

УДК 547.514.72

АРИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНЫ И ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛИДЫ

Я. Н. Крейцберга, О. Я. Нейланд

Обобщены и систематизированы данные по синтезу арилзамещенных цикlopentadiенов и их илидных производных. Рассмотрены их химические превращения.

Библиография — 110 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1751
II. Методы синтеза арилзамещенных цикlopentadiенов	1751
III. Химические превращения арилзамещенных цикlopentadiенов	1758
IV. Получение арилзамещенных цикlopentadiенилидов	1763
V. Свойства арилзамещенных цикlopentadiенилидов	1766

I. ВВЕДЕНИЕ

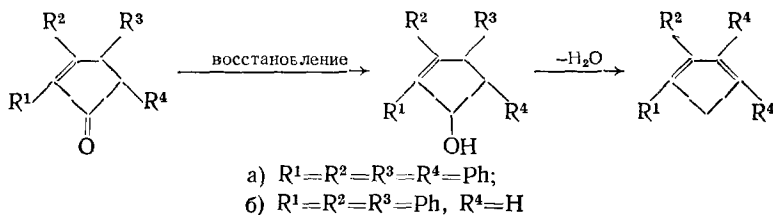
Некоторые фенилзамещенные цикlopentadiены нашли применение как фотосенсибилизаторы, однако главный интерес арилциклопентадиены вызывают как исходные вещества для синтеза цикlopentadiенилидов, фульвенов, ферроценов и других соединений.

В обзор включены только те арилзамещенные цикlopentadiены, у которых двойные связи цикlopentadiенового кольца не являются частью ароматической системы (индены не рассматриваются).

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ

1. Синтез на основе цикlopентенонов

Цикlopентеноны используются для получения замещенных цикlopentadiенов благодаря высокой реакционной способности карбонильной группы в реакции восстановления и в реакции Гриньяра ^{1, 2}. Обычно используют 2-циклопентен-1-оны — более стабильные и доступные по сравнению с 3-циклопентен-1-онами ³.

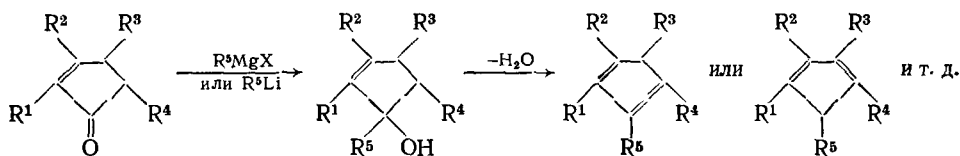


Как селективный восстановитель карбонильной группы в сопряженной системе енона использовался алюмогидрид лития в эфире при комнатной температуре ¹ и борогидрид натрия в водно-диоксановом растворе ². Выходы цикlopentadiенов достигают 70—90% от теоретического, синтез можно реализовать в одну стадию без выделения промежуточных

циклопентенолов. Таким образом получены 1,2,3,4-тетрафенил-1,3-циклопентадиен и 1,2,3-трифенил-1,3-циклопентадиен ^{1, 2}.

Безуспешной оказалась попытка ^{1, 4} использовать этот метод для получения 1,2-дифенил-1,3-циклопентадиена, так как 3,4-дифенил-2-циклопентен-1-ол при кислотной дегидратации осмоляется, и 1,2-дифенил-1,3-циклопентадиен образуется в малых количествах, а изомерный 3,4-дифенил-3-циклопентен-1-ол воду не отщепляет. 1,2-Дифенил-1,3-циклопентадиен удалось получить с малым выходом восстановлением 4-хлор-2,3-дифенил-2-циклопентен-1-она алюмогидридом лития ⁵.

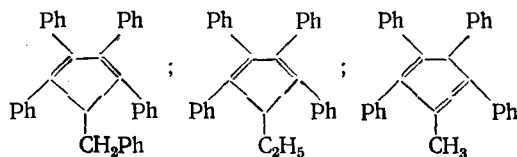
Для синтеза замещенных циклопентадиенов чаще пользуются реакцией циклопентенонов с магни- и литийорганическими соединениями с последующей дегидратацией без выделения промежуточных карбинолов ⁶⁻¹⁰:



- а) $R^1=R^2=R^3=R^4=H$, $R^5=Ph$;
- б) $R^1=R^3=R^4=H$, $R^2=Ph$, $R^5=Ph$ или Alk ;
- в) $R^1=R^2=R^3=R^4=Ph$, $R^5=Ph$ или Alk ;
- г) $R^4=H$, $R^1=R^2=R^3=Ph$, $R^5=n-M-C_6H_4-$;
- д) $R^1=R^2=Ph$, $R^3=R^4=H$, $R^5=Ph$

Таким образом получены 1-фенил-1,3-циклопентадиен ⁶, 1,4-дифенил-1,3-циклопентадиен ^{7, 8}, 1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиен ⁹, 1-*n*-толил-2,3,4-трифенил-1,3-циклопентадиен и 1,2,3-трифенил-1,3-циклопентадиен ¹⁰.

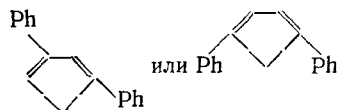
При получении циклопентадиенов нельзя судить об их структуре, исходя из строения исходного вещества, в конкретном случае — из строения циклопентенона, так как установлено ³, что изомерные по внутрициклическим двойным связям замещенные циклопентадиены находятся в состоянии термодинамического равновесия. Потенциальные барьеры взаимных превращений изомеров достаточно велики, так что в определенных температурных пределах можно выделить практически один, термодинамически более стабильный изомер, но предсказать более стабильную форму не так уж легко. Так, стабильны 5-бензил-1,2,3,4-тетрафенил-1,3-циклопентадиен и 5-этил-1,2,3,4-тетрафенил-1,3-циклопентадиен, а их метильный аналог имеет структуру 2-метил-1,3,4,5-тетрафенил-1,3-циклопентадиена ⁹:



Поэтому при установлении структуры арилзамещенных циклопентадиенов необходимы тщательные исследования их ПМР-спектров.

Из-за сложности определения структуры конечного циклопентадиена нет единого мнения о строении некоторых циклопентадиенов ^{7, 8, 11, 12}. Например, не установлено, существуют ли оба изомера — 1,3-дифенил-1,3-циклопентадиен и 1,4-дифенил-1,3-циклопентадиен, или только один

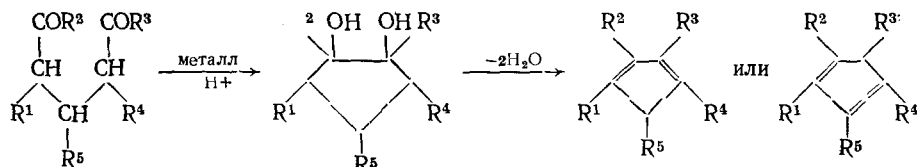
из них. Более вероятным кажется существование только 1,4-дифенил-



1,3-циклопентадиена, так как эту структуру подтверждают спектры ПМР⁸ и продукты озонлиза диена¹¹, а также идентичность свойств с ранее⁷ описанным 1,3-дифенил-1,3-циклопентадиеном. Полученному соединению авторы работы⁷ приписывают структуру 1,3-дифенил-1,3-ЦПД, однако свойства соединения совпадают с 1,4-дифенил-1,3-ЦПД, структуру которого подтвердили авторы работы⁸. Однако этому предположению противоречит сообщение¹² о том, что получены два дифенилциклопентадиена, дающие в реакции с бензальдегидом отличающиеся фульвены.

2. Применение 1,5-дикетонов для синтеза арилзамещенных циклопентадиенов

Впервые арилзамещенные циклопентадиены были получены методом синтеза исходя из 1,5-дикетонов, который включает две стадии. На первой стадии 1,5-дикетоны восстановительно циклизируются (продолжительным кипячением с цинком в уксусной кислоте¹³⁻¹⁹ или амальгмированным алюминием в водном этаноле¹⁷) в циклопентандиолы. Вторая стадия — циклопентандиолы дегидратируются при кипячении с соляной кислотой в спирте^{13, 14}, или при плавлении с щавелевой кислотой^{13, 14}. Выходы целевых продуктов различны, но не превышают 50%. По такой схеме получены многие арилциклопентадиены¹³⁻¹⁹:



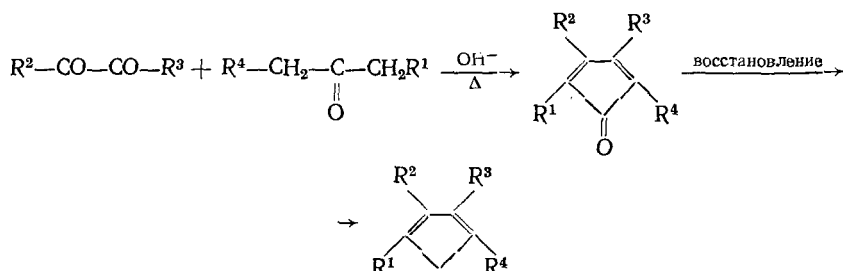
- а) $R^1=R^2=R^3=R^4=Ph$, $R^5=H$;
- б) $R^1, R^2, R^3, R^4=X-C_6H_4-$ ($X=Cl, Me, OMe, NMe_2$), $R^5=H$;
- в) $R^2=R^3=n-MeO-C_6H_4-$, $R^1=R^4=R^5=H$;
- г) $R^1=R^2=R^3=Ph$, $R^4=R^5=H$;
- д) $R^2=R^3=R^5=Ph$, $R^1=R^4=H$

1,2,3,5-Тетрафенилциклопентан-1,2-диол и 1,2,3-тетрафенилциклопентан-1,2-диол в кислой среде отщепляют воду, образуя один и тот же 1,2,3,4-тетрафенил-1,3-циклопентадиен¹⁵, который, видимо, является термодинамически наиболее стабильным изомером тетрафенилциклопентадиенов.

3. Синтез циклопентадиенов на основе циклопентадиенонов

Циклопентадиеноны, или циклоны, являются очень реакционноспособными соединениями с сильной тенденцией димеризоваться по схеме диенового синтеза, так что моно- и диарилциклоны могут существовать только в виде димера²⁰. Поэтому в качестве исходных веществ для синтеза циклопентадиенов можно использовать три- и тетраарилциклоны, легко синтезируемые конденсацией диарил- α -дикетонов с α, α' -диарил-

ацетонами ²¹⁻²⁷:

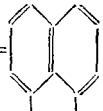


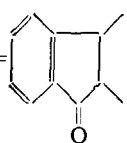
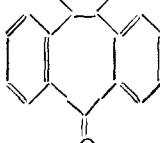
а) $R^1=R^2=R^3=R^4=Ph$;

б) $R^1=R^4=Ph$, $R^2=R^3=n-Ph-C_6H_4$;

в) $R^1=R^4=n-Ph-C_6H_4$, $R^2=R^3=Ph$;

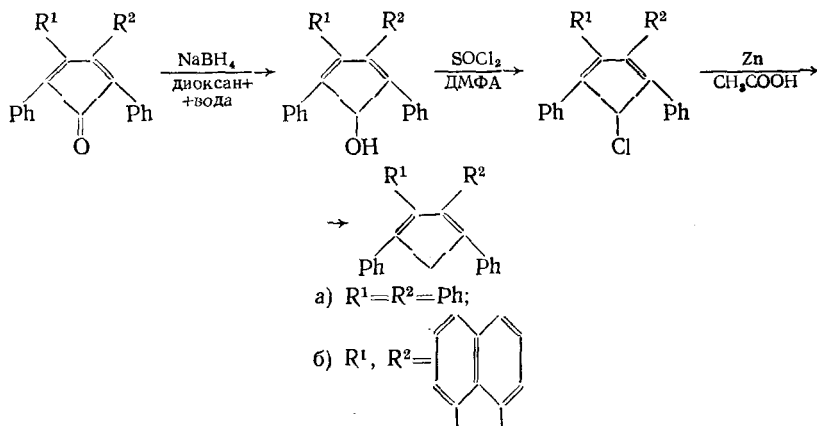
г) $R^1=R^2=R^3=R^4=n-Ph-C_6H_4$;

д) $R^1=R^4=Ph$, $R^2, R^3=$  ;

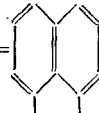
е) $R^1=R^4=Ph$, $R^2, R^3=$  или 

Впервые Зонтаг с сотр. ²¹ пытались селективно восстановить карбонильную группу в тетрафенилциклопентадиеноне (тетрациклоне). Авторы установили, что при применении таких восстановителей как цинковая пыль, литийалюмогидрид, при восстановлении по Клеменсену, по Вольфу — Кижнеру, по Меервейну — Пондорфу образуются смеси различных продуктов восстановления. Так, 1,2,3,4-тетрафенил-1,3-циклопентадиен обнаружен при перегонке с цинковой пылью при 270° и при восстановлении алюмогидридом линия в дибутиловом эфире с выходом 5% и 12% соответственно.

Однако в последнее время найдены методы, которые позволяют восстановить тетраарилциклоны в соответствующие циклопентадиены. Достаточно общим является следующий метод получения тетраарилциклопентадиенов ²²:

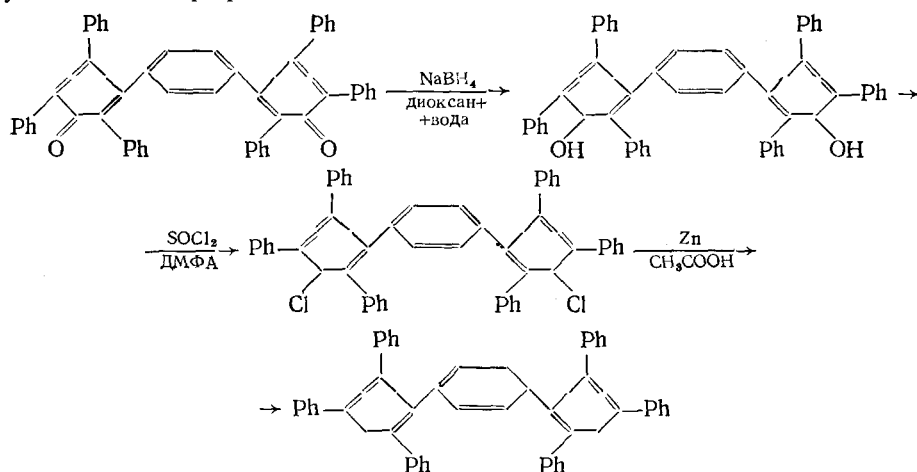


а) $R^1=R^2=Ph$;

б) $R^1, R^2=$ 

Тетраарилциклоны борогидрида под действием натрия в водном диоксиде количественно превращаются в тетраарилциклопентадиенолы, в которых затем при помощи реагента Вильсмейера замещают гидроксильную группу на атом хлора. Полученные тетраарилхлорциклопентадиены дехлорируются цинком в уксусной кислоте с образованием тетраарилциклопентадиенов (60%-ный выход из циклонов).

В работе ²² показана возможность применять данный метод для получения *бис*-тетрафенилциклопентадиена:

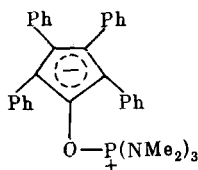


В работе ²³ с лучшим выходом (93%) проведено восстановление тетрациклона в тетрафенилциклопентадиен смесью LiAlH_4 и AlCl_3 и с 55%-ным выходом в двухступенчатом синтезе — восстановление тетрациклона до 2,3,4,5-тетрафенил-2-циклопентен-1-ола борогидридом натрия с последующим отщеплением воды. Однако другим авторам повторить эти опыты не удалось ^{24, 25}. В работе ²⁴ указывается, что тетрафенилциклопентадиен образуется только при большом избытке восстановителя и длительном кипячении, а выделение хроматографически чистого продукта возможно только в инертной атмосфере в темноте и при пониженной температуре ²⁶. Только одно сообщение ²⁶ подтверждает возможность воспроизвести опыты авторов работы ²³.

При распространении метода восстановления смесью LiAlH_4 и AlCl_3 на другие циклоны получены смеси продуктов, из которых соответствующие циклопентадиены выделены с выходом 10—20% ^{24, 25, 27}.

Кроме того, известен метод восстановления тетрациклона гидразиндигидратом и гидразиндигидрогенхлоридом в диэтиленгликоле ²⁶; в этих условиях 1,2,3,4-тетрафенил-1,3-циклопентадиен образуется с 80%-ным выходом.

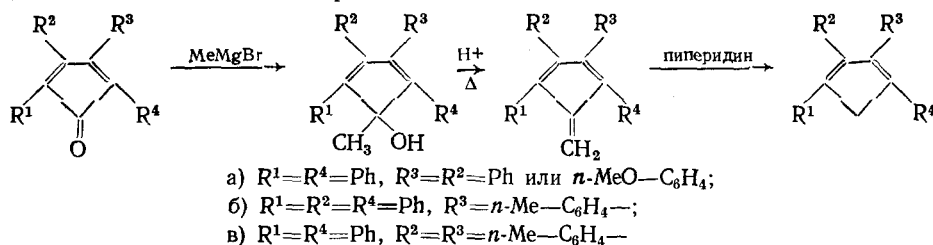
Интересный путь превращения тетрациклона в тетрафенилциклопентадиен нашли авторы работы ²⁸. При исследовании взаимодействия соединений трехвалентного фосфора с тетрациклоном было обнаружено, что с гексаметилтриамидом фосфористой кислоты образуется нестабильный аддукт со структурой внутренней соли.



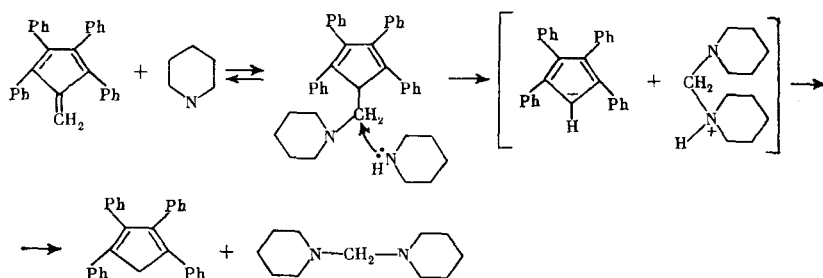
Аддукт легко расщепляется кислотами с образованием производных тетрафенилциклопентадиена, а с донорами водорода восстанавливается в 1,2,3,4-тетрафенил-1,3-циклопентадиен с 87%-ным выходом. О реакциях других циклонов с $P(NMe_2)_3$ сообщений нет.

4. Фульвены для синтеза циклопентадиенов

В работе ²⁹ найдено, что некоторые тетраарилциклопентадиены можно получить из тетраарилфульвенов, которые образуются в реакции циклонов с метилмагнийбромидом ^{29, 30}:



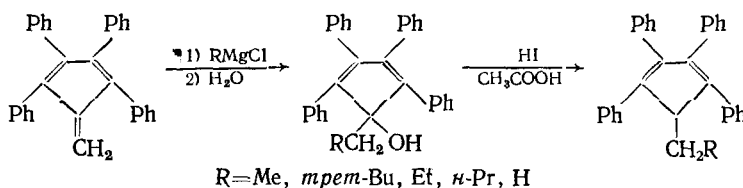
Для реакции был предложен следующий механизм ²⁹:



Легкость протекания этой реакции (непродолжительное кипение) объясняется образованием стабилизированного сопряженного аниона тетрафенилциклопентадиена.

Однако реакцию не удастся распространить на другие тетраарилциклоны ($R^2=n-X-C_6H_4$), где $X=Cl, NMe_2, MeO$) по той причине, что карбинолы, образующиеся в реакции циклонов с $MeMgBr$, не способны к отщеплению воды ³⁰.

Тетрафенилфульвен может быть использован для синтеза алкил- и арилалкилтетрафенилциклопентадиенов при применении следующей последовательности реакций ^{29, 31, 32}:

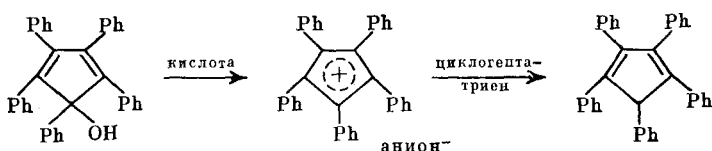


Выход продукта реакции невелик. Если R является бензильным или трет-бутильным радикалом, карбинолы при повышенной температуре (без применения восстановителя) превращаются в соответствующие циклопентадиены ³³.

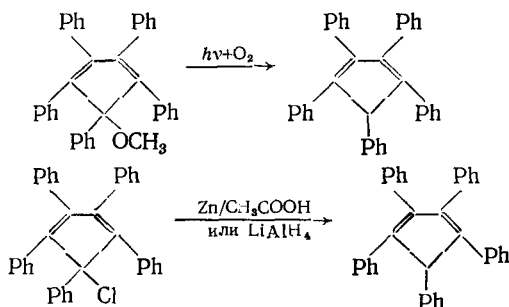
5. Частные способы получения арилзамещенных цикlopentadiенов

Для получения 1,2,3,4-пентафенилциклопентадиена известны два способа, исходными в которых являются 5-метокси-5-пентафенил-2,4-циклопентадиен-1-ол.

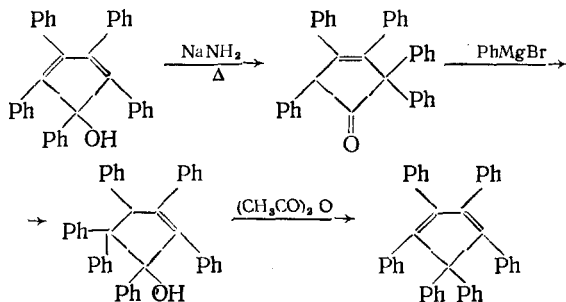
При первом способе 1,2,3,4-пентафенилциклопентадиен-1-ол с кислотами Льюиса (BF_3 ³⁴, SbCl_5 ³⁵) или с сильными кислотами, например H_2SO_4 ^{36, 37}, образует 1,2,3,4-пентафенилциклопентадиенилкатион, стабильный только при низких температурах (-70°C), который с донором гидрид-иона образует 1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиен:



Во втором способе могут быть использованы 5-замещенные 1,2,3,4,5-пентафенил-1,3-циклопентадиены: фотоокисление 5-метокси-1,2,3,4,5-пентафенил-1,3-циклопентадиена ^{38, 39}, а также восстановление цинковой пылью или алюмогидридом лития 5-хлор-1,2,3,4-пентафенил-1,3-циклопентадиена ^{14, 38}:

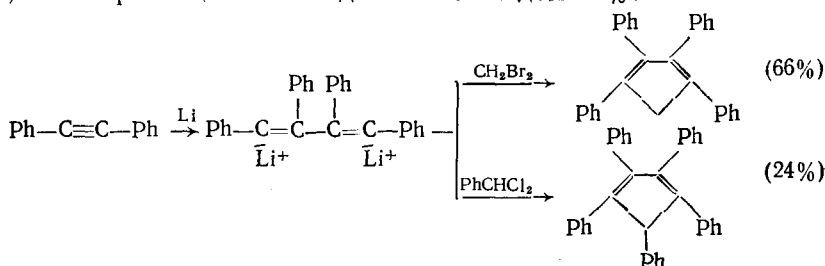


Для синтеза полностью фенилированного цикlopentadiена используют изомеризацию 1,2,3,4-пентафенил-2,4-циклопентадиен-1-ола в присутствии амида натрия в 2,2,3,4,5-пентафенил-3-циклопентен-1-он, который реагирует с фенилмагниибромидом, а затем отщепляет воду, образуя гексафенилциклопентадиен с выходом 30—40% ⁴⁰:



Пока еще мало изученным является одностадийный синтез 1,2,3,4-тетрафенил-1,3-циклопентадиена из ацетиленовых соединений. Дифенилацетилен в присутствии лития димеризуется с образованием 1,4-дифенил-1,3-бутадиена, который алкилируется бромистым метиле-

ном, в результате чего получается тетрафенилциклопентадиен с выходом 66% ⁴¹. При алкилировании бензилидендихлоридом получается 1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиен ⁴² с выходом 24%:



С выходом меньше 5% от теоретического 1,2,3,4-тетрафенил-1,3-циклопентадиен получен в реакции дифенилацетилена с триметилхромом ⁴³ или с трикарбонилем циклопентадиенилметилмолибдена ⁴⁴.

III. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ

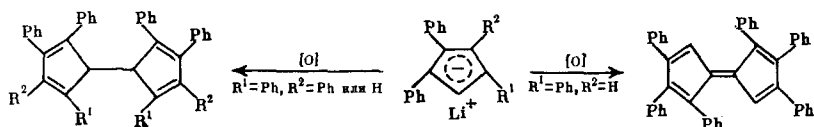
1. Кислотно-основные превращения

Незамещенный циклопентадиен является C—H-кислотой с pK_a водного раствора 15,6 ⁴⁵. Такая высокая кислотность объясняется тем, что циклопентадиенил-анион представляет собой стабилизированную систему в результате циклической делокализации шести π -электронов. Введение арилзаместителей в кольцо циклопентадиена повышает кислотность. Так, у 8Н-циклопент А аценафтилена pK_a в хлороформе равно $14 \pm 0,5$ ⁴⁶. Для других арилзамещенных циклопентадиенов величина pK_a не определена, но их кислотность проявляется в реакциях с основаниями и во многих реакциях конденсации, в которых циклопентадиены вступают как соединения с активированной метиленовой группой.

1,2,3,4-Тетрафенил-1,3-циклопентадиен реагирует с натрием в тетрагидрофуране ⁴⁷, с амидом натрия ^{48, 49} и гидридом натрия в диметилсульфоксиде (с димилнатрием) ⁴⁷, с фениллитием или бутиллитием ^{50, 51} с образованием соответственно натриевой или литиевой соли тетрафенилциклопентадиена.

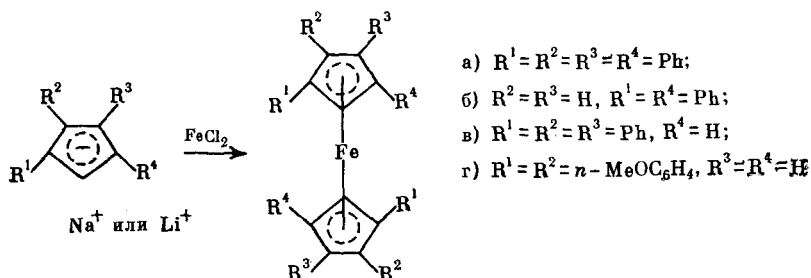
В реакциях других замещенных циклопентадиенов с амидом натрия (или лучше с димилнатрием) получены соли 1,4-дифенилциклопентадиена, 1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиена ⁴⁹. Соли 1,2,3-трифенилциклопентадиена ⁴⁹ и 1,2,3,4-трифенилциклопентадиена ² получены в реакции соответствующего циклопентадиена с фениллитием, а соли 1,2-бис(*n*-метоксифенил)циклопентадиена — в реакции 1,2-бис(*n*-метоксифенил)-1,3-циклопентадиена с метилмагнийбромидом ¹⁷.

Соли арилзамещенных циклопентадиенов легко окисляются кислородом воздуха и другими окислителями, например иодом с образованием фульваленов или, в случае пространственных препятствий, 1,1-дигидрофульваленов ²:



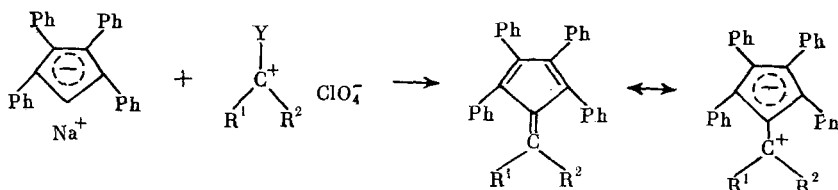
Поэтому соли циклопентадиенов получают в инертной атмосфере и немедленно (без выделения) применяют для дальнейших реакций.

Реакция солей арилзамещенных циклопентадиенов с FeCl_2 является единственным путем получения полиарилированных ферроценов ^{17, 18, 48, 49}.



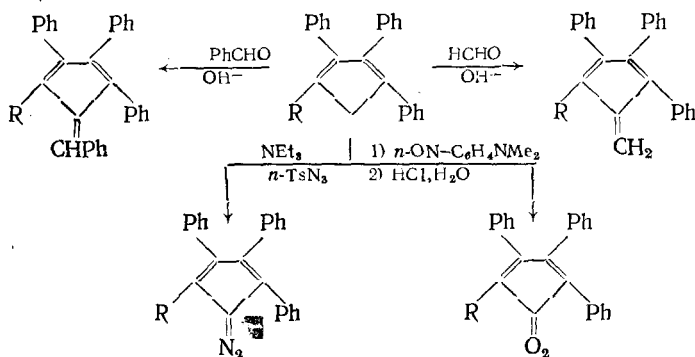
Таким методом удалось получить почти все полиарилированные ферроцены за исключением декафенилферроцена, что авторы ⁴⁹ объясняют пространственными препятствиями.

Натриевая и литиевая соли тетрафенилциклопентадиена вступают в реакции нуклеофильного замещения с 3,3-дихлор-1,2-дифенил-1-циклопропеном ⁵², с перхлоратом метоксидифенилциклопропилия ⁵¹, с перхлоратом 4-хлор-2,6-диметилтиопирилия ⁵³, с перхлоратом 2-метилтио-1,3-дитиолия ⁵⁴ и с бромистым тропилием ⁴⁷, образуя глубоко окрашенные соединения типа фульвенов, обладающие большими дипольными моментами:

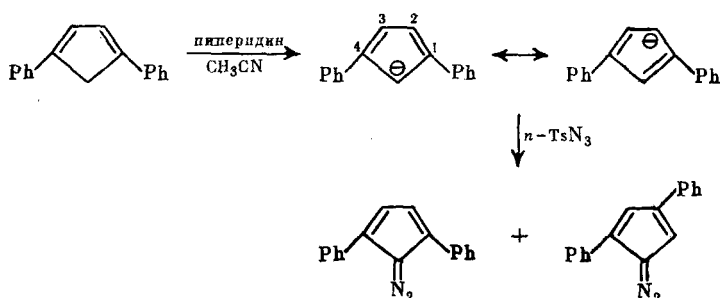


Арилзамещенные циклопентадиены в присутствии оснований конденсируются с альдегидами ^{12, 55, 56}, с *n*-нитрозодиметиланилином ^{16, 56} и с *n*-тозилазидом ^{3, 24, 50, 56-59}. Реакция с формальдегидом и бензальдегидом приводит к фульвенам, а реакция с *n*-нитрозодиметиланилином после гидролиза дает циклоны. Эти реакции неоднократно использованы для характеристики вновь полученных циклопентадиенов ^{14, 16, 29}.

В реакции с тозилазидом образуются диазоциклопентадиены, являющиеся исходными для целого ряда производных циклопентадиена, в том числе и для синтеза илидов арилзамещенных циклопентадиенов (см. стр. 1763).



Интересно, что в реакции 1,4-дифенил-1,3-циклопентадиена с тозиллазидом в присутствии пиперидина образуется смесь 1-диазо-2,5-дифенил-циклопентадиена (выход 58%) и 1-диазо-2,4-дифенилциклопентадиена (выход 30%)⁵⁹. Это объясняется тем, что в промежуточной частице — анионе 1,4-дифенил-1,3-циклопентадиена отрицательный заряд делокализован таким образом, что возникает заметный отрицательный заряд и у атома С(2)⁵⁹:



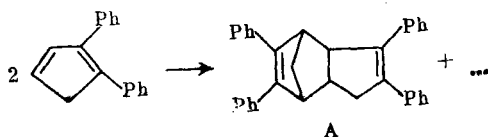
Аналогичное явление наблюдали Фриман и Лойд⁶⁰, которые получили 1-трифениларсоний-2,4-дифенилциклопентадиенилид в реакции 1,4-дифенил-1,3-циклопентадиена с окисью трифениларсина в триэтиламин. Ход реакции также объясняется образованием сопряженного аниона 1,4-дифенилциклопентадиена. Следовательно, в сопряженных анионах моно-, ди- и триарилциклопентадиенов естественно ожидать присутствия нескольких нуклеофильных центров из-за делокализации отрицательного заряда в цикле.

2. Арилзамещенные циклопентадиены в диеновом синтезе

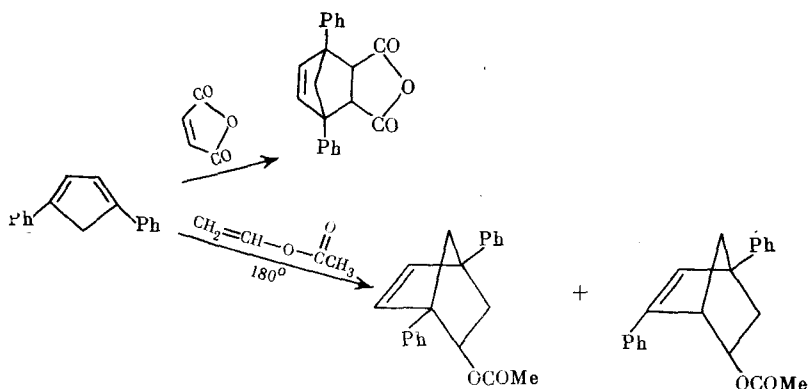
Подобно другим циклопентадиенам, арилзамещенные циклопентадиены могут вступать в реакцию диенового синтеза с различными диенофилами, в том числе с циклопентадиенами, хотя введение арилзаместителей пространственно затрудняет взаимную реакцию двух молекул циклопентадиена.

Фенилциклопентадиен в кристаллическом виде мономерен, но его перекристаллизация из лигроина приводит к образованию димера (структура димера не установлена, но предполагается, что димеризация происходит по механизму диенового синтеза)⁸.

1,2-Дифенил-1,3-циклопентадиен при длительном нагревании при 120° димеризуется с образованием смеси продуктов (преобладает структура А)^{4, 5, 61}:



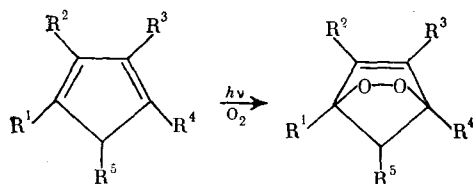
Димеризация 1,4-дифенил-1,3-циклопентадиена не наблюдалась, хотя диен легко вступает в реакции диенового синтеза с малеиновым ангидридом^{11, 62} и с винилацетатом⁶³.



При наличии трех или больше арильных заместителей димеризации по схеме диенового синтеза не происходит. Возможно, из-за взаимодействия *орто*-водородов фенильных заместителей фенильные группы «вывернуты» из плоскости цикlopentadiена^{18, 64}. Это затрудняет фронтальное расположение двух молекул замещенных цикlopentadiенов и образование переходного состояния, необходимого для диенового синтеза.

3. Фотоокисление и свободные радикалы пентаарилциклопентадиенов

1,4-Дифенил-1,3-циклопентадиен рекомендован^{65, 66} как фотосенсибилизатор, являющийся в то же время акцептором кислорода (с образованием соединений типа MO_2). Фотоокисление изучалось на примерах 1,2,3,4-тетрафенил-1,3-циклопентадиена и его алкилпроизводных⁹,⁶⁷, 1,2,3,4,5-пентафенил-1,3-циклопентадиена⁶⁸ и 1,2-дифенил-1,3-циклопентадиена^{5, 61}. Оказалось, что кислород присоединяется в положении 1,4 к диеновой системе, причем образуются эндоперекиси:

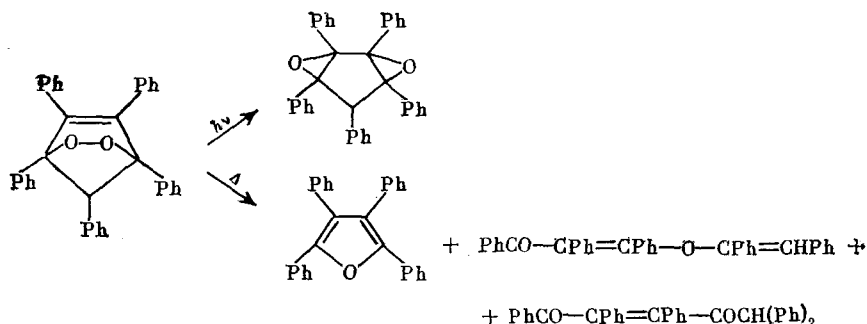


- а) $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = Ph$, $R^5 = H, Ph, Alk$;
 б) $R^1 = R^2 = Ph$, $R^3 = R^4 = R^5 = H$;
 в) $R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = Ph$, $R^3 = Me$

Структуры эндоперекисей подтверждены их различными химическими превращениями. Например, в случае эндоперекиси 1,2-дифенилциклопентадиена восстановление алюмогидридом лития дало 3,4-дифенил-4-циклопентен-*цис*-1,3-диол, а щелочный гидролиз дал 4-окси-3,4-дифенил-2-циклопентен-1-он⁶¹.

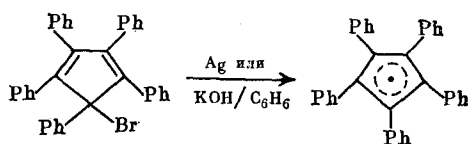
При освещении или при нагревании эндоперекиси претерпевают дальнейшие превращения с разрывом не только связей $C-O$ и $O-O$, но и $C-C$ -связей, и поэтому обычно при фотоокислении арилзамещенных цикlopentadiенов получается сложная смесь продуктов.

Например, эндоперецись 1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиена претерпевает превращение под влиянием как света, так и повышенной температуры ⁶⁸:



Окисление циклопентадиенов без освещения или с помощью других окислителей не исследовано, за исключением окисления анионов три- и тетрафенилциклопентадиена иодом ².

Известно большое число весьма стабильных глубоко окрашенных свободных радикалов 1,2,3,4,5-пентаарилциклопентадиенов; однако они получены не прямым окислением циклопентадиенов, а при взаимодействии Ag или KOH с пентаарилбромциклопентадиенами ^{14, 69-76}:

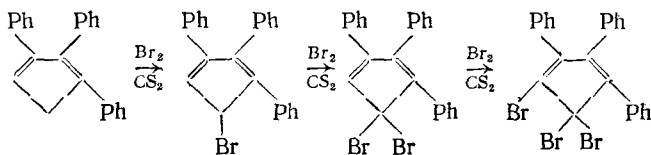


4. Галогенирование циклопентадиенов

Для взаимодействия арилзамещенных циклопентадиенов с галогенами характерны как реакции присоединения, так и замещения. Направление реакции зависит от условий, а также от применяемого агента галогенирования; легче протекает замещение.

При одночасовом кипячении 1,2,3-трифенил-1,3-циклопентадиена с N-бромсукцинимидом в четыреххлористом углероде образуется смесь 1-бром-2,3,4-трифенил-1,3-циклопентадиена и 5-бром-1,2,3-трифенил-1,3-циклопентадиена ⁷⁷; при двухчасовом кипячении получается 5,5-дибром-1,2,3-трифенил-1,3-циклопентадиен ². 1,2,4-Трифенил-1,3-циклопентадиен в таких же условиях образует 5-бром-1,2,4-трифенил-1,3-циклопентадиен ^{2, 10}.

С бромом в сероуглероде 1,2,3-трифенил-1,3-циклопентадиен замещает постепенно все три атома водорода ²:

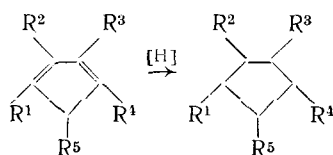


1,2,4-Трифенил-1,3-циклопентадиен с бромом по механизму присоединения — отщепления образует 2,5-дибром-1,3,4-трифенил-1,3-циклопентадиен ¹⁹.

При взаимодействии 1,2,3,4-Тетрафенил-1,3-циклопентадиена с бромом сразу замещаются оба атома водорода метиленовой группы с образованием 5,5-дибром-1,2,3,4-тетрафенил-1,3-циклопентадиена¹³. Для получения монобромпродукта необходимо пользоваться N-бромсукцинимидом или бромпиридинийнитратом⁷⁸. Аналогично с иодпиридинийнитратом получен 5-иод-1,2,3,4-тетрафенил-1,3-циклопентадиен⁷⁸, а с N-фенилсульфонил-S-(*n*-нитрофенил)-S-хлорсульфилимином — 5-хлор-1,2,3,4-тетрафенил-1,3-циклопентадиен⁷⁹.

5. Гидрирование арилзамещенных циклопентадиенов

Гидрирование арилзамещенных циклопентадиенов до производных цикlopentана применяется для установления и подтверждения структуры впервые полученных циклопентадиенов^{11, 13, 19, 80}:



- а) $R^1-R^4=Ph$, $R^2=R^3=R^5=H$;
 б) $R^1-R^4=n-Me-C_6H_4$; $R^2=R^3=R^5=H$;
 в) $R^2-R^3=R^5=Ph$, $R^1=R^4=H$;
 г) $R^1=R^2=R^3=R^4=Ph$, $R^5=H$

Для гидрирования пользуются водородом в присутствии катализаторов — никеля Ренея⁸⁰ или палладиевой черни¹⁴, или действуют иодистоводородной кислотой в присутствии красного фосфора^{13, 19}.

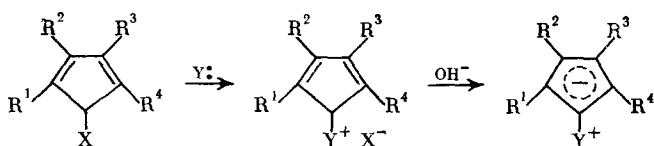
IV. ПОЛУЧЕНИЕ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛИДОВ

В литературе имеется большое количество данных о получении и свойствах три- и тетраарилциклопентадиенилидов, но лишь в 1974 г. были описаны первые диарилциклопентадиенилиды — 1-трифенилфосфоний и 1-трифениларсоний-2,4 и 2,5-дифенилциклопентадиенилиды⁶⁰. Затем были получены 1-(N-пиридиний)-2,3- и 3,4-дифенилциклопентадиенилиды²². Илиды арилциклопентадиенов пока не известны.

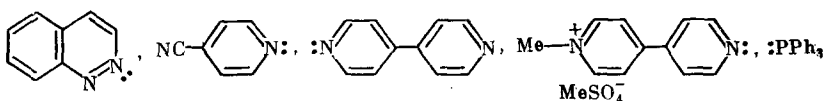
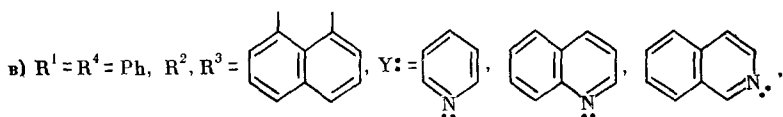
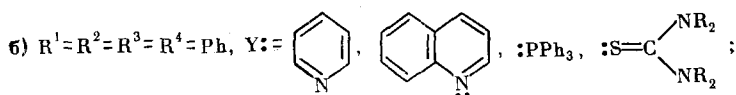
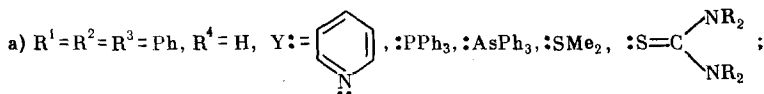
Арилзамещенные циклопентадиенилиды получены в основном двумя методами — солевым методом и разложением диазоциклопентадиенов. Кроме того, трифениларсонийциклопентадиенилиды получены конденсацией замещенного циклопентадиена с окисью трифениларсина в присутствии оснований^{60, 77} или пятиоксида фосфора⁸¹.

1. Солевой метод

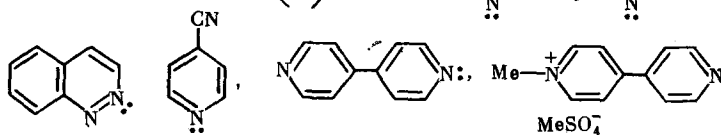
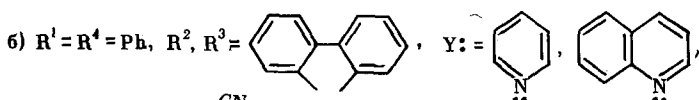
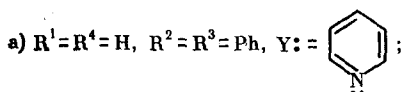
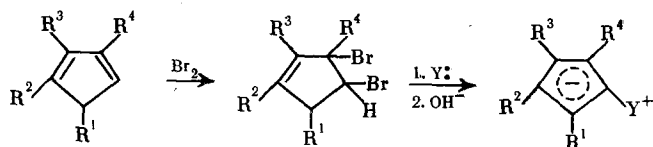
При солевом методе ониевые соли арилзамещенных циклопентадиенов обрабатывают основаниями для отщепления протона. Границы применения метода зависят от доступности ониевых солей⁸². Последние могут быть получены тремя способами, в первом из которых используются галогенпроизводные замещенного циклопентадиена^{60, 77, 83-86}.



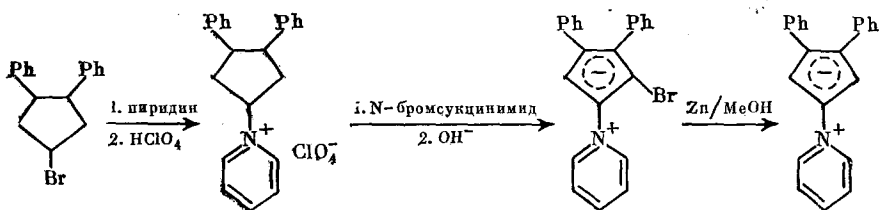
X = Cl или Br;



При синтезе по второму способу ониевая соль арилзамещенного циклопентадиена получается в реакции 1,2-дибром-3-циклопентадиена с основанием ²⁴, ⁸⁷:



При третьем методе применяется галогенциклопентан, но здесь необходимо дополнительно дегидрировать ониевую соль ²⁴:

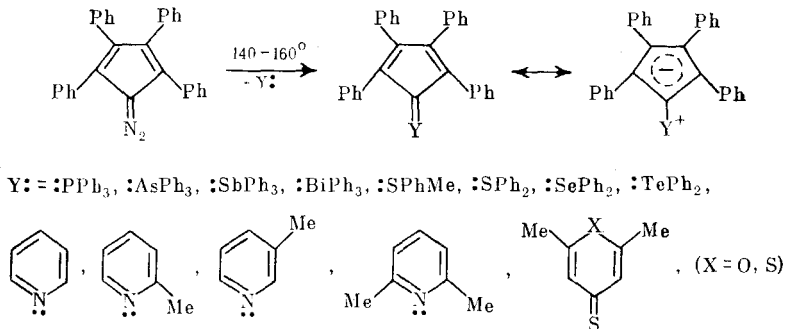


Во всех случаях в качестве основания использован гидроксид натрия водно-этанольном растворе.

Для реакции получения ониевых солей арилзамещенных цикlopentadiенов найдены два ограничения, первое из которых связано со стерическими препятствиями нуклеофильному замещению атома брома. Если в цикlopentadiеновом кольце у C(2) и C(5) имеются фенильные заместители, выход ониевых солей в реакции соответствующего бром-циклопентадиена с α -метил- или 2,6-диметилпиридином составляет 6%, а с хинолином реакция не идет⁸⁴. Из соответствующего хлорциклопентадиена и хинолина ониевая связь образуется с малым выходом⁸⁵, а применяя разложение диазоциклопентадиенов, т. е. метод, по которому в реагирующей частице — карбене нет стерических препятствий протекание реакции, ониевые соли получены с хорошими выходами⁸⁸. Второе ограничение связано с дегалогенированием в реакции галогенциклопентадиенов с трифенилфосфином в кислотных растворителях. В этой реакции наблюдается образование не ониевых солей, а исходных замещенных цикlopentadiенов^{77, 85}. Авторы⁷⁷ это объясняют атакой трифенилфосфином атома брома.

2. Разложение диазоциклопентадиенов

Термическое разложение арилзамещенных диазоциклопентадиенов в присутствии нуклеофильных частиц использовано для получения целого ряда тетрафенилциклопентадиенилидов^{59, 86, 88, 90–99}, так как сам диазотетрафенилциклопентадиен синтезируется легко⁸⁸:



При применении в качестве катализатора медно-бронзового порошка удается понизить температуру реакции и провести реакцию в таких растворителях, как бензол, циклогексан, этанол; выход илидов при этом повышается⁶⁰.

Каталитическим разложением 1-диазо-2,3,4-трифенилциклопентадиена получены 1-трифенилфосфоний- и 1-трифениларсоний-2,3,4-трифенилциклопентадиенилиды⁶⁰, хотя раньше было сообщено⁷⁷, что для получения незамещенных в 2- или 5-положениях ониевых бетаинов цикlopentadiена нельзя применить метод разложения диазоциклопентадиенов.

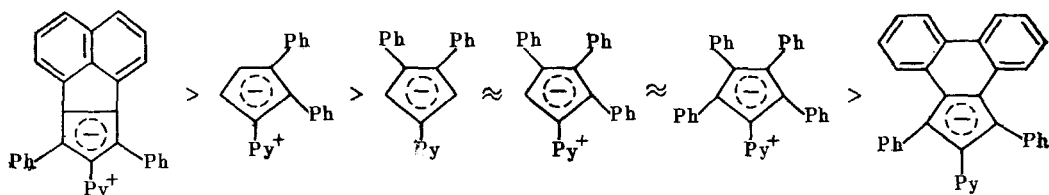
Разложением 1-диазо-2,5-дифенилциклопентадиена в присутствии трифенилфосфина и трифениларсина получены 1-трифенилфосфоний- и 1-трифениларсоний-2,4-дифенилциклопентадиенилиды. Это объясняют⁶⁰ тем, что положения 3 и 4 в промежуточно образующемся 1-карбене 2,5-дифенилциклопентадиена пространственно выгоднее положения 1 при нуклеофильной атаке трифенилфосфина или трифениларсина.

Теоретически возможны два пути образования илидов расщеплением диазосоединений. Нуклеофил (PPh_3 , $AsPh_3$ и др.) может первоначально присоединиться к диазосоединению, а образующийся аддукт разлагаться с выделением азота до илида. Возможен путь образования илида через карбен, который отчасти подтверждается термогравиметрическим исследованием этих реакций¹⁰⁰.

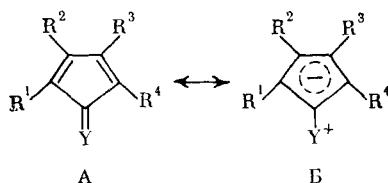
V. СВОЙСТВА АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛИДОВ

1. Физические свойства и строение

Арилзамещенные цикlopentadiенилиды — кристаллические вещества, мало растворимые в воде, этаноле, эфире, гексане, растворимые в бензоле, хлороформе. Фосфониевые, арсониевые, сульфониевые и селениониевые илиды стабильны и разлагаются только при освещении. Пиридиниевые и другие N-гетерониевые, стибониевые илиды стабильны в твердом состоянии, а в растворах разлагаются. Теллурониевые и висмутониевые илиды медленно разлагаются в твердом состоянии, и быстро — в растворах^{86, 101}. Стабильность илидов зависит не только от ониевой части молекулы, но и от арильных заместителей при цикlopentadiеновом кольце. Например, известные пиридиниевые илиды арилзамещенных цикlopentadiенов по стабильности можно расположить в следующий ряд:



Стабильность илидов обычно объясняют⁸⁶ природой связи между гетероатомом и пятичленным циклом, что в свою очередь зависит от распределения зарядов в молекуле (от «вклада» дипольной структуры Б).





При увеличении объема гетероатома увеличивается диффузный характер d -орбитали, а эффективность взаимодействия $2p$ -электронов карбаниона и вакантных d -орбиталей гетероатома уменьшается (уменьшается вклад структуры А). Стабильность уменьшается также при уменьшении электростатического взаимодействия между карбанионом и ониевым гетероатомом (при понижении электроотрицательности гетероатома, при удлинении связи углерод — гетероатом)⁸⁶. Стабильность арилзамещенных цикlopentadiенилидов уменьшается, если арильные или ониевые заместители «вывернуты» из плоскости цикlopentadiена из-за стерической нагруженности молекулы.

ТАБЛИЦА 1

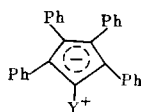
Длинноволновые поглощения тетрафенилциклопентадиенилидов^{85,86}

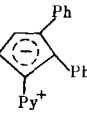
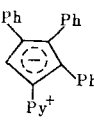
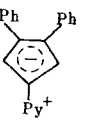
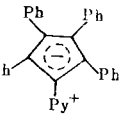
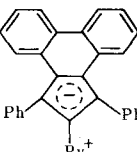
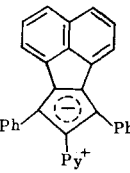
Y	PPh ₃	AsPh ₃	SbPh ₃	BiPh ₃	SPh ₂
$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$ (растворитель)	288* (EtOH)	291* (EtOH)	349 (CHCl ₃)	525 (EtOH); 596 (бензол)	292*; 328*(пл.) (EtOH)

Y	SePh ₂	TePh ₂		
$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$ (растворитель)	294*; 347* (пл.) (EtOH)	335 (MeOH) 347 (бензол)	538 (EtOH) 595 (бензол)	587 (EtOH) 645 (бензол)

* Максимум поглощения не зависит от растворителя (не наблюдаются сольватохромии).

ТАБЛИЦА 2

Длинноволновые поглощения пиридиниевых илидов арилзамещенных цикlopentadiенов²²

Пиридиниевый илид арилциклопентадиена						
$\lambda_{\text{макс}}$ (в бензоле)	572	582	589	590	630	650
$\lambda_{\text{макс}}$ (в этаноле)	530	530	547	535	572	590

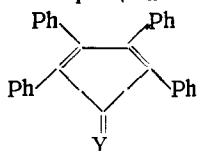
Наилучшим образом структуру илида можно охарактеризовать с помощью рентгеноструктурного анализа вещества, однако рентгенографически исследованы только некоторые илиды незамещенного цикlopentadiена¹⁰²⁻¹⁰⁴.

Все илиды — вещества желтого цвета, исключение составляют N-гетерониевые и висмутониевые илиды, которые в кристаллическом виде интенсивно окрашены ($\lambda_{\text{макс}} \sim 500-800 \text{ нм}$)^{85, 87, 101} (табл. 1).

У ряда илидов ($Y = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3, \text{SPh}_2, \text{SePh}_2$) максимум длинноволнового поглощения не зависит от растворителя, а у висмутониевого и теллурониевого илида тетрафенилциклопентадиена⁸⁶ и всех N-гетерониевых илидов арилзамещенных цикlopentadiенов^{22, 77, 85, 87} наблюдается отрицательная сольватохромия. Небольшая сольватохромия найдена у 1-трифенилфосфоний-2,3,5-трифенил- и 2,4-дифенилциклопентадиенилида⁶⁰ (табл. 2).

Предполагают, что бетайны, у которых наблюдается сольватохромия, в основном состоянии имеют структуру Б или вклад структуры Б

ТАБЛИЦА 3

Дипольные моменты арилциклопентадиенилидов ¹⁰⁵

Y	μ, Д	Y	μ, Д
SPh ₂	6,69		6,99
SPhMe	6,90		
PPh ₃	7,75		
AsPh ₃	8,32		
SbPh ₃	2,2		

большой, и длинноволновое поглощение связано с внутримолекулярным переносом заряда.

Определены дипольные моменты в бензольном растворе при 25° для некоторых тетрафенилциклопентадиенилидов и 2,3,4-трифенилциклопентадиенилидов (табл. 3) ¹⁰⁵. Величины дипольных моментов указывают на то, что в ряду бетаинов $S < P < As$ вклад ионной структуры (Б) растет. Низкое значение дипольного момента трифенилстибоний-тетрафенилциклопентадиенилида объясняется ассоциацией бетаина с растворителем или с самим собой ¹⁰⁵.

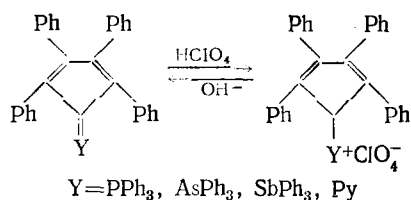
У тетрафенилциклопентадиенилидов дипольный момент больше, чем у трифенилциклопентадиенилидов и илидов незамещенного циклопентадиена ¹⁰⁶; следовательно, замещение фенильными группами ведет к увеличению вклада ионной структуры в основном состоянии молекул.

Для ряда илидов 7,9-дифенил-8Н-циклопент[а]аценафтилена определены величины потенциалов ионизации путем спектрофотометрического исследования межмолекулярных комплексов с переносом заряда ⁸⁵. Найдено, что изученные илиды представляют собой новый класс сильных электронодоноров с потенциалами ионизации 6,7—6,75 эв.

2. Реакции арилзамещенных циклопентадиенилидов

а) Кислотно-основные превращения

Арилзамещенные циклопентадиенилиды являются основаниями, и с кислотами, такими как хлорная, бромистоводородная и др., образуют соли, которые легко гидролизуются до исходных илидов. Это превращение является единственным методом очистки в растворах нестабильных илидов ⁸⁶.



Однако некоторые циклопентадиенилиды дифенилсульфония ¹⁰⁷, дифенилселенония и дифенилтеллурония оказываются слишком слабыми основаниями и не протонируются минеральными кислотами.

Для ряда 2,3,4-трифенил- и тетрафенилциклопентадиенилидов определены константы кислотности и протонированных форм в 95%-ном этаноле (табл. 4) ^{101, 107}. Из табл. 4 следует, что основность илидов на-

ТАБЛИЦА 4

Константы кислотности pK_a протонированных форм
арилциклопентадиенилидов^{101, 107}

Илид тетрафенилдициклопентадиена			Илид 2,3,4-трифенилдициклопентадиена	
$Y=PPh_3$	$Y=AsPh_3$	$Y=SbPh_3$	$Y=PPh_3$	$Y=AsPh_3$
5,3	7,6	7,6	4,2	5,6

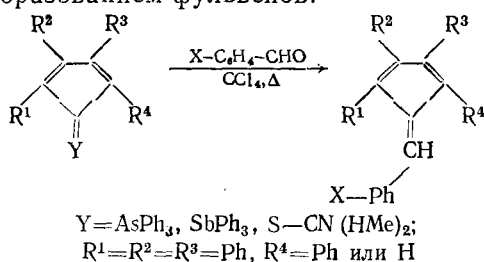
ходится в тесной связи с полярностью молекулы. С уменьшением степени взаимодействия $2p$ -электронов аниона с вакантными орбиталями гетероатома основность в ряду уменьшается $\text{Sb} > \text{As} > \text{P}$. Для трифенилциклопентадиенилидов значения pK_a меньше, чем для тетрафенилциклопентадиенилидов, что указывает на большую термодинамическую стабильность трифенилциклопентадиенилидов¹⁰¹.

Место протонирования зависит от строения иллада. При исследовании ПМР-спектров циклопентадиенилидов в трифторуксусной кислоте^{60, 101} установлено, что протонируется углеродный атом без заместителя. Например, 2,3,4-трифенилциклопентадиенилиды протонируются в положении 5, а 2,5-дифенилциклопентадиенилиды — в положении 3. Напротив, 2,3,5-трифенилциклопентадиенилиды не протонируются в свободном положении 4, так как в ПМР-спектрах отсутствует сигнал метиленовой группы.

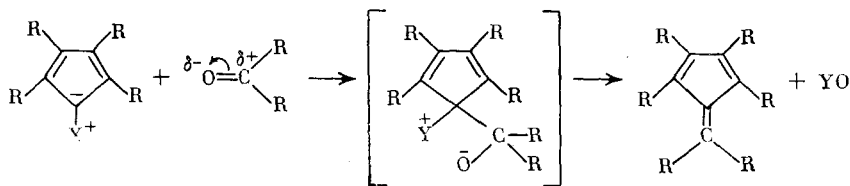
б) Реакция с полярной двойной связью

В ряду трифенил- и тетрафенилциклопентадиенилидов изучены реакции с альдегидами и с *n*-нитрозобензолом^{60, 83, 86, 101}.

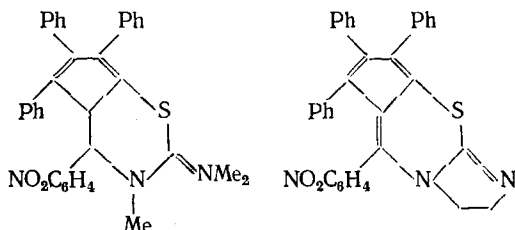
В реакции с альдегидами (бензальдегидом, *n*-нитробензальдегидом) вступают только трифениларсониевые, трифенилстибониевые и тиюро-ниевые илиды с образованием фульвенов:



Образование фульвенов объясняют ⁸⁶ нуклеофильным присоединением илида к карбонильной группе с возникновением аддукта и дальнейшим его превращением:

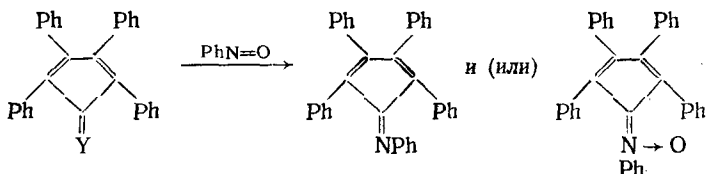


В реакции 1-тиоуроний-2,3,4-трифенилциклопентадиенилида с *p*-нитробензальдегидом образуются в основном сильно окрашенные продукты следующей структуры⁸³:



Образование подобных соединений объясняется⁸³ атакой *p*-нитробензальдегидом незамещенного положения 5 (а не положения 1) в циклопентадиеновом кольце с последующей атакой на один из атомов азота.

Илиды ($Y=PPh_3$, SPh_2 , $SePh_2$, $TePh_2$) с альдегидами не реагируют. В реакции илидов тетраарилпентадиена с нитробензолом образуется анил тетраарилциклопентадиенона, или смесь обоих веществ^{83, 86, 101}:



Дифенилсульфониевый и дифенилселенониевый тетрафенилциклопентадиенилиды при 18-часовом кипячении в CCl_4 с нитробензолом образуют окись анила тетрафенилциклопентадиенона с выходом 5 и 80% соответственно. В тех же условиях тетрафенилциклопентадиенилид ($Y=AsPh_3$) образует смесь анила (35%) и окиси анила (48%), а илид ($Y=SbPh_3$) — только окись анила (выход 80%) и при более кратковременном кипячении⁸⁶.

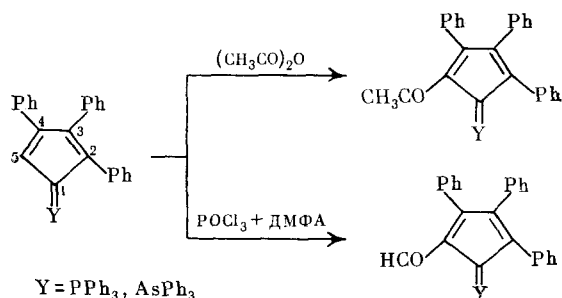
2,3,4-Трифенилциклопентадиенилиды в реакциях с полярными двойными связями более реакционноспособны, чем их тетрафенил аналоги, несмотря на то, что основность первых меньше, т. е. нуклеофильность илидов ($Sb > As > Se > S > P$) не симбатна их основности ($Sb > As > P \gg S \sim Se$) из-за большой чувствительности нуклеофильных реакций к стерическим факторам¹⁰⁷.

в) Реакции электрофильного замещения

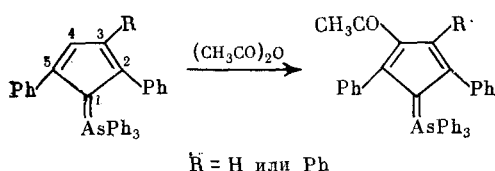
Реакции электрофильного замещения в ряду илидов незамещенного циклопентадиена хорошо изучены^{106, 108-110}. Найденные закономерности сохраняются и для арилзамещенных циклопентадиенилидов.

Замещение легче происходит в положение 2(5), а если это место занято, то в положение 3(4)⁶⁰, что объясняется более выгодным переходным состоянием при замещении в положении 2(5)¹⁰⁸.

1-Трифенилфосфоний- и 1-трифениларсоний-2,3,4-трифенилциклопентадиенилиды ацилируются уксусным ангидридом⁸¹, формируются по Вильсмейеру¹⁰¹ до соответствующих 5-замещенных илидов:



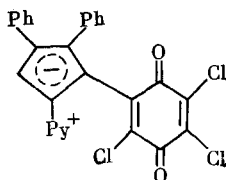
2,5-Дифенилциклопентадиенилиды и 2,3,5-трифенилциклопентадиенилиды ацилируются в положении 4⁶⁰:



1-Трифенилфосфоний-2,4-дифенилциклопентадиенилид при ацилировании образует смесь 3- и 5-ацилпродуктов, в которой преобладает 5-изомер, а при формировании по Вильсмейеру образует дизамещенный продукт 1-трифенилфосфоний-3,5-диформил-2,4-дифенилциклопентадиенилид⁶⁰.

Исследована реакция азосочетания 1-фосфоний- и 1-арсоний-2,4-дифенил-, 2,5-дифенил- и 2,3,4-трифенилциклопентадиенилидов. В реакции образуется 2(5)-азосоединения — вполне стабильные вещества красного цвета⁶⁰.

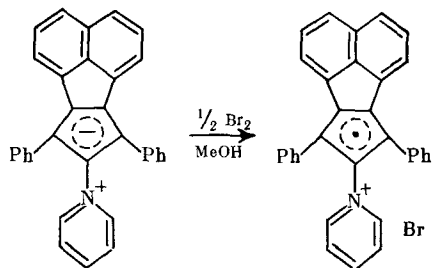
1-(N-пиридиний)-3,4-дифенилциклопентадиенилид реагирует с *n*-хлоранилом, образуя продукт электрофильного замещения — стабильный бетаин, имеющий в видимой области спектра две полосы поглощения (при 480—520 нм и при 800 нм). Первый максимум поглощения проявляет отрицательную сольватохромию, второй не зависит от растворителя. Таким образом, наблюдается интересное явление — одновременный внутримолекулярный перенос заряда от аниона 3,4-дифенилциклопентадиена как к оиевому заместителю (~500 нм), так и к заместителю в положении 2 (~800 нм)²²:



г) Реакции окисления

N-Гетерониевые, стибониевые, теллурониевые и висмутониевые илidy арилзамещенных цикlopentadiенов малостабильны^{24, 86, 101}. Неустойчивость связана с их легкой окисляемостью кислородом воздуха, так как в инертной атмосфере соединения более устойчивы. Однако продукты разложения (окисления кислородом) илidy до сих пор не изучались. Показано только²², что при окислении бромом илidy 8-(N-пиридиний)-

7,9-дифенил-8Н-циклопент [а] аценафтилена образуется соль катион-радикала — в кристаллическом виде весьма стабильное вещество желто-зеленого цвета, которое легко разлагается в растворах:



$\lambda_{\text{макс}} = 570 \text{ нм}$ (в CH_3CN) $\lambda_{\text{макс}} = 640 \text{ нм}$ (в CH_3CN)

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Rio, J. Mion-Coatleven, Bull. soc. chim. France, 1966, 3774.
2. P. Pauson, B. Williams, J. Chem. Soc., 1961, 4153.
3. А. Н. Елизарова, Химия цикlopентенонов, «Наука», М., 1966, стр. 150.
4. P. Bladon, S. McVey, P. Pauson, J. Chem. Soc., C, 1966, 306.
5. G. Rio, M. Charifi, Bull. soc. chim. France, 1970, 3585.
6. R. Riemschneider, R. Nerin, Monatsh. Chem., 91, 829 (1960).
7. W. Borsche, W. Menz, Chem. Ber., 41, 190 (1908).
8. D. Farnum, A. Mostashari, A. Hagedorn, J. Org. Chem., 36, 699 (1971).
9. G. Rio, G. Sanz, Bull. soc. chim. France, 1966, 3775.
10. B. Freeman, J. Gagan, D. Lloyd, Tetrahedron, 29, 4307 (1973).
11. N. Drake, J. Adams, J. Am. Chem. Soc., 61, 1326 (1939).
12. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. М. Тонян, В. А. Матосян, Ж. орг. химии, 10, 1994 (1974).
13. J. Wislicenus, H. Carpenter, Lieb. Ann., 302, 223 (1898).
14. K. Ziegler, B. Schnell, Там же, 445, 266 (1925).
15. E. Auerbach, Chem. Ber., 36, 933 (1903).
16. L. Mehr, E. Becker, P. Spoerri, J. Am. Chem. Soc., 77, 984 (1955).
17. M. Rosenblum, W. Glenn, A. Banerjee, C. Bennet, Там же, 84, 2726 (1962).
18. P. Pauson, Там же, 76, 2187 (1957).
19. F. Newman, Lieb. Ann., 302, 237 (1898).
20. M. Ogliaruso, M. Romanelli, E. Becker, Chem. Rev., 65, 261 (1965).
21. N. Sonntag, S. Linder, E. Becker, P. Spoerri, J. Am. Chem. Soc., 75, 2283 (1953).
22. Я. Н. Крейцберга, Автореферат канд. дисс., РПИ, Рига, 1977.
23. M. Cava, K. Narashimhan, J. Org. Chem., 34, 3641 (1969).
24. H. Czwikla, Dissert. Technischen Universität Hannover, 1971.
25. W. Ried, W. Merkel, H. Herrmann, Lieb. Ann., 750, 91 (1971).
26. H. Bandara, N. Rajaschera, S. Sotheeswaren, Tetrahedron, 30, 2587 (1974).
27. W. Ried, H. Herrmann, Там же, 769, 201 (1974).
28. M. Gallagher, I. Jenkins, J. Chem. Soc., C, 1969, 2605.
29. D. Taber, E. Becker, P. Spoerri, J. Am. Chem. Soc., 76, 776 (1954).
30. K. Kun, P. Spoerri, Там же, 77, 4676 (1955).
31. A. Bonagura, M. Meyers, S. Storfer, E. Becker, Там же, 76, 6122 (1954).
32. S. Linder, E. Becker, P. Spoerri, Там же, 75, 5972 (1953).
33. R. Fuson, O. York, J. Org. Chem., 18, 570 (1953).
34. R. Bresloy, H. Won Chang, R. Hill, E. Wasserman, J. Am. Chem. Soc., 89, 1112 (1967).
35. H. Volz, Tetrahedron Letters, 1964, 1899.
36. R. Bresloy, H. WonChang, J. Am. Chem. Soc., 83, 3727 (1961).
37. R. Bresloy, H. WonChang, Там же, 85, 2033 (1963).
38. G. Rio, A. Ranjon, Compt. rend., 254, 2997 (1962).
39. C. Dufraise, G. Rio, A. Libertes, Там же, 256, 1873 (1963).
40. A. Youssef, M. Ogliaruso, J. Org. Chem., 37, 2601 (1972).
41. F. Leavitt, T. Manuel, F. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 82, 5099 (1960).
42. E. Braye, W. Hubel, Y. Caplier, Там же, 83, 4406 (1961).
43. M. Tsutsui, Там же, 81, 6090 (1959).
44. A. Nakamura, N. Hagihara, Nippon Kagaku Zasshi, 84, 344 (1963); C. A., 59, 14021 (1961).

45. A. Streitwieser, L. Lebenszahl, J. Am. Chem. Soc., 98, 2188 (1975).
46. K. Yamamoto, M. Morioka, I. Murata, Tetrahedron Letters, 1975, 3009.
47. H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe, W. Faist, Lieb. Ann., 698, 34 (1966).
48. V. Veinmayr, J. Am. Chem. Soc., 77, 3012 (1955).
49. McVey, P. Pauson, J. Chem. Soc., 1965, 4312.
50. F. Klages, K. Bott, Chem. Ber., 97, 735 (1964).
51. T. Eicher, A. Loscher, Z. Naturforsch., B, 21, 295 (1966).
52. E. Bergmann, J. Arganet, Chem. Commun., 1965, 512.
53. B. Eistert, J. Arackal, Chem. Ber., 108, 2397 (1975).
54. A. Lüttringhaus, H. Berger, H. Prinzbach, Tetrahedron Letters, 1965, 2121.
55. W. Diltthey, P. Huchtemann, J. prakt. Chem., 154, 238 (1940).
56. P. Pauson, B. Williams, J. Chem. Soc., 1961, 4162.
57. F. Klage, K. Bott, P. Hegenberg, H. Jung, Chem. Ber., 98, 3765 (1965).
58. D. Lloyd, F. Wasson, J. Chem. Soc., C, 1966, 408.
59. M. Regitz A. Liedhegener, Tetrahedron, 23, 2701 (1967).
60. B. Freeman, D. Lloyd, Там же, 30, 2257 (1974).
61. G. Rio, M. Charifi, Compt. rend., 268, 1960 (1961).
62. K. Leppanen, Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser. A, 11, 50 (1965); C. A., 64, 14112 (1966).
63. K. Leppanen, Suomen Kem., B44, 384 (1971).
64. G. Euvard, P. Piret, G. Germain, M. Van Meerssche, Acta Cryst., B, 27, 661 (1971).
65. G. Schenck, W. Muller, Naturwissenschaften, 41, 474 (1954); C. A., 49, 8886 (1955).
66. G. Schenck, Naturwissenschaften, 41, 452 (1954); C. A., 49, 10068 (1955).
67. C. Dufraisse, G. Rio, J. Basselier, Compt. rend., 246, 1640 (1958).
68. J. Basselier, J. LeRouse, Там же, 268, 970 (1960).
69. D. Reitz, J. Chem. Phys., 34, 701 (1961).
70. H. Kurreck, W. Broser, Chem. Ber., 98, 11 (1965).
71. K. Möbius, Z. Naturforsch., A, 20, 1117 (1965).
72. W. Broser, H. Kurreck, P. Siegle, Chem. Ber., 99, 2246 (1966).
73. C. Tuzun, Commun. Fac. Sci. Univ. Ankara, Ser. B, 13, 53 (1966); C. A., 68, 21612 (1968).
74. W. Broser, P. Siegle, H. Kurreck, Chem. Ber., 101, 69 (1968).
75. W. Broser, J. Reusch, H. Kurreck, P. Siegle, Там же, 102, 1715 (1969).
76. D. Janzen, H. Kurreck, Tetrahedron, Letters, 1972, 5231.
77. D. Lloyd, M. Singer, J. Chem. Soc., C, 1971, 2941.
78. H. Kainer, Lieb. Ann., 578, 232 (1952).
79. С. С. Трач, Н. С. Зефилов, Ж. орг. химии, 10, 219 (1974).
80. А. В. Страшенко, С. В. Завгородный, Там же, 3, 91 (1967).
81. G. Harris, D. Lloyd, N. Preston, M. Singer, Chem. Ind., 1968, 1483.
82. А. Джонсон, Химия илидов, «Мир», М., 1969, стр. 58.
83. D. Lloyd, R. Millar, H. Lumbroso, C. Liegeois, Tetrahedron, 33, 1379 (1977).
84. D. Lloyd, J. Sneezum, Там же, 1958, 334.
85. Я. Н. Крейцберга, В. Э. Кампар, О. Я. Нейланд, Ж. орг. химии, 11, 1508 (1975).
86. B. Freeman, D. Lloyd, M. Singer, Tetrahedron, 28, 343 (1972).
87. Я. Н. Крейцберга, О. Я. Нейланд, В. Э. Кампар, Ж. орг. химии, 11, 1941 (1975).
88. D. Lloyd, M. Singer, J. Chem. Soc., C, 1971, 2939.
89. D. Lloyd, M. Singer, M. Regitz, A. Liedhegener, Chem. Ind., 1967, 324.
90. D. Lloyd, M. Singer, Там же, 1967, 510.
91. D. Lloyd, M. Singer, Там же, 1967, 787.
92. D. Lloyd, M. Singer, Chem. Commun., 1967, 1042.
93. D. Lloyd, M. Singer, Chem. Ind., 1967, 118.
94. D. Lloyd, M. Singer, Chem. Commun., 1967, 390.
95. B. Freeman, D. Lloyd, Там же, 1970, 924.
96. I. Band, D. Lloyd, M. Singer, F. Wasson, Там же, 1966, 544.
97. D. Lloyd, F. Wasson, Chem. Ind., 1963, 1559.
98. D. Lloyd, F. Wasson, J. Chem. Soc., C, 1966, 1086.
99. G. Seitz, Angew. Chem., 81, 518 (1969).
100. B. Freeman, G. Harris, B. Kennedy, Chem. Commun., 1972, 913.
101. D. Lloyd, M. Singer, Tetrahedron, 28, 353 (1972).
102. H. Annon, G. Wheeler, P. Watts, J. Am. Chem. Soc., 95, 6158 (1973).
103. Z. Yoshida, S. Yoneda, T. Yato, M. Hazawa, Tetrahedron Letters, 1973, 873.
104. В. Г. Андрианов, Ю. Т. Стручков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 687.
105. H. Lumbroso, D. Lloyd, G. Harris, Compt. rend., C 278, 219 (1974).
106. Z. Yoshida, S. Yoneda, I. Murata, J. Org. Chem., 38, 3537 (1973).
107. D. Lloyd, M. Singer, Chem. Ind., 1968, 1277.
108. D. Lloyd, M. Singer, Там же, 1971, 786.
109. Z. Yoshida, S. Yoneda, I. Murata, H. Hashimoto, Tetrahedron Letters, 1971, 1523.
110. Z. Yoshida, S. Yoneda, M. Hazawa, J. Org. Chem., 37, 1364 (1972).