

УДК 547.514.72

АРИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНЫ И ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛИДЫ

Я. Н. Крайцберга, О. Я. Нейланда

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

Библиография — 110 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

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

I. ВВЕДЕНИЕ

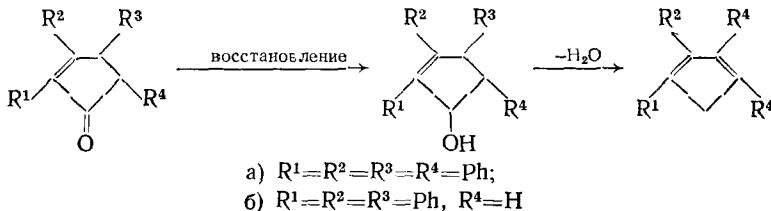
Некоторые фенилзамещенные цикlopентадиены нашли применение как фотосенсибилизаторы, однако главный интерес арилцикlopентадиены вызывают как исходные вещества для синтеза цикlopентадиенилидов, фульвенов, ферроценов и других соединений.

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

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ

1. Синтез на основе цикlopентенононов

Цикlopентенононы используются для получения замещенных цикlopентадиенов благодаря высокой реакционной способности карбонильной группы в реакции восстановления и в реакции Гриньяра^{1, 2}. Обычно используют 2-цикlopентен-1-оны — более стабильные и доступные по сравнению с 3-цикlopентен-1-онами³.

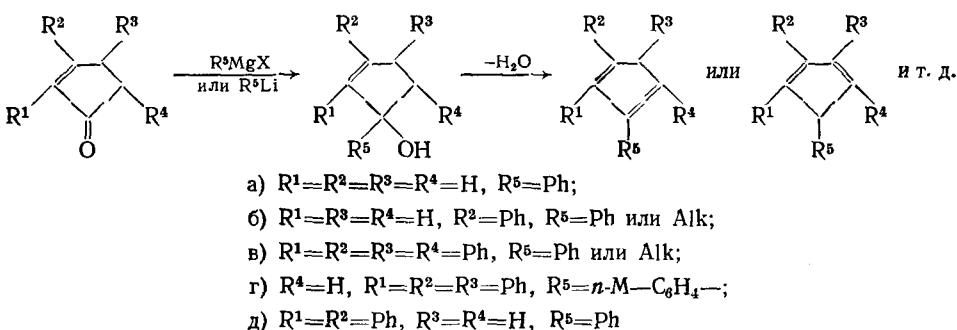


Как селективный восстановитель карбонильной группы в сопряженной системе еона использовался алюмогидрид лития в эфире при комнатной температуре¹ и борогидрид натрия в водно-диоксановом растворе². Выходы цикlopентадиенов достигают 70—90% от теоретического, синтез можно реализовать в одну стадию без выделения промежуточных

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

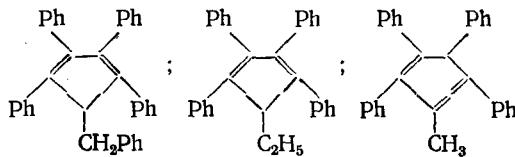
Безуспешной оказалась попытка^{1, 4} использовать этот метод для получения 1,2-дифенил-1,3-цикlopентадиена, так как 3,4-дифенил-2-цикlopентен-1-ол при кислотной дегидратации осмоляется, и 1,2-дифенил-1,3-цикlopентадиен образуется в малых количествах, а изомерный 3,4-дифенил-3-цикlopентен-1-ол воду не отщепляет. 1,2-Дифенил-1,3-цикlopентадиен удалось получить с малым выходом восстановлением 4-хлор-2,3-дифенил-2-цикlopентен-1-она алюмогидридом лития⁵.

Для синтеза замещенных цикlopентадиенов чаще пользуются реакцией цикlopентенонаов с магний- и литийорганическими соединениями с последующей дегидратацией без выделения промежуточных карбинолов⁶⁻¹⁰:



Таким образом получены 1-фенил-1,3-цикlopентадиен⁶, 1,4-дифенил-1,3-цикlopентадиен^{7, 8}, 1,2,3,4,5-пентафенилцикlopентадиен⁹, 1-n-толил-2,3,4-трифенил-1,3-цикlopентадиен и 1,2,3-трифенил-1,3-цикlopентадиен¹⁰.

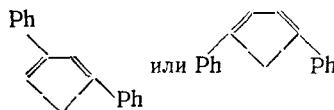
При получении цикlopентадиенов нельзя судить об их структуре, исходя из строения исходного вещества, в конкретном случае — из строения цикlopентенона, так как установлено³, что изомерные по внутрициклическим двойным связям замещенные цикlopентадиены находятся в состоянии термодинамического равновесия. 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-цикlopентадиен и 5-этил-1,2,3,4-тетрафенил-1,3-цикlopентадиен, а их метильный аналог имеет структуру 2-метил-1,3,4,5-тетрафенил-1,3-цикlopентадиена⁹:



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

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

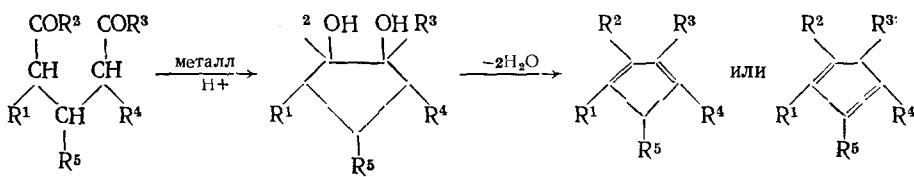
из них. Более вероятным кажется существование только 1,4-дифенил-



1,3-цикlopентадиена, так как эту структуру подтверждают спектры ПМР⁸ и продукты озонолиза диена¹¹, а также идентичность свойств с ранее⁷ описанным 1,3-дифенил-1,3-цикlopентадиеном. 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 дифенилцикlopентадиена, 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 циклизуются (продолжительным кипячением с цинком в уксусной кислоте¹³⁻¹⁹ или амальгамированным алюминием в водном этаноле¹⁷) в цикlopентандиолы. Вторая стадия — цикlopентандиолы 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 арилцикlopентадиены¹³⁻¹⁹:



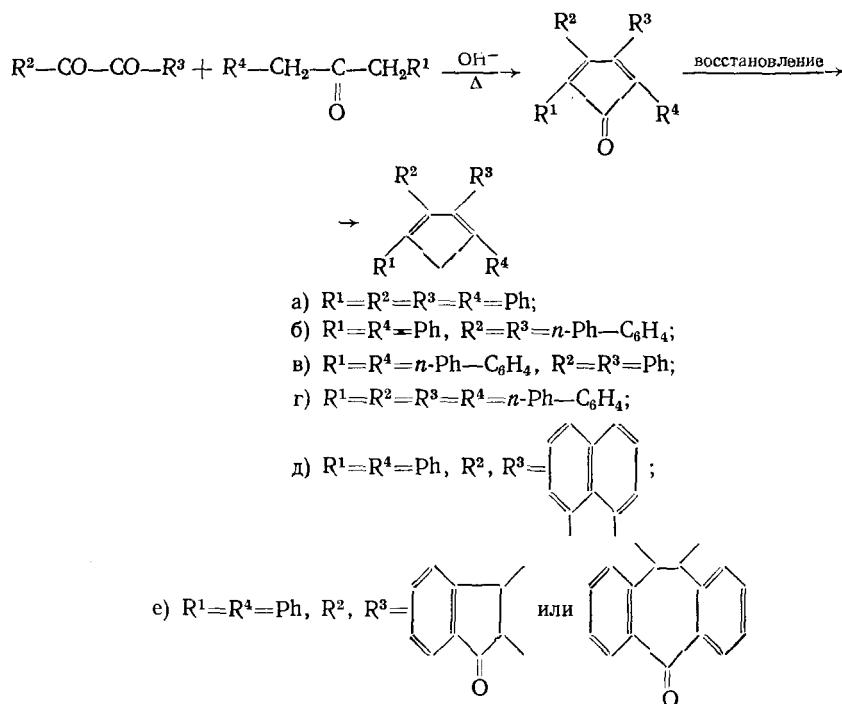
- a) R¹=R²=R³=R⁴=Ph, R⁵=H;
- б) R¹, R², R³, R⁴=X—C₆H₄— (X=Cl, Me, OMe, NMe₂), R⁵=H;
- в) R²=R³=n-MeO—C₆H₄—, R¹=R⁴=R⁵=H;
- г) R¹=R²=R³=Ph, R⁴=R⁵=H;
- д) R²=R³=R⁵=Ph, R¹=R⁴=H

1,2,3,5-Тетрафенилцикlopентан-1,2-диол и 1,2,3-тетрафенилцикlopентан-1,2-диол в кислой среде отщепляют воду, образуя один и тот же 1,2,3,4-тетрафенил-1,3-цикlopентадиен¹⁵, который, видимо, является термодинамически наиболее стабильным изомером тетрафенилцикlopентадиенов.

3. Синтез циклопентадиенов на основе циклопентадиенонон

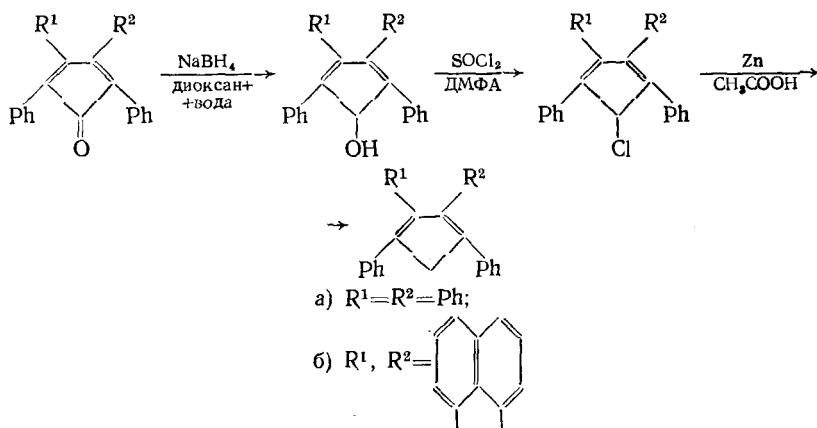
Циклопентадиеноны, или циклоны, являются очень реакционноспособными соединениями с сильной тенденцией димеризоваться по схеме диенового синтеза, так что моно- и диарилциклоны могут существовать только в виде димера²⁰. Поэтому в качестве исходных веществ для синтеза циклопентадиенов можно использовать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

ацетонами²¹⁻²⁷:



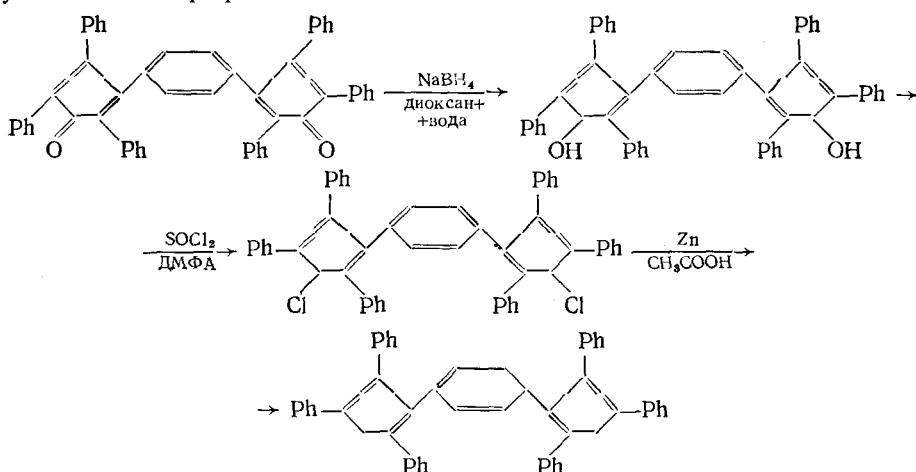
Впервые Зонтаг с сотр.²¹ пытались селективно восстановить карбонильную группу в тетрафенилцикlopентадиеноне (тетрациклоне). Авторы установили, что при применении таких восстановителей как цинковая пыль, литийалюмогидрид, при восстановлении по Клеменсену, по Вольфу — Кижнеру, по Meerweinу — Пондорфу образуются смеси различных продуктов восстановления. Так, 1,2,3,4-тетрафенил-1,3-цикlopентадиен 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 цикlopентадиены. Достаточно общим является следующий метод получения тетраарилцикlopentадиенов²²:



Тетраарилциклоны борогидрида под действием натрия в водном диоксане 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:

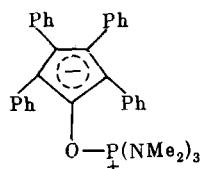


В работе ²³ с лучшим выходом (93%) проведено восстановление тетрациклона в тетрафенилциклопентадиен смесью LiAlH_4 и AlCl_3 и с 55%-ным выходом в двухступенчатом синтезе — восстановление тетрациклона до 2,3,4,5-тетрафенил-2-цикlopентен-1-ола борогидридом натрия с последующим отщеплением воды. Однако 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 гидразиногидратом и гидразиндигидрогенхлоридом в диэтиленгликоле ²⁶; в этих условиях 1,2,3,4-тетрафенил-1,3-цикlopентадиен образуется с 80%-ным выходом.

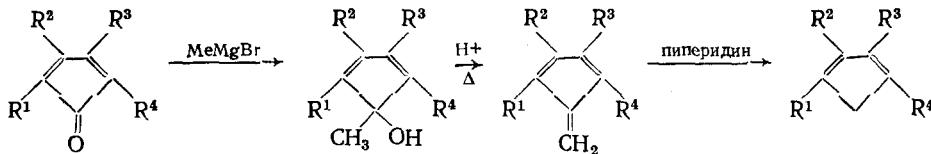
Интересный путь превращения тетрациклона в тетрафенилцикlopентадиен нашли авторы работы ²⁸. При исследовании взаимодействия соединений трехвалентного фосфора с тетрациклоном было обнаружено, что с гексаметилтриамидом фосфористой кислоты образуется нестабильный аддукт со структурой внутренней соли.



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

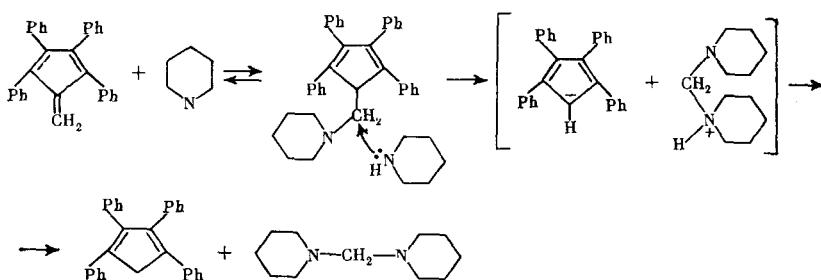
4. Фульвены для синтеза цикlopентадиенов

В работе²⁹ найдено, что некоторые тетраарилцикlopентадиены можно получить из тетраарилфульвенов, которые образуются в реакции циклонов с метилмагнийбромидом^{29, 30}:



- a) $R^1=R^4=Ph$, $R^2=R^3=Ph$ или $n\text{-MeO-C}_6\text{H}_4-$;
- б) $R^1=R^2=R^4=Ph$, $R^3=n\text{-Me-C}_6\text{H}_4-$;
- в) $R^1=R^4=Ph$, $R^2=R^3=n\text{-Me-C}_6\text{H}_4-$

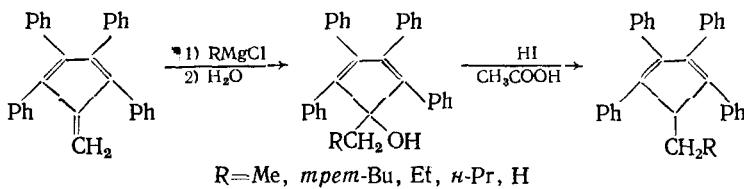
Для реакции был предложен следующий механизм²⁹:



Легкость протекания этой реакции (непродолжительное кипячение) объясняется образованием стабилизированного сопряженного аниона тетрафенилцикlopентадиена.

Однако реакцию не удается распространить на другие тетраарилциклоны ($R^2=n\text{-X-C}_6\text{H}_4-$), где $X=Cl$, NMe_2 , MeO) по той причине, что карбинолы, образующиеся в реакции циклонов с $MeMgBr$, не способны к отщеплению воды³⁰.

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

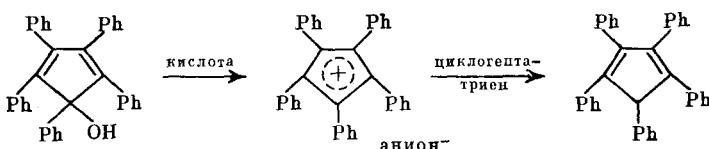


Выход продукта реакции невелик. Если R является бензильным или *трет*-бутильным радикалом, карбинолы при повышенной температуре (без применения восстановителя) превращаются в соответствующие цикlopентадиены³³.

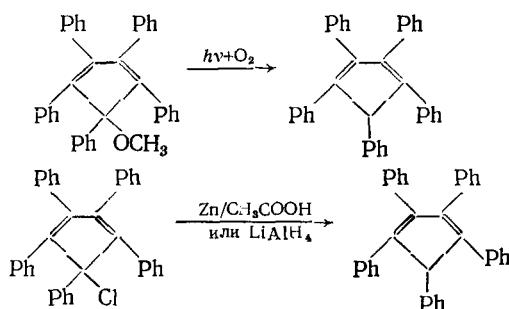
5. Частные способы получения арилзамещенных циклопентадиенов

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

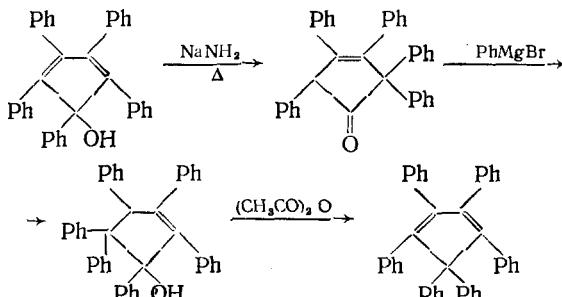
При первом способе 1,2,3,4-пентафенилцикlopентадиен-1-ол с кислотами Льюиса (BF_3 ³⁴, SbCl_5 ³⁵) или с сильными кислотами, например H_2SO_4 ^{36, 37}, образует 1,2,3,4-пентафенилцикlopентадиенилкатион, стабильный только при низких температурах (-70°C), который с донором гидрид-иона образует 1,2,3,4,5-пентафенилцикlopентадиен:



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

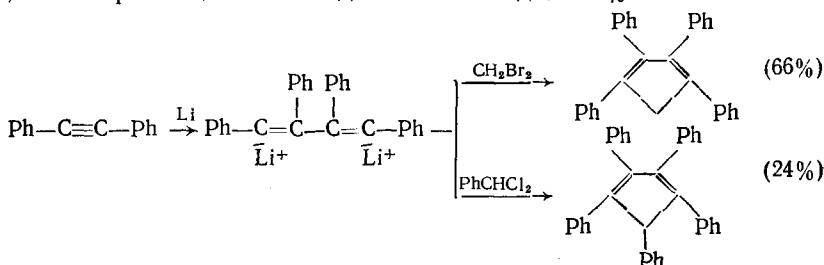


Для синтеза полностью фенилированного цикlopентадиена используют изомеризацию 1,2,3,4-пентафенил-2,4-цикlopентадиен-1-ола в присутствии амида натрия в 2,2,3,4,5-пентафенил-3-цикlopентен-1-он, который реагирует с фенилмагнийбромидом, а затем отщепляет воду, образуя гексафенилцикlopентадиен с выходом 30—40%⁴⁰:



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

ном, в результате чего получается тетрафенилцикlopентадиен с выходом 66% ⁴¹. При алкилировании бензилиденхлоридом получается 1,2,3,4,5-пентафенилцикlopентадиен ⁴² с выходом 24%:



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

III. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВ

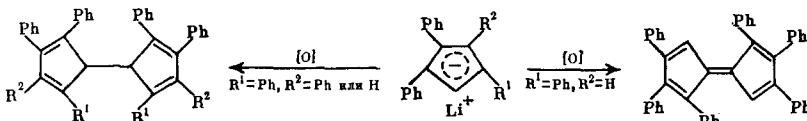
1. Кислотно-основные превращения

Незамещенный цикlopентадиен является С—Н-кислотой с pK_a водного раствора 15,6 ⁴⁵. Такая высокая кислотность объясняется тем, что цикlopентадиенил-анион представляет собой стабилизованную систему в результате циклической делокализации шести π-электронов. Введение арилзаместителей в кольцо цикlopентадиена повышает кислотность. Так, у 8Н-цикlopент А аценафтфилена pK_a в хлороформе равно $14 \pm 0,5$ ⁴⁶. Для других арилзамещенных цикlopентадиенов величина pK_a не определена, но их кислотность проявляется в реакциях с основаниями и во многих реакциях конденсации, в которых цикlopентадиены вступают как соединения с активированной метиленовой группой.

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

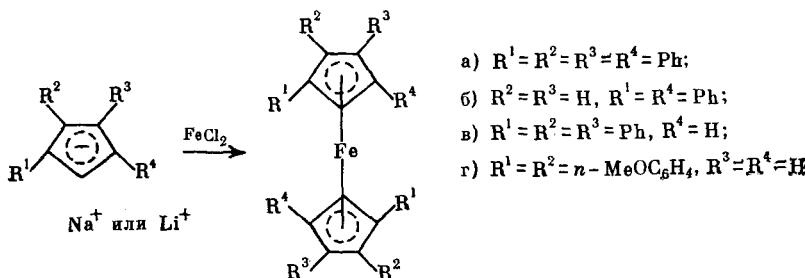
В реакциях других замещенных цикlopентадиенов с амидом натрия (или лучше с димсиликнатрием) получены соли 1,4-дифенилцикlopентадиена, 1,2,3,4,5-пентафенилцикlopентадиена ⁴⁹. Соли 1,2,3-трифенилцикlopентадиена ⁴⁹ и 1,2,3,4-трифенилцикlopентадиена ² получены в реакции соответствующего цикlopентадиена с фениллитием, а соли 1,2-бис(*n*-метоксифенил)цикlopентадиена — в реакции 1,2-бис(*n*-метоксифенил)-1,3-цикlopентадиена с метилмагнийбромидом ⁴⁷.

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



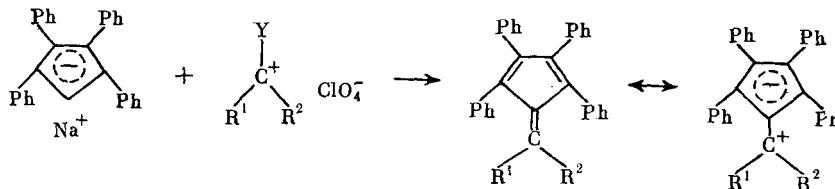
Поэтому соли цикlopентадиенов получают в инертной атмосфере и немедленно (без выделения) применяют для дальнейших реакций.

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



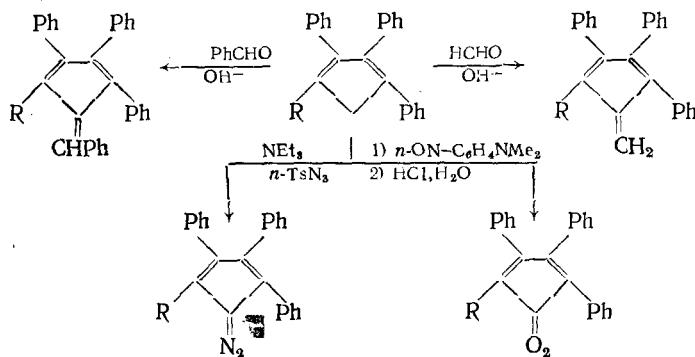
Таким методом удалось получить почти все полиирилированные ферроцены за исключением декафенилферроцена, что авторы⁴⁹ объясняют пространственными препятствиями.

Натриевая и литиевая соли тетрафенилцикlopентадиена вступают в реакции нуклеофильного замещения с 3,3-дихлор-1,2-дифенил-1-цикло-пропеном⁵², с перхлоратом метоксицифенилцикlopентенилия⁵¹, с перхлоратом 4-хлор-2,6-диметилтиопирилия⁵³, с перхлоратом 2-метилтио-1,3-дитиолия⁵⁴ и с бромистым тропилием⁴⁷, образуя глубоко окрашенные соединения типа фульвенов, обладающие большими дипольными моментами:

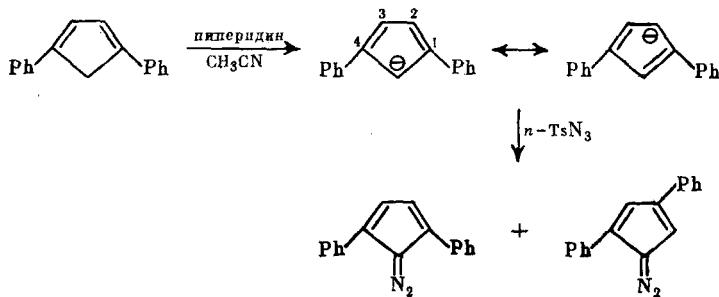


Арилзамещенные циклопентадиены в присутствии оснований конденсируются с альдегидами^{12, 55, 56}, с *n*-нитрозодиметиланилином^{18, 56} и с *n*-тозилазидом^{3, 24, 50, 56-59}. Реакция с формальдегидом и бензальдегидом приводит к фульвенам, а реакция с *n*-нитрозодиметиланилином после гидролиза дает циклоны. Эти реакции неоднократно использованы для характеристики вновь полученных циклопентадиенов^{14, 18, 29}.

В реакции с тозилазидом образуются диазоцикlopентадиены, 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-цикlopентадиена с тозилазидом в присутствии пиперидина образуется смесь 1-диазо-2,5-дифенилцикlopентадиена (выход 58%) и 1-диазо-2,4-дифенилцикlopентадиена (выход 30%)⁵⁹. Это объясняется тем, что в промежуточной частице — анионе 1,4-дифенил-1,3-цикlopентадиена отрицательный заряд делокализован таким образом, что возникает заметный отрицательный заряд и у атома C(2)⁵⁹:



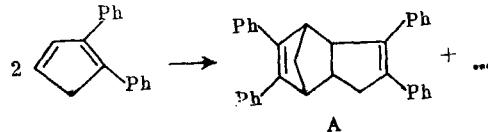
Аналогичное явление наблюдали Фриман и Лойд⁶⁰, которые получили 1-трифениларсоний-2,4-дифенилцикlopентадиенил в реакции 1,4-дифенил-1,3-цикlopентадиена с окисью трифениларсина в триэтиламине. Ход реакции также объясняется образованием сопряженного аниона 1,4-дифенилцикlopентадиена. Следовательно, в сопряженных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

2. Арилзамещенные цикlopентадиены в диеновом синтезе

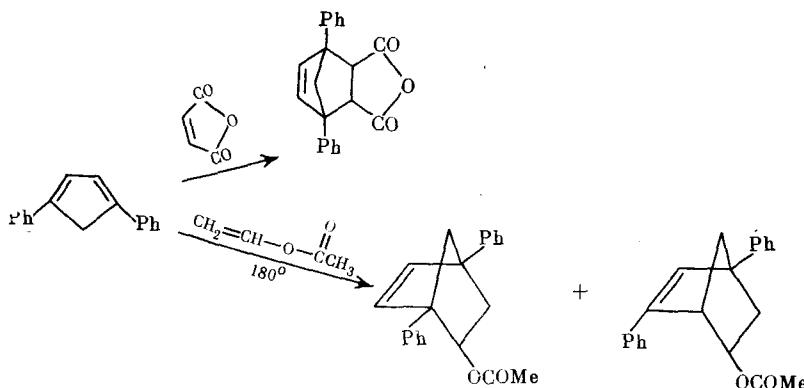
Подобно другим цикlopентадиенам, арилзамещенные цикlopентадиены могут вступать в реакцию диенового синтеза с различными диенофилами, в том числе с цикlopентадиенами, хотя введение арилзаместителей пространственно затрудняет взаимную реакцию двух молекул цикlopентадиена.

Фенилцикlopентадиен 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)⁶.

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



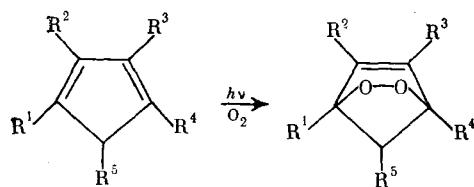
Димеризация 1,4-дифенил-1,3-цикlopентадиена не наблюдалась, хотя диен легко вступает в реакции диенового синтеза с малеиновым ангидридом^{11, 62} и с винилацетатом⁶³.



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 циклопентадиена^{18, 64}. Это затрудняет фронтальное расположение двух молекул замещенных циклопентадиенов и образование переходного состояния, необходимого для диенового синтеза.

3. Фотоокисление и свободные радикалы пентаарилцикlopентадиенов

1,4-Дифенил-1,3-цикlopентадиен 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-цикlopентадиена и его алкилпроизводных^{9, 67}, 1,2,3,4,5-пентафенил-1,3-цикlopентадиена⁶⁸ и 1,2-дифенил-1,3-цикlopентадиена^{5, 61}. Оказалось, что кислород присоединяется в положении 1,4 к диеновой системе, причем образуются эндоперекиси:

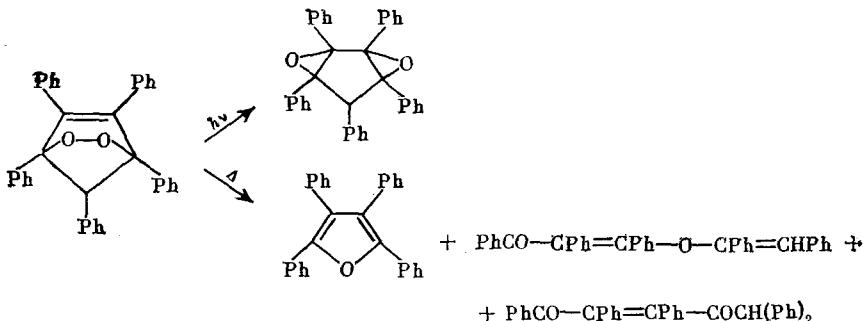


- a) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Ph}$, $\text{R}^5 = \text{H}$, Ph , Alk ;
- б) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$, $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$;
- в) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{Ph}$, $\text{R}^3 = \text{Me}$

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

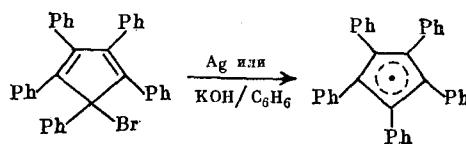
При освещении или при нагревании эндоперекиси претерпевают дальнейшие превращения с ращеплением не только связей $\text{C}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{O}$, но и $\text{C}-\text{C}$ -связей, и поэтому обычно при фотоокислении арилзамещенных циклопентадиенов получается сложная смесь продуктов.

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



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

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

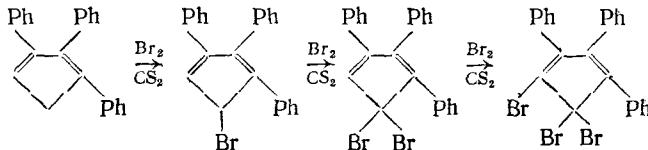


4. Галогенирование цикlopентадиенов

Для взаимодействия арилзамещенных цикlopентадиенов 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-цикlopентадиена с N-бромсукцинимидом в четыреххлористом углероде образуется смесь 1-бром-2,3,4-трифенил-1,3-цикlopентадиена и 5-бром-1,2,3-трифенил-1,3-цикlopентадиена ⁷⁷; при двухчасовом кипячении получается 5,5-дибром-1,2,3-трифенил-1,3-цикlopентадиен ². 1,2,4-Трифенил-1,3-цикlopентадиен в таких же условиях образует 5-бром-1,2,4-трифенил-1,3-цикlopентадиен ^{2, 10}.

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

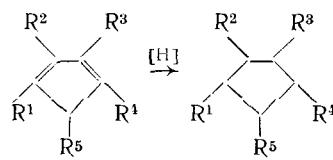


1,2,4-Трифенил-1,3-цикlopентадиен с бромом по механизму присоединения — отщепления образует 2,5-дибром-1,3,4-трифенил-1,3-цикlopентадиен ¹⁹.

При взаимодействии 1,2,3,4-Тетрафенил-1,3-цикlopентадиена с бромом сразу замещаются оба атома водорода метиленовой группы с образованием 5,5-дигалоген-1,2,3,4-тетрафенил-1,3-цикlopентадиена¹³. Для получения моногалогенпродукта необходимо пользоваться N-бромсукцинидом или бромпиридинийнитратом⁷⁸. Аналогично с иодпиридинийнитратом получен 5-иод-1,2,3,4-тетрафенил-1,3-цикlopентадиен⁷⁸, а с N-фенилсульфонил-S-(n-нитрофенил)-S-хлорсульфилимином — 5-хлор-1,2,3,4-тетрафенил-1,3-цикlopентадиен⁷⁹.

5. Гидрирование арилзамещенных цикlopентадиенов

Гидрирование арилзамещенных цикlopентадиенов до производных цикlopентана применяется для установления и подтверждения структуры впервые полученных цикlopентадиенов^{11, 18, 19, 80}:



- a) R¹=R⁴=Ph, R²=R³=H;
- б) R¹=R⁴=n-Me-C₆H₄; R²=R³=R⁵=H;
- в) R²=R³=R⁵=Ph, R¹=R⁴=H;
- г) R¹=R²=R³=R⁴=Ph, R⁵=H

Для гидрирования пользуются водородом в присутствии катализаторов — никеля Ренея⁸⁰ или палладиевой черни¹¹, или действуют иодистоводородной кислотой в присутствии красного фосфора^{13, 19}.

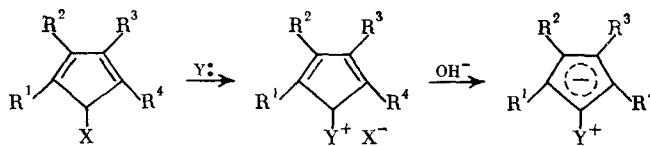
IV. ПОЛУЧЕНИЕ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛИДОВ

В литературе имеется большое количество данных о получении и свойствах три- и тетраарилцикlopентадиенилидов, но лишь в 1974 г. были описаны первые диарилцикlopентадиенилиды — 1-трифенилfosfonий и 1-трифениларсоний-2,4 и 2,5-дифенилцикlopентадиенилиды⁶⁰. Затем были получены 1-(N-пиридиний)-2,3- и 3,4-дифенилцикlopентадиенилиды²². Илиды арилцикlopентадиенов пока не известны.

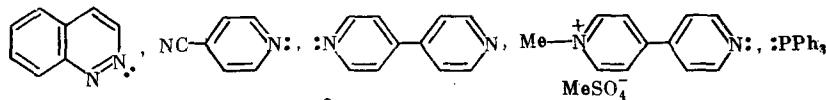
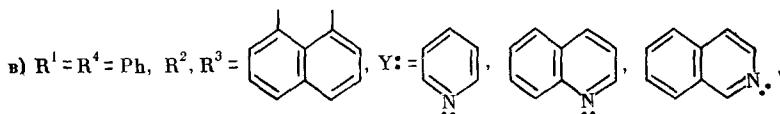
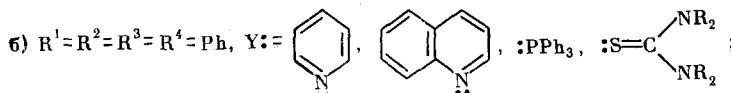
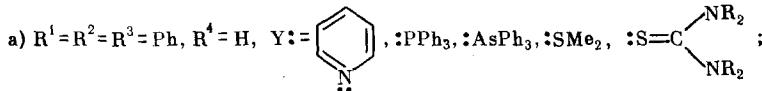
Арилзамещенные цикlopентадиенилиды получены в основном двумя методами — солевым методом и разложением диазоцикlopентадиенов. Кроме того, трифениларсонийцикlopентадиенилиды получены конденсацией замещенного цикlopентадиена с окисью трифениларсина в присутствии оснований^{60, 77} или пятиокиси фосфора⁸¹.

1. Солевой метод

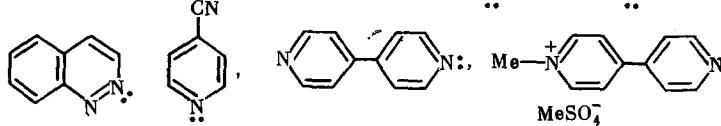
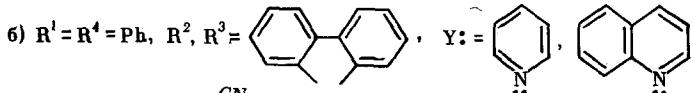
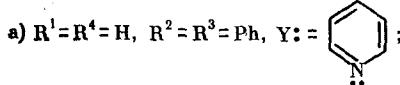
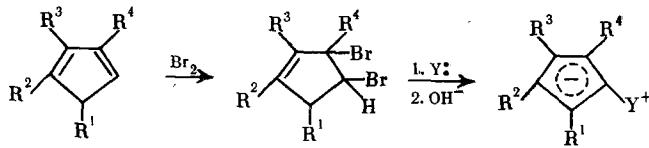
При солевом методе ониевые соли арилзамещенных цикlopентадиенов обрабатывают основаниями для отщепления протона. Границы применения метода зависят от доступности ониевых солей⁸². Последние могут быть получены тремя способами, в первом из которых используются галогенпроизводные замещенного цикlopентадиена^{60,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



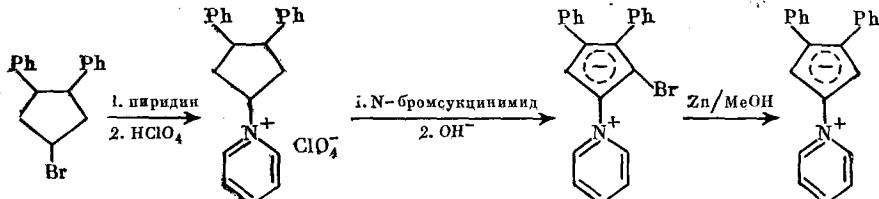
$X = Cl$ или Br ;



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



При третьем методе применяется галогенцикlopентан, но здесь необходимо дополнительно дегидрировать ониевую соль²⁴:

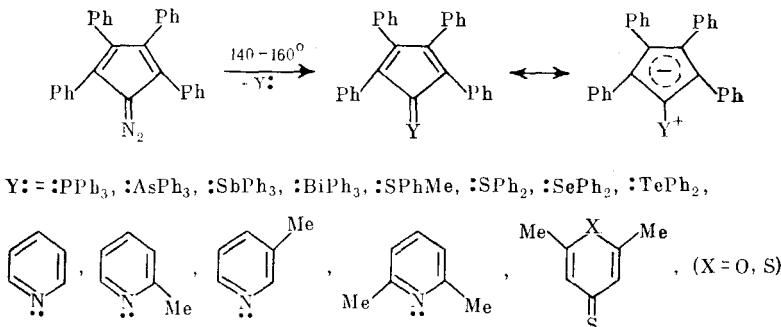


Во всех случаях в качестве основания использован гидроксид натрия водно-этанольном растворе.

Для реакции получения ониевых солей арилзамещенных циклопентадиенов найдены два ограничения, первое из которых связано со стерическими препятствиями нуклеофильному замещению атома брома. Если в циклопентадиеновом кольце у C(2) и C(5) имеются фенильные заместители, выход ониевых солей в реакции соответствующего бромцикlopентадиена с α -метил- или 2,6-диметилпирдином составляет 6%, а с хинолином реакция не идет⁸⁴. Из соответствующего хлорцикlopентадиена и хинолина ониевая связь образуется с малым выходом⁸⁵, а применяя разложение диазоцикlopентадиенов, 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 галогенцикlopентадиенов с трифенилфосфином в кислотных растворителях. В этой реакции наблюдается образование не ониевых солей, а исходных замещенных циклопентадиенов^{77, 85}. Авторы⁷⁷ это объясняют атакой трифенилфосфина атома брома.

2. Разложение диазоцикlopентадиенов

Термическое разложение арилзамещенных диазоцикlopентадиенов в присутствии нуклеофильных частиц использовано для получения целого ряда тетрафенилцикlopентадиенилидов^{59, 86, 88, 90–99}, так как сам диазотетрафенилцикlopентадиен 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-трифенилцикlopентадиена получены 1-трифенилфосфоний- и 1-трифениларсоний-2,3,4-трифенилцикlopентадиенилиды⁶⁰, хотя раньше было сообщено⁷⁷, что для получения незамещенных в 2- или 5-положениях ониевых бетаинов цикlopентадиена нельзя применить метод разложения диазоцикlopентадиенов.

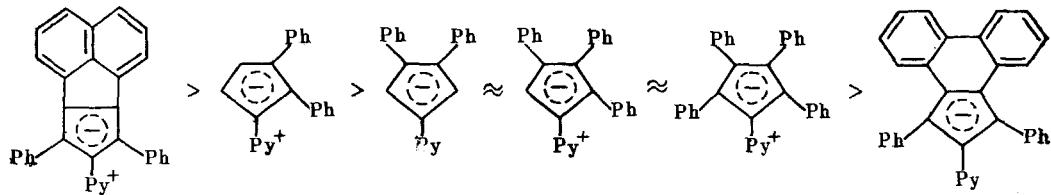
Разложением 1-диазо-2,5-дифенилцикlopентадиена в присутствии трифенилфосфина и трифениларсина получены 1-трифенилфосфоний- и 1-трифениларсоний-2,4-дифенилцикlopентадиенилиды. Это объясняют⁶⁰ тем, что положения 3 и 4 в промежуточно образующемся 1-карбене 2,5-дифенилцикlopентадиена пространственно выгоднее 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.

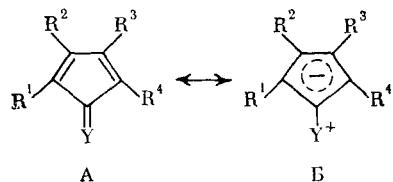
V. СВОЙСТВА АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛИДОВ

1. Физические свойства и строение

Арилзамещенные цикlopентадиенилиды — кристаллические вещества, мало растворимые в воде, этаноле, эфире, тексане, растворимые в бензоле, хлороформе. Фосфоневые, арсоневые, сульфоневые и селеноные 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 цикlopentадиеновом кольце. Например, известные пиридиниевые илиды арилзамещенных цикlopентадиенов 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» диполярной структуры Б).



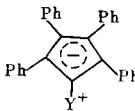
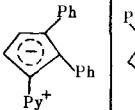
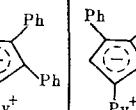
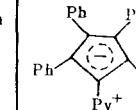
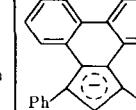
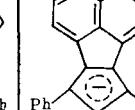
При увеличении объема гетероатома увеличивается диффузный характер d -орбитали, а эффективность взаимодействия $2p$ -электронов карбаниона и вакантных d -орбиталей гетероатома уменьшается (уменьшается вклад структуры А). Стабильность уменьшается также при уменьшении электростатического взаимодействия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

ТАБЛИЦА 1
Длинноволновые поглощения тетрафенилцикlopентадиенилидов^{85, 86}

Y	PPh_3	AsPh_3	SbPh_3	BiPh_3	SPh_2
λ_{\max} , нм (растворитель)	288* (EtOH)	291* (EtOH)	349 (CHCl ₃)	525 (EtOH); 596 (бензол)	292*; 328*(пл.) (EtOH)
Y	SePh_2		TePh_2		
λ_{\max} , нм (растворитель)	347* (пл.) (EtOH)	294*; (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 циклопентадиенов²²

Пиридиниевый илид арилцикlopентадиена						
						
λ_{\max} (в бензоле)	572	582	589	590	630	650
λ_{\max} (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 циклопентадиена^{102–104}.

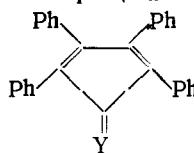
Все илиды — вещества желтого цвета, исключение составляют N-гетерониевые и висмутониевые илиды, которые в кристаллическом виде интенсивно окрашены ($\lambda_{\max} \sim 500$ —800 нм)^{85, 87, 101} (табл. 1).

У ряда илидов ($\text{Y} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3, \text{SPh}_2, \text{SePh}_2$) максимум длинноволнового поглощения не зависит от растворителя, а у висмутониевого и теллурониевого илида тетрафенилцикlopентадиена⁸⁶ и всех N-гетерониевых илидов арилзамещенных циклопентадиенов^{22, 77, 85, 87} наблюдается отрицательная сольватохромия. Небольшая сольватохромия найдена у 1-трифенилfosфоний-2,3,5-трифенил- и 2,4-дифенилцикlopентадиенилида⁶⁰ (табл. 2).

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

Дипольные моменты арилцикlopентадиенилидов¹⁰⁵

ТАБЛИЦА 3



Y	μ , Д	Y	μ , Д
SPh_2	6,69		
SPhMe	6,90		
PPh_3	7,75		
AsPh_3	8,32		
SbPh_3	2,2		
			6,99

большой, и длинноволновое поглощение связано с внутримолекулярным переносом заряда.

Определены дипольные моменты в бензольном растворе при 25° для некоторых тетрафенилцикlopентадиенилидов и 2,3,4-трифенилцикlopентадиенилидов (табл. 3)¹⁰⁵. Величины дипольных моментов указывают на то, что в ряду бетаинов $\text{S} < \text{P} < \text{As}$ вклад ионной структуры (Б) растет. Низкое значение дипольного момента трифенилстибий-тетрафенилцикlopентадиенилида объясняется ассоциацией бетаина с растворителем или с самим собой¹⁰⁵.

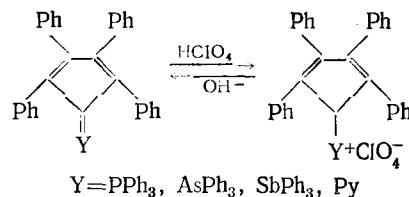
У тетрафенилцикlopентадиенилидов дипольный момент больше, чем у трифенилцикlopентадиенилидов и илидов незамещенного цикlopентадиена¹⁰⁶; следовательно, замещение фенильными группами ведет к увеличению вклада ионной структуры в основном состоянии молекул.

Для ряда илидов 7,9-дифенил-8Н-цикlopент[а]аценафтилена определены величины потенциалов ионизации путем спектрофотометрического исследования межмолекулярных комплексов с переносом заряда⁸⁵. Найдено, что изученные илиды представляют собой новый класс сильных электронодоноров с потенциалами ионизации 6,7—6,75 эв.

2. Реакции арилзамещенных цикlopентадиенилидов

a) Кислотно-основные превращения

Арилзамещенные цикlopентадиенилиды 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 илидов⁶⁶:



Однако некоторые цикlopентадиенилиды дифенилсульфonia¹⁰⁷, дифенилселенония и дифенилтеллурония оказываются слишком слабыми основаниями и не протонируются минеральными кислотами.

Для ряда 2,3,4-трифенил- и тетрафенилцикlopентадиенилидов 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
арилцикlopентадиенилидов^{101, 107}

Илид тетрафенилцикlopентадиена			Илид 2,3,4-трифенилцикlopентадиена	
$Y=PPh_3$	$Y=AsPh_3$	$Y=SbPh_3$	$Y=PPh_3$	$Y=AsPh_3$
5,3	7,6	7,6	4,2	5,6

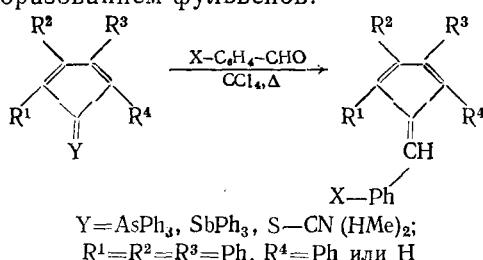
ходится в тесной связи с полярностью молекулы. С уменьшением степени взаимодействия 2p-электронов аниона с вакантными орбиталями гетероатома основность в ряду уменьшается $Sb > As > P$. Для трифенилцикlopентадиенилидов значения pK_a меньше, чем для тетрафенилцикlopентадиенилидов, что указывает на большую термодинамическую стабильность трифенилцикlopентадиенилидов¹⁰¹.

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

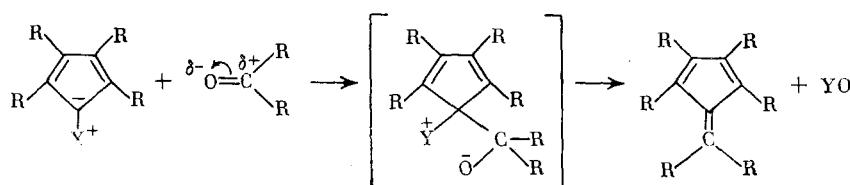
б) Реакция с полярной двойной связью

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

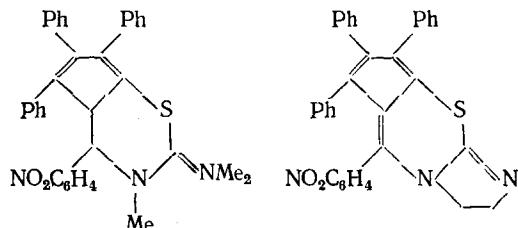
В реакции с альдегидами (бензальдегидом, *n*-нитробензальдегидом) вступают только трифениларсониевые, трифенилстибониевые и тиурониевые илиды с образованием фульвенов:



Образование фульвенов объясняют⁸⁶ нуклеофильным присоединением илида к карбонильной группе с возникновением аддукта и дальнейшим его превращением:

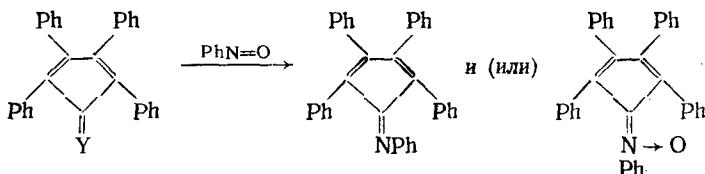


В реакции 1-тиоуроний-2,3,4-трифенилциклопентадиенилида с *n*-нитробензальдегидом образуются в основном сильно окрашенные продукты следующей структуры⁸³:



Образование подобных соединений объясняется⁸³ атакой *n*-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 тетраарилцикlopентадиенона, или смесь обеих веществ^{83, 86, 101}.



Дифенилсульфониевый и дифенилселенониевый тетрафенилцикlopентадиенилиды при 18-часовом кипячении в CCl_4 с нитробензолом образуют окись анила тетрафенилцикlopентадиенона с выходом 5 и 80% соответственно. В тех же условиях тетрафенилцикlopентадиенилд (Y=AsPh₃) образует смесь анила (35%) и окиси анила (48%), а илид (Y=SbPh₃) — только окись анила (выход 80%) и при более кратковременном кипячении⁸⁶.

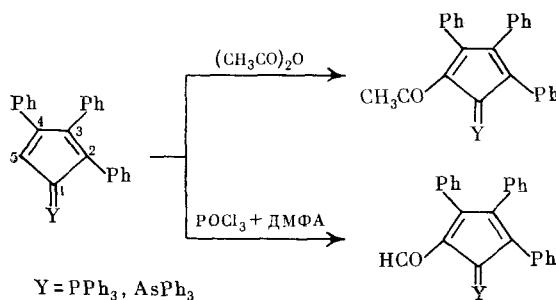
2,3,4-Трифенилцикlopентадиенилиды в реакциях с полярными двойными связями более реакционноспособны, чем их тетрафениланалоги, несмотря на то, что основность первых меньше, т. е. нуклеофильность илидов ($Sb > As > Se > S > P$) не симметрична их основности ($Sb > As > P \gg S \sim Se$) из-за большой чувствительности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

в) Реакции электрофильного замещения

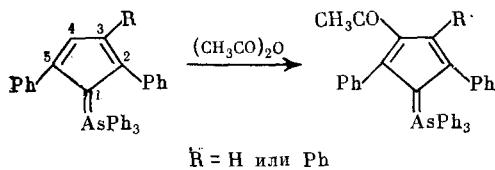
Реакции электрофильного замещения в ряду илидов незамещенного цикlopентадиена хорошо изучены^{106, 108–110}. Найденные закономерности сохраняются и для арилзамещенных цикlopентадиенилидов.

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-трифенилцикlopентадиенилиды ацилируются уксусным ангидридом⁸¹, формируются по Вильсмайеру¹⁰¹ до соответствующих 5-замещенных илидов:



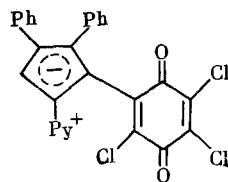
2,5-Дифенилцикlopентадиенилиды и 2,3,5-трифенилцикlopентадиенилиды ацилируются в положении 4⁶⁰:



1-Трифенилфосфоний-2,4-дифенилцикlopентадиенилид при ацилировании образует смесь 3- и 5-ациллпродуктов, в которой преобладает 5-изомер, а при формировании по Вильсмейеру образует дизамещенный продукт 1-трифенилфосфоний-3,5-диформил-2,4-дифенилцикlopентадиенилид⁶⁰.

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

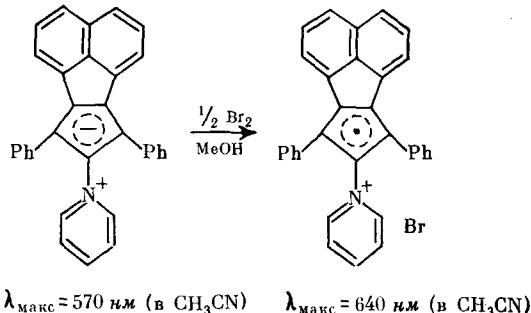
1-(N-пиридиний)-3,4-дифенилцикlopентадиенилид реагирует с *p*-хлоранилом, образуя продукт электрофильного замещения — стабильный бетаин, имеющий в видимой области спектра две полосы поглощения (при 480—520 нм и при 800 нм). Первый максимум поглощения проявляет отрицательную сольватохромию, второй не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



г) Реакции окисления

N-Гетерониевые, стибониевые, теллурониевые и висмутониевые илиды арилзамещенных цикlopентадиенов 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) илидов до сих пор не изучались. Показано только²², что при окислении бромом илида 8-(N-пиридиний)-

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



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 циклопентенонов, «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. Neric, 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. Romanello, 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, Автограферат 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. Sotheeswaran, 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. Breslow, H. Won Chang, R. Hill, E. Wasserman, J. Am. Chem. Soc., 89, 1112 (1967).
35. H. Volz, Tetrahedron Letters, 1964, 1899.
36. R. Breslow, H. Won Chang, J. Am. Chem. Soc., 83, 3727 (1961).
37. R. Breslow, H. Won Chang, Там же, 85, 2033 (1963).
38. G. Rio, A. Ranjon, Compt. rend., 254, 2997 (1962).
39. C. Dufraisse, G. Rio, A. Libertel, 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. Bray, W. Hubel, Y. Caplier, Там же, 83, 4406 (1961).
43. M. Tsutsui, Там же, 81, 6090 (1959).
44. A. Nakamura, N. Hagiwara, Nippon Kagaku Zasshi, 84, 344 (1963); C. A., 59, 14021 (1961).

45. A. Streitwieser, L. Lebenthal, 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. Arganat, 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. Dilthey, 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. Charift, Compt. rend., 268, 1960 (1961).
 62. K. Leppanen, Ann. Acad. Sci. Fenniae Ser. A, 11, 50 (1965); C. A., 64, 14112 (1966).
 63. K. Leppanen, Suomen Kem., B44, 384 (1971).
 64. G. Evrard, P. Piret, G. Germain, M. Van Meerssche, Acta Cryst., B, 27, 661 (1971).
 65. G. Schenck, W. Müller, 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. Зефиров, Ж. орг. химии, 10, 219 (1974).
 80. А. В. Страшненко, С. В. Завгородний, 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. Anmon, 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. Б. 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. Hazama, J. Org. Chem., 37, 1364 (1972).