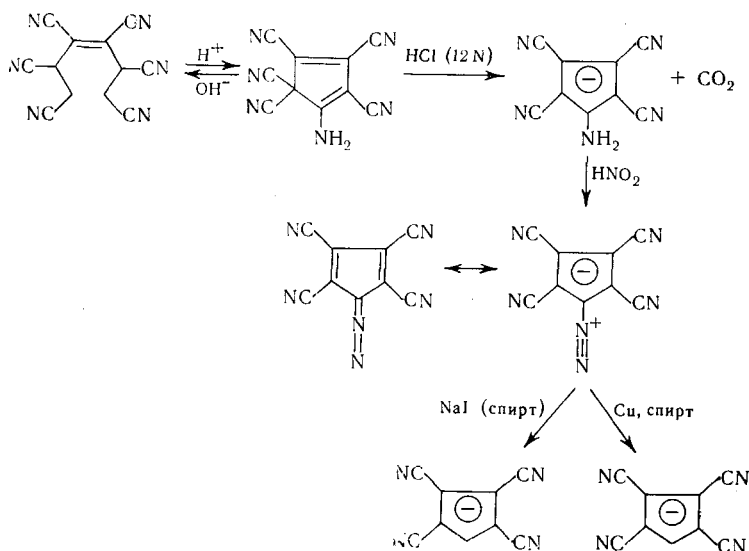
Отношение α,β -изомера к α,γ -изомеру в дициано-продуктах приблизительно 6 : 1, а в трициано-продуктах отношение α,β,γ -изомера к α,β,δ -изомеру равно 2 : 1, т. е. избирательность положения электрофильной атаки при цианировании ЦПД-аниона соответствует избирательности при его метилировании:



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

довольно сложный метод синтеза тетрацианциклопентадиенид-аниона^{42, 43}:

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).


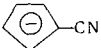
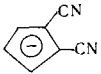
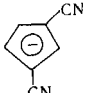
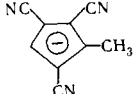
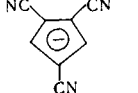
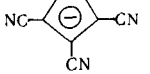
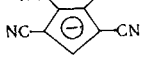
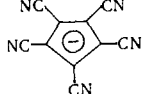
Из табл. 1 видно, что уже трицианоциклопентадиен является более сильной кислотой, чем хлорная. Пентацианоциклопентадиенид-анион еще более устойчив. Его калиевая соль, например, может быть нагрета до 400° на воздухе без разложения. Сопряженная кислота этого аниона является очень сильной кислотой: pK_a (в CH_3CN) < -2 , тогда как (для сравнения) pK_a $H_2SO_4 = 7,25$ (в CH_3CN). Этот анион не протонируется даже такой сильной кислотой, как хлорная в ацетонитриле (спектрофотометрический контроль). По-видимому, пентацианоциклопентадиенид-анион 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 пентацианоциклопентадиенид, а также очень устойчивые пентакарбометоксициклопентадиенид⁴⁴, дициандикарбоэтоксид- и тетрацианоциклопентадиенид-анионы³⁰ не образуют ферроценов при обработке $FeCl_2$ вследствие делокализации отрицательного заряда на электроноакцепторных заместителях. Полученные производные оказались солями двухвалентного железа. Так, соли Fe^{2+} с тетрацианоциклопентадиенидом нелетучи и крайне чувствительны к действию воздуха. Эти свойства указывают на ионное, а не на π -комплексное связанное состояние двухвалентного железа.

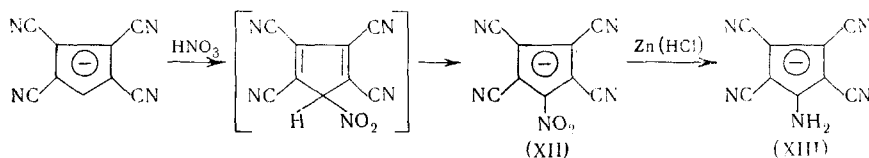
В случае неустойчивых ЦПД-ионов не могут быть использованы электрофильные реагенты, являющиеся кислотами. Однако в тех случаях, когда основность ЦПД-ионов сильно понижена введением электроноакцепторных групп, можно использовать и электрофильные реагенты, являющиеся сильными кислотами. Так, концентрированная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

ТАБЛИЦА 1

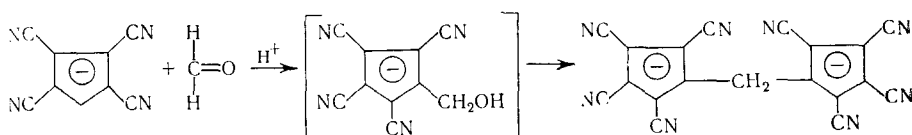
Значения pK_a цианоциклопентадиенов в воде и ацетонитриле⁴¹

| № | Сопряженное основание | pK_a (в воде) | pK_a (в CH_3CN) | pK_a (вычисленное) |
|----|--|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1 |  | 15 ² | — | — |
| 2 |  K^+ | 9,78 | — | — |
| 3 |  K^+ | 2,52 | — | — |
| 4 |  $(CH_3)_4N^+$ K^+ | 1,11 | 10,17 10,17 | 1,1 |
| 5 |  K^+ | — | 3,40 | —5,7 |
| 6 |  K^+ | — | 3,0 | —6,1 |
| 7 |  K^+ , $(C_2H_5)_4N^+$ | — | 1,44 1,99 | —7,8 —7,2 |
| 8 |  K^+ , $(C_2H_5)_4N^+$ | — | 0,0 0,2 | —9,1 —8,9 |
| 9 |  $(C_2H_5)_4N^+$ | — | <-2 | <-11 |
| 10 | $HClO_4$ | — | 1,83 | —7,3 —6,7 |

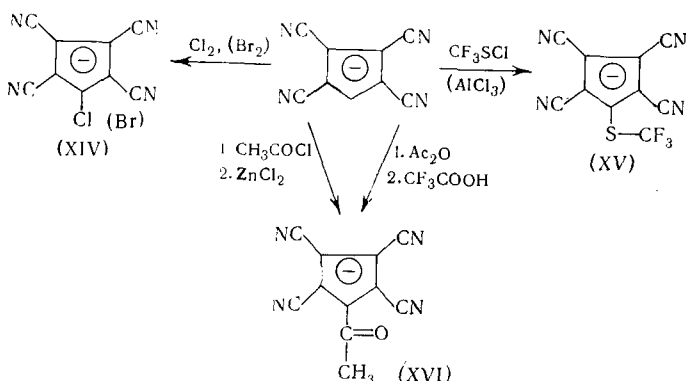
67%) с образованием нитротетрацианоциклопентадиенид-иона (XII),



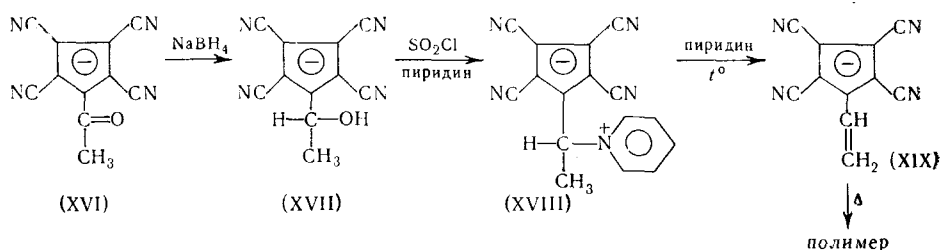
который удалось далее восстановить цинковой пылью в соляной кислоте до известного ранее⁴² аминотетрацианоциклопентадиенида (XIII). Реакцию тетрацианоциклопентадиенида с формальдегидом и ацетальдегидом проводят также в кислой среде⁴⁵:



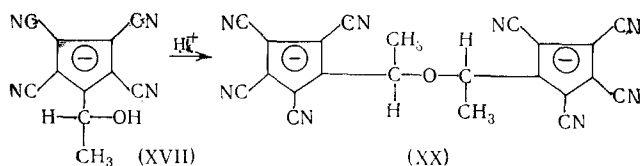
Фридрих⁴⁶ и Вебстер⁴⁵, изучавшие электрофильное замещение в тетрацианоциклопентадиениде, считают, что последний по своей реакционной способности очень похож на анизол. Действительно, подобно анизолю, тетрацианоциклопентадиенид легко реагирует с галоидами, а для взаимодействия с трифторметилсульфохлоридом, хлористым ацетилом и уксусным ангидридом требуются катализаторы типа Фриделя — Крафта или сильные кислоты:



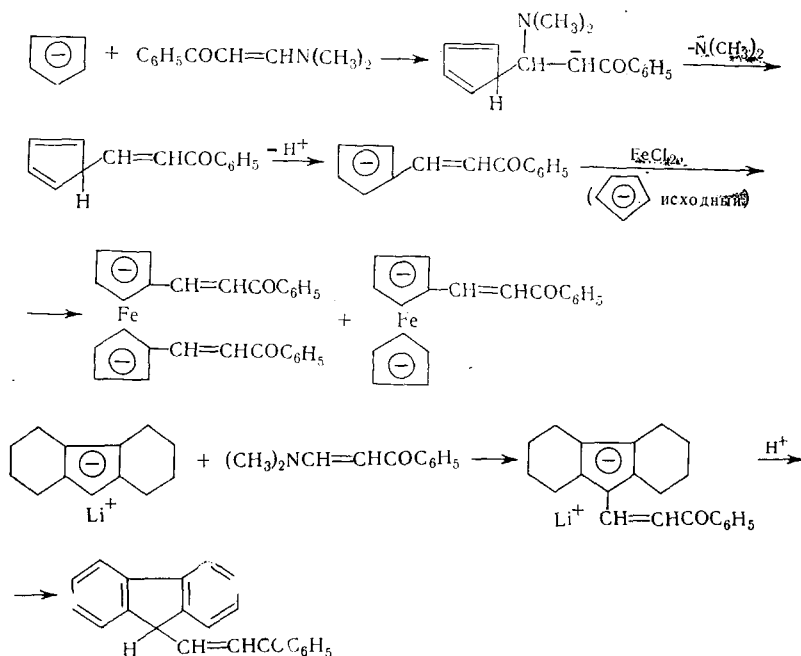
Следует отметить, что высокая устойчивость полицианзамещенных цикlopentadiенидов позволила на их основе получать самые разнообразные производные. Так, ацетилтетрацианоциклопентадиенид (XVI) был использован для синтеза винилтетрацианоциклопентадиенида (XIX) по следующей схеме:



Винилтетрацианоциклопентадиенид (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:

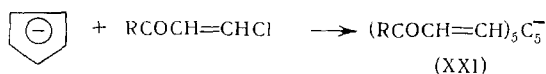


В отличие от полицианированных моно-цианированные ЦПД-ионы, например 9-цианофлуорен, легко реагируют и с такими слабыми электрофилами, как галоидные алкилы^{47, 48, 49}. Варьируя активность электрофильного агента на примере различных кетовинилирующих средств, Несмеянов с сотр.^{50, 51} осуществили моно- и поликетовинилирование ЦПД-ионов. При взаимодействии цикlopentadiенида натрия с фенил-β-диметиламиновинилкетон⁵⁰ был получен моно-кетовинилированный цикlopentadiенид, 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 β-хлорвинилкетона реакция не останавливается на стадии монокетовинилирования, а образуются окрашенные поликетовинилированные ионы, строение которых по спектральным данным лучше всего согласуется со структурой (XXI):

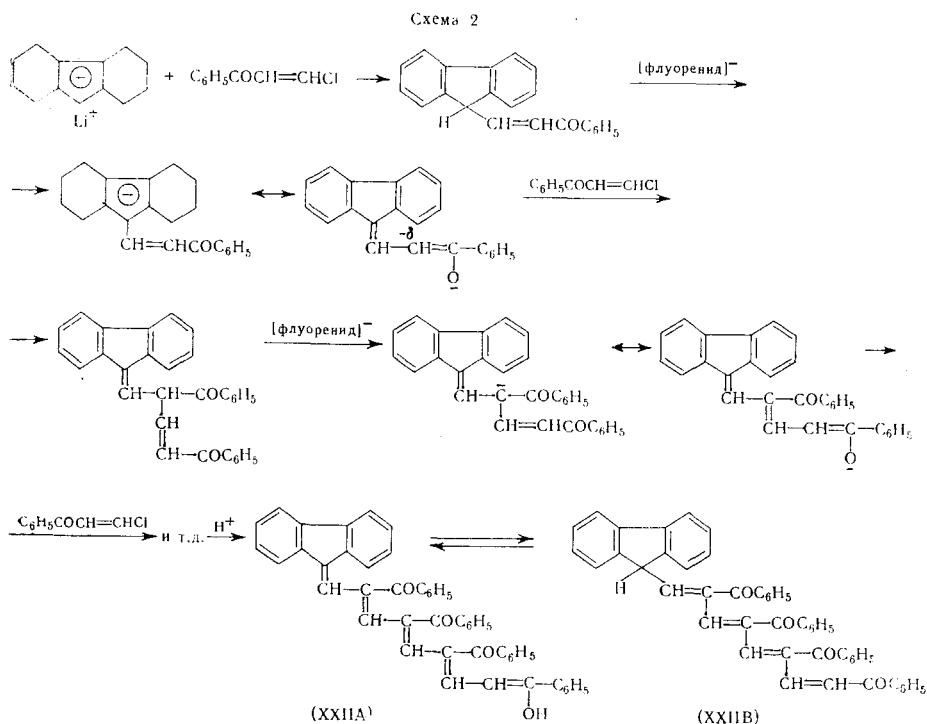


Введение пяти кетовинильных групп в ЦПД-ион можно понять, если учесть, что эти группировки обладают сравнительно слабыми электроакцепторными свойствами* и значительным пространственным эффектом, который снижает делокализацию отрицательного заряда благодаря взаимному выведению этих групп из плоскости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

* Если учесть, что трансмиссионный коэффициент транс-виниленовой группы⁵² равен $\sim 0,5$, то по акцепторности кетовинильные группы приблизительно вдвое слабее соответствующих ацильных групп.

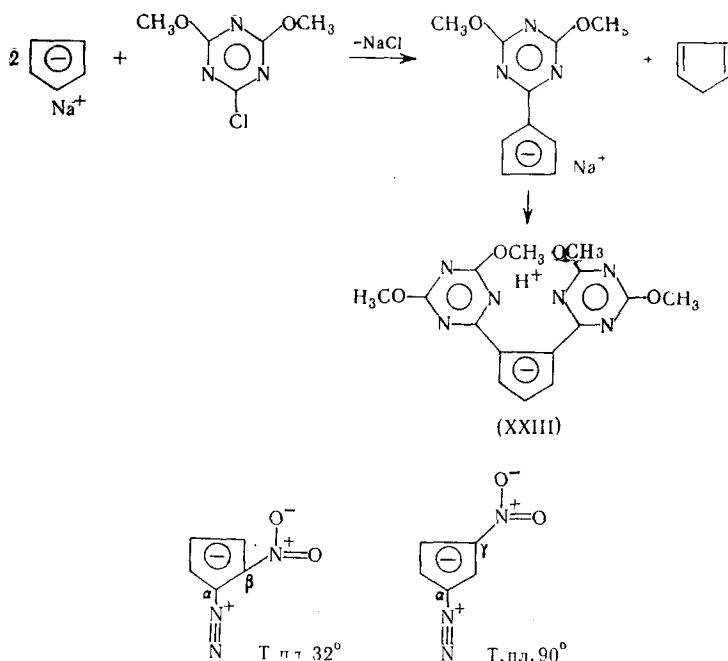
ной кислотой (pK_a для $R=CH_3$ 7,2 в 50 %-ном водном спирте и 6,2 в воде, pK_a для $R=C_6H_5$ 7,7 в 80 %-ном водном спирте). Однако такая делокализация отрицательного заряда и, возможно, также значительные пространственные препятствия оказались причиной неспособности пентакеновинилированных ионов к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

Весьма специфическое поведение этих кетовинилирующих агентов ($\text{RCOCH}=\text{CHCl}$) было отмечено в случае флуоренида лития, как известно, имеющего только одно незамещенное положение в пятичленном кольце. Если при использовании β -аминовинилкетона (см. выше) был получен монокетовинилированный ион, то в случае фенил- β -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, А) или (XXII, В) (схема 2)

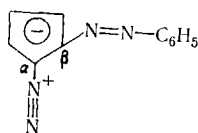


К реакциям электрофильного замещения цикlopентадиенид-аниона также следует отнести взаимодействие с 2-хлор-4,6-диметокси-*s*-триазином, которое приводит к дизамещенному продукту (XXIII) ⁵³.

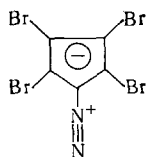
Илиды также способны к реакциям электрофильного замещения. Так, диазочиклопентадиен подвергается электрофильному замещению без нарушения илидной π -электронной системы, причем направление атаки по β -положению преобладает над атакой по γ -положению⁵⁴. При нитровании диазочиклопентадиена β -замещенный продукт преобладает над γ -замещенным в два раза.



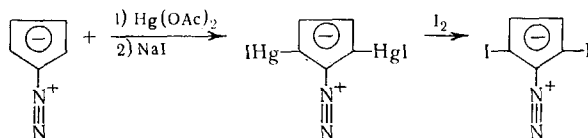
Взаимодействие тетрафторбората фенилдиазония с диазоциклопентадиеном также дает продукт, замещенный в положение β ,



тогда как бромирование приводит к тетрабромдиазоциклопентадиену:

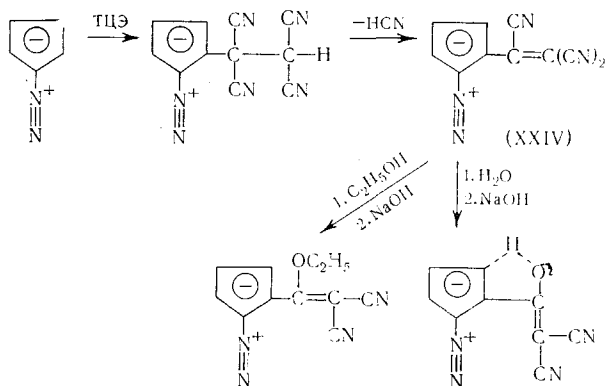


При меркурировании диазоциклопентадиен превращается в весьма нестабильное 2,5-бис-(иодмеркур)производное, которое легко превращается в 2,5-диоддиазоциклопентадиен:

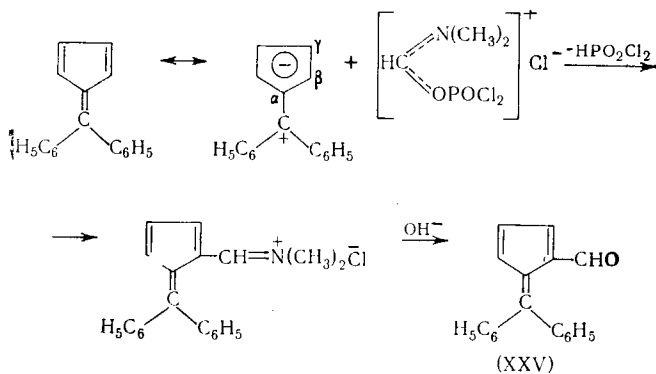


С тетрацианэтиленом диазоциклопентадиен образует нестабильную кислоту, легко теряющую HCN, с образованием **XXIV**, причем реакция

Дильса — Альдера не имеет места. Соединение (XXIV) подвергается типичному для трицианэтиленов гидролизу и этанолизу^{55, 56}:



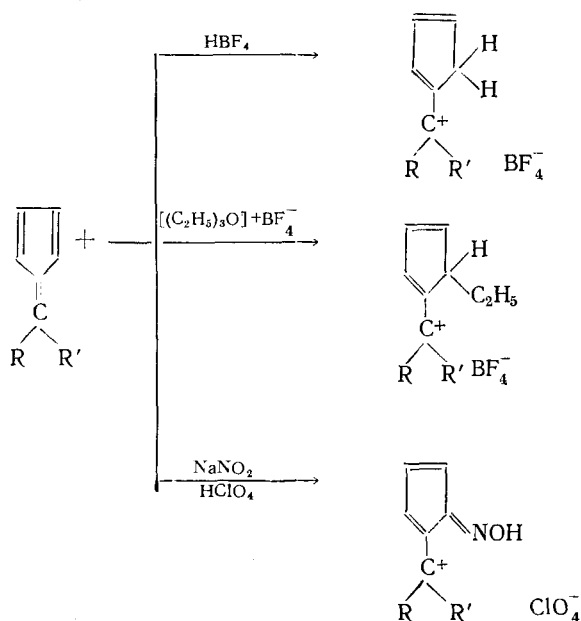
Электрофильное замещение в фульвенах изучено мало. Однако фульвены способны к электрофильному замещению так же, как другие небензоидные ароматические системы. Так, 6,6-дифенилфульвен (XXV) легко и с высоким выходом формилируется при обработке комплексом Вильсмайера⁵⁷. Во всех изученных случаях найдено, что электрофильная атака XXVI происходит по β -углеродному атому⁵⁸:



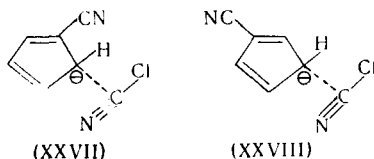
6,6-Дифенил- и 6,6-диметилфульвены протонируются, алкилируются и нитрозируются при -80° , давая соответствующие цикlopентадиены, которые устойчивы только при -80° ⁵⁹ (см. стр. 458).

* *
*

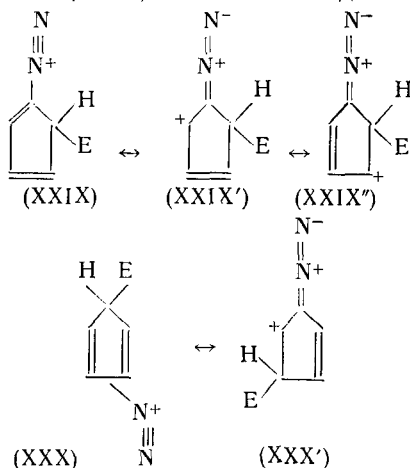
Таким образом, во всех изученных ЦПД-ионах, содержащих как электроноакцепторные, так и электронодонорные группы, найдено преимущественное направление электрофильной атаки в β -положение. Однако если в случае электронодонорных групп замещение в β -положение можно было объяснить, исходя из распределения электронной плотности в кольце, то в случае электроноакцепторных заместителей можно было ожидать повышения реакционной способности γ -положения. Поэтому преимущественное содержание изомера с β -положением CN-группы в реакционной смеси, полученной при цианировании ЦПД-иона, Вебстер⁴¹ объясняет образованием более стабильного переходного состояния XXVII вслед-



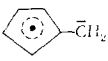
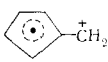
ствие сопряжения CN-группы с диеновой системой, по сравнению с переходным состоянием **XXVIII** для γ -замещения (кросс-сопряженная система):



Крам и Парто⁵⁴, занимавшиеся изучением электрофильного замещения в диазотетрациклопентадиене, свои результаты объясняют аналогичным образом. По их мнению, в случае β -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 γ -замещению, имеет только два вклада (**XXX** и **XXX'**)



Общее объяснение, в которое укладываются случаи как с электроно-донорными, так и с электроноакцепторными заместителями, дается мето-
 ТАБЛИЦА 2
 Энергия локализации (-3)

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

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

Из расчета молекулярных диа-
 грамм, приводимых ниже (рис. 2),
 видно, что в случае донорных заместителей (CH_3 , NH_2 -группы) на боль-
 шую реакционность β -положения по отношению к электрофиль-

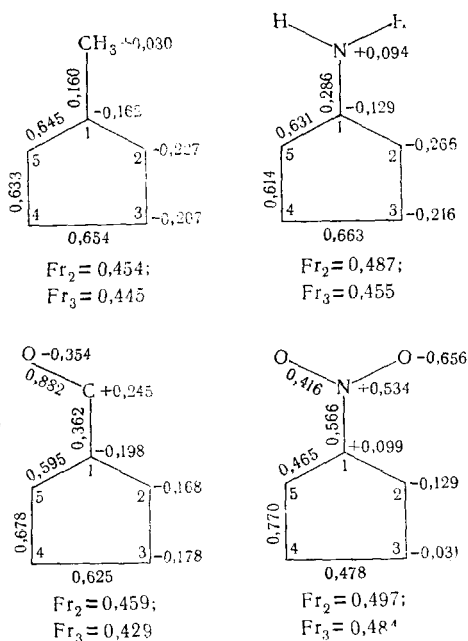


Рис. 2. Молекулярные диаграммы ЦПД-анионов, содержащие донорные и акцепторные заместители. Цифра рядом с углеродом указывает π -электронный заряд; цифра над связью указывает порядок связи. Fr — индекс свободной валентности

ному замещению указывают как π -электронный заряд, так и индекс свободной валентности. В случае электроноакцепторных заместителей индекс свободной валентности опять указывает на β -положение как на более реакционноспособное. Что касается π -электронной плотности, то расчет в приближении Хюккеля приводит к менее ясной картине. В случае такого сильного акцептора, как NO_2 -группа, β -положение оказывается положением с наибольшей π -электронной плотностью. Кажущаяся необычность распределения электронной плотности под влиянием электроноакцепторного заместителя связана с неальтернантностью циклопен-

тадиенильного кольца. В случае карбонильной группы β -положение несколько 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 случай⁶¹). Таким образом, преимущественная реакционная способность β -положения в случае заместителей любой природы вполне согласуется с π -электронными индексами реакционной способности замещенного неальтернантного циклопентадиенильного кольца.

Следует отметить, что найденная в случае фульвенов электрофильная атака в β -положение также согласуется с расчетными данными по распределению электронной плотности и энергии локализации^{62, 63}.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Thiele, Ber., **34**, 68 (1901).
2. Д. Крам, Основы химии карбадиенов, «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. Tkachyk, 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. E. Doering, C. H. De Puy, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5955 (1953).
11. D. Lloyd, J. S. Sneezum, Chem. a. Ind., **1955**, 1221.
12. E. M. Kosower, B. G. Ramsey, J. Am. Chem. Soc., **81**, 856 (1959).
13. D. Lloyd, J. S. Sneezum, 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**, 116 (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, P. Haynes, Tetrahedron, **21**, 2313 (1965).
34. S. McLean, P. Haynes, Там же, **21**, 2343 (1965).
35. В. А. Миронов, В. С. Пашегорова, Т. М. Фадеева, Л. М. Кимельфельд, А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 609.
36. H. A. Bruson, 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. Cram, 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. Haack, *Ber.*, **60**, 119 (1927).
58. K. Hafner, K. H. Hafner, C. König, *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 эксперим. химия*, **3**, 684 (1967).
62. G. Berthier, B. Pulmann, *Bul. soc. chim. France*, **16**, D, 461 (1949).
63. O. Charlvat, R. Daudel, J. J. Kaufman, *J. Phys. Chem.*, **68** (3), 490 (1964).

Ин-т элементоорганических соединений
АН СССР, Москва
