

УДК 546.137—32 : 547.1

ХЛОРНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

*Г. Н. Дорофеевко, С. В. Кривуч, В. И. Дулеико
и Ю. А. Жданов*

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	219
II. Перхлораты органических соединений	220
III. Реакции электрофильного замещения	223
1. Перхлорилирование органических соединений	223
2. Алкилирование	224
3. С-ацилирование	226
IV. Ацилирование и алкилирование по гидроксильной группе	231
V. Синтез гетероциклических соединений	233

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание исследователей все более привлекают кислотные катализаторы, среди которых важное место занимают хлорная кислота и ее соединения. В течение 10—15 лет появилось более 300 работ и патентов, посвященных использованию HClO_4 и ее соединений в органической химии.

Хлорная кислота — самая сильная из минеральных кислот¹, однако, в отличие от других кислородных кислот хлора, брома и иода, она обладает при обычных температурах значительно меньшей окислительной способностью. Во многих органических растворителях хлорная кислота легко сольватируется, что изменяет полярность связи водородного атома и остатка ClO_4 . В полярных органических растворителях (уксусная кислота²⁻⁴, нитрометан⁵, нитробензол⁶ и др.) хлорная кислота ионизирована в большей степени, чем другие кислоты. Сопоставление констант ионизации минеральных кислот в безводной уксусной кислоте⁷ подтверждает, что хлорная кислота ($K=1,6 \cdot 10^{-4}$) в десятки и сотни раз сильнее бромистоводородной ($K=4 \cdot 10^{-5}$), серной ($K=6 \cdot 10^{-7}$), хлористоводородной ($K=1,4 \cdot 10^{-7}$), азотной ($K=4,2 \cdot 10^{-8}$) и трихлоруксусной ($K=2,3 \cdot 10^{-10}$) кислот.

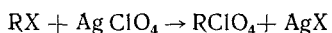
Широкому применению хлорной кислоты в органическом синтезе в течение многих лет очень мешали сильно преувеличенные представления о ее взрывоопасности. Однако, если работа с безводной хлорной кислотой действительно небезопасна, то применение водной кислоты (30, 60 и 72%), практически не представляет никакой опасности. Часто применяемые растворы безводной хлорной кислоты в уксусной кислоте или уксусном ангидриде, содержащие менее 55% HClO_4 (по объему) также вполне безопасны⁸.

Накопилось много экспериментальных данных, связанных с применением хлорной кислоты и ее соединений в различных областях органической химии. Эти работы нуждаются в обобщении и систематизации, так как опубликованные обзорные статьи⁸⁻¹⁰, рассматривающие лишь частные вопросы, уже устарели.

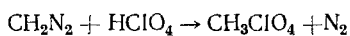
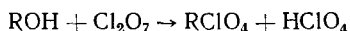
II. ПЕРХЛОРАТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Начало изучения органических перхлоратов относится к XIX веку, когда были получены кристаллические перхлораты алкалоидов¹¹. В дальнейшем было найдено, что хлорная кислота легко образует перхлораты с простыми эфирами, кетонами, слабоосновными веществами, содержащими азот, и пиридином, что с успехом используется для выделения, очистки и идентификации многочисленных органических веществ основного характера¹²⁻¹⁵. Органические перхлораты обычно получают обработкой на холоду растворов органических соединений в полярных или неполярных растворителях (вода, спирты, эфир, нитрометан и т. д.) хлорной кислотой¹⁶⁻¹⁸.

Эфиры хлорной кислоты по своему строению имеют внешнее сходство с солями, где место металла занимает углеводородный радикал. Связь между перхлорат-ионом и углеводородным радикалом, в зависимости от степени поляризации, ковалентна или близка к ионной. Почти все эти соединения неустойчивы: лишь некоторые из них могут быть выделены в чистом виде. Среди разнообразных методов синтеза эфиров хлорной кислоты наиболее универсален метод, основанный на взаимодействии алкилгалогенидов с перхлоратом серебра¹⁹⁻²²:



Эфиры могут быть также получены при взаимодействии спирта с хлорным ангидридом или диазومتана с водной $HClO_4$ ²³:



Эфиры хлорной кислоты находят широкое применение как алкилирующие агенты. Они представляют собой бесцветные масла с низкими температурами кипения, смешиваются со спиртом, но нерастворимы в воде и медленно гидролизуются ею²⁴.

Введение арильных остатков в молекулу перхлората оказывает существенное поляризующее влияние на сложноэфирную связь $C-O$. По мере накопления арильных групп в молекуле аралкилперхлората характер связи $C-O$ все более приближается к ионному типу. Для получения аралкилперхлоратов используют те же методы, что и для получения эфиров хлорной кислоты.

Однако при действии 72%-ной хлорной кислоты на дифенилметилкарбинол в нитрометане вместо ожидаемого дифенилметилперхлората получена²⁵ смесь дифенилметилового эфира, дифенилметана и бензофенона.

При реакции дифенилметилхлорида с перхлоратом серебра в бензольном растворе удалось получить дифенилметилперхлорат, обладающий значительной алкилирующей способностью²⁶.

Высокой реакционной способностью обладает и бензилперхлорат, который, однако, не удалось выделить в чистом состоянии вследствие быстрой полимеризации его в момент образования²⁷⁻³⁰.

Из всех аралкилперхлоратов наиболее интересны триарилметилперхлораты как вещества, используемые в реакциях гидридного перемещения.

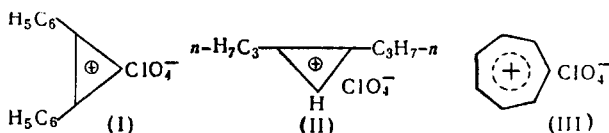
Экспериментальные данные по электропроводности³¹⁻³³ и спектрам поглощения^{34, 35} свидетельствуют о том, что триарилметилперхлораты являются типичными карбониевыми солями. Их удобно получать при прибавлении 70%-ной $HClO_4$ к раствору триарилкарбинола в уксусном

ангидриде при комнатной температуре^{36, 37} или реакцией обмена триарилалкилхлоридов с AgClO_4 в полярном растворителе.

Интересные кремнийорганические перхлораты получены недавно при медленном сливании бензольных растворов триалкил- или триарилкремнийхлорида и перхлората серебра в токе сухого азота^{38, 39}. Триалкилкремнийперхлораты ($\text{Alk}_3\text{SiClO}_4$) выделены в виде бесцветных жидкостей, дымящих на воздухе и взрывающихся при 180—200°, но перегоняющихся в вакууме без разложения. Триарилкремнийперхлораты — кристаллические вещества, нерастворимые в бензоле и имеющие, очевидно, ионное строение, что подтверждено исследованием ИК спектров и химических свойств. Недавно появились сообщения о синтезе новых элементоорганических перхлоратов: $\text{Alk}_3\text{S}^+\text{ClO}_4^-$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+\text{ClO}_4^-$, выделенных в кристаллическом состоянии^{40, 41}. Соединения первого типа легко получаются при действии хлорной кислоты на смесь тиозэфира и соответствующего спирта.

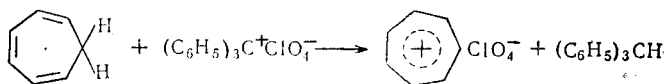
Среди разнообразных карбоновых солей^{42, 43} особое место занимают ароматические катионы, простейшим представителем которых является катион циклопропенилия, обладающий свойствами ароматической системы. Однако соли незамещенного катиона циклопропенилия до сих пор неизвестны.

При реакции 1,2-дифенилциклопропенкарбоновой-3 кислоты с 10%-ной HClO_4 в растворе уксусного ангидрида получен с 70%-ным выходом перхлорат дифенилциклопропенилия (I)⁴⁴.



Этим методом⁴⁵ при действии на дипропилциклопропенкарбоновую кислоту ацетилперхлоратом в уксусном ангидриде получен вполне устойчивый катион дипропилциклопропенилия (II), чем показана несостоятельность предположения о стабилизирующем влиянии фенильных групп на устойчивость катиона циклопропенилия.

Свойства перхлоратов циклопропенилия во многом сходны со свойствами тропилиевых солей (III). Перхлорат тропилия легко получается при действии трифенилметилперхлората, который является эффективным акцептором гидрид-ионов, на циклогептатриен⁴⁶.



Этим же способом синтезированы некоторые гомологи тропилиевых солей⁴⁷ и перхлорат винилтропилия⁴⁸.

С высоким выходом перхлорат тропилия получается также из циклогептатриена, пятихлористого фосфора и 50%-ной хлорной кислоты в растворе сухого четыреххлористого углерода по методу Курсанова и Вольпина^{49, 50}.

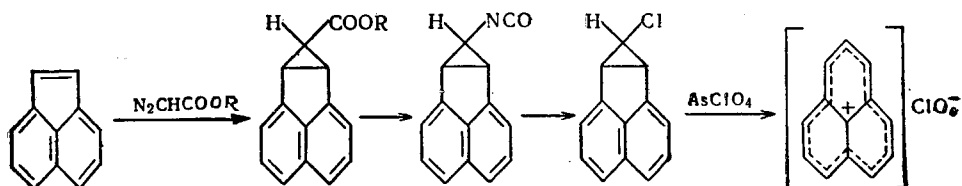
В английском патенте⁵¹ указывается на возможность получения перхлората тропилия кислотным окислением хлорной кислотой циклогептатриена не более чем с одним заместителем при метиленовой группе.

Привлекает внимание сообщение о получении перхлората тропилия

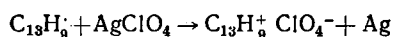
автоокислением циклогептатриена в уксуснокислом растворе в присутствии хлорной кислоты⁵².

Изучена⁵³ реакция отщепления функциональных групп R от 1-замещенных циклогептатриенов-2,4,6, C_7H_7R (где $R=COOH, COCl, CN$) с целью получения солей тропилия. Действием на последние перхлоратом серебра в нитрометане получен перхлорат тропилия.

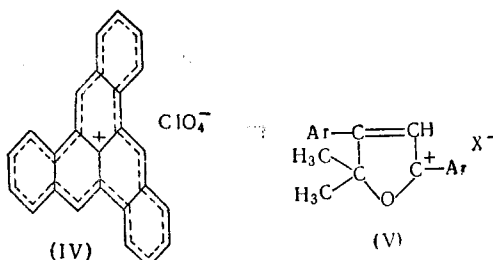
Среди различных полициклических систем в последнее время привлекает внимание перинафтенильная система, способная существовать в виде катиона, аниона и свободного радикала. Перинафтенильный катион в виде перхлората был получен^{54, 55} из аценафтилена и диазоуксусного эфира методом, разработанным для синтеза солей тропилия⁵³:



Принципиально возможно⁵⁶ получение перхлората перинафтенилия при взаимодействии перхлората серебра с перинафтенильным радикалом:



Катион перинафтенилия устойчивее катиона триарилметила, но уступает в стабильности катиону тропилия. Перхлорат перинафтенилия нерастворим в неполярных растворителях, но растворим в сильных кислотах, легко гидролизуеться и мало устойчив на воздухе. Аналогичными свойствами обладает⁵⁷ и перхлорат трибензоперинафтенилия (IV):



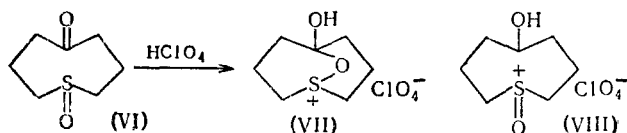
Очень интересен синтез перхлората 4,6,8-триметилазуления, полученного⁵⁸ при непродолжительном кипячении 4,6,8-триметилазулена с избытком 70%-ной $HClO_4$ в уксусной кислоте. Перхлорат 4,6,8-триметилазуления — кристаллический продукт, плавящийся с разложением при 168—171°, устойчивый на воздухе, но разлагаемый водой.

Кирби и Рейд показали, что для образования перхлората азуления необходимо наличие заместителей в положениях 4 и 8.

При действии на оксидигидрофуран эфирного раствора $HClO_4$ получается с почти количественным выходом перхлорат дигидрофурилия⁵⁹. Продукт (V) представляет собой желтое кристаллическое вещество, нерастворимое в эфире, бензоле и слабо растворимое в спирте. Отмечено сходство солей дигидрофурилия с солями бензопирилия, ксантилия и хромилия.

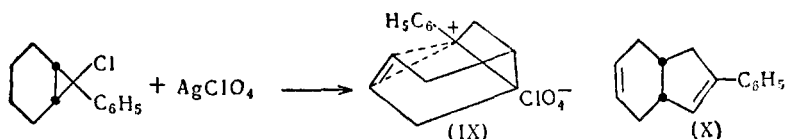
Получен⁶⁰ устойчивый перхлорат 4,5,5-триметил-2-фенилдигидрофурилия; при действии на последний метилмагниййодидом образуется 2,2,3,5-тетраметил-5-фенилдигидрофуран-2,5. Исследована реакционная способность солей 4-метилдигидрофурилия⁶¹.

Получен перхлорат 1-окси-1-тиоциклооктанона-5 (VI)^{62, 63}:



который может иметь строение (VII) или (VIII).

Образование своеобразного устойчивого неклассического карбониевого иона описано в работе Леа и Петти⁶⁴. Авторы получали его по реакции:

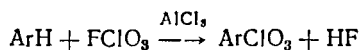


Вещество (IX) — желтый солеобразный продукт, нерастворимый в гексане, хлороформе, четыреххлористом углероде, бензоле. С водой или спиртом образует диен (X).

III. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

1. Перхлорилирование органических соединений

Широко используемые в органической химии реакции электрофильного замещения легко протекают при действии галоидов или минеральных кислот на соединения ароматического ряда. Вместе с тем, ввести остаток ClO_3 в органические соединения при действии хлорной кислоты на вещества ароматического характера не удастся. Лишь в 1958 г. разработан прямой способ перхлорилирования органических соединений^{65, 66}. При действии FClO_3 на бензол и другие ароматические углеводороды, не содержащие электроакцепторных групп, в присутствии AlCl_3 или AlBr_3 легко образуются перхлорильные соединения ароматического ряда:



Спектры⁶⁵ и химические свойства перхлорильных соединений⁶⁵⁻⁶⁸ подтверждают, что они имеют строение ArClO_3 , а не сложноэфирную структуру ArOClO_2 .

Перхлорилирование в пара-положение легко протекает также с анизолом⁶⁵, фтор-⁶⁵, хлор-⁶⁷ и бромбензолами⁶⁷. Перхлориларены — весьма стабильные жидкости или твердые вещества, причем, некоторые из них перегоняются без разложения. Они вполне устойчивы в нейтральной и кислой среде, но гидролизуются концентрированными растворами щелочей до фенолов. При сильном ударе и при высокой температуре перхлорильные соединения детонируют и разлагаются со взрывом. При гидрировании перхлорилбензола водородом в спиртовом растворе лег-

ко элиминируется перхлорильная группа и образуется бензол⁶⁸. Перхлорилбензол нитруется в мета-положение, а его нитросоединение может быть восстановлено до амина⁶⁵. Однако возможно полное восстановление *m*-нитроперхлорилбензола, протекающее с поглощением 7 молей водорода и элиминированием перхлорильной группы⁶⁸.

Изучено действие нуклеофильных реагентов на перхлорильные соединения⁶⁷ и показано, что перхлорилбензол, хотя и не взаимодействует при нагревании с металлическим литием и магнием, но уже при -33° бурно реагирует с NaNH_2 и AgNH_2 в жидком аммиаке с образованием трифениламина. Образование дегидробензола из перхлориларенов подтверждается исследованием отщепления перхлорильной группы, которое легко протекает на 87% при действии NH_2 -аниона в жидком аммиаке.

Измерение дипольного момента FCIO_3 показало⁶⁹, что хотя молекула электронейтральна, группа ClO_3 является электроположительным концом диполя, а атом фтора — электроотрицательным. Таким образом, в присутствии кислот Бренстедта или Льюиса (как это наблюдается при реакции перхлорилирования) ароматическое соединение будет подвергаться атаке электрофильным катионом ClO_3^+ . В щелочной среде, напротив, FCIO_3 в результате индуктомерного сдвига может вести себя как эффективный фторирующий реагент с электроположительным фтором. Так, при действии FCIO_3 на 1-этоксиклогексен в пиридине при 0° образуется 2-фторциклогексанол. Соединения с активной метиленовой группой (ацетилацетон, диэтилмалонат и др.) легко фторируются перхлорилфторидом^{70, 71}.

Хлорная кислота и ее производные могут быть использованы в реакциях галонирования^{72–76}, а также нитрования^{77–79}, нитрозирования^{80–81} и диазотирования^{82–85} органических соединений.

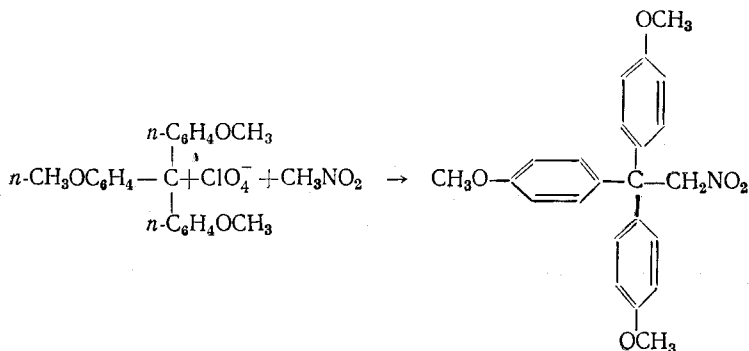
2. Алкилирование

Алкилперхлораты могут быть использованы как алкилирующие агенты. Так, метилперхлорат, получаемый из иодистого метила и перхлората серебра^{86, 87}, при обычной температуре медленно взаимодействует с анизолом, давая *p*-метиланизол. С бензолом метилперхлорат реагирует значительно труднее. Аналогичными свойствами обладают этил-, пропил- и *n*-бутилперхлораты.

Интересно, что изобутилперхлорат изомеризуется в *трет*-бутилперхлорат, вследствие чего при алкилировании анизола и бензола иодистым изобутилом и AgClO_4 получен *трет*-бутиланизол (76%) и *трет*-бутилбензол. Имеются сведения об алкилировании толуола циклогексилперхлоратом^{88, 89}.

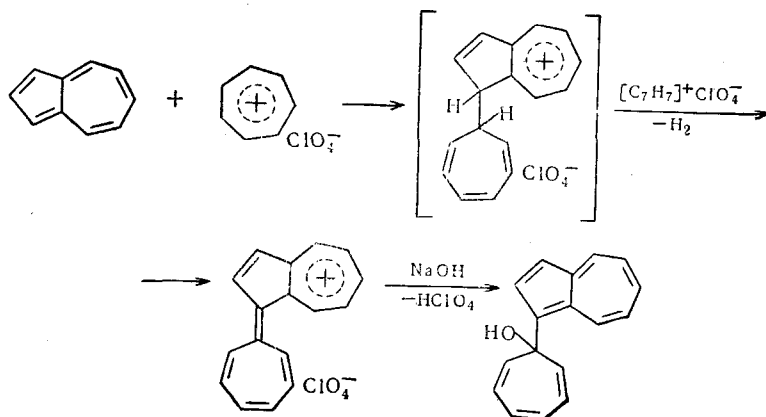
Большой реакционной способностью обладают аралкилперхлораты. Бензилперхлорат, получаемый в растворе алкилируемого вещества, легко взаимодействует с бензолом и толуолом, образуя дифенилметан и *p*-метилдифенилметан с хорошим выходом⁸⁶. Дифенилметилперхлорат в течение двух часов при комнатной температуре легко присоединяет бензол, давая трифенилметан (65%)²⁶. При действии тритилперхлората ($\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$) на смесь фенола и анилина получен *p*-аминотетрафенилметан с выходом 78–84%⁹⁰. $\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$ превращает анизол при комнатной температуре в *p*-метокситетрафенилметан с 63%-ным выходом; этот же продукт получен из анизола и трифенилкарбинола в присутствии 72%-ной HClO_4 в нитрометане. Окситетрафенилметан получен из $\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$ и фенола в нитрометане при комнатной температуре с выходом 23% (8 часов) и 68% (7 дней). Весьма интересно, что три-*p*-мето-

ксифенилкарбинол при нагревании с 72%-ной HClO_4 в нитрометане в течение 7 дней образует с хорошим выходом 1,1,1-три-*p*-метоксифенил-нитроэтан²⁶:



Азулен и трифенилметилперхлорат в кипящей уксусной кислоте образуют смесь 1-трифенилметил- и 1,3-бистрифенилметилазулена⁹¹.

Изучена реакция азулена и его метильных гомологов с перхлоратом тропилия в растворе диметилформамида⁸¹, протекающая по схеме.



При алкилировании незамещенного азулена в указанных условиях образуется 1,3-дициклопептатриенильное производное азулена.

При попытке алкилирования бензола и анизола аллилперхлоратом, полученным из аллилхлорида и перхлората серебра, удалось выделить лишь смолообразные продукты²⁹.

Хлорная кислота может быть использована для алкилирования фенола различными спиртами^{25, 92-94}. При алкилировании фенола *трет*-бутиловым спиртом в 50%-ной хлорной кислоте образуется 4-*трет*-бутилфенол и 2,4-*ди-трет*-бутилфенол⁹².

Дифенилкарбинол, фенол и 72%-ная HClO_4 дают^{25, 26} 63% *p*-окситрифенилметана или 86% 2,4,6-трисдифенилметилфенола в соответствии с используемыми молекулярными соотношениями. Подобно этому анизол образует *p*-метокситрифенилметан (89%), который далее был превращен в 2,4-бисдифенилметиланизол (93%). Трехзамещенный анизол выделить не удалось. Оксиметилдиметиламин в присутствии хлорной кислоты взаимодействует с азуленом, образуя моно- и бисдиметиламинометилпроизводные⁹⁵.

В патентной литературе имеются указания на использование хлорной кислоты⁹⁶ и ее солей^{97, 98} для алкилирования фенолов олефинами.

o-Крезол реагирует с додеценем в присутствии кристаллических перхлоратов алюминия, железа или водного перхлората свинца, образуя 4-втор.-додecil-*o*-крезол с превосходным выходом; аналогично с окте-ном и перхлоратом алюминия получен 4-втор.-октил-*o*-крезол⁹⁸. При действии на фенол стирола и хлорной кислоты в уксусной кислоте получены *o*- и *p*-фенилэтилфенолы⁹⁹.

Интересным случаем алкилирования является взаимодействие ацетата β-ацетоксиэтилртути с анизолом, приводящее к образованию β-(*p*-анизил)-этилмеркурацетата¹⁰⁰.

Недавно разработан метод алкилирования фенола кетонами с использованием небольших количеств хлорной кислоты^{101 102} и показано, что при действии уксусного ангидрида и хлорной кислоты на бензил-фениловые эфиры протекает их гладкое дебензилирование^{29, 103}.

3. С-ацилирование

Применение в реакции ацилирования обычных катализаторов типа $AlCl_3$, $ZnCl_2$, HF и др. связано с целым рядом существенных недостатков. Достаточно отметить, что ацилирование многих органических соединений в присутствии этих катализаторов сопряжено с большими трудностями вследствие осмоления исходных продуктов, их изомеризации, деструкции и полимеризации. Крайне велик расход катализаторов. Бывают также затруднения и в отделении получаемых продуктов от катализаторов. Некоторые из затруднений удается преодолеть при использовании в реакции в качестве катализатора хлорной кислоты и ее соединений.

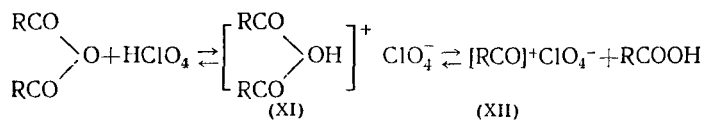
Первые сведения о возможности применения хлорной кислоты как катализатора реакции ацилирования толуола и *o*-ксилола горячим уксусным ангидридом были опубликованы Дильсом и Альдером¹⁰⁴ в 1927 г.

В 1944 г. Берлин, изучая N-ацилирование в ряду трудноацилируемых аминов, обнаружил, что пиррол при нагревании с уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств 30%-ной хлорной кислоты образует смесь 1- и 2-ацетилпирролов и высказал предположение, что 2-ацетилпиррол (выход (33%)) является продуктом термической изомеризации 1-ацетилпиррола¹⁰⁵.

В 1950 г. Бертон и Преил начали обстоятельные исследования каталитических свойств 72%-ной хлорной кислоты и показали возможность проведения С-ацилирования реакционноспособных соединений ароматического ряда (*m*-ксилола и анизол) ангидридами карбоновых кислот в присутствии полумолярных количеств этого катализатора¹⁰⁶⁻¹⁰⁹. В том же году Фостер получил патент на способ каталитического ацилирования ароматических соединений в присутствии хлорной кислоты¹¹⁰.

Для ацилирования обычно используют водную (чаще всего 60—72%-ную) хлорную кислоту.

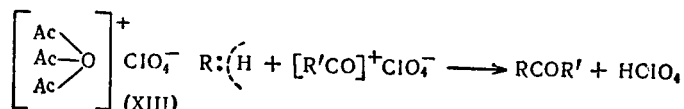
Хлорная кислота взаимодействует с ангидридом кислоты, образуя, по-видимому, ион оксония (IX), диссоциирующий в растворе с образованием электрофильного карбониевого иона ацилия (XII) и карбоновой кислоты¹⁰⁶:



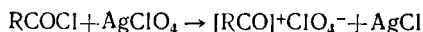
Имеется также предположение относительно существования триацетилноксония (XIII), получаемого из ацетилперхлората и уксусного ангидрида ¹¹¹.

Возможность существования указанных ионов подтверждается измерением электропроводности растворов хлорной кислоты в уксусном ангидриде ^{111, 112}, а также кинетическими исследованиями ¹¹²⁻¹¹⁴.

Ацилиевые карбониевые ионы (XII) являются эффективными ацилирующими агентами и поэтому используются для ацилирования реакционноспособных соединений ароматического характера ^{106-109, 115, 116}:



Ацилперхлораты различного строения легко получают также при взаимодействии эквимольных количеств хлорангидридов кислот с перхлоратом серебра в растворе нитрометана, абсолютного эфира или ацетонитрила ¹⁰⁷⁻¹⁰⁹:

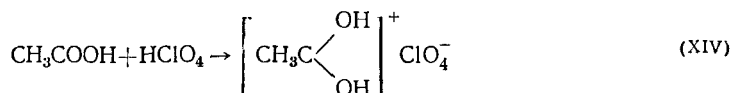


«Чистые» ацилперхлораты, получаемые этим способом, являются более эффективными ацилирующими средствами, чем образующиеся из ангидридов кислот и хлорной кислоты ¹⁰⁷, так как в последнем случае ацилирующий реактив состоит из смеси ионов карбония (XII) и оксония (XI).

Следует отметить, что при продолжительном стоянии раствора хлорной кислоты в уксусном ангидриде или при добавлении к уксусному ангидриду свежеприготовленного ацетилперхлората уже при 20° наблюдается его самоацилирование, протекающее, вероятно, по следующему пути ¹³:



Хлорная кислота взаимодействует при комнатной температуре с уксусной кислотой, образуя ацидный комплекс (XIV), не обладающий С-ацилирующей способностью ^{106, 116}. Именно этим объясняются отрицательные результаты, полученные при попытке ацилирования ряда ароматических соединений карбоновыми кислотами в присутствии хлорной кислоты ¹¹⁶. Однако при добавлении к комплексу водоотнимающих средств он дегидратируется и превращается в ацилиевый катион (XII) ¹⁰⁷:



Ввиду того, что в процессе ацилирования органических соединений ацилперхлоратами элиминируется хлорная кислота, реакцию целесообразно проводить с небольшим избытком ангидрида кислоты и с незначительными каталитическими количествами HClO_4 ^{115, 116}.

Дорофеев со сотрудниками подробно исследовали реакцию ацилирования ряда реакционноспособных ароматических и гетероциклических соединений ангидридами карбоновых кислот в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты (порядка 0,001—0,05 г-моля катализатора на 1 г-моль ацилируемого вещества) и существенно расширили область применения этого катализатора в реакции ацилирования различных органических соединений ^{115, 116, 117-127}.

При ацилировании ароматических углеводородов чистым ацетилперхлоратом^{109, 128, 129} или уксусным ангидридом в присутствии хлорной кислоты^{116, 117} получают соответствующие жирноароматические кетоны с невысоким выходом. Бензол образует лишь следы ацетофенона^{109, 116, 129}, но выход замещенных алкиларилкетон^{ов} значительно возрастает с увеличением количества алкильных групп в бензольном ядре¹¹⁷. Так, например, если при ацилировании толуола образуется *p*-метилацетофенон с выходом 5–6%^{109, 116, 129}, то из *m*-ксилола и мезитилена в тех же условиях выход кетон^{ов} достигает соответственно 22–30%^{109, 119, 128} и 45%^{117, 119}. Нафталин также ацетируется уксусным ангидридом, но выход α -ацетилнафталина не превышает 10–15%¹¹⁹.

Незначительное повышение нуклеофильности ароматического ядра способствует существенному увеличению выхода кетон^{ов}. Хорошие результаты достигнуты при ацилировании аценафтена ангидридами кислот в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты или ангидрона, причем, выход 5-замещенных ацилаценафтен^{ов} составил 50–81%^{119–121}. Интересно, что при ацилировании аценафтена по этому способу получают главным образом кетоны, замещенные в положении 5, в то время как ацилирование в присутствии хлористого алюминия¹³⁰ или фтористого водорода¹³¹ приводит к образованию смеси изомерных кетон^{ов}.

Кокиль с сотрудниками обнаружили, что перхлорат серебра также является хорошим катализатором ацетилирования ароматических углеводород^{ов} уксусным ангидридом^{132, 133}. Однако использование для ацилирования дорогостоящего и весьма чувствительного к свету перхлората серебра не имеет никаких преимуществ перед хлорной кислотой.

Перхлорат магния (ангидрон)^{134, 135} и другие апротонные или содержащие протон производные хлорной кислоты типа неорганических и органических солей, а также аралкилперхлорат^{ов}¹¹⁹, оказались хорошими катализаторами ацилирования реакционноспособных ароматических и гетероциклических соединений ангидридами кислот. Наибольшей каталитической активностью в ряду этих соединений обладают перхлорат магния, бензилперхлорат и трифенилметилперхлорат¹¹⁹.

Перхлорат магния обладает более мягким каталитическим действием, чем хлорная кислота и поэтому его предпочтительнее использовать для ацилирования ацидофобных соединений^{134, 135}. Можно предположить, что ацилирующими агентами в этой реакции являются ацилперхлораты (XII), то есть этот процесс протекает в принципе аналогично реакции, катализируемой хлорной кислотой.

Подробные исследования ацетилирования анизол^а уксусным ангидридом в присутствии хлорной кислоты позволили разработать удобный препаративный способ получения *p*-метоксиацетофенона с выходом 60–72%^{106, 107, 116}. Применение в этом случае чистого ацетилперхлората¹⁰⁷ не имеет никаких преимуществ перед вышеописанным способом.

Ацетилирование анизол^а и фенолол^а в присутствии каталитических количеств ангидрона протекает с таким же выходом, как и с хлорной кислотой (60–66%), но при этом образуются более чистые кетоны^{134–136}.

Кун и Дакснер¹³⁷, применив способ Бертон^а и Преял^а для ацилирования эфир^{ов} фенолол^{ов} ангидридами уксусной, пропионовой и *n*-масляной кислот в растворе той же кислоты, получили с хорошим выходом алкоксиацетофеноны.

При ацилировании анизола и фенола ангидридами карбоновых кислот (пропионовой, *n*- и изомасляной, *n*- и изовалериановой и капроновой) в присутствии небольших количеств хлорной кислоты получены соответствующие *p*-алкоксифенилалкилкетоны с высоким выходом (70—90%)¹³⁸.

Ароматические углеводороды (*m*-ксилол, мезитилен), эфиры фенолов (анизол и фенол) и некоторые гетероциклические соединения (тиофен) могут успешно ацилироваться галоидангидридами карбоновых кислот в присутствии незначительных количеств хлорной кислоты или ангидрона^{118, 122, 125}. Однако при ацилировании хлорангидридами алифатических кислот (от уксусной до капроновой) выход соответствующих кетонов, как правило, несколько ниже, чем при использовании ангидридов кислот и составляет 20—55%. Положительные результаты были получены также при применении других ацилирующих средств: смешанных ангидридов, кремнеангидридов и борангидридов кислот¹¹⁹.

Проведенные исследования реакции бензоилирования ряда ароматических углеводородов и эфиров фенола хлористым бензоилом в присутствии небольших количеств хлорной кислоты или ангидрона позволили разработать удобный препаративный способ синтеза *p*-алкил (алкокси)-замещенных бензофенонов^{125, 127}.

С хорошим результатом проведено бензоилирование анизола и тиофена бензойным ангидридом в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты¹³⁹.

Изучена¹⁰⁸ реакция бензоилирования анизола хлорангидридами ароматических кислот (бензойной, 2,4,6-триметилбензойной, *p*-нитробензойной и анисовой) в присутствии эквимольных количеств перхлората серебра в растворе нитрометана, причем получен *p*-метоксибензофенон и его производные с выходом 50—84%. Бензоилирование анизола бензойным ангидридом в растворе нитрометана протекает с более низким выходом (27%).

При ацилировании толуола и анизола перхлоратами аралкилкарбоновых кислот типа $[C_6H_5(CH_2)_nCO]^+ClO_4^-$ ($n=1-4$), полученными из $C_6H_5(CH_2)_nCOCl$ и $AgClO_4$ в нитрометановом растворе, с хорошим выходом синтезированы кетоны общей формулы: $C_6H_5(CH_2)_nCOC_6H_4R$ ¹⁴⁰. Из аллилфенилового эфира получен *p*-аллилоксиацетофенон с выходом 32%²⁹.

При ацетилировании простых эфиров одно- и многоатомных фенолов сложным ацилирующим агентом, состоящим из молярных количеств хлористого ацетила, уксусного ангидрида и перхлората натрия в растворе ледяной уксусной кислоты, получены соответствующие алкоксизамещенные кетоны с выходом 30—50%¹⁴¹. Однако эти же и другие аналогичные кетоны получают с более высоким выходом (40—65%) при ацилировании эфиров фенолов уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств 60%-ной хлорной кислоты¹¹⁷.

Ацилирование анизола и ксилолов тозилперхлоратом (из $p-CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и $AgClO_4$ в нитрометане) привело к образованию замещенных *p*-толилфенилсульфонов¹⁴².

Как уже указывалось выше, при ацилировании фенолов с хорошим выходом получают О-ацильные производные, однако оксикетоны не образуются^{106, 116, 135}.

Ароматические амины в этих же условиях подвергаются N-ацилированию¹⁰⁵, а из диметиланилина при ацетилировании в присутствии ангидрона с невысоким выходом удалось выделить *p*-диметиламиноацетофенон¹³⁵.

Недавно изучена¹⁴³ реакция ацилирования азулена и его производных ангидридами кислот в присутствии хлорной кислоты.

Хорошие результаты достигнуты при ацилировании указанным способом различных гетероциклических соединений^{115, 116, 122, 124, 126, 134—136, 139}. Перхлорат магния как катализатор ацилирования гетероциклических соединений удобнее хлорной кислоты, так как он не разрушает гетероциклических соединений и поэтому количество продуктов осмоления и побочных веществ совсем невелико.

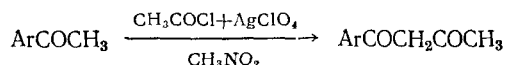
Фуран и сивлан легко ацилируются в присутствии следов хлорной кислоты или ангидрона, образуя 2-ацетилфуран, 2-метил-5-ацетилфуран и другие фурил- α -алкилкетоны — с выходами 68—75%^{116, 121, 126, 135, 139}.

При ацетилировании этим способом 2-галоидфуранов образуются 2-галоид-5-ацетилфураны с выходом 85—90%¹⁴⁴. Ацилирование тиофена ангидридами кислот протекает с таким же высоким выходом (92—95%), как и в присутствии хлорного олова¹⁴⁵, однако методика получения кетонов с применением хлорной кислоты проще и удобнее^{116, 126, 135, 138}. Тиофен также хорошо ацилируется хлорангидридами алифатических кислот в присутствии ангидрона, образуя тиенил- α -алкилкетоны с выходом 55—65%¹²⁵.

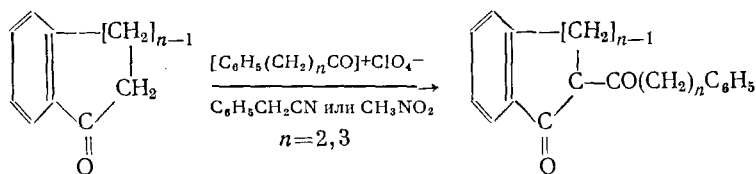
При ацилировании пиррола ангидридами карбоновых кислот (от уксусной до капроновой) в присутствии незначительных количеств HClO_4 или $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, образуются 2-алкилпирролкетоны с выходом 35—55%¹²⁴. Даже при ацилировании пиррола на холоду образуются, главным образом, 2-ацилпирролы, которые легко выделяются сразу же после нейтрализации реакционной смеси; наличия существенных количеств 1-ацилпирролов в большинстве опытов не было обнаружено. Эти результаты свидетельствуют об ошибочности вывода Берлина¹⁰⁵ о первоначальном N-ацилировании пиррола.

Аналогичным образом при ацетилировании и пропионилировании производных пиррола (1-метилпиррол, 1-фенилпиррол и 2,4-диметилпиррол) с высокими выходами (50—72%) получены замещенные 2-ацилпирролы¹²⁴. Индол также легко ацетилируется в присутствии хлорной кислоты¹¹⁶ или ангидрона¹³⁴, образуя 3-ацетилиндола с выходом 32—50% и немного 1-ацетилиндола.

Жирноароматические кетоны (ацетофенон и метилацетофенон) ацетилируются ацетилперхлоратом по метильной группе¹⁰⁹, образуя соответствующие β -дикетоны с выходом до 20%:



Бертон и Манди¹⁴⁶, распространив эту реакцию на циклические кетоны (циклопентанон, циклогексанон, инданон-1 и тетралон-1) и проведя ацилирование ацетилперхлоратом и фенилалканойлперхлоратами, получили циклические β -дикетоны с невысоким выходом:

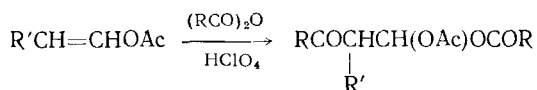


Недавно показана принципиальная возможность получения α , β -непредельных кетонов ацилированием олефинов по Кондакову ангидридами кислот в присутствии хлорной кислоты и ее соединений. Ацили-

рование циклогексена уксусным ангидридом в присутствии хлорной кислоты¹⁴⁷ или хлористым ацетилем с перхлоратом серебра в нитрометане^{128, 147}, приводит к образованию 2-ацетилциклогексена-1 с выходами 32 и 42% соответственно. Гексен-1 и триизобутилен также ацетируются уксусным ангидридом с каталитическими количествами хлорной кислоты, образуя непредельные кетоны с выходом 15—20%¹¹⁹. При ацилировании винилароматических соединений (стирол и винилтолуол) в аналогичных условиях получены непредельные кетоны (выход 15—20%), но отмечалось образование значительного количества полимерных соединений^{119, 123}. Другие арилэтилены (аценафтилен и инден) и эти же соединения в смеси со стиролом в условиях реакции ацилирования образуют только полимеры и сополимеры с количественным выходом¹⁴⁸. Очевидно, полимеризация непредельных соединений, как показано Плешем с сотрудниками¹⁴⁹, инициируется ацетилперхлоратом и протекает по обычному механизму катионной полимеризации.

Хлорная кислота оказалась также эффективным катализатором ацилирования ряда высокомолекулярных соединений, содержащих реакционноспособные звенья в полимерной цепи^{123, 148}. Этим методом проведено, в частности, С-ацилирование полиаценафтилена и сополимера аценафтилена со стиролом¹⁴⁸.

Реакция присоединения ангидридов карбоновых кислот к винилацетату в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты или перхлората серебра, приводит к образованию ациалей β-кетональдегидов (выход 10—60%), широко используемых в органическом синтезе для получения гетероциклических соединений^{150, 151}:



где R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇; R' = H, CH₃

Из других случаев использования хлорной кислоты в реакции ацилирования следует упомянуть о циклизации бензоилбензойной кислоты в антрахион при кипячении компонентов в растворе уксусной кислоты¹⁵².

IV. АЦИЛИРОВАНИЕ И АЛКИЛИРОВАНИЕ ПО ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЕ

Хлорная кислота и ее соли находят широкое применение для каталитического ацилирования спиртов, фенолов и других гидроксилсодержащих соединений, а также для аналитического определения гидроксильной группы¹⁵³. Ацилирование спиртов¹⁵⁴ и фенолов^{106, 116} проводят ангидридами кислот в присутствии следов хлорной кислоты или ангидрона^{106, 155}. Этим путем удается ацилировать даже такие чувствительные к минеральным кислотам соединения, как арилнитроспирты¹⁵⁶ и третичные спирты¹⁵⁷. При ацетилировании фенола¹¹⁶, гваякола¹³⁷, резорцина¹¹⁶, гидрохинона¹⁰⁶ и нафтолов¹¹⁴ с высоким выходом образуются арилацетаты. Данные о механизме и кинетике О-ацилирования фенолов приводятся в статье Сатчелла¹¹⁴.

Описано каталитическое разложение 1,3,5-триоксана в уксусном ангидриде¹⁵⁸, при котором образуется смесь моно-, ди-, а при низких температурах даже триоксиметиленацетатов.

При действии (CH₃CO)₂O и HClO₄ на производные 2-фенилкумарина и тетрагидрофурана происходит раскрытие гетероциклических ядер, сопровождающееся образованием О-ацильных соединений¹⁵⁹.

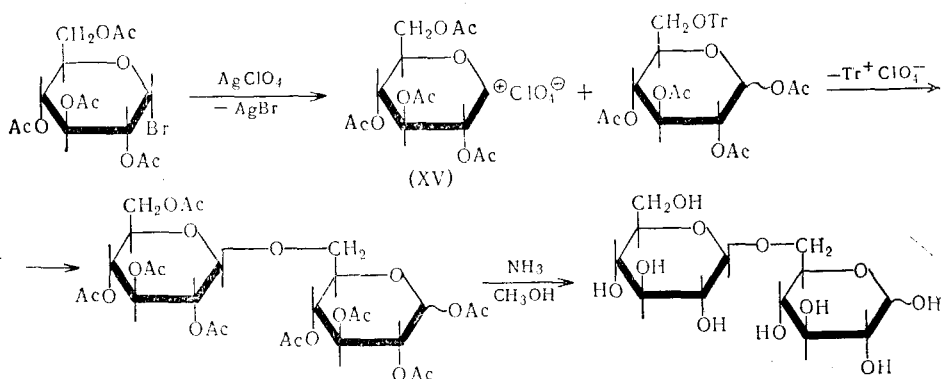
Особенно хорошие результаты дает применение хлорной кислоты при ацилировании многоатомных спиртов¹⁶⁰, моносахаридов^{160, 161} и целлюлозы^{162–164}. Глюкоза¹⁶¹ ацетируется быстро и легко при обычной температуре с образованием α -пентаацетата. Частичное ацетилирование хлопковой целлюлозы, проводимое в аппаратах непрерывного действия, осуществляется этерификацией в гетерогенной среде смесью 85%-ной CH_3COOH + 15% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ и 0,1–0,2% HClO_4 или 50% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, 50% амилацетата и 0,2% HClO_4 ¹⁶⁵. При нагревании ацетилированных *D*-глюкозидов с уксусным ангидридом и хлорной кислотой получен гептаацетат-*D*-глюкозы¹⁶⁶.

Нагревание β -пентаацетата глюкозы с хлорной кислотой в растворе $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ — CH_3COOH приводит к его изомеризации в равновесную смесь, содержащую 90% α -аномера^{113, 167}.

Разработан удобный препаративный способ ацетилирования многоатомных спиртов, циклитов, некоторых моносахаридов, *O*- и *C*-гликозидов в присутствии небольших количеств перхлората магния^{154, 155, 168}, который в этой реакции более удобен, чем хлорная кислота. Этим способом, например, получают полиацетаты многоатомных спиртов с выходом 85–90%, а чистый α -пентаацетат *D*-глюкозы—с выходом до 80%.

Предложен простой и удобный способ дезацетилирования полиацетатов многоатомных спиртов и *C*-гликозидов, нагреванием ацетатов с небольшими количествами хлорной кислоты в растворе метанола^{168, 169}. Гидролиз *O*-гликозидов водной хлорной кислотой протекает через промежуточный катион глюкopiранозилкарбония (катион «цукрония»)¹⁷⁰.

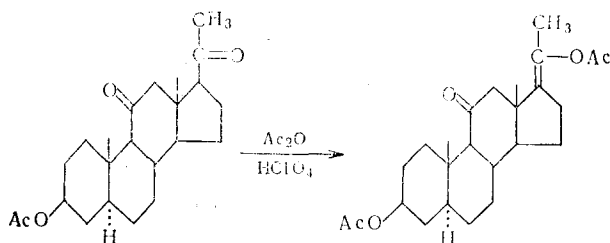
Недавно предложен оригинальный способ синтеза олигосахаридов¹⁷¹. Сущность этого способа состоит в том, что первоначально из ацетогалогенозы и перхлората серебра в растворе нитрометана получают перхлорат цукрония (XV), который вводят в реакцию с ацильными производными 6-тритилмонозы. Этим путем удастся синтезировать ди-,^{172, 173} и трисахариды¹⁷³ с 1,1- и 1,6-*O*-гликозидной связью, а также вводить разветвления в молекулы полисахаридов¹⁷⁴. Синтез дисахарида генциобиозы^{173, 175} с 59%-ным выходом легко осуществляется по следующей схеме:



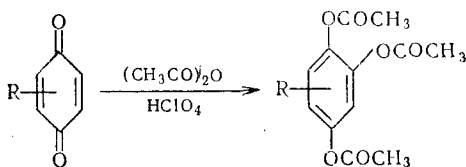
Аналогичным взаимодействием XV с тритильным производным Δ^5 -прегненол-3 β -она-20 удалось синтезировать *O*-гликозид этого стероида¹⁷⁵. Синтезирован ряд ацетилированных *O*-гликозидов при взаимодействии перхлоратов цукрония (XV), полученных в виде неустойчивых бесцветных сиропов из 1-хлор-2, 3, 4, 6-тетра-*O*-ацетил-*D*-глюкозы,

D-галактозы, *D*-ксилозы и AgClO_4 , со спиртами жирного и алициклического рядов ¹⁷⁶.

Ранее разработанный способ *O*-ацилирования ¹⁷¹ применен к синтезу жиров ¹⁷⁷. При взаимодействии моно- и дитритиловых эфиров различных глицеридов с хлорангидридами жирных кислот и AgClO_4 в нитрометане образуются с хорошим выходом однородные триглицериды ¹⁷⁷. Сообщалось также о применении хлорной кислоты в реакциях *O*-ацилирования некоторых стероидов ^{178, 179} и алкалоидов ^{180, 181}. Так, при обработке 3- β -ацетоксиаллопрегнан-11, 20-диона, уксусным ангидридом, содержащим следы хлорной кислоты, в растворе CCl_4 был получен с хорошим выходом моноенолацетат ¹⁸⁰:



Хлорная кислота является наиболее эффективным катализатором реакции ацилирования хинонов по Тиле ¹¹², так как дает возможность получать триацетаты оксигидрохинона и его производных с выходом 90% и более ¹⁸²:



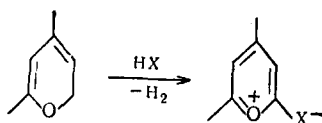
1,4-Нафтохинон при обработке уксусным ангидридом и хлорной кислотой образует 1, 2, 4-триацетоксинафталин с количественным выходом ¹⁸³.

V. СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

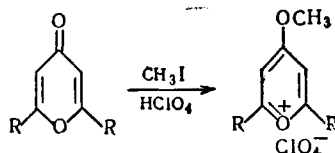
Целенаправленное применение хлорной кислоты для синтеза гетероциклических соединений началось лишь в последние годы.

Хлорная кислота является эффективным катализатором и конденсирующим средством в синтезах солей пирилия, которые легко выделяются и очищаются в виде стабильных перхлоратов. Способы получения пирилиевых солей, связанные с применением кислоты, могут быть отнесены к одному из трех общих путей синтеза: а) синтез из соединений, содержащих ядро пирана; б) реакции ацилирования олефинов и других непредельных соединений; в) реакции конденсации карбонильных соединений. Однако даже в последних обзорах и монографиях ^{184–188}, посвященных химии гетероциклических соединений, методы синтеза и свойства пирилиевых солей рассматриваются весьма поверхностно.

Производные пирана при действии сильных минеральных кислот отщепляют гидрид-ион с образованием пирилиевых солей ¹⁸⁹:

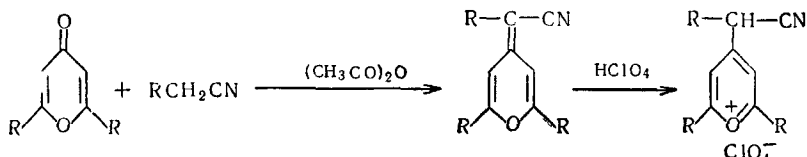


Легкодоступные 2,6-диметилпирон-4, 2,6-дифенилпирон-4 и 2,4-диметилпирон-2 при алкилировании метилиодидом или диметилсульфатом с последующей обработкой хлорной кислотой образуют перхлораты 4(2)-алкоксипирилия^{184, 185}:



Из 2,6-дизамещенных пиранов-4 при последовательном действии магниорганических соединений и хлорной кислоты можно синтезировать 2,4,6-тризамещенные пирилиевые соли с различными заместителями в положении 4 пирилиевого ядра^{190, 191}.

Аналогично в присутствии уксусного ангидрида или других дегидратирующих агентов реагируют дизамещенные пираны-4 с различными нуклеофильными соединениями (диметиланилином¹⁹², динитрилом малоповой кислоты, циануксусным эфиром¹⁹³ и т. п.), образуя замещенные соли пирилия:

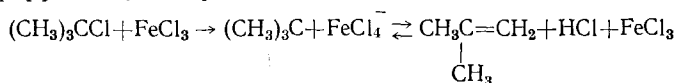


Некоторые сведения о превращении пиранов в пирилиевые соли приведены в недавнем обзоре Димрота¹⁹³.

Данные о втором из упомянутых способов получения пирилиевых солей, открытом почти одновременно Балабаном и Неницеску^{194, 195}, а также Прейлом и Уитером^{157, 196} в 1959 г., систематизированы в обстоятельном обзоре румынских исследователей¹⁹⁷.

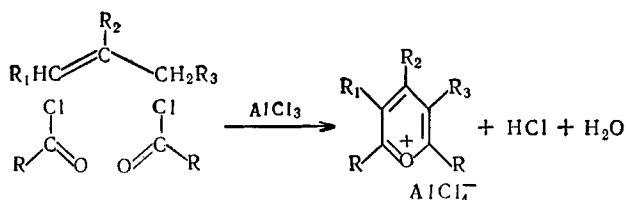
При ацилировании олефинов в присутствии обычных катализаторов (AlCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , HClO_4 , комплексы BF_3 и др.) по реакции Кондакова¹⁹⁸, образуются α , β -непредельные кетоны. Однако, как показано в недавних работах^{195, 199-201}, в этой реакции наряду с α , β -непредельными кетонами получают пирилиевые соли, которые благодаря растворимости в воде в течение долгого времени оставались незамеченными.

Изучая карбонилирование *трет*-бутилхлорида окисью углерода в присутствии хлорного железа, Балабан и Неницеску¹⁹⁴ в продуктах реакции наряду с триметилуксусной кислотой и *трет*-бутилизобутиленкетон обнаружилось небольшое количество кристаллического продукта (~3%), который оказался тетрахлорферратом 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилпирилия. Из этого сделан правильный вывод о том, что пирилиевая соль образуется из изобутилена, который получается при разложении тетрахлорферрата *трет*-бутила:



При бисацилировании олефина хлорангидридом триметилуксусной кислоты и последующей циклизации образующегося в процессе реакции 1,5-дикетона получается пирилиевая соль.

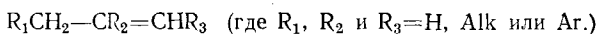
Детальное исследование¹⁹⁵ реакции ацилирования ряда олефинов (изобутилен, α -метилстирол, 1,2-дифенилпропен и др.) избытком хлорангидридов кислот в присутствии хлористого алюминия, привели к разработке простого и оригинального способа получения замещенных пирилиевых солей с выходом 20—40%:



Образующиеся в процессе реакции пирилиевые соли выделяют из водного раствора в виде труднорастворимых перхлоратов, хлорплатинатов, рейнекатов или переводят действием аммиака в соответствующие пиридиновые основания.

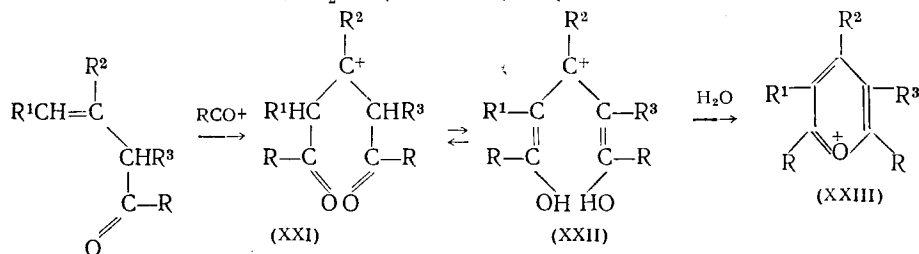
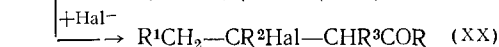
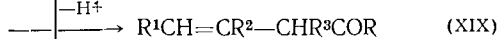
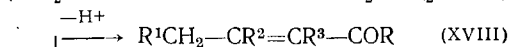
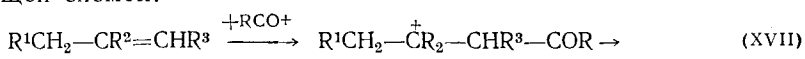
При ацилировании олефинов¹⁹⁶ (изобутилен, 2-метил-бутен-1, пентен-1, α -метилстирол и др.) большим избытком уксусного или пропионового ангидрида в присутствии молярных количеств 72%-ной хлорной кислоты, могут быть получены три- и тетразамещенные пирилиевые соли с выходом 25—50%. Строение пирилиевых солей установлено их превращением в соответствующие производные пиридина, которое легко протекает при обработке солей водным аммиаком или ацетатом аммония в растворе уксусной кислоты.

Реакция является, очевидно, общим способом синтеза пирилиевых солей из непредельных соединений, содержащих пропенильную группировку общей формулы (XVI):



(XVI)

Механизм реакции бисацилирования олефинов обсужден в серии работ по синтезу пирилиевых солей^{197, 201, 202} и может быть представлен следующей схемой:

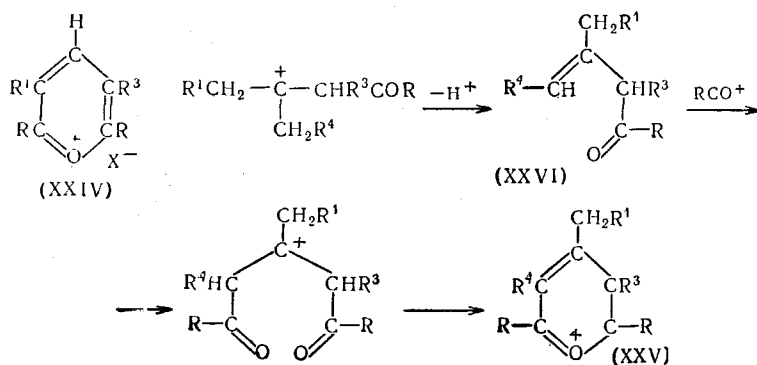


(XXI)

(XXII)

Первая стадия реакции состоит в присоединении ацилиевого катиона к непредельному соединению (XVI) с образованием карбониево-

го иона (XVII), который стабилизируется путем отщепления протона, превращаясь в α , β - (XVIII) или β , γ -непредельный кетон (XIX), либо присоединением галоид-аниона, образуя в последнем случае β -галоидзамещенный кетон (XX) (если ацилирование проводится галоидангидридом кислоты). Так как в образующемся в процессе реакции β , γ -непредельном кетоне (XIX) двойная связь не сопряжена с карбонильной группой, то он легко взаимодействует со второй молекулой ацилирового катиона, образуя дикарбонильное соединение (XXI), которое через енольную форму (XXII) с отщеплением молекулы воды превращается в пирилиевый катион (XXIII). Предложенный механизм получил недавно дополнительное подтверждение в работе по бисацелированию олефинов $\text{CH}_3^{14}\text{CO}^+$ ²⁰³. При $\text{R}^2=\text{H}$ образуется лишь один изомер пирилиевой соли (XXIV). При $\text{R}^2=\text{CH}_2\text{R}^4$ могут получиться два изомера: пирилиевый катион (XXIII), получающийся по вышеприведенной схеме и изомерный ему катион (XXV), образующийся по реакции:

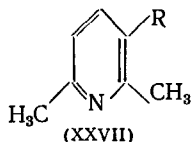


Образование и выход изомеров (XXIII) и (XXV) определяется, очевидно, количественным соотношением получающихся в процессе реакции непредельных катионов (XIX) и (XXVI), а также термодинамическими и кинетическими факторами.

Как и следовало ожидать, при ацелировании, пропионилировании и бензоилировании незамещенного пропилена (простейшего соединения, превращающегося при бисацелировании в пирилиевую соль) образуются 2,6-дизамещенные пирилиевые соли с невысоким выходом (0,5—5,7%)²⁰⁴.

Прейл и Уитер²⁰¹ подробно исследовали реакцию ацилирования ряда олефинов (пентен-1, пентен-2, 3-этилпентен-2 и др.) и других непредельных соединений уксусным ангидридом в присутствии хлорной кислоты.

Дуленко и Дорофеев²⁰⁵ провели исследование бисацелирования высших олефинов (гексен-1, гептен-1, нонен-1 и децен-1), но в данном случае не удалось выделить в виде перхлоратов хорошо растворимые в воде и трудно кристаллизующиеся пирилиевые соли. Однако после обработки реакционной смеси аммиаком получены соответствующие труднодоступные 2,6-диметил-3-алкилпиридины (XXVII) с выходом 23—42%.

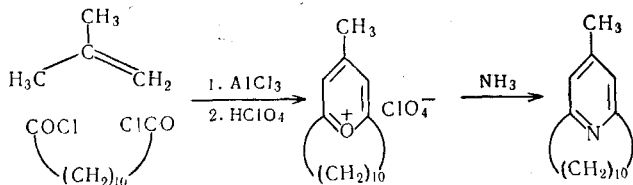


где $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$, C_4H_9 , C_6H_{13} и C_7H_{15} .

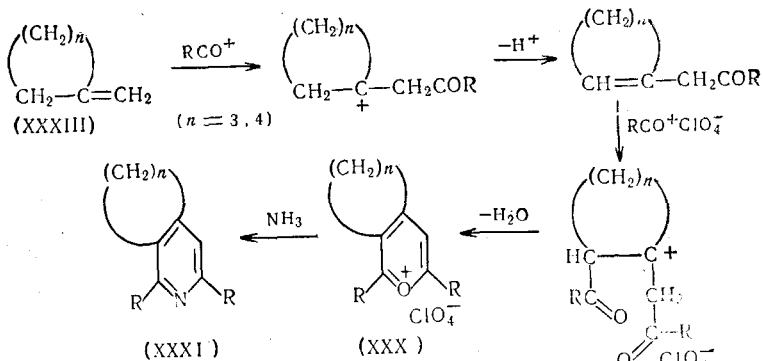
При ацетилировании аллилбензола в присутствии хлорной кислоты также не удалось выделить пирилевых солей в кристаллическом состоянии, но при обработке конечного продукта аммиаком получены 2,6-диметил-3-фенилпиридин и 3-*p*-ацетилфенил-2,6-диметилпиридин²⁰⁶.

В результате ацетилирования 2-метилпропенилбензола ($\text{CH}_3\text{COCl} + \text{AlCl}_3$) после обычной обработки выделен в небольшом количестве 2,6-диметил-4-бензипиридин²⁰⁷. Структура олефина оказывает существенное влияние на реакцию бисацилирования и выход пирилевых солей. Наилучшие результаты получаются при ацилировании ди- и триалкилзамещенных пропенов, а также средних членов ряда α -олефинов, содержащих активированную двойную связь. При введении одного — двух арильных остатков в молекулу пропена выход пирилевых солей заметно снижается. Попытки синтеза пирилевых солей из олефинов с дезактивированной двойной связью (1,2,3-трифенилпропен и метилметакрилат) оказались безуспешными¹⁹⁷. Не удалось также синтезировать пирилевых солей при ацетилировании галоидаллилов и моментально полимеризующегося в условиях реакции изопрена²⁰⁸.

Интересный случай интрамолекулярного бисацилирования наблюдался²⁰⁹ при действии дихлорангидрида 1,10-декадикарбоновой кислоты и AlCl_3 в нитрометане на изобутилен; при этом получена в виде перхлората бициклическая 4-метил-2,6-декаметиленилпирилевая соль, которую превратили в соответствующий пиридин, изомерный природному мускопиридину:

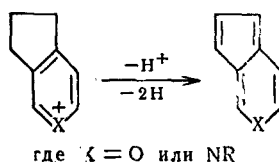


Балабан и Неницеску провели интересную работу по бисацилированию метиленилциклоалканов (XXVIII)²¹⁰. В этом случае также не удалось выделить образующихся при реакции пирилевых солей (XXX), но после обработки смеси аммиаком получены 2,6-дизамещенные пиридины с конденсированными циклоалкеновыми ядрами (XXXI) с выходом 18—25%:

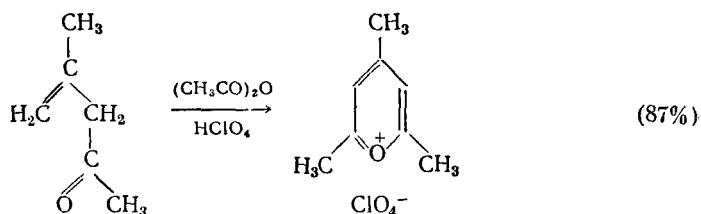


При ацелировании 1-метилциклогексена, изомерного **XXVIII** ($n=4$) в присутствии хлорной кислоты получен перхлорат 1,3-диметил-5,6,7,8-тетрагидроизохромилия ($n=4$) с выходом 30%²⁰¹.

Значительный интерес представляют пирилиевые соли, конденсированные с циклопентановым ядром ($X=O$), так как они и получающиеся из них четвертичные пиридиновые соли ($X=NR$) могут быть исходными продуктами для синтеза псевдазуленов:

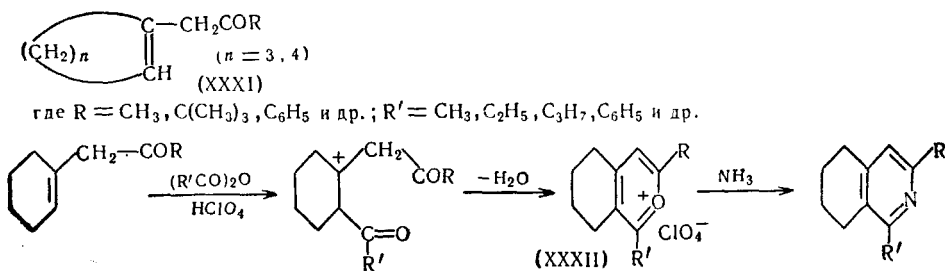


Как и следовало ожидать, β,γ -непредельные кетоны (например, 4-метилпентен-4-он-2), являющиеся промежуточными продуктами в реакции бисацелирования олефинов, образуют в указанных условиях пирилевые соли с прекрасным выходом²⁰¹:

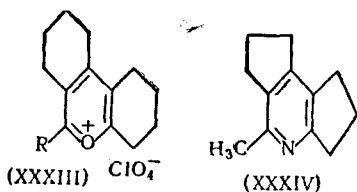


С целью получения замещенных 5,6,7,8-тетрагидроизохромилиевых солей изучена реакция ацилирования продуктов кротоновой конденсации циклических кетонов (циклопентанон, циклогексанон и др.) с алифатическими и жирноароматическими кетонами, в одном из изомеров которых ($n=4$) двойная связь находится в β,γ -положении к карбонильной группе^{208, 211}.

β,γ -ненасыщенные кетоны (**XXXI**), (например циклогексенилацетон, циклогексенилацетофенон и др.) ацилируются ангидридами карбоновых кислот в присутствии хлорной кислоты очень быстро с разогреванием реакционной смеси, а перхлораты 5,6,7,8-тетрагидроизохромилия (**XXXII**) легко выделяются в кристаллическом состоянии с высоким выходом (70—90%):



При ацилировании указанным способом циклогексенилциклогексана получены с высоким выходом (до 80%) перхлораты 2-алкилоктагидродибензпирилия (XXXIII)²⁰⁸. Попытки ацетилирования продукта автоконденсации циклопентанона также привели к положительному результату²⁰⁸. Хотя в этом случае не было выделено кристаллического перхлората, однако при обработке смеси аммиаком получен 2-метил-3,4,5,6-бисциклопентапиридин (XXXIV) с 30%-ным выходом

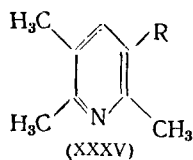


Эти результаты свидетельствуют, что указанным путем можно легко синтезировать разнообразные 1,3-дизамещенные соли 5,6,7,8-тетрагидроизохромилия, которые можно использовать для получения ряда труднодоступных изохинолинов, аналогов алкалоидов изохинолинового ряда и других ароматических соединений^{208, 211}.

При ацетилировании *трет*-бутилового спирта в присутствии молярных количеств хлорной кислоты^{157, 199, 201, 212} или других кислотных катализаторов¹⁹⁹, конечным продуктом реакции является перхлорат 2,4,6-триметилпирилия, получаемый с высоким выходом (55—75%). Этот же продукт получается с выходом 72% при ацетилировании диацетонowego спирта²⁰¹, который, по-видимому, в условиях реакции превращается в β,γ -непредельный кетон, легко образующий пирилиевую соль.

Трет-амиловый спирт в тех же условиях образует с хорошим выходом смесь пирилиевых солей (выход 60%)^{157, 158, 201}, состоящую из перхлоратов 2,3,4,6-тетраметилпирилия (79%) и 2,6-диметил-4-этилпирилия (21%). Бисацилирование диметилбензилкарбинола приводит к образованию перхлората 2,4,6-триметил-3-фенилпирилия²⁰⁷, а из диметилфенилкарбинола получен перхлорат 2,6-диметил-4-фенилпирилия²⁰⁸. При исследовании реакции ацилирования вторичных спиртов в присутствии хлорной кислоты^{208, 213} обнаружено, что процесс сопровождается медленной дегидратацией спиртов до соответствующих олефинов, которые далее диацилируются с образованием пирилиевых солей, превращаемых аммиаком в соответствующие пиридины. Этим способом из изопропанола был получен 2,6-лутидин (11%), а из бутанола-2—2,3,6-коллидин (15%).

Другие вторичные спирты (пентанол-2, гексанол-2 и октанол-2) образуют труднодоступные 2, 3, 4, 6-тетразамещенные пиридины (XXXV) с выходом 27—30%:

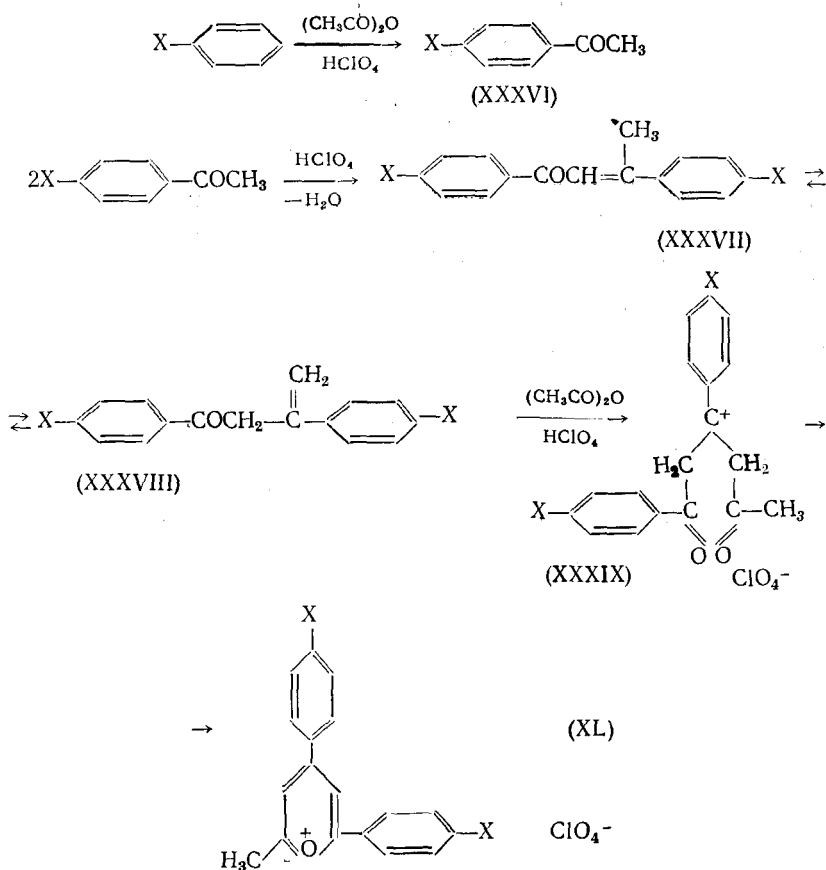


где $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$.

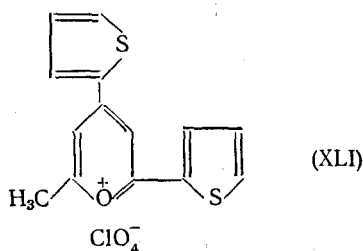
Однако попытки распространить эту реакцию на первичные спирты пока не увенчались успехом²⁰⁸.

В 1927 г. Дильс и Альдер сообщили о получении пирилиевых солей при ацилировании некоторых ароматических соединений (толуол,

о-ксилол) и ацетофенона уксусным ангидридом в присутствии молярных количеств хлорной кислоты¹⁰⁵. Очевидно, первая стадия этой реакции состоит в ацетилировании ароматического соединения до жирноароматического кетона (XXXVI). Получаемый при этом или вводимый в реакцию кетон образует продукт кротоновой конденсации (XXXVII). Последний изомеризуется с перемещением двойной связи и образованием β,γ -непредельного кетона (XXXVIII), ацилируемого повторно по двойной связи с последующей циклизацией дикетона (XXXIX) в пирилиевую соль (XL):



При ацетилировании эфиров фенолов (анизол и фенол)^{208, 214} или соответствующих *p*-алкоксиацетофенонов в присутствии хлорной кислоты с хорошим выходом образуются 2-метил-4,6-ди(*p*-алкоксифенил)-пирилиевые соли, а из них замещенные пиридины. При ацетилировании тиафена или 2-ацетотиенона по этому способу получена с хорошим выходом (45%) пирилиевая соль с гетероциклическими радикалами в ядре (XLI):

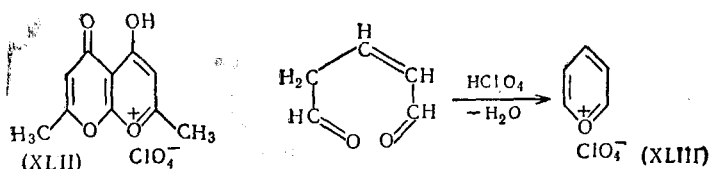


Интересно, что дибензилкетон, благодаря высокой подвижности атомов водорода метиленовых групп при бисацетилировании в аналогичных условиях, образует с невысоким выходом 2,6-диметил-3,5-дифенил-4-пирон²¹⁵.

Приведенные схемы образования пирилевых солей из олефинов и кетонов находят подтверждение в том, что α,β -непредельные кетоны подходящего строения также образуют пирилевые соли^{105, 195, 201, 216}. Так, например, окись мезитила при обработке ацетилперхлоратом дает перхлорат 2,4,6-триметилпирилия с выходом 46%^{105, 201}. Ацетилирование ацетона в присутствии хлорной кислоты, катализирующей реакцию кротоновой конденсации также как и с окисью мезитила, легко протекает в направлении синтеза перхлората 2,4,6-триметилпирилия, получаемого с хорошим выходом (45—50%)²¹⁴.

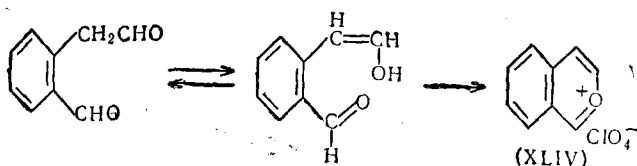
Способ получения пирилевых солей по Дильсу — Альдеру является частным случаем общего метода синтеза этого класса соединений по реакции бисацилирования олефинов и других ненасыщенных соединений. Однако способ Дильса — Альдера, синтетические возможности которого пока еще далеко не выяснены, является весьма перспективным, так как позволяет получать труднодоступные пирилевые соли из весьма доступных соединений.

При нагревании²¹⁷ смеси эквимолекулярных количеств уксусного ангидрида и хлорной кислоты происходит самоацилирование ангидрида с последующей циклизацией ацетоуксусной кислоты в перхлорат основания, которому приписано строение (XLII); это же соединение получено встречным синтезом при ацетилировании дегидрацетовой кислоты:



Третье направление синтеза пирилевых солей связано с конденсацией карбонильных и циклизацией дикарбонильных соединений в присутствии хлорной кислоты.

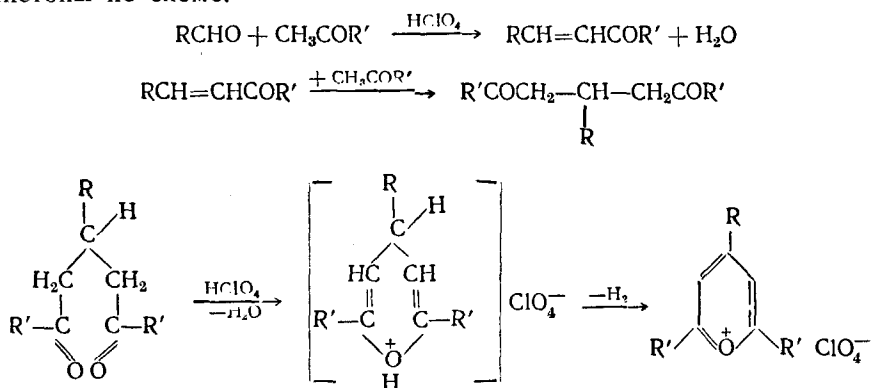
Так, незамещенная пирилевая соль (XLIII) образуется с хорошим выходом при действии хлорной кислоты на глутаконовый диальдегид²¹⁸. 1,5-Дикетоны под влиянием дегидрирующих комплексов (FeCl₃, SbCl₅)^{219, 220} или тритилперхлората²²¹ гладко превращаются в 2,4,6-тризамещенные пирилевые соли с 50%-ным выходом. Робинсон с сотрудниками^{222, 223} получили соли изохромилия (XLIV) при обработке гомофталевого альдегида хлорной кислотой или хлорным железом по реакции:



Образующиеся соли (XLIV) при реакции с аммиаком или первичными аминами легко образуют изохинолин и различные N-замещенные четвертичные изохинолиновые соли.

Разработан простой способ получения 2,4,6-триарилзамещенных пирилиевых солей, получаемых при взаимодействии α,β -непредельных кетонов (халконов) с жирноароматическими кетонами²²⁴⁻²²⁶ или непосредственной конденсацией ароматических альдегидов с кетонами^{220, 227} в уксусном ангидриде в присутствии хлорного железа.

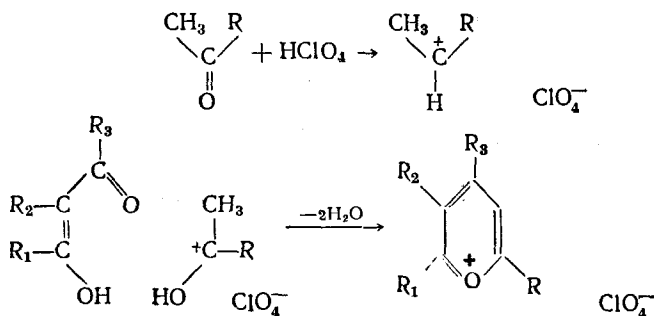
Дорофеев и Кривун^{228, 229}, исследовав реакцию конденсации ароматических альдегидов с жирноароматическими кетонами в присутствии 70%-ной хлорной кислоты, предложили простой и удобный способ получения пирилиевых солей с арильными заместителями. Синтез пирилиевых солей протекает, по-видимому, через промежуточные 1,5-дикетоны по схеме:



Пирилиевые соли легко образуются при непродолжительном нагревании (1—2 часа) ароматического альдегида, кетона (при молярном соотношении 1:2) в инертном растворителе или без него при 100—110°. Этим способом получены перхлорат 2,4,6-трифенилпирилия (50—60%), перхлорат 2,6-дифенил-4-*p*-нитрофенилпирилия (30%), перхлорат 2,6-дифенил-4-*p*-диметиламинофенилпирилия (33—35%) и ряд других пирилиевых солей^{228, 229}.

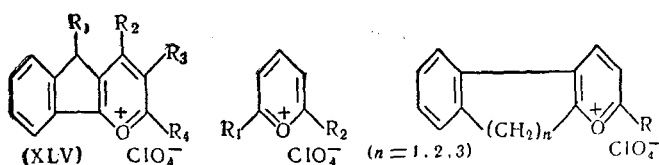
По аналогичной схеме осуществляется недавно описанная конденсация бензиденацетофенона с фенацилацетатом, приводящая к перхлорату 3-ацетокси-2,4,6-трифенилпирилия²³⁰. При конденсации халконов с циклогексаноном в присутствии хлорной кислоты^{231, 232} образуются перхлораты 2,4-диарил-5,6,7,8-тетрагидрохромилия.

Разработан^{208, 233} способ получения пирилиевых солей, состоящий в конденсации β -дикарбонильных соединений с кетонами в присутствии хлорной кислоты:

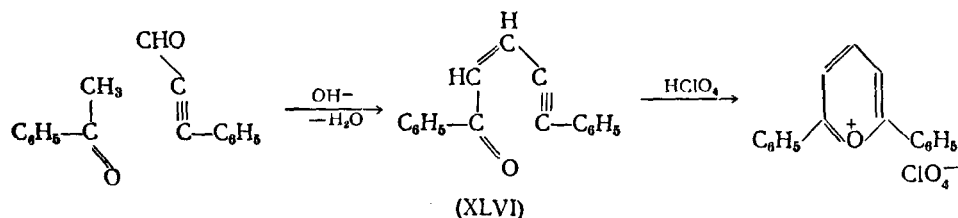


Несмотря на то, что по этому способу пирилиевые соли получаются с невысоким выходом (15—30%), он имеет, по-видимому, широкие возможности, так как позволяет синтезировать такие соли пирилия, которые пока не удается получить другими методами.

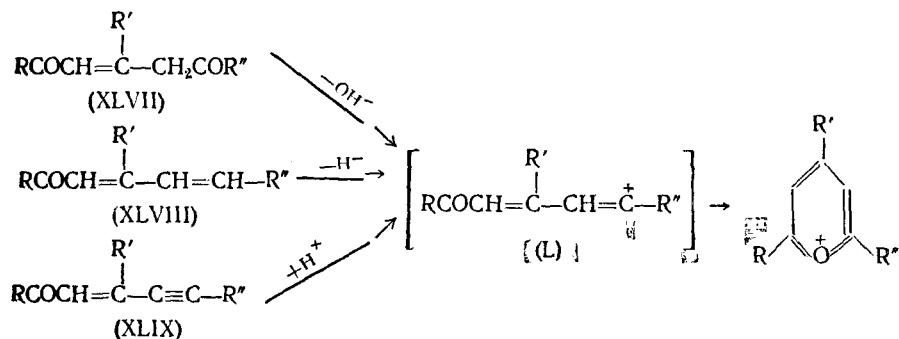
При конденсации инданона-2 и его производных с β -дикетонами получают перхлораты индено-[2,3*h*]-пирилия (XLV)²³⁴, образующие красители²³⁵ при действии ацетата натрия. Конденсация β -хлорвинил-кетонов с кетонами²³⁶ или енаминами²³⁷ также приводит к пирилевым солям следующего строения:



При конденсации ацетофенона с фенилпропионовым альдегидом образуется халкон (XLVI), который в присутствии хлорной кислоты циклизуется в 2,6-дифенилпирилеву соль с выходом 60%²³⁸:

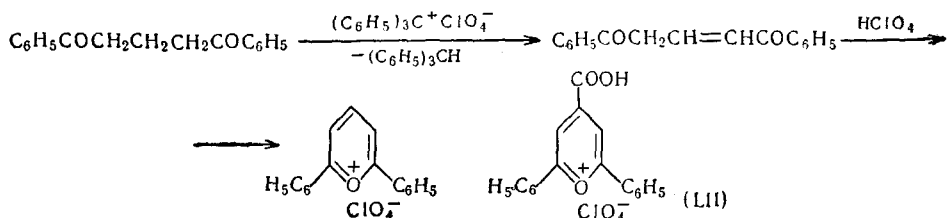


В работе Зимятицкого и Фугнитто²²¹ предлагается общий механизм образования пирилевых солей из непредельных δ -дикетонов (XLVII) и ненасыщенных кетонов (XLVIII) и (XLIX), содержащих две двойные связи или двойную и тройную связь, сопряженные с карбонильной группой. По этим представлениям, образование пирилевого цикла из всех кетонов указанного строения протекает через один и тот же карбонный ион (L), превращающийся далее в катион пирилия:



Этот механизм подтверждается данными цитированной выше работы²³⁸, а также исследованием авторов²²¹, в котором показано, что при взаимодействии 1,5-дифенилпентадиен-2,4-она-1 с трифенилметилперхлоратом, который обладает высокой дегидрирующей способностью^{239,240}, образуется перхлорат 2,6-дифенилпирилия (23%). Эта же пирилевая

соль получается с хорошим выходом (88%) при дегидрировании 1,3-дифенилпропана трифенилперхлоратом:

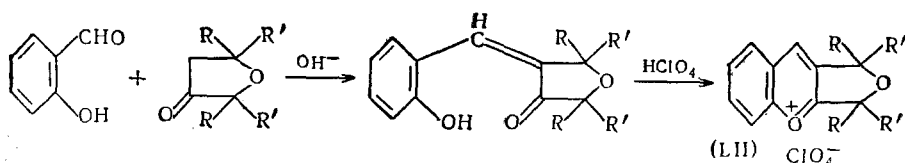


Аналогичным образом дегидрируется дифенацилуксусная кислота ²²¹, образующая с высоким выходом (85%) перхлорат 2,6-дифенил-4-карбоксипирилия (LI), который пока не удалось синтезировать другими способами.

Хлорную кислоту часто применяют в качестве конденсирующего средства при синтезах бензпирилиевых солей²⁴¹. Предложен^{242–246} оригинальный способ синтеза бензпирилиевых солей конденсацией различных β -хлорвинилкетонов с фенолами и нафтолами в присутствии хлорного железа или хлорной кислоты.

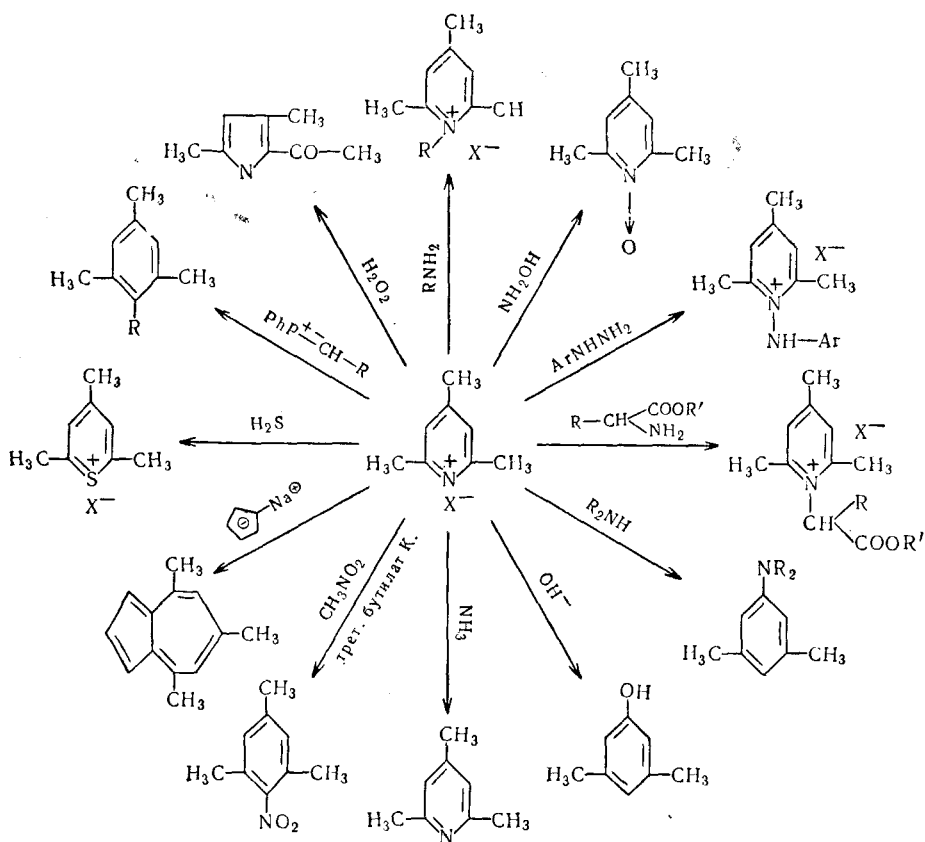
При обработке ксантгидрола или его производных хлорной кислотой в уксусном ангидриде с хорошим выходом образуются соли ксантилия^{247, 248}. Этим способом из 9-фенилэтинилксантгидрола получен перхлорат 9-фенилэтинилксантилия²⁴⁹.

Недавно установлена возможность синтеза перхлоратов бензипирилия при обработке 3-ацилкумаринов хлорной кислотой в уксусной кислоте²⁵⁰. Хлорная кислота применяется также как конденсирующее средство в реакции Робинсона — Костанецкого для синтеза перхлоратов фурадинобензипирилия (LII), получаемых с выходом 30—65%²⁵¹:



В последнее время пирилиевые соли приобретают весьма важное значение в органическом синтезе в связи с тем, что они очень легко превращаются в труднодоступные алкил- и арилпиридины^{191, 205} с высоким выходом, образуют N-алкил(арил)-пиридилиевые соли^{190, 191}, соли тиопирилия²⁵², производные пирана²⁵³⁻²⁵⁵, азулена^{256, 257}, ароматические углеводороды^{258, 259}, нитросоединения²⁶⁰, амины¹⁰⁴, фенолы¹⁹⁰ и другие соединения ароматического характера^{258, 261}, которые часто трудно синтезировать другими способами. Недавно открыта новая реакция пирилиевых солей, позволяющая легко превращать последние при действии перекиси водорода в замещенные алкил- α -фурилкетоны²⁶², которые при каталитическом гидрировании образуют симм.триалкилтетрагидропираны²¹².

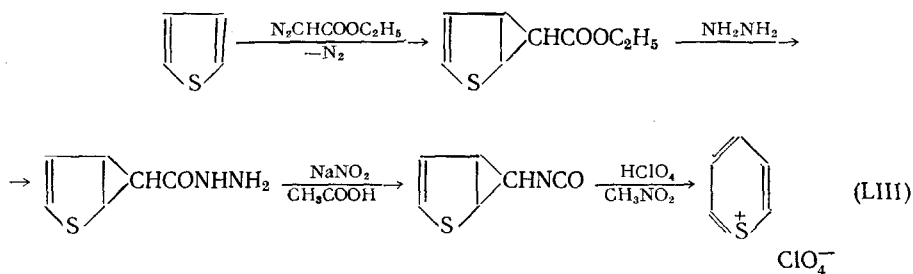
Интересное превращение пирилиевых солей в производные бензола при взаимодействиях с алкилидентрифенилфосфоранами обнаружено недавно Марком²⁶³. При реакции пирилиевых солей с эфирами α -аминокислот или диаминокислотами образуются четвертичные пиридиновые соли²⁶⁴.



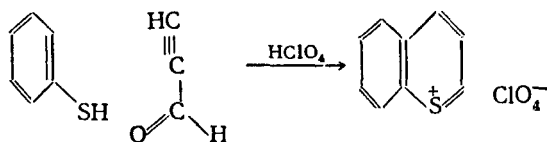
Подробные данные о химических свойствах пирилевых солей и их разнообразных превращениях приведены в прекрасной обзорной статье Димрота¹⁹³.

Описано также применение хлорной кислоты и ее соединений для синтеза серу- и азотсодержащих гетероциклов.

Интересна недавно опубликованная работа²⁶⁵, в которой описывается новый оригинальный способ получения солей тиопирилия (LIII):

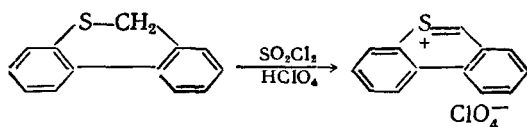


Энгельгард и Кольб предложили простой одноступенчатый путь синтеза солей тионафталения, получаемых при конденсации тиофенола или его производных с пропаргильным альдегидом в присутствии 70%-ной хлорной кислоты²⁶⁶:

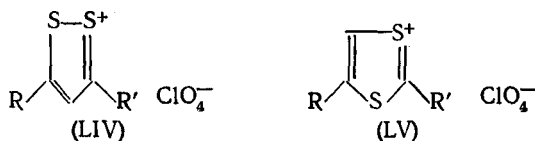


При дегидрировании тиоксанта и 1-тиохроманона тритилперхлоратом²⁶⁷ в уксусной кислоте образуются с высоким выходом соответственный перхлорат тиоксантилия и 1-тиохромон.

9-тио-9,10-дигидрофенантрин при действии хлористого сульфурла и хлорной кислоты в эфирном растворе гладко превращается в перхлорат 9-тиофенантрения²⁶⁸:



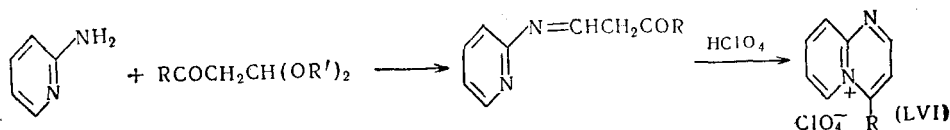
Взаимодействием β-дикетонов с сероводородом в насыщенном эфирном растворе хлористого водорода с последующей обработкой хлорной кислотой с хорошим выходом удалось получить перхлораты производных 1,2-дитиолия (LIV)²⁶⁹:



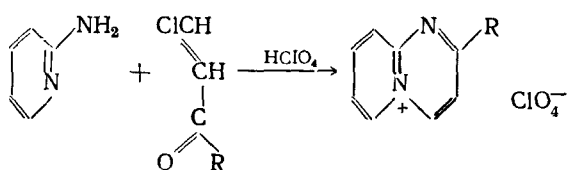
Аналогично, при конденсации фенацил- или ацетонилкарбодитионов с H_2S в эфирном растворе, насыщенном HCl , были получены соли 1,3-дитиолия (LV).

Есть сведения о применении хлорной кислоты для синтеза соединений индольного ряда по Фишеру. Этим способом при нагревании до кипения фенилгидразона ацетофенона в растворе бромбензола с хлорной кислотой получен 2-фенилиндол²⁷⁰. Описано применение хлорной кислоты как конденсирующего средства в синтезе перхлората N-*p*-толил-6-метиллепидиния, полученного по Байеру при взаимодействии *p,p*-N-дитолиламина с ацетоном и формальдегидом в растворе нитрометана²⁷¹.

Разработан новый оригинальный метод синтеза солей 4-алкил-1-аза-дегидрохинолизиния (LVI)²⁷², основанный на конденсации α-аминопиридина с ацетальными ацилацетальдегидами²⁷³ с последующей циклизацией полученных продуктов конденсации посредством концентрированных кислот ($HClO_4$, HBr):

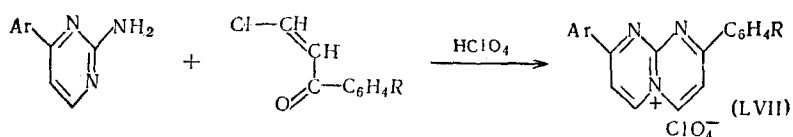


Соединения этого типа очень легко и с хорошим выходом получаются при взаимодействии α-аминопиридина с β-хлорвинилкетонами в присутствии 70%-ной хлорной кислоты²⁷⁴:



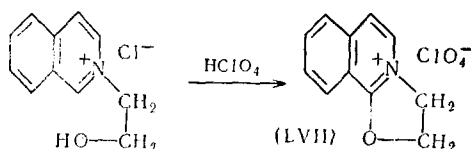
где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5$.

Конденсацией 4-арил-2-аминопиримидинов с арил- β -хлорвинилкетонами²⁷⁵ в присутствии хлорной кислоты синтезированы перхлораты 2,8-диарил-1,9-дизадегидрохинолизиния (пиримидо-[1, 2a]-пиримидиния) (LVII), являющиеся производными новой гетероциклической системы:

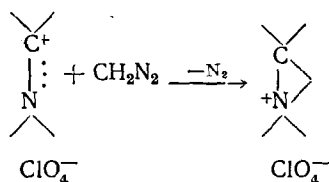


где $\text{R} = \text{H}, o\text{-Br}, n\text{-Br}, n\text{-NO}_2$.

Хлорид N-(2-оксиэтил)-изохинолиния почти количественно циклизован в перхлорат 4,9,5,6,7-гексадегидро-1-окса-7,8-бензоидолизиния (LVII) при кипячении с 70%-ной HClO_4 в спиртовом растворе²⁷⁶:



При взаимодействии перхлоратов иммония с диазометаном с высоким выходом образуются соли азиридиция, легко выделяемые в кристаллическом виде²⁷⁷:



Мы описали наиболее перспективные и широко разрабатываемые направления использования хлорной кислоты и ее производных в органическом синтезе. Рамки обзора не позволяют остановиться на применении ее в реакциях гидролиза и сольволиза, присоединения карбоновых кислот к олефинам, полимеризации, дегидрирования тритилперхлоратом и перхлоратами хинонов, окисления, изомеризации и перегруппировок, а также в различных реакциях конденсации.

Хотя хлорную кислоту и ее соединения начали применять в органическом синтезе лишь сравнительно недавно, из приведенных данных очевидно, что она бесспорно имеет широкие перспективы.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Ostwald, *J. prakt. Chem.*, **31** (2), 433 (1885).
2. H. Lemaire, H. J. Lukas, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5498 (1951).
3. T. L. Smith, L. Thor, J. H. Elliot, Там же, **75**, 3566 (1953).
4. F. J. Ludwig, K. H. Adams, Там же, **76**, 3853 (1954).
5. C. P. Wright, D. M. Murray-Rust, H. Hartley, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 199.
6. D. M. Murrey-Rust, H. J. Hadow, H. Hartley, Там же, **1931**, 215.
7. Н. А. Измайлов, Доклад на 2-й Всесоюзной электрохимической конференции, Киев, 1948.
8. H. Burton, P. F. G. Praill, *Analyst*, **80**, 4—15 (1955).
9. H. Burton, P. F. G. Praill, *Quart. Rev.*, **6**, 302 (1952).
10. G. Frederick, *Chem. Produkts*, **12**, 158 (1949).
11. A. Traude, *Ber.*, **12**, 1558 (1879).
12. K. A. Hofmann, A. Metzler, H. Lecher, *Ber.*, **43**, 178 (1910).
13. K. A. Hofmann, A. Metzler, K. Hobold, *Ber.*, **43**, 1080 (1910).
14. T. Arendt, R. Nachtway, *Ber.*, **59B**, 448 (1926).
15. H. Burton, P. F. G. Praill, *Analyst*, **80**, 6 (1955).
16. R. O. Cadle, R. W. Moshier, *Am. пат.* 2899468 (1959); *РЖХим.*, **1961**, 3М352.
17. C. Smeets, *C. A.*, **31**, 1815 (1937).
18. R. K. Summerbell, J. N. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2364 (1935).
19. G. Radell, J. W. Connolly, A. J. Raymond, *Angew. Chem.*, **74**, 50 (1962).
20. G. Radell, J. W. Connolly, A. J. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3958 (1961).
21. M. F. Redies, F. G. Gredale, *J. Phys. Chem.*, **6**, 224 (1944).
22. C. A. Hammond, M. F. Hawthorne, G. H. Waters, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 704 (1960).
23. J. Meyer, W. Spormann, *Ztschr. anorg. Chem.*, **228**, 341 (1936).
24. A. Zendwitz, H. Wagner, K. A. Hofmann, *Ber.*, **42**, 4390 (1909).
25. H. Burton, J. W. H. Cheeseman, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 986.
26. H. Burton, J. W. H. Cheeseman, Там же, **1953**, 832.
27. H. Burton, P. F. G. Praill, Там же, **1953**, 827.
28. W. J. Momcelli, J. F. Hennion, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1722 (1941).
29. H. Burton, D. A. Munday, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1456.
30. L. Birkenbach, J. Goubeau, *Ber.*, **65**, 395 (1932).
31. K. A. Hofmann, H. Kirmreuter, A. Thal, *Ber.*, **43**, 183 (1910).
32. J. Lifsehit, J. Girbes, *Ber.*, **61**, 1463 (1928).
33. K. Ziegler, H. Wolschitt, *Ann.*, **479**, 90 (1930).
34. A. Hanzsch, *Ber.*, **54**, 2573 (1921).
35. L. C. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4567 (1930).
36. K. A. Hofmann, H. Kirmreuther, *Ber.*, **42**, 4856 (1909).
37. K. M. Harmon, H. J. Dauben, L. R. Honnen, *J. Org. Chem.*, **25**, 1442 (1960).
38. U. Wannagat, W. Liehr, *Angew. Chem.*, **69**, 783 (1957).
39. U. Wannagat, F. Brandmair, W. Liehr, *Ztschr. anorg. und allgem. Chem.*, **302**, 185 (1959).
40. T. W. Nilligan, B. C. Minors, *J. Org. Chem.*, **28**, 235 (1963).
41. R. Okawara, B. J. Hathaway, D. E. Webster, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 767.
42. Д. Бетел, В. Голд, *Усп. химии*, **29**, 106 (1960).
43. М. Е. Вольпин, Там же, **29**, 298 (1960).
44. D. G. Farnum, M. D. Burr, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2651 (1960).
45. R. Breslou, H. Höver, Там же, **82**, 2644 (1960).
46. H. J. Dauben, F. A. Gadecki, K. M. Harmon, D. L. Pearson, Там же, **79**, 4557 (1957).
47. H. J. Dauben, L. H. Honnen, K. M. Harmon, *J. Org. Chem.*, **25**, 1442 (1960).
48. Г. А. Гладковский, С. С. Скороходов, Г. Г. Слывина, А. С. Хачатуров, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 1273.
49. Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольпин, *ДАН*, **113**, 339 (1957).
50. A. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan, I. H. Hechards, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5846 (1960).
51. *Англ. пат.* 887693 (1962); *C. A.*, **57**, 8508c (1962).
52. A. P. Ter Bord, R. van Helden, A. F. Bickel, *Rec. trav. chim., Pays — Bas.*, **81**, 165 (1962).
53. M. J. S. Dewar, C. R. Ganellin, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2438.
54. R. Pettit, *Chem. a. Ind.*, **1956**, 1306.
55. R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1972 (1960).
56. D. H. Reid, *Tetrahedron*, **3**, 339 (1958).
57. E. Clar, D. G. Stewart, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 23.
58. E. C. Kirby, D. H. Reid, *Chem. & Ind.*, **1960**, 1217.
59. Э. Д. Венус-Данилова, А. Фабрицы, *ЖОХ*, **26**, 887 (1956).

60. А. Фабрицы, ЖОХ, **31**, 1548 (1961).
61. A. Fabrycy, *Chimia*, **15**, 552 (1961).
62. N. J. Leonard, C. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3701 (1962).
63. N. J. Leonard, C. R. Johnson, *Angew. Chem.*, **75**, 387 (1963).
64. G. Leal, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3160 (1959).
65. C. B. Inman, R. E. Oesterling, E. A. Tyszkowsky, Там же, **80**, 5286 (1958).
66. F. R. Huber, L. M. Schenk, Ам. пат. 2899471 (1959); РЖХим., **1960**, 85742П.
67. F. L. Scott, R. E. Oesterling, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5247 (1960).
68. F. L. Scott, R. E. Oesterling, *J. Org. Chem.*, **25**, 1688 (1960).
69. F. L. Scott, R. E. Oesterling, E. A. Tyszkowsky, C. B. Inman, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 528.
70. C. B. Inman, R. E. Oesterling, E. A. Tyszkowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6533 (1958).
71. H. Gershon, A. Scale, *J. Org. Chem.*, **27**, 463 (1962).
72. L. Birckenbach, *Ber.*, **63**, 2544 (1930); **64**, 961 (1931); **67**, 917, 1420, 1729 (1934).
73. P. C. Mihre, *Acta chim. Scand.*, **14**, 219 (1960).
74. P. B. D. de la Mare, J. L. Maxwell, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 553.
75. P. B. D. de la Mare, I. C. Hilton, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 997.
76. A. Fischer, J. Packer, J. Vaughan, Там же, **1962**, 3318.
77. S. J. Kuhn, G. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4564 (1961).
78. S. Ropusinski, *Roszn. chem.*, **34**, 133 (1960).
79. G. A. Olah, S. J. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3684 (1962).
80. D. A. Morrison, T. A. Turney, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4827.
81. K. Hainer, A. Stephan, C. Bernhard, *Lieb. Ann.*, **650**, 42 (1963).
82. E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. H. Ridd, *Nature*, **166**, 642 (1950).
83. H. Schmid, A. F. Sami, *Monatsch.*, **86**, 904 (1955).
84. H. Schmid, C. Essler, *Monatsh.*, **90**, 222 (1959).
85. L. F. Larkworthy, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3116.
86. H. Burton, P. F. G. Praill, *Chem. & Ind.*, **1951**, 939.
87. H. Burton, D. A. Munday, P. F. G. Praill, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3933.
88. G. Cauquil, H. Barrera, «Rearrangements Moleculaire of Inversion de Walden», *Centr. Rech. Sci.*, **30**, 124 (1951).
89. G. Cauquil, H. Barrera, R. Barrera, *Bull. Soc. chim. France*, **1953**, 1111.
90. G. Chuchani, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 575.
91. E. C. Kirby, D. H. Reid, *Tetrahedron Letters*, **1960**, № 27, 1.
92. C. A. Sears, *J. Org. Chem.*, **13**, 120 (1948).
93. V. Gold, T. Riley, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4183.
94. Герм. пат. 538376 (1931); С. А., **26**, 2094 (1932).
95. M. Mullstädt, W. Treibs, *J. Mohr, Ber.*, **94**, 808 (1961).
96. Англ. пат. 486972 (1938); С. А., **32**, 8632 (1938).
97. Герм. пат. 714008 (1941); С. А., **38**, 1750 (1944).
98. Англ. пат. 484151 (1938); С. А., **32**, 7479 (1938).
99. G. L. Foster, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2788.
100. K. Ichikawa, K. Frijita, H. Ouchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5316 (1959).
101. Г. Н. Дорофеевко, С. В. Кривун, Авт. свид. СССР 152467.
102. Г. Н. Дорофеевко, С. В. Кривун, ЖОХ, **33**, 2970 (1963).
103. H. Burton, P. F. G. Praill, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 522.
104. O. Diels, K. Alder, *Ber.*, **60**, 716 (1927).
105. А. А. Берлин, ЖОХ, **14**, 438 (1944).
106. H. Burton, P. F. G. Praill, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1203.
107. H. Burton, P. F. G. Praill, Там же, **1950**, 2034.
108. H. Burton, P. F. G. Praill, Там же, **1951**, 529.
109. H. Burton, P. F. G. Praill, Там же, **1953**, 827.
110. R. E. Foster, Ам. пат. 2496786 (1950); С. А., **44**, 4930b (1950).
111. М. Усанович, К. Яцинский, ЖОХ, **11**, 957 (1941).
112. H. A. E. Mackenzie, E. R. S. Winter, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 159, 171, 243 (1948).
113. E. P. Painter, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1137 (1953).
114. D. P. H. Satchell, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1752.
115. Г. Н. Дорофеевко, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **5**, 354 (1960).
116. Г. Н. Дорофеевко, ЖОХ, **31**, 994 (1961).
117. Г. Н. Дорофеевко, Л. В. Полищук, ЖОХ, **32**, 364 (1962).
118. Г. Н. Дорофеевко, В. И. Дуленко, ЖОХ, **31**, 3145 (1961).
119. Г. Н. Дорофеевко, В. И. Дуленко, Л. В. Полищук, Б. А. Розенберг, Н. В. Джигирей, Тезисы доклада на VII Украинской республиканской конференции по органич. химии, Харьков, 1961 г., стр. 114.
120. Б. А. Розенберг, Р. Д. Бондарчук, Г. Н. Дорофеевко, Е. П. Бабин, ЖОХ, **33**, 1489 (1963).
121. Г. Н. Дорофеевко и сотр., Методы получения химических реактивов и препаратов, вып. 2, 37, 39, 40, 73, 75, М., 1961.

122. Г. Н. Дорофееenko, В. И. Дуленко, В. В. Баева, ЖОХ, 32, 3052 (1962).
123. Б. А. Розенберг, Н. В. Джигирей, Г. Н. Дорофееenko, Е. П. Бабин, ЖОХ, 32, 3417 (1962).
124. Г. Н. Дорофееenko, А. П. Кучеренко, Н. В. Прокофьева, ЖОХ, 33, 586 (1963).
125. Г. Н. Дорофееenko, Л. В. Дуленко, В. И. Дуленко, Укр. хим. ж., 19, 314 (1963).
126. Г. Н. Дорофееenko, Авт. свид. СССР 138611.
127. Г. Н. Дорофееenko, Л. В. Дуленко, Авт. свид. СССР 148394.
128. G. Cauquil, R. Barrera, H. Barrera, Bull. Soc. chim. France, 1953, 1111.
129. H. Burton, P. F. G. Praill, Chem. a. Ind., 1951, 939.
130. L. F. Fieser, E. B. Hersberg, J. Am. Chem. Soc., 61, 1273 (1939).
131. L. F. Fieser, E. B. Hersberg, Там же, 62, 49 (1940).
132. G. Cauquil, H. Barrera, R. Barrera, Bull. Soc. chim. France, 1951, 791.
133. G. Cauquil, H. Barrera, R. Barrera, C. r., 233, 1117 (1951).
134. Г. Н. Дорофееenko, В. И. Дуленко, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 120 (1962).
135. Г. Н. Дорофееenko, В. И. Дуленко, Л. М. Антоненко, ЖОХ, 32, 3047 (1962).
136. Г. Н. Дорофееenko, В. И. Дуленко, Авт. свид. СССР 140054.
137. H. Kuhn, R. Daxner, Monatsh., 83, 689 (1952).
138. Г. Н. Дорофееenko, В. И. Карбан, Методы получения химических реактивов и препаратов, вып. 6, 85, 87, М., 1962.
139. Г. Н. Дорофееenko, Г. А. Корольченко, Изв. ВУЗов, химия и хим. техн., 5, 932 (1962).
140. H. Burton, J. Roy. Inst. Chem., 78, May, 242 (1954); РЖХим., 1955, 21081.
141. K. B. Mathur, J. N. Sharma, K. Venkataraman, H. G. Krishnamurty, J. Am. Chem. Soc., 79, 3582 (1957).
142. H. Burton, P. F. G. Praill, J. Chem. Soc., 1955, 887.
143. Ф. Н. Степанов, А. Г. Юрченко, Тезисы докладов VIII Украинской республиканской конференции по органической химии, Львов, 1963, стр. 44.
144. З. Н. Назарова, Ю. А. Бабаев, Т. Н. Натальина, ЖОХ, 33, 1431 (1963).
145. Г. Стадников, Я. Гольдфарб, Ber., 61, 2341 (1928).
146. H. Burton, D. A. Munday, J. Chem. Soc., 1957, 1718.
147. H. Burton, P. F. G. Praill, Chem. a. Ind., 1954, 75.
148. Г. Н. Дорофееenko, Е. П. Бабин, Б. А. Розенберг, О. А. Осипов, О. Е. Каширенинов, Изв. ВУЗов, химия и хим. техн., 5, 804 (1962).
149. Р. Н. Плеш и сотрудники, Proc. Chem. Soc., 1958, 117.
150. A. Wagner, H. Kall, Angew. Chem., 71, 183 (1959).
151. Н. К. Кочетков, Э. Е. Нифантьев, Усп. химии, 30, 31 (1961).
152. H. Burton, D. A. Munday, J. Chem. Soc., 1957, 1727.
153. S. Fritz, G. H. Schenk, Analyt. Chem., 31, 1808 (1959).
154. Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофееenko, Г. А. Корольченко, ДАН, 144, 1050 (1962).
155. Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофееenko, Г. А. Корольченко, Г. В. Богданова, Практикум по химии углеводов, Росвузиздат, 1963 г., стр. 38, 42.
156. H. Burton, J. Duffield, P. F. G. Praill, J. Chem. Soc., 1950, 1062.
157. P. F. G. Praill, Chem. a. Ind., 1959, 1123.
158. J. Tomiska, Coll. Czechosl. Chem. Commun., 28, 1612 (1963).
159. K. Freudenberg, H. Wilk, H.-U. Lauck, I. Knof, F. H. Fung, Lieb. Ann., 630, 1 (1960).
160. S. D. Nicholas, F. Smith, Nature, 161, 349 (1948).
161. D. Kruger, W. Roman, Ber., 69, 1830 (1936).
162. D. Kruger, W. Roman, Angew. Chem., 47, 58 (1934).
163. B. T. Lamborn, Англ. пат. 737919 (1956); С. А., 50, 9018e (1956).
164. C. J. Malm, L. J. Tanghe, J. T. Schmitt, Ind. a. Eng. Chem., 53, 363 (1961).
165. З. А. Роговин, Усп. химии, 28, 856 (1959).
166. H. Brederick и сотрудники, Ber., 91, 515 (1958).
167. Е. Р. Painter, J. Am. Chem. Soc., 81, 5696 (1959).
168. Ю. А. Жданов, Г. А. Корольченко, Г. Н. Дорофееenko, Г. В. Богданова, ДАН, 152, 102 (1963).
169. Ю. А. Жданов, Г. А. Корольченко, Г. Н. Дорофееenko, ДАН, 143, 852 (1962).
170. C. Armour и сотрудники, J. Chem. Soc., 1961, 412.
171. H. Brederick и сотрудники, Angew. Chem., 69, 438 (1957).
172. H. Brederick, A. Wagner, G. Faber, H. Ott, I. Rauther, Ber., 92, 1135 (1959).
173. H. Brederick, A. Wagner, H. Kuhn, H. Ott, Ber., 93, 1201 (1960).
174. E. Husemann, M. Reinhardt, Angew. Chem., 71, 429 (1959).

175. H. Brederick, G. Faber, H. Weber, Пат. ФРГ 1049009; РЖХим., 1960, 78483П.
176. Ю. А. Жданов, Г. А. Корольченко, Г. Н. Дорофеев, Г. И. Жунглету, ДАН, 154, 861 (1964).
177. H. Brederick, A. Wagner, D. Geissel, Ber., 94, 812 (1961).
178. B. Whitman, E. Schwenk, J. Am. Chem. Soc., 64, 1865 (1946).
179. A. F. B. Cameron, J. C. Hunt, J. F. Oughton, P. A. Wilkinson, B. M. Wilson, J. Chem. Soc., 1953, 3864.
180. D. H. R. Barton и сотрудники, J. Chem. Soc., 1954, 747.
181. A. Stoll, E. Seebeck, Helv. chim. acta, 35, 1942 (1952).
182. H. Burton, P. F. G. Praill, J. Chem. Soc., 1952, 755.
183. H. Burton, P. F. G. Praill, Chem. a. Ind., 1950, 92.
184. Д. Фред, Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, т. 1, 270, ИЛ, 1953.
185. N. Campbell, Chemistry of Carbon Compounds, editor E. H. Rodd, vol. IVB, 809, Elsevier, 1959.
186. A. Albert, Heterocyclic Chemistry, London, 1959.
187. A. R. Katritzky, J. M. Lagowski, Heterocyclic Chemistry, London — New York, 1960.
188. L. A. Cavalieri, Chem. Revs., 41, 525 (1947).
189. Ж. Матье, А. Аллэ, Принципы органического синтеза, ИЛ, 1962, стр. 59.
190. A. Baeyer, J. Piccard, Lieb. Ann., 384, 208 (1911); 407, 332 (1914).
191. A. Baeyer, Ber., 42, 2337 (1910).
192. R. Wizinger, A. Grüne, E. Jacobi, Helv. chim. acta, 39, 1 (1956).
193. K. Dimroth, Angew. Chem., 72, 331 (1960).
194. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, Lieb. Ann., 625, 66 (1959).
195. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, Там же, 625, 74 (1959).
196. P. F. G. Praill, A. L. Whitear, Proc. Chem. Soc., 1959, Oct. 312.
197. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, Studii și cercetări chim, Acad. RPR, 9, 251 (1961); Rev. chim., 6, 269 (1961).
198. И. Кондаков, Bull. Soc. chim. France, [3], 7, 756 (1892); Ber., 27, 309 (1894); ЖРФХО, 24, 309 (1892); 26, 5, 229 (1894).
199. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, Tetrahedron Letters, 1960, № 2, 7.
200. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, J. Chem. Soc., 1961, 3553.
201. P. F. G. Praill, A. L. Whitear, J. Chem. Soc., 1961, 3573.
202. А. Т. Балабан, А. Геня, К. Д. Неницеску, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1102.
203. A. T. Balaban, M. Mărculescu-Frangopol, P. T. Frangopol, Isotopentechnik, 2, 235 (1962).
204. A. T. Balaban, E. Fărcasiu, C. D. Nenitzescu, Tetrahedron, 18, 1075 (1962).
205. В. И. Дуленко, Г. Н. Дорофеев, ДАН УССР, 1963, 78.
206. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, M. Gavăt, G. Mateescu, J. Chem. Soc., 1961, 3564.
207. A. T. Balaban, Tetrahedron Letters, 1963, № 2, 91.
208. Г. Н. Дорофеев, В. И. Дуленко, С. В. Кривун, Тезисы докладов 2-ой межвузовской конференции по химии, технологии и применению производных хинолина и пиридина, Черновцы, 1962 г., стр. 38, 39.
209. A. T. Balaban, M. Gavăt, C. D. Nenitzescu, Tetrahedron, 18, 1079 (1962).
210. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, J. Chem. Soc., 1961, 3561.
211. Г. Н. Дорофеев, В. И. Дуленко, ЖОХ, 32, 3445 (1962); ДАН, 157, 361 (1964).
212. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, А. Т. Балабан, К. Д. Неницеску, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 491.
213. Г. Н. Дорофеев, В. И. Дуленко, Н. В. Коваленко, ЖОХ, 34, 332 (1964).
214. Г. Н. Дорофеев, С. В. Кривун, Укр. хим. ж., 19, 1058 (1963).
215. A. T. Balaban, G. Mateescu, C. D. Nenitzescu, Studii și cercetări chim. Acad. RPR, 6, 295 (1961).
216. W. Schneider, A. Sack, Ber., 56, 1785 (1923).
217. P. F. G. Praill, A. L. Whitear, Proc. Chem. Soc., 1961, 112.
218. F. Klages, H. Träger, Ber., 86, 1327 (1956).
219. W. Dilthey, E. Floret, Lieb. Ann., 440, 89 (1924).
220. W. Dilthey, J. prakt. Chem. [2], 94, 53 (1916).
221. M. Siemiątycki, R. Fugnitto, Bull. Soc. chim. France, 1961, 538.
222. B. Blount, R. Robinson, J. Chem. Soc., 1933, 555.
223. K. Potts, R. Robinson, Там же, 1955, 2675.
224. W. Dilthey, Ber., 52, 1195 (1919).
225. W. Dilthey, T. Böttler, Там же, 52, 2040 (1921).

226. W. Diltthey, J. prakt. Chem. [2], **101**, 177 (1921).
227. W. Diltthey, F. Quint, Там же, [2], **134**, 1 (1931).
228. Г. Н. Дорофеевко, С. В. Кривун, ЖОХ, **32**, 2386 (1962).
229. Г. Н. Дорофеевко, С. В. Кривун, ЖОХ, **34**, 105 (1964).
230. G. Suld, C. C. Price, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1770 (1961).
231. C. F. Allen, H. Sollans, Canad. J. Res., **9**, 574 (1933).
232. H. Kirner, R. Wizinger, Helv. chim. acta, **44**, 1766 (1961).
233. С. В. Кривун, Ж. В. Шиян, Г. Н. Дорофеевко, ЖОХ, **34**, 167 (1964).
234. W. Schroth, G. Fischer, Ztschr. Chem., **3**, 147 (1963).
235. G. Fischer, W. Schroth, Там же, **3**, 191 (1963).
236. G. Fischer, W. Schroth, Там же, **3**, 266 (1963).
237. W. Schroth, G. Fischer, Там же, **3**, 277 (1963).
238. H. Stetter, A. Reischl, Ber., **93**, 1253 (1960).
239. W. Bonthrone, D. H. Reid, J. Chem. Soc., **1959**, 2773.
240. W. Bonthrone, D. H. Reid, Там же, **1960**, 192.
241. С. Вавзоне, Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, ИЛ, 1954, т. 2, стр. 215—230.
242. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, ДАН, **79**, 799 (1951).
243. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 479.
244. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 817.
245. Н. К. Кочетков, Б. П. Готтих, ЖОХ, **27**, 1956 (1957).
246. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, ДАН, **93**, 71 (1953).
247. K. Ziegler, Lieb. Ann., **434**, 34 (1923).
248. R. J. W. Le Fevre, J. Pearson, J. Chem. Soc., **1933**, 482.
249. W. Ried, J. Schoncher, Ber., **93**, 1870 (1960).
250. M. Mercier, Ann. Univ. Lyon, **1959**, Fasc. spec. 82; РЖХим., **1961**, 18Ж149.
251. И. К. Коробицына, Инь-Чэнь-Лэ, Ю. К. Юрьев, ЖОХ, **31**, 2548 (1961).
252. R. Wizinger, P. Ulrich, Helv. chim. acta, **39**, 207, 217 (1956).
253. K. Dimroth, K. H. Wolf, Angew. Chem., **72**, 777 (1960).
254. K. Conrow, P. C. Radlick, J. Org. Chem., **26**, 2260 (1961).
255. A. T. Balaban, G. Mihai, C. D. Nenitzescu, Tetrahedron, **18**, 257 (1962).
256. K. Hafner, Angew. Chem., **69**, 393 (1957).
257. K. Hafner, H. Kaiser, Lieb. Ann., **618**, 140 (1958); **650**, 80 (1961).
258. K. Dimroth, G. Neubauer, Ber., **92**, 2042 (1959).
259. K. Dimroth, K. H. Wolf, Angew. Chem., **72**, 778 (1960).
260. K. Dimroth, G. Bräuniger, G. Neubauer, Ber., **90**, 1634 (1957).
261. K. Dimroth, G. Neubauer, Angew. Chem., **69**, 720 (1957).
262. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, Ber., **93**, 599 (1960).
263. G. Mark, Angew. Chem., **74**, 696 (1962).
264. Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеевко, А. Н. Наркевич, ЖОХ, **33**, 2418 (1963).
265. R. Pettit, Tetrahedron Letters, **1960**, № 23, 11.
266. N. Enkelhard, A. Kolb, Angew. Chem., **73**, 218 (1961).
267. W. Bonthrone, D. H. Reid, Chem. a. Ind., **1960**, 192.
268. A. Littringhaus, A. Kolb, Naturforsch., **16b**, 762 (1961).
269. D. Leaver, W. A. H. Robertson, Proc. Chem. Soc., **1960**, July, 252.
270. W. Theilacker, O. Leichte, Lieb. Ann., **572**, 136 (1951).
271. Г. Т. Пилюгин, Б. М. Гуцуляк, ЖОХ, **29**, 3076 (1959); **31**, 623 (1961).
272. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Н. К. Бельский, ДАН, **113**, 343 (1957).
273. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 395.
274. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, ДАН, **118**, 297 (1958).
275. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, ДАН, **125**, 97 (1959).
276. W. Schneider, B. Müller, Ber., **93**, 1579 (1960).
277. N. J. Leonard, K. A. Jann, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6418 (1960).