

УДК 54—128.4:541.49

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АМБИДЕНТНЫХ КАТИОНОВ

С. Хюниг*

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Сравнение амбидентных анионов и катионов	693
2. Общая схема реакции	694
3. Влияние нуклеофильного реагента на направление реакции	696
4. Влияние амбидентного катиона на направление реакции	707
5. Влияние температуры на направление реакции	712
6. Влияние растворителя на направление реакции	713
7. Расширение способов рассмотрения проблемы	713

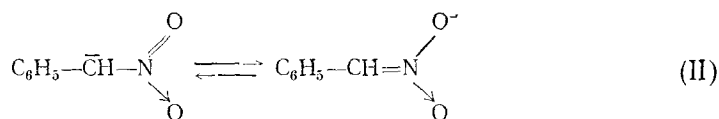
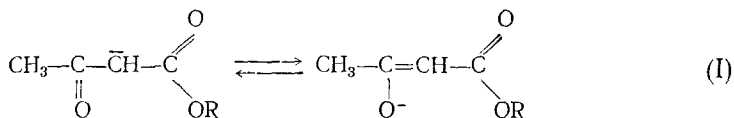
Обсуждается, как зависит от природы партнера и условий реакции способность определенных мезомерных катионов реагировать с нуклеофильными реагентами с образованием тех или иных изомерных продуктов. Показано, что строение выделяемых продуктов определяется конкуренцией между обратимой кинетически контролируемой и необратимой термодинамически контролируемой реакциями.

1. Сравнение амбидентных анионов и катионов

β -Дикарбонильные соединения и нитроалканы, например (I) и (II), обладают способностью присоединять электрофильный реагент как по атому кислорода, так и по атому углерода.

Такой двойственный («амбидентный») характер этих соединений¹ имеет большое значение как в препаративном², так и в теоретическом³ отношении. Систематические исследования, проведенные за последние годы, показали, что доля каждого из направлений реакции, ведущих к образованию тех или иных продуктов, зависит от многочисленных, часто еще неизвестных факторов.

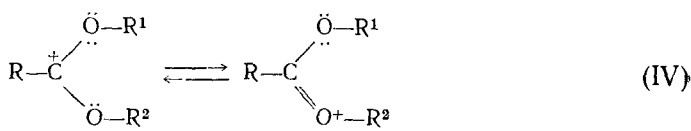
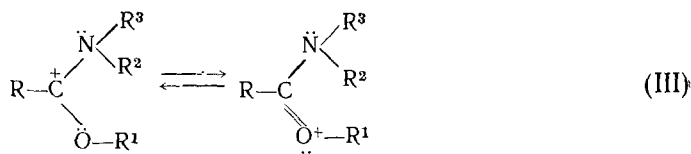
Главная трудность здесь состоит в том, что электрофильный реагент-партнер может связывать эти анионы как свободный противоион только в случае сольватированного протона, с которым он вступает в простую ассоциацию, тогда как другие реагенты (например, иодистый метил) связываются путем реакции замещения:



* Angew. Chem., 76, 400 (1964), перев. с нем. Л. А. Устынюка.

Поэтому результат реакции сложным образом зависит от характера амбидентного аниона и электрофильного реагента. Кроме того, известно, что катион, связанный с анионом, часто оказывает решающее влияние⁴⁻⁶, которое к тому же зависит еще и от растворителя⁴⁻⁶.

Под амбидентными катионами мы будем понимать в дальнейшем главным образом катионы типа (III) и (IV), образующиеся из амидов и эфиров карбоновых кислот.



При наличии ярко выраженных нуклеофильных свойств катионы подобного рода можно легко выделить, если анионы являются сильными комплексообразователями (например, BF_4^- , SbCl_6^- , ClO_4^-), а растворитель — слабо нуклеофильным (например, CH_2Cl_2). Согласно этому принципу, развитому и с большим успехом использованному Меервейном⁷, и представлено большинство обсуждаемых здесь амбидентных катионов.

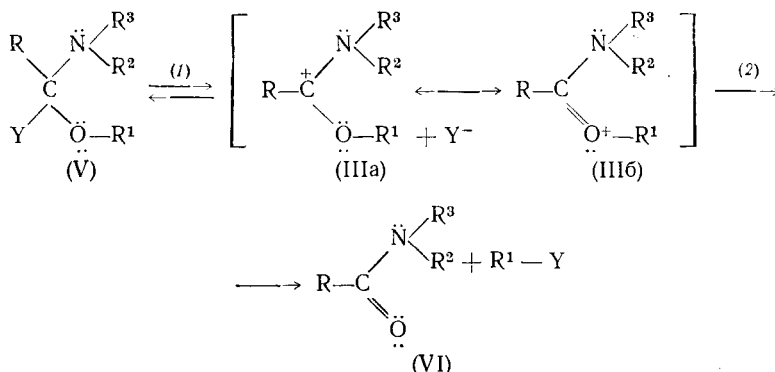
В качестве нуклеофильных реагентов могут выступать как анионы (например, Cl^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$), так и нейтральные основания (например, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HNR_2). Эти частицы могут присоединять амбидентные катионы (III) или (IV) по двум направлениям (см. ниже). В каждом случае, однако, реакция начинается с присоединения неподеленной электронной пары нуклеофильного реагента. Поэтому влияние нуклеофильного реагента на образование того или иного продукта с амбидентными катионами проявляется сильнее, чем влияние электрофильного реагента в случае амбидентных анионов. Кроме того, так как действием комплексного аниона можно пренебречь, то можно установить, какие факторы по существу определяют результаты превращения.

2. Общая схема реакции

Рассмотрим в качестве примера амбидентный катион (III) (катион IV ведет себя аналогично).

Нуклеофильный реагент Y^- быстро присоединяется по месту наименьшей электронной плотности, то есть к атому углерода, с образованием соединения (V) (направление 1). Если выигрыш энергии при образовании этого нового соединения велик, то соединение (V) считают продуктом кинетически контролируемой реакции. Однако, поскольку существует равновесие $\text{V} \rightleftharpoons \text{III}$, то нуклеофильный реагент Y^- может медленно реагировать с III по направлению 2 с образованием термодинамически устойчивого продукта (VI) и R^1-Y (аналогичный способ рассуждения см., например, ^{8,9}). Доля каждого из направлений реакции (1 и 2) зависит в основном от следующих факторов: от природы нуклеофильного реагента, от устойчивости амбидентного катиона, от тем-

пературы и продолжительности реакции и от растворителя:



Совокупность этих факторов определяет изменение энергии системы в ходе реакции (рис. 1):

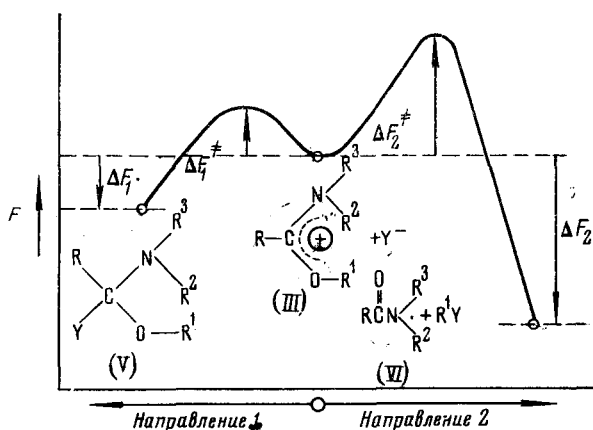


Рис. 1. Общий энергетический профиль системы V → III → VI (схематично)

а. Первичное распределение продуктов реакции (III) с нуклеофильным реагентом Y^- определяется главным образом соотношением свободных энергий активации ΔF_1^\ddagger и ΔF_2^\ddagger по направлениям 1 и 2. Так как только направление 1 соответствует простой ассоциации ионов, то всегда $\Delta F_1^\ddagger < \Delta F_2^\ddagger$. Далее, поскольку величина ΔF_1^\ddagger мала, то на изменение отношения $\Delta F_1^\ddagger/\Delta F_2^\ddagger$ вследствие изменения условий реакции и природы нуклеофильного реагента (за исключением стерических факторов) пока можно не обращать внимания.

б. Положение равновесия между III и V (реакция протекает по направлению 1) зависит от разности энергий ΔF_1 между III и V, то есть от относительного положения на диаграмме энергий.

в. Так как при переходе от III к VI, кроме энергии нейтрализации заряда, выигрывается также энергия резонанса амида кислоты, то VI должен быть термодинамически устойчивым конечным продуктом реакции и, следовательно, $\Delta F_2 > \Delta F_1$. При этом ΔF_2 и ΔF_2^\ddagger принимаются настолько большими, что реакцию амбидентного катиона III с нуклеофильным реагентом Y^- , приводящую к VI, можно рассматривать как необратимую.

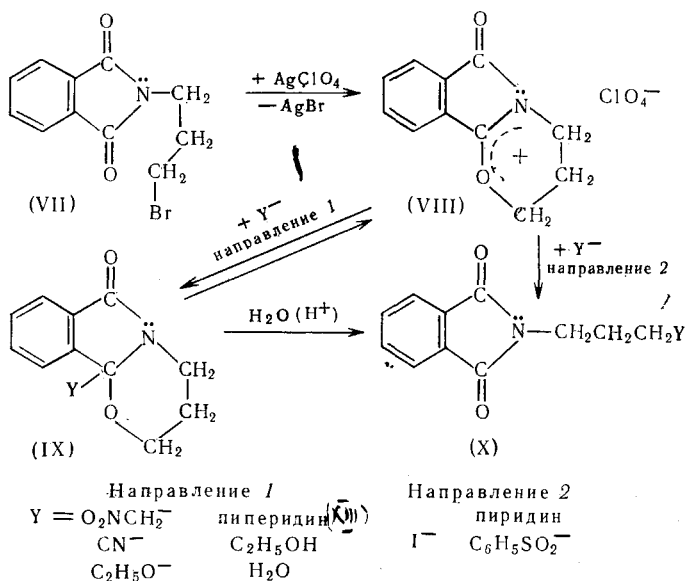
Общий энергетический профиль реакции, показанный на рис. 1, повторяется в последующих рисунках и схемах с тем, чтобы сделать эти изменения более заметными.

3. Влияние нуклеофильного реагента на направление реакции

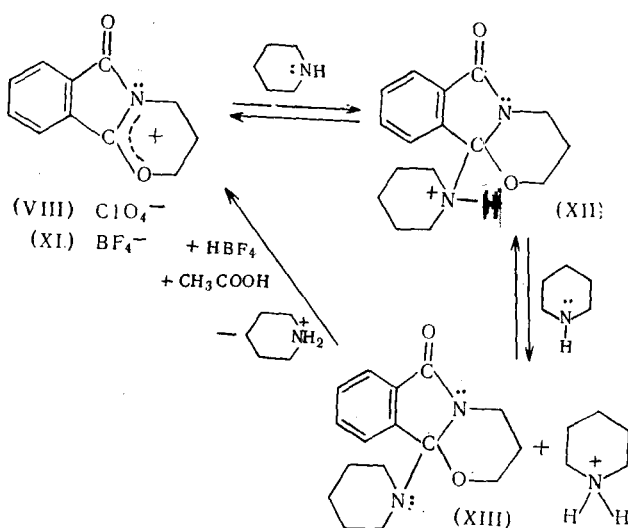
До сих пор из множества перечисленных выше факторов, определяющих направление реакции, в большинстве случаев исследовали только влияние природы нуклеофильного реагента.

Наиболее удобным объектом для такого исследования является перхлорат N,O-триметиленфталимидиния (VIII), который легко образуется из N-(γ-бромпропил)-фталимида (VII) и перхлората серебра^{10, 11}.

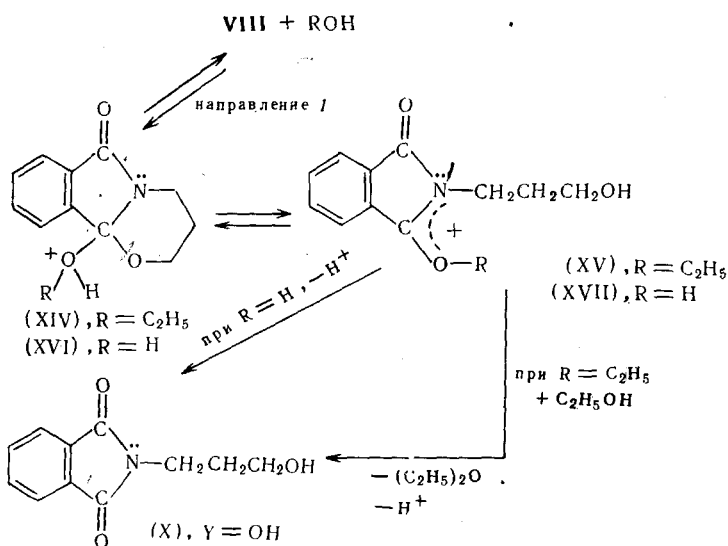
Это богатое энергией трициклическое соединение взаимодействует с нуклеофильными реагентами по направлениям 1 и 2 с образованием продуктов (IX) и соответственно (X). Соединения (IX) и (X) отличаются по ИК и УФ спектрам, что однозначно решает их строение^{10, 11}. В то время как X, будучи производным фталимида, представляет собой устойчивый конечный продукт реакции, аддукт IX легко гидролизуется в N-(γ-оксипропил)-фталимид (X, Y = OH).



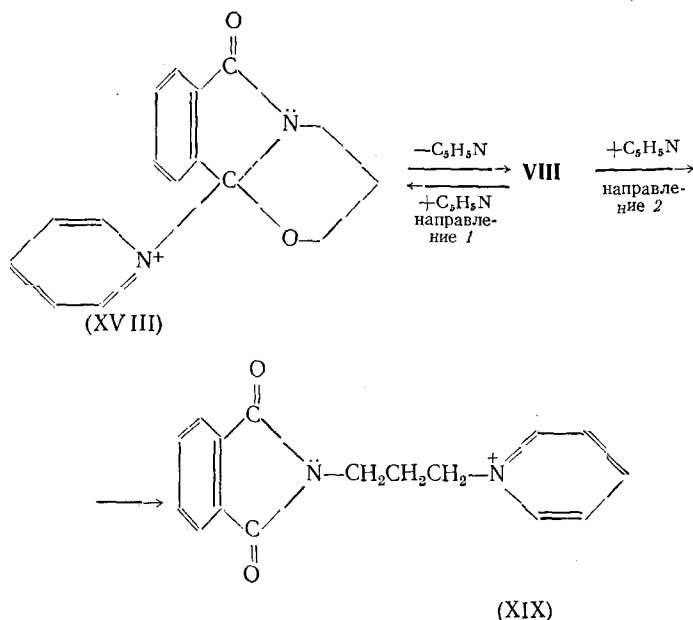
Особое положение занимают реакции с пиперидином, этанолом и водой, так как в этих случаях образование IX возможно только при удалении протона. Поэтому для синтеза соединения (XIII) необходим большой избыток пиперидина и оно быстро гидролизуется водой в γ-оксипропилфталимид (X, Y = OH). Несомненно, что при этом XIII сначала присоединяет протон с образованием соединения (XII), которое находится в равновесии с амбидентным катионом VIII, а быстрый гидролиз VIII в γ-оксипропилфталимид уже упоминался ранее. Отсутствие нуклеофильного растворителя должно затруднять гидролиз. Действительно, при действии на XIII избытка борфтористоводородной кислоты в уксусной кислоте образуется тетрафторборат (XI) амбидентного катиона (XI), то есть реакция VIII → XII → XIII обращается.



Реакция катиона VIII с абсолютным спиртом в безводных условиях также приводит к γ -оксипропилфталимиду (X, $\text{Y}=\text{OH}$), причем одновременно образуется диэтиловый эфир. Таким образом, возможность протекания реакции по направлению 2 исключается. Напротив, если реакция протекает по направлению 1, то образуется соединение XIV, которое при протонировании превращается в амбифункциональный фталимидиевый катион с открытой цепью (XV). В присутствии избытка этилового спирта (XV) дезалкилируется в X с одновременным образованием диэтилового эфира. Аналогично реагирует амбидентный катион VIII и с водой ($\text{VIII} \rightarrow \text{XVI} \rightarrow \text{XVII} \rightarrow \text{X}$, $\text{Y}=\text{OH}$). Хотя в данном случае различие можно установить только с помощью H_2^{18}O , в пользу именно такого протекания реакции говорят данные, полученные при изучении других процессов ($\text{XXI} \rightarrow \text{XX}$, $\text{LXXI} \rightarrow \text{LXXVI}$).



При взаимодействии VIII с пиридином подобного рода стабилизация аддукта, образующегося по направлению 1, исключена: аддукт (XVIII), несущий положительный заряд, неустойчив, а небольшой выигрыш в энергии образования, получаемый при протекании реакции VIII с пиридином по направлению 2, быстро приводит к устойчивому фталимидному производному (XIX).



В случае сильно нуклеофильного ¹² иодид-иона вызывает сомнение, образуется ли вообще ковалентное соединение типа IX при взаимодействии I⁻ с VIII. При смешении компонентов в ацетонитриле наблюдается

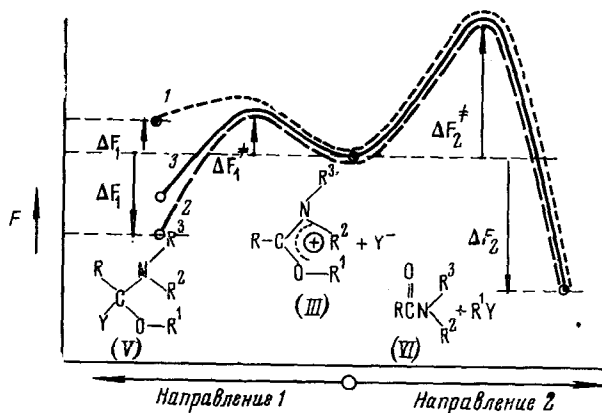


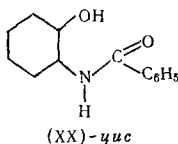
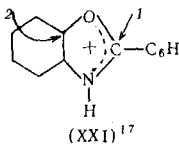
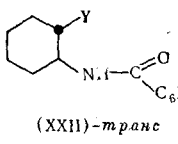
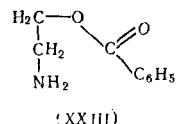
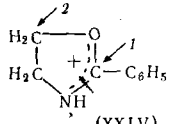
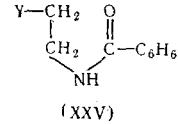
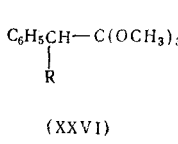
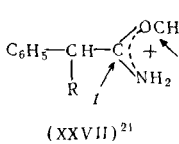
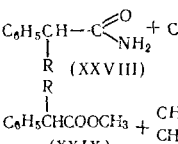
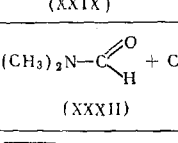
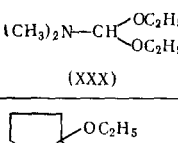
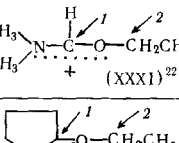
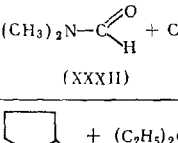
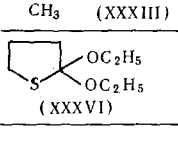
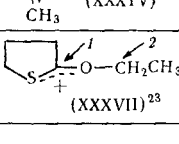
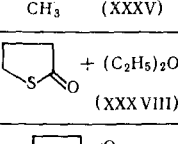
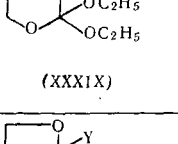
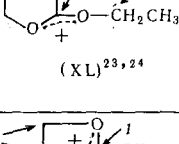
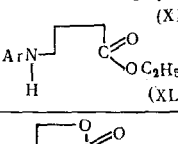
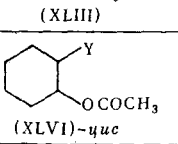
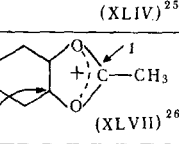
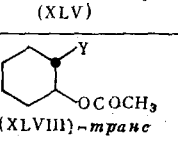

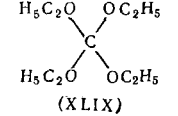
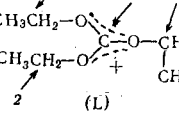




Рис. 2. Влияние нуклеофильного реагента на положение (V) на энергетическом профиле (схематично): 1 — например I⁻; 2 — например CN⁻; 3 — общая кривая (ср. рис. 1)

появление интенсивной красной окраски, которая, как известно, характерна для четвертичных аммониевых ароматически-гетероциклических иодидов ¹³⁻¹⁵. Таким образом, сначала образуется, по-видимому, ионная

пара, имеющая общую сольватную оболочку, которая далее переходит в комплекс с переносом заряда¹⁶. Так как далее раствор быстро обесцвечивается, то удастся выделить только γ -иодпропилфталимид (X, Y=I), образующийся по направлению 2.

ТАБЛИЦА 1

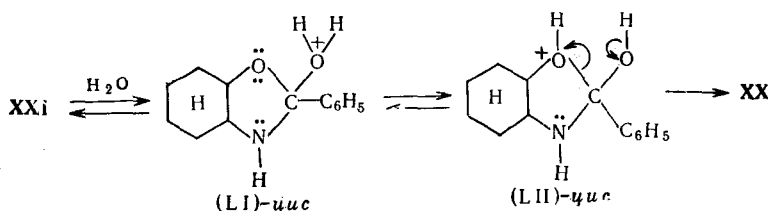
Продукты реакции амбидентных катионов с нуклеофильными реагентами

Продукт реакции, протекающей по направлению 1	Нуклеофильный реагент	Амбидентный катион	Нуклеофильный реагент	Продукт реакции, протекающей по направлению 2
 (XX) - <i>цис</i>	H ₂ O	 (XXI) ¹⁷	CH ₃ COO ⁻ Tos ⁻ Cl ⁻	 (XXII) - <i>транс</i>
 (XXIII)	H ₂ O ¹⁸ (OH ⁻)	 (XXIV)	HC/C ₂ H ₅ OH ^{18, 19} C ₆ H ₅ C(=O)S ⁻²⁰ NO ₂ -C ₆ H ₄ -COO ⁻²⁰	 (XXV)
 (XXVI)	CH ₃ OH	 (XXVII) ²¹	Cl ⁻ CH ₃ OH	 (XXVIII) + CH ₃ Cl  (XXIX)
 (XXX)	C ₂ H ₅ O ⁻	 (XXXI) ²²	I ⁻	 (XXXII)
 (XXXIII)	C ₂ H ₅ O ⁻	 (XXXIV) ²³	C ₂ H ₅ OH	 (XXXV)
 (XXXVI)	C ₂ H ₅ O ⁻	 (XXXVII) ²³	C ₂ H ₅ OH	 (XXXVIII)
 (XXXIX)	C ₂ H ₅ O ⁻ C ₂ H ₅ OH NR ₃	 (XL) ^{23, 24}	C ₂ H ₅ OH Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , C ₆ H ₅ O ⁻ , ArNH ₂	 (XLI)  (XLII)
 (XLIII)	C ₂ H ₅ O ⁻ CN ⁻	 (XLIV) ²⁵	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , C ₂ H ₅ OH; H ₂ O, (CH ₃) ₃ N	 (XLV)
 (XLVI) - <i>цис</i>	CH ₃ COOH H ₂ O	 (XLVII) ²⁶	CH ₃ COO ⁻ Tos ⁻ Cl ⁻ , Br ⁻	 (XLVIII) - <i>транс</i>
 (XLIX)	C ₂ H ₅ O ⁻	 (L)		

Эти примеры показывают, что влияние нуклеофильного реагента на направление реакции зависит, прежде всего, от положения соединения (V) на диаграмме энергии, которое определяется величиной ΔF_1 (рис. 2). Поскольку и без того малые величины свободной энергии активации ΔF_1^\ddagger очень мало изменяются при перемене нуклеофильного реагента, то лишь при низком уровне энергии V (то есть при большом значении ΔF_1) можно выделить продукт, образующийся по направлению 1. В самом деле, хотя с изменением нуклеофильного реагента меняются также и величины ΔF_2 и ΔF_2^\ddagger , влиянием этого изменения все же можно пренебречь.

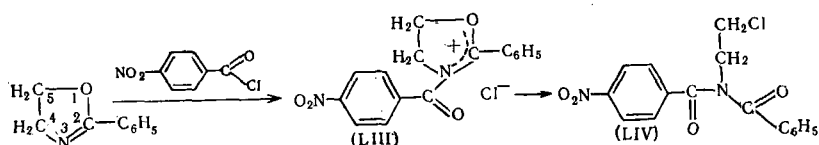
С этой точки зрения можно понять одинаковое поведение нуклеофильных реагентов по отношению к многочисленным амбидентным катионам. Наиболее характерные примеры приведены в таблице. Она охватывает только выделенные амбидентные катионы. Стрелками указаны возможные места атаки при протекании реакции по направлениям 1 или 2; в крайних столбцах приведены выделенные продукты, образовавшиеся при протекании реакции по тому или иному направлению.

Из рассмотрения таблицы видно, что продукты кинетически контролируемой реакции, проходящей по направлению 1, можно уловить только с помощью сильных нуклеофильных реагентов типа $C_2H_5O^-$ или CN^- . Исключение составляет лишь реакция XXI с H_2O . Stereoхимия продукта реакции (XX) показывает, что перепротонирование аддукта кинетически контролируемой реакции (LI) в (LII) ведет к расщеплению кольца:



Результаты, полученные при исследовании N-алкилоксазолиновых солей, позволяют объяснить гидролиз оксазолинов с образованием сложных эфиров этаноламина (XXIV \rightarrow XXIII) протеканием реакций по направлению 1²⁷. Вместе с тем сомнительно, чтобы гидролитическое расщепление иона XLIV с образованием XLV протекало по направлению 2²⁵.

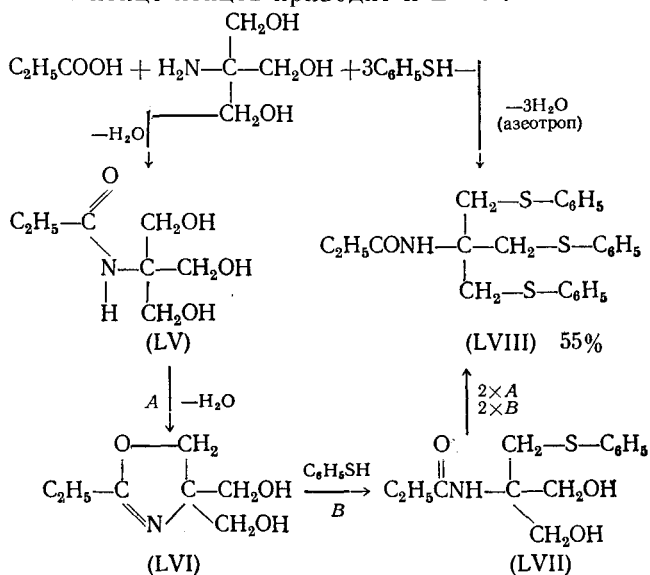
Амбидентный характер иона оксазолиния наблюдали Габриэль и Хейнманн¹⁸ еще в 1890 г. Однако объяснение этому позднее неоднократно наблюдавшемуся явлению^{28, 29} впервые лишь в 1950 г. дал Фрай²⁰, который считает, что в положение 2 происходит обратимая нуклеофильная атака, а в положение 5 — необратимая; при этом природа нуклеофильного реагента все еще остается открытой. Аналогичным образом следует понимать раскрытие кольца 2-фенилоксазолинов при действии хлорангидридов кислот, причем промежуточно образующийся ион (например, LIII), похожий на фталимидиевый ион VIII, реагирует по направлению 2 (например, до LIV)²¹.



Реакция тиокарбоновых кислот^{30, 31} (XXIV \rightarrow XXV) с оптически актив-

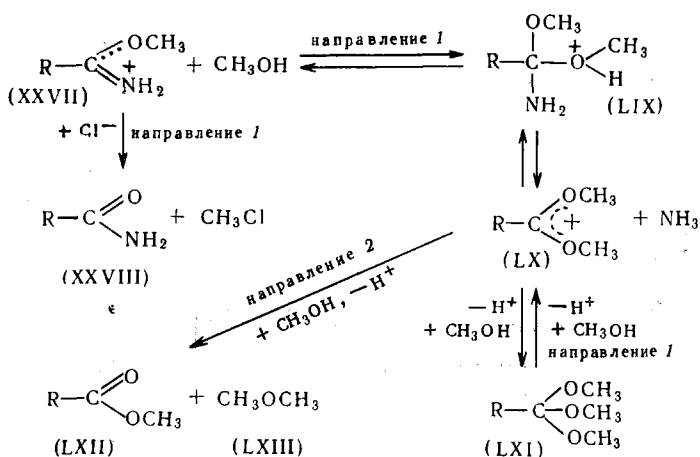
ными 5-карбокси-2-фенилоксазолинами может быть использована для синтеза активного цистеина³². Так как тиофенолы также раскрывают³³ оксазолиновое кольцо в положении 5, то можно получать β-ациламино-тиоарилэфиры, например, **LVIII** из карбоновых кислот, β-аминоспиртов и тиофенолов реакцией в одну стадию.

Образующийся сначала амид кислоты (LV) путем замыкания кольца превращается в оксазолин (LVI), который далее реагирует как катион с тиофенолят-ионом, давая тиоэфир (LVII); двукратное повторение путей *A* и *B* в конце концов приводит к **LVIII**.

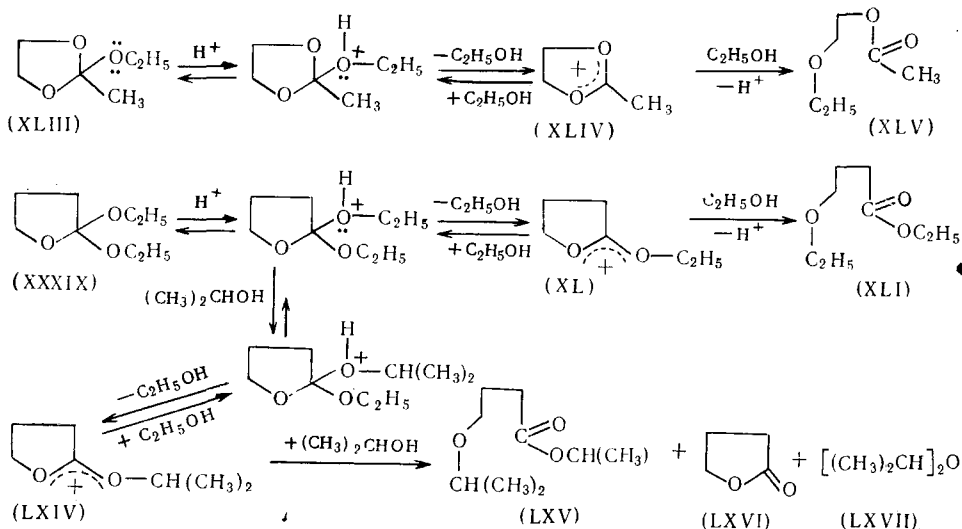


Поскольку оксазолины можно рассматривать как циклические иминоэфиры, катионы иминоэфиров всегда обнаруживают амбидентный характер. Это обстоятельство и является часто причиной неудовлетворительного выхода ортоэфиров²¹ при получении их из «солянокислых иминоэфиров» и спиртов по Пиннеру³⁴. Наряду с протеканием реакции по направлению 2 происходит также известное расщепление ортоэфиров по Пиннеру³⁵ до амидов кислоты и хлористого алкила (**XXVII**→**XXVIII**) (эту реакцию часто применяют для получения легко гидролизующихся алкилхлоридов прямо из имидхлоридов и спиртов^{36, 37}). Первичный аддукт (**LIX**), образующийся по направлению 1, стабилизируется с образованием амбидентного карбоксониевого иона (**LX**).

Присутствие в качестве основания аммиака делает возможным уловить ортоэфир (**LXI**) реакцией со спиртом как продукт кинетически контролируемой реакции. Образующийся ион аммония настолько сильно катализирует установление равновесия **LXI**⇌**LX**, что легко происходит побочная реакция, ведущая к термодинамически устойчивым продуктам — эфиру карбоновой кислоты (**LXII**) и диметиловому эфиру (**LXIII**). Предполагают, что быстрый гидролиз ортоэфира, катализируемый кислотами, протекает через образование карбоксониевого иона³⁸. Теплота образования ацетала и ортоэфира, которая определяет протекание реакции, возрастает вследствие резонанса, английское название которого звучит «Double Bond — No Bond Resonance» (приблизительный русский перевод «Резонанс двойной и ионной связи». *Прим. перев.*) Эту гипотезу впервые выдвинул Мак Элвайн⁴⁰, а исследования Меервейна (см. ниже) подтверждают ее.

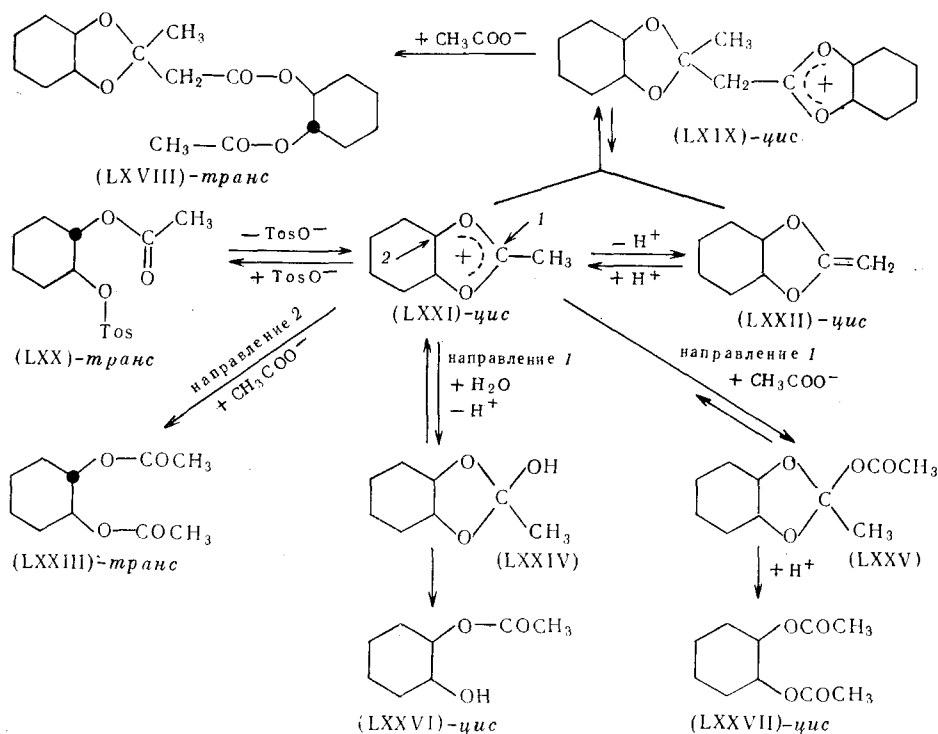


За исключением продуктов гидролиза (XX) и (XXIII) до сих пор из амбидентных катионов (например, XXI, XXIV и XXVII) получали только продукты термодинамически контролируемых реакций (например, XXII, XXV, XXVIII, XXIX, LIV и LVIII). Только синтез пералкилированных катионов иминоэфиров типа (XXXI) и (XXXIV) позволил Меервейну с сотрудниками²⁴⁻²⁵ взаимодействием этих катионов с $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ выделить в качестве продуктов кинетически контролируемой реакции, протекающей по направлению 1, высокоактивные имидацеталь (XXX) и соответственно лактамацеталь (XXXIII) (об образовании N, N-диалкилацеталей из имидохлоридов см.⁴¹⁻⁴⁴). Аналогично построенные тиокарбоксииевые и карбоксииевые соли²³⁻²⁵ (например, XXXVII, XL, XLVII и L), как и следовало ожидать, превращаются в ортоэфиры.



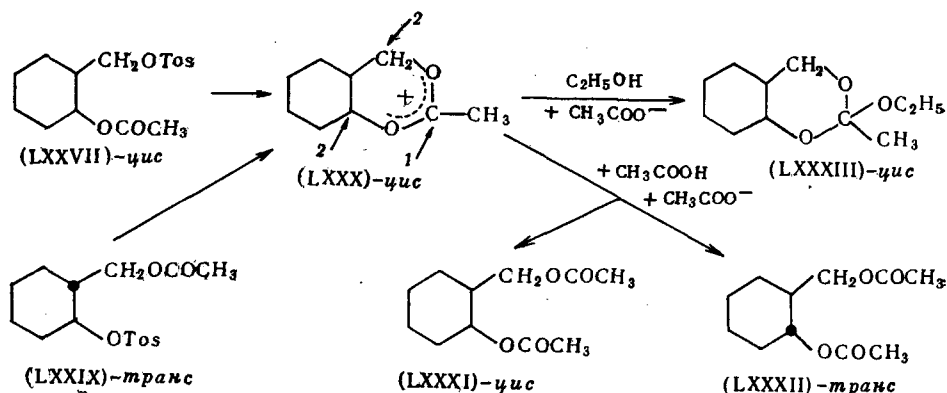
В то время как в случае лактамацеталей обратимый характер образования продукта реакции, протекающей по направлению 1, обнаруживается исключительно легко²³, в случае ортоэфиров (XXXIX) и (XLIII) его устанавливают с помощью необратимой перегруппировки, катализируемой кислотами или небольшими количествами трехфтористого бора^{23, 25}. Несомненно, что на пути к эфирам алкоксикарбоновых кислот

(XLI) и (XLV) в качестве промежуточных продуктов образуются катионы (LX) и соответственно (LXIV). Это подтверждается также быстрым обменом алкоксигрупп, причем в случае изопропанола можно выделить трудно растворимый фторборат катиона (LIV), который дезалкилируется только по направлению 2 с образованием продуктов (LXV), (LXVI) и (LXVII). Предположение об обратимом и необратимом протекании реакции с нуклеофильными реагентами, на которое обращает внимание Меервейн²³, объясняет также давно известный распад эфиров ортокислот на простые и сложные эфиры^{38, 39} (например, LXI→LXII и LXIII). В катионах (XXXIV), (XXXVII) и (XL) в значительной степени проявляется влияние гетероатома: только в последнем случае при взаимодействии с этиловым спиртом происходит раскрытие кольца в положении 5; здесь, однако, как и в случае LXIV, можно предположить, что в качестве побочного процесса имеет место замещение в боковой цепи, то есть образование бутиролактона и диэтилового эфира.



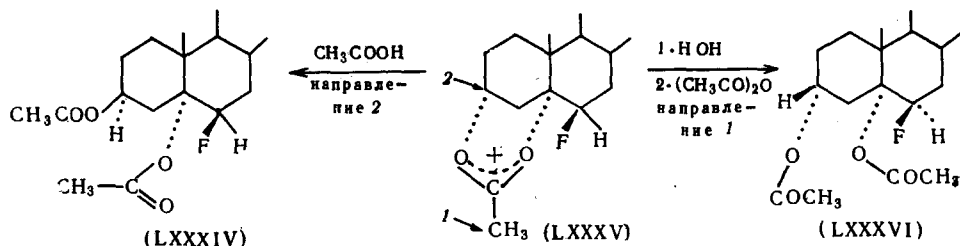
Выделение карбоксониевых ионов подобного рода подтверждает, таким образом, точку зрения Уинштейна и Бошана¹⁷, которые на основании стереохимии сольволиза LXX в среде уксусная кислота — вода, приводящего к LXXIII и LXXVI, сделали заключение об образовании в качестве промежуточного продукта иона (LXXI). Ожидаемый в этом случае продукт кинетически контролируемой реакции — аддукт (LXXV) — образуется также при взаимодействии кетенацетала (LXXII) с уксусной кислотой (вероятно, на этом основано поведение ортоэфиров как оснований по отношению к ацетангидриду⁴⁵). Ион (LXXI) должен находиться в равновесии с другими ионами, так как в присутствии сильных кислот выделяют *цис*-диацетат (LXXVII), образование которого объясняется катализируемой кислотами перегруппировкой LXXV. Вы-

деленный недавно в виде тетрафторбората катион **LXXI**²⁶, действительно, проявляет ожидаемые свойства. Более того, обнаружено, что при взаимодействии **LXXI** с ацетат-ионом в уксусной кислоте образуется димер (**LXVIII**) с выходом ~50%. Таким образом, **LXXI**, по-видимому, частично депротонируется до кетенацетала (**LXXII**), который затем присоединяется как нуклеофильный реагент к **LXXI**, находящемуся по отношению к **LXXII** в избытке, давая **LXIX**, а взаимодействие **LXIX** с ацетат-ионом приводит, наконец, к **LXVIII**.



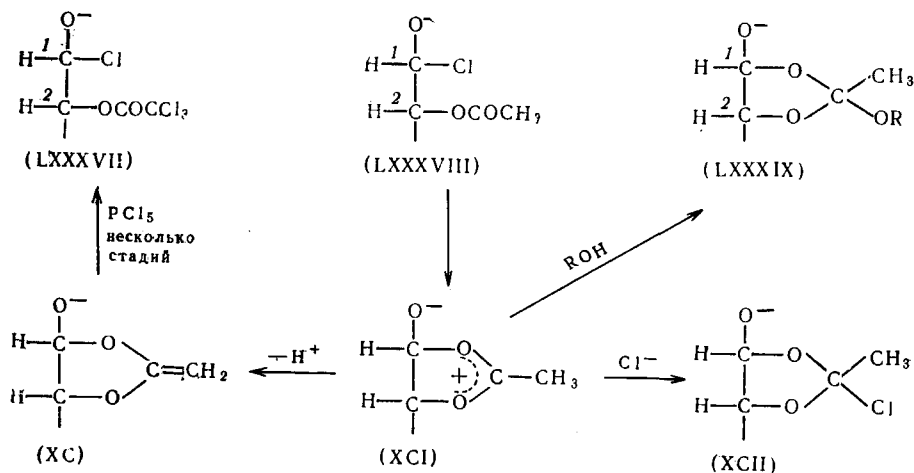
Аналогично при сольволизе изомерных тозилатов (**LXXVIII**) и (**LXXIX**) в качестве промежуточного продукта образуется амбидентный катион (**LXXX**)^{46, 47}. Так, в присутствии ацетата натрия этанолиз останавливается на стадии образования лабильного ортоэфира (**LXXXIII**) (направление 1). Напротив, при проведении реакции в среде уксусной кислоты в присутствии ацетата натрия получают только смесь стабильных диацетатов (**LXXXI**) и (**LXXXII**), которые образуются в результате протекания реакции по направлению 2.

Образования карбоксониевых ионов и продуктов их дальнейших превращений следует ожидать и при ацилировании 1,2- и 1,3-гликолей. Так, в ряду холестерина недавно обнаружен амбидентный катион (**LXXXV**), который реагирует с уксусной кислотой, давая 3 β , 5 α -диацетат (**LXXXIV**); изомерный ему 3 α , 5 α -диацетат (**LXXXVI**) в этих условиях претерпевает гидролиз и последующую переэтерификацию⁴⁸ (существование соответствующего **LXXXV** амбидентного катиона, не содержащего фтора, предполагалось еще ранее^{49, 50}).

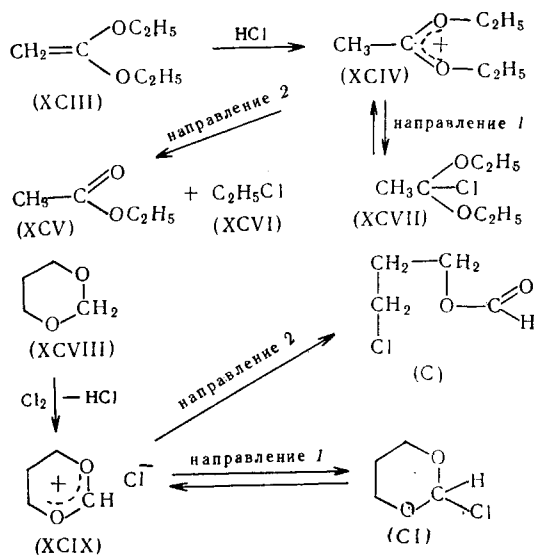


Последовательность реакций такого рода давно известна в химии углеводов⁵¹⁻⁵³. Например, при обычном синтезе глюкозидов из перацетилированных α -галоидсахаров типа (**LXXXVIII**), карбоната серебра и спирта наблюдается образование многочисленных изомеров, которым еще в 1930 г. Фрейденберг⁵⁴ приписал строение ортоэфиров типа

(LXXXIX). Ему даже удалось выделить чрезвычайно реакционноспособные изомерные гепта-О-ацетил- α -мальтозилхлориды с группировкой типа (XCII). Непонятно только, как в этом конкретном случае следует рассматривать образование хлорида ортоэфира (по данным Хельфериха и Жочинке⁵⁵, существует, кроме того, аналогично построенный 2,5,6-три-О-ацетил-3-О-метил- α -D-глюкозилбромид, пониженная реакционная способность которого не дает возможности с полной гарантией сделать заключение о предполагаемой структуре галогенида ортоэфира). Фрейденберг также принял во внимание возможность образования кетенацеталей (XC) в качестве промежуточного продукта и как стадию, предшествующую образованию 3,4,6-три-О-ацетил-2-О-трихлорацетил- β -D-глюкозилхлорида (LXXXVII)⁵⁶, тем не менее образование LXXXVII из пентаацетилглюкозы и пятихлористого фосфора очень трудно себе представить.

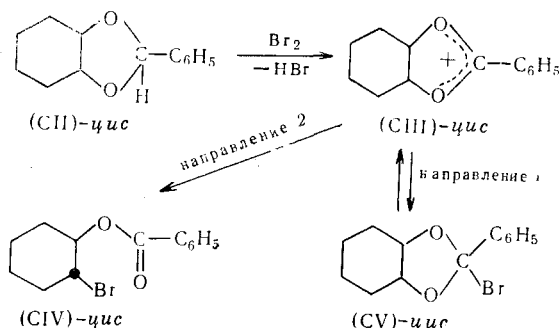


Так как галоген-ион более нуклеофилен, чем ацетоксил, то все реакции, в которых следует ожидать образования α, α -диалкоксисоединений (например, XCVII, CI, CV) через промежуточно образующийся карбоксо-ниевый ион (например, XCIV, XCIX, CIII), протекают обычно с образо-

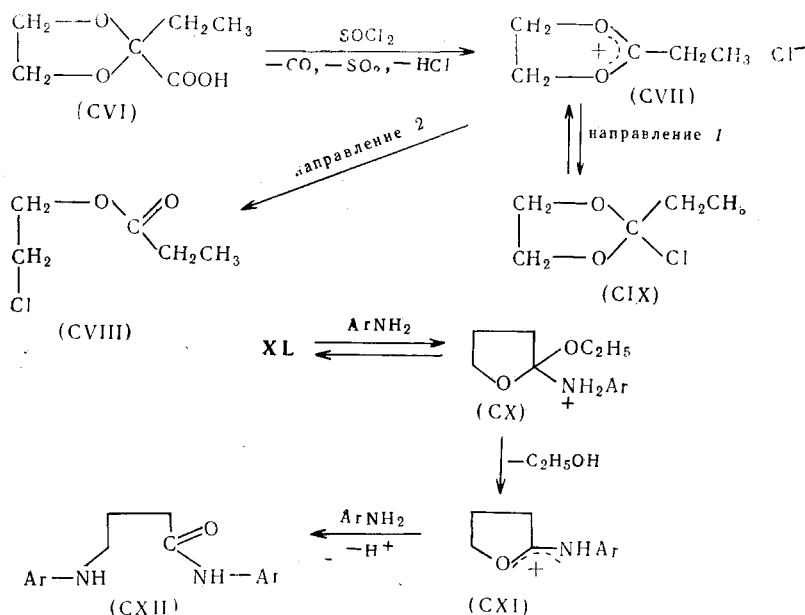


ванием термодинамически устойчивых продуктов. Это относится как к реакции присоединения HCl к кетенацеталю ^{57, 58} ($\text{XCIII} \rightarrow \text{XCV} + \text{XCVI}$), так и к реакциям галоидирования ацеталей ($\text{XCVIII} \rightarrow \text{C}$) (в этом случае упоминается об образовании в качестве промежуточного продукта (XCIX) ⁵⁹; аналогичный результат получен при хлорировании 1,3-диоксана ⁶⁰).

Обнаружено ⁶¹, что при радикальном бромировании *цис*-циклогександиол-1,2-бензальдегидацетала (CII) образуется бензоат *транс*-циклогексанбромгидрина (CIV) по следующей схеме:

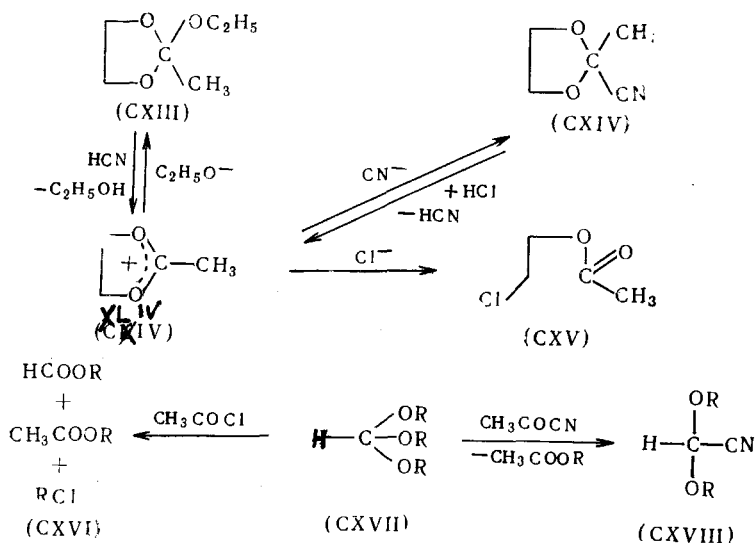


По той же причине устойчивому к действию холодной воды галоидсодержащему соединению, полученному из карбоновой кислоты (CVI) и хлористого тионила, приписывают структуру (CVIII) ⁶², а не (CIX) ⁶³.



Один из возможных путей реакции предполагает атаку карбоксониевого иона (XL) ароматическим амином, находящимся в избытке. В данном случае продукт кинетически контролируемой реакции — первичный аддукт (CX) — стабилизируется в виде катиона иминоэфира (CXI), который расщепляется ²⁴ с образованием ариламида γ -амиламинomásляной кислоты (CXII).

Особенно наглядным является следующий пример влияния нуклеофильного реагента на направление реакции: как видно из таблицы, карбоксониевый ион (XLIV) присоединяет цианид- и алколят-ионы по направлению 1 с образованием лабильных соединений (CXIII) и (CXIV) соответственно²⁵. Даже слабая синильная кислота может отщеплять спирт от ортоэфира (CXIII) и, тем самым, вновь давать амбидентный катион (XLIV), который далее немедленно превращается в (CXIV)⁶⁴. Хлористый водород вновь вытесняет синильную кислоту из CXIV, превращая ион (XLIV) в стабильный β-хлорэтилацетат (CXV). Поэтому понятно, что реакция ортомуравьиного эфира (CXVII) с хлористым ацетилом приводит⁶⁵ сразу к устойчивому продукту (CXVI), а в случае ацетилцианида по направлению 1 образуется α,α-диалкоксиацетонитрил (CXVIII)⁶⁶.



4. Влияние амбидентного катиона на направление реакции

Влияние амбидентного катиона в системе III, как видно из рис. 1, определяется различием в содержании энергии у возможных продуктов реакции V и VI (точнее говоря, соответствует энергетическому состоянию III в системе $\text{Kat}^+ + \text{Y}^-$). Однако, поскольку нуклеофильный реагент остается одним и тем же, это состояние зависит практически только от энергии диссоциации V ($\text{Kat}-\text{Y}$), которая зависит, таким образом, только от Kat^+ . Если III энергетически очень богат, то ΔF_1 возрастает настолько, что даже в случае слабых нуклеофильных реагентов становится возможным образование кинетически контролируемого продукта реакции по направлению 1 (см. рис. 3). Если напротив, III сильно стабилизирован за счет мезомерных превращений, так что ΔF_1 мало или даже меняет знак, то даже в случае сильных нуклеофильных реагентов образуется термодинамически устойчивый продукт (VI) реакции, протекающей по направлению 2 (см. рис. 3). Для обоих случаев известны соответствующие примеры.

а. Энергетически богатый амбидентный катион

Как показано выше, присоединение HCl к кетенацеталю приводит к образованию амбидентных катионов, которые не присоединяют слабо нуклеофильный Cl^- -ион и не дают, таким образом, продукта кинетически

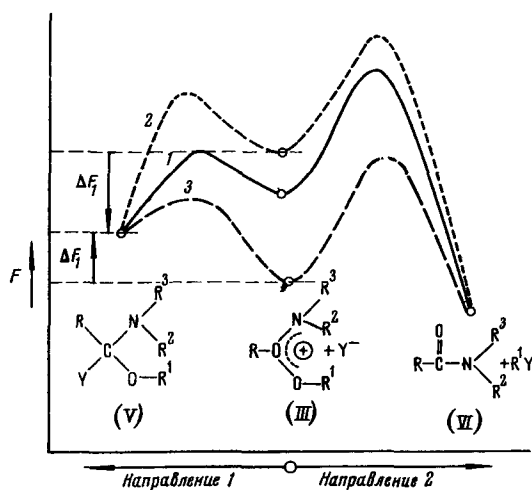
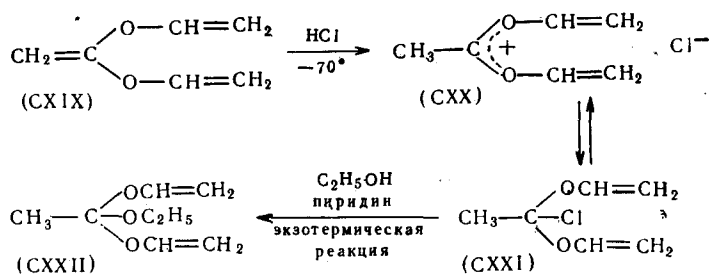
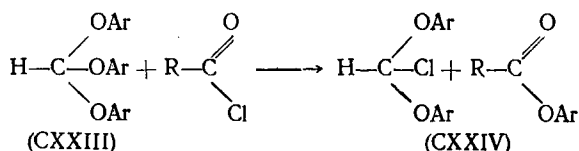


Рис. 3. Влияние амбидентного катиона на положение III на энергетической кривой (схематично): 1 — общая кривая (см. рис. 1); 2 — энергетически богатый III, 3 — энергетически бедный III

контролируемой реакции — α -хлор- α, α -диалкоксоединения (XIII \rightarrow XCVII). Однако этот метастабильный аддукт можно уловить, если проводить реакцию с дивинилкетенацеталем (CXIX) ⁶².

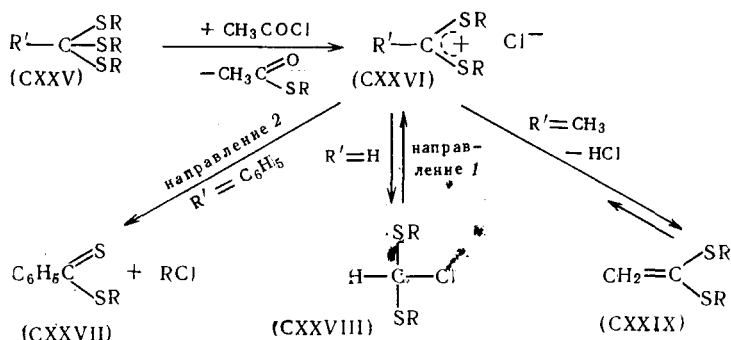


Вследствие О-винильной мезомерии (равносильной усиленной О-С-винильной связи) амбидентный катион (CXX) становится настолько энергетически богатым, что присоединяет хлорид-ионы с образованием соединения (CXXI). Строение последнего подтверждается энергичной реакцией со спиртами в присутствии пиридина, которая приводит к смешанному ортоэфиру (CXXII) ⁶². По той же причине оказывается возможным из фенолового эфира ортомуравьиной кислоты (CXXIII) и ацилхлоридов получить перегоняющиеся, легко гидролизуемые дифенил-ацетали хлористого формула (CXXIV) ⁶⁶.

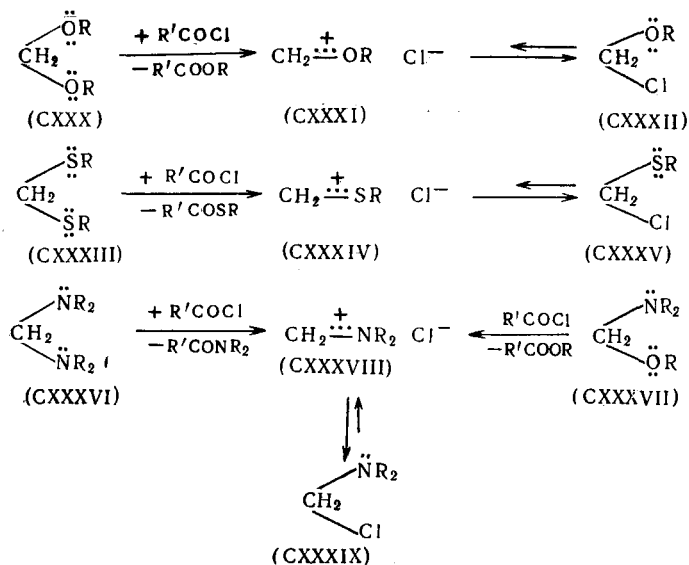


Расщепление тритиоэфиров ортокислот (CXXV) хлорангидридами кислот ⁶⁷ показывает, насколько сильно оказывает влияние на протекание реакции заместитель у атома углерода амбидентного катиона. В этом случае дитиокарбоксоновый ион (CXXVI) необходим как про-

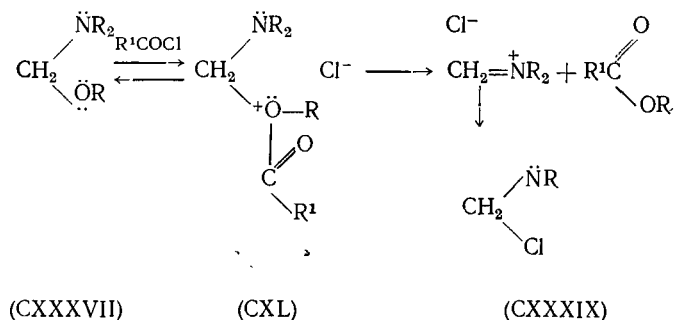
межуточная ступень, которая, однако, только при $R^1 = H$ приводит к образованию неустойчивого, быстро гидролизующегося меркаптала хлористого формила (CXXVIII). В случае CXXVI ($R^1 = C_6H_5$) амбидентный катион, очевидно, настолько обеднен энергетически, что удастся выделить только стабильный продукт реакции (CXXVII). Наконец, если $R^1 = CH_3$, то ион (CXXVI) отщепляет протон с образованием кетенмеркаптала (CXXIX).



Катионы, у которых положительный заряд распределен только между каким-нибудь гетероатомом и атомом углерода, естественно, являются значительно более богатыми энергетически. Поэтому даже со слабо нуклеофильными хлор- и бром-ионами они реагируют исключительно по направлению 1 с образованием неустойчивых продуктов. Многочисленные реакции ацеталеподобных соединений с галоидводородами, хлорангидридами органических и неорганических кислот, несомненно, подтверждают эту схему. В качестве примеров можно привести реакции ацилхлоридов с ацетальми (CXXX) ⁶⁵, меркапталми (CXXXIII) ⁶⁷ и аминами формальдегида (CXXXVI) ⁶⁸, а также α -аминометиловыми эфирами (CXXXVII) ⁶⁸.

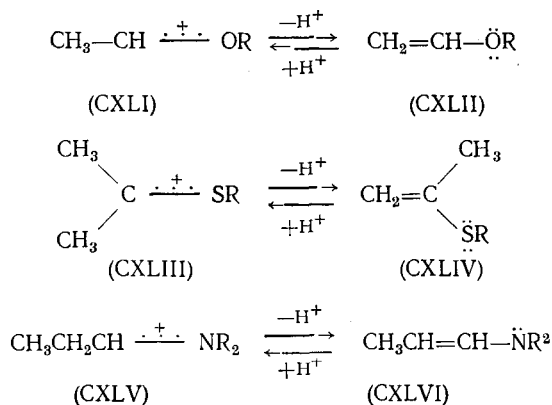


При этом образуются α -хлорэфиры (CXXXII) ⁶⁵, α -хлортиоэфиры (CXXXV) ⁶⁷ и α -хлорамины (CXXXIX) ⁶⁸ соответственно. Во всех случаях реакция начинается с обратимого присоединения хлорангидрида кислоты, причем далее происходит энергичный распад аддукта с образованием амбидентного катиона. В случае аминометильных эфиров (CXXXVII) реакция идет через аддукт (CXL), что подтверждается преимущественным образованием α -хлораминов (CXXXIX) ^{68, 69}.



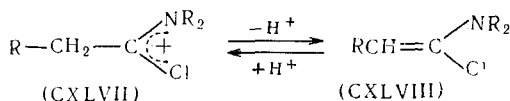
Так как α -хлорамины (CXXXIX) трудно растворимы в неполярных растворителях, следует предположить, что они находятся в равновесии со своими ионами (CXXXVIII). Как CXXXVIII ⁶⁸, так и CXXXI ⁶⁹ можно выделить в виде солей с комплексными анионами.

Следует отметить, что эти реакции протекают гладко только с производными формальдегида, альдегидов, в которых CHO-группа связана с третичным атомом углерода или соответствующих кетонов. В других случаях энергетически богатые ионы стабилизируются за счет отщепления протона, которое протекает еще легче, чем в случае приведенных выше карбоксониевых производных (LXXI \rightarrow LXXII; CXXVI \rightarrow CXXXIX).



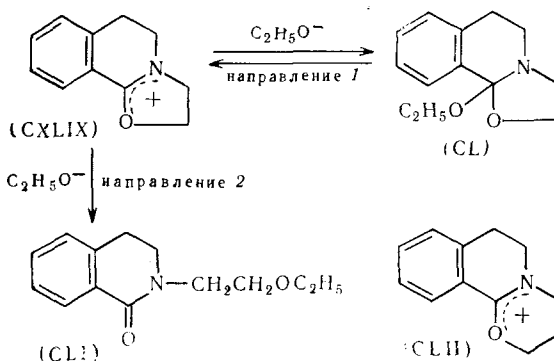
При этом электрофильный характер катионов (CCLI) ⁶⁹, (CXLIII) ⁶⁸ и (CXLV) ⁷⁰ изменяется на нуклеофильный (CXLII, CXLIV и CXV), так что эти электрофильные катионы часто вступают в конденсацию типа альдольной с реагентами, связывающими протон. В этом кроется причина особого положения формальдегида в реакции Манниха, которая протекает через промежуточно образующийся ион (CXXXVIII) ⁷¹, и ограничение реакции Вильсмайера только формиламином. Если в последнем

случае промежуточно образующееся соединение (CXLVII) содержит алкильную группу, то параллельно частично происходит отщепление протона, которое ведет к CXLVIII, а затем димеризация обоих партнеров⁴¹.



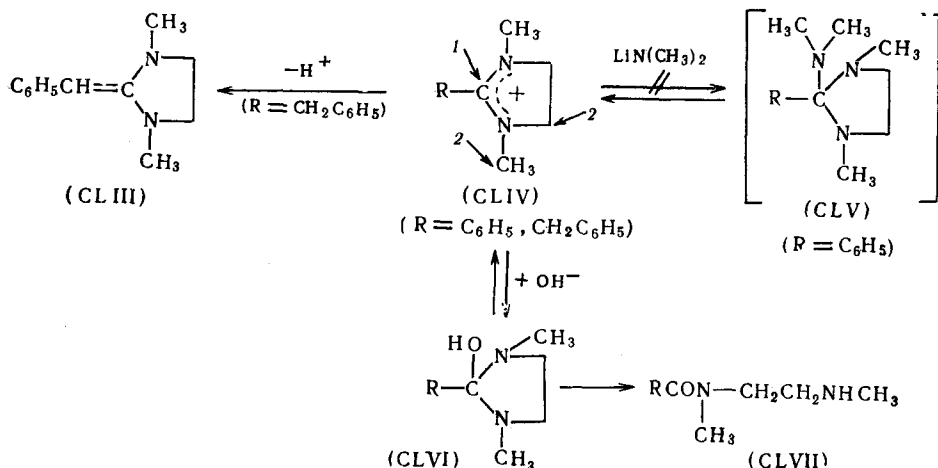
б. Энергетически обедненные амбидентные катионы

В то время как катионы простых триалкиламиноэфиров (например, XXXI и XXXIV, см. таблицу) гладко присоединяют алкоголяты, образуя соответствующие амидоацетали (например, XXX и XXXIII, см. таблицу), в случае иона (CXLIX) получают только устойчивый эфир (CLI)⁷². Аналогично протекает реакция и в случае производного дигидроксиазина (CLII)⁷³. Прибавление цианид-ионов⁷⁴ или проведение реакции при более низкой температуре не изменяет направления реакции⁷³. Перхлораты амбидентных катионов (CXLIX) и (CLII) можно перекристаллизовывать из воды (они при этом не разлагаются); эти ионы, следовательно, обладают такой большой устойчивостью, что их невозможно выделить в виде амидоацеталей типа (CL).

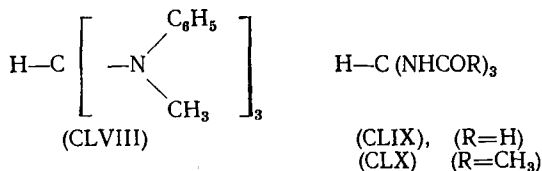


По сравнению со всеми до сих пор обсуждаемыми амбидентными катионами ион амидиния энергетически обеднен значительно сильнее, что позволяет объяснить необычную основность амидина. Тем не менее все же непонятно, почему, например, амидиниевый ион (CLIV) не реагирует с диметиламидом лития даже в кипящем эфире⁷⁷. Согласно другим экспериментальным данным^{78, 79}, трис-диалкиламинометаны типа (CLV) не удастся получить, так как энергия резонанса амидиниевого иона слишком велика.

Если R содержит метильную группу, то катион может отщеплять протон при действии оснований, например, алкоголятов^{77, 79}. При этом образуются кетенаминалы, например (CLIII). Из экзотермической реакции кетенаминаля (CLIII) с водой следует, что в этом случае все же происходит обратимое присоединение к иону (CLIV) по направлению I.



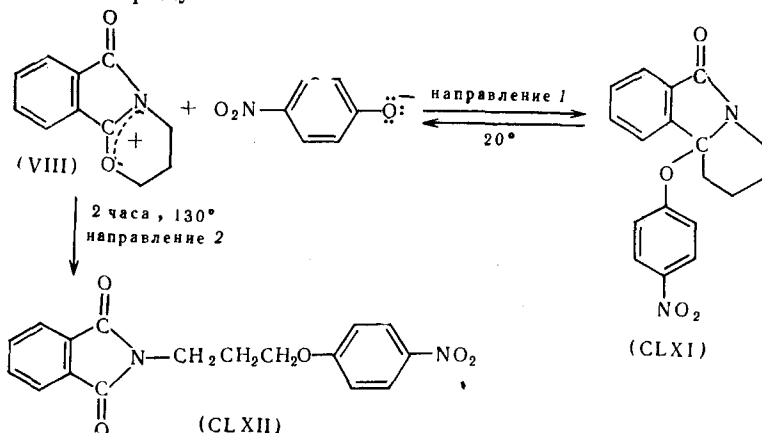
Впрочем, возможно также образование в качестве промежуточного продукта иона (CLIV), аддукт которого с гидроксил-ионом (CLVI), если он существует даже в ничтожной концентрации, привел бы к раскрытию кольца с образованием соединения (CLVII). Необходимо проверить, сопровождается ли разложение иодида иона (CLIV) при плавлении дезалкилированием (направление 2) или нет, как это известно для других аммониевых ионов⁸⁰.



Если повысить содержание амидиниевого иона за счет уменьшения основности атома азота, то получают *трис*-аминометан⁷⁷, как это показано на примерах CLVIII⁸¹, CLIX⁸² и CLX⁸³.

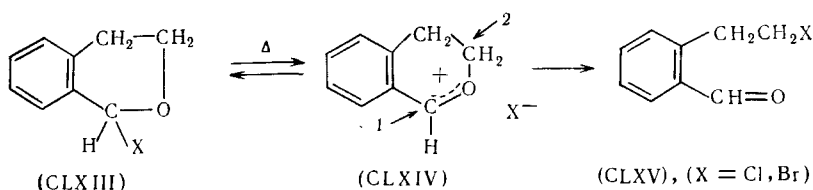
5. Влияние температуры на направление реакции

При соответствующем выборе компонентов выделяемый продукт кинетически контролируемой реакции при повышении температуры может, в известной степени, вновь расщепиться на исходные компоненты, то есть происходит «перегруппировка», обеспечивающая образование устойчивого конечного продукта.



Так, например, фталимидиниевый ион (VIII) очень быстро реагирует с *p*-нитрофенолят-ионом в ацетонитриле, давая бесцветный аддукт (CLXI), легко отщепляющий *p*-нитрофенол при гидролизе. Если CLXI нагревают около 2 часов при 130°, то с количественным выходом получают устойчивый к гидролизу эфир (CLXII) с типичной фталимидной структурой¹².

Такой же процесс происходит и в результате термической перегруппировки очень чувствительного к гидролизу 1-галонидизохромана (CLXIII)^{75, 76}. Промежуточно образующийся амбидентный катион (CLXIV) присоединяет галогенид-ион по направлению 2 с образованием устойчивого *o*-галонидэтилбензальдегида (CLXV). Для CLXIII (X=Cl) оптимальная температура подобного рода превращения лежит существенно выше (180°), чем для CLXIII (X=Br) (130°).



6. Влияние растворителя на направление реакции

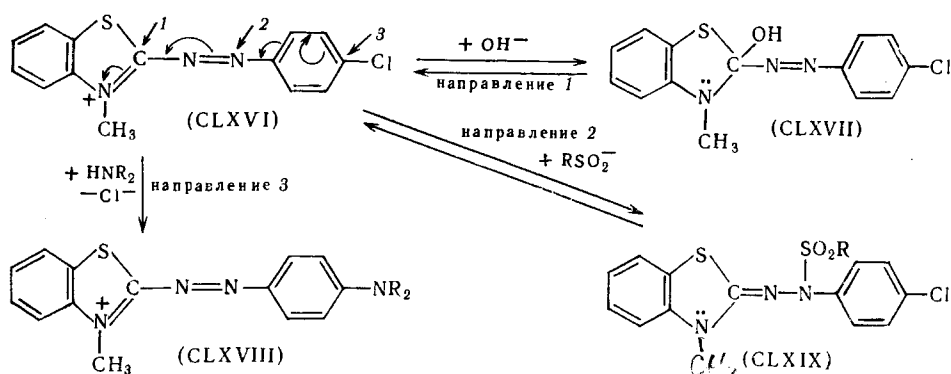
Ионизирующее действие растворителя при сольволитических реакциях играет исключительную роль. Это в равной мере относится и к соединениям, у которых происходит ионизация амбидентного катиона. Влияние растворителя, за исключением сольволитических реакций, и, следовательно, скорости превращения продукта кинетически контролируемой реакции в продукт термодинамически контролируемой реакции, по-видимому, еще никем не исследовано. Соответствующие опыты начаты в нашей лаборатории.

7. Расширение способов рассмотрения проблемы

Предыдущие примеры относятся к реакциям катионов с трехатомными мезомерными системами, обладающими двумя реакционными центрами, по которым может происходить атака нуклеофильного реагента. Амбидентное поведение соединения нельзя все же ограничивать ни мезомерией трех атомов (и, следовательно, двух реакционных центров), ни влиянием катионов или ионов вообще. Таким образом, в общем случае речь идет о такой системе электронов, которая имеет несколько реакционных центров, причем реакция по любому из таких центров затрудняется конкуренцией со стороны других потенциально реакционноспособных мест. Этот общий принцип поясняется следующими примерами.

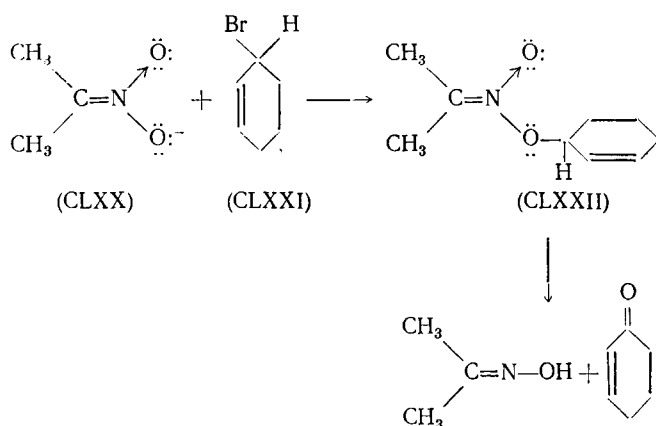
а. Гетероциклические азотсодержащие четвертичные соли типа (CLXVI) обладают, в соответствии с мезомерными сдвигами, указанными кривыми стрелками, тремя реакционными центрами, которые могут подвергаться атаке нуклеофильным реагентом⁸⁴. Гидроксил-ион образно присоединяется к CLXVI с образованием псевдооснования (CLXVII)⁸⁴, тогда как сульфидат-ион обратимо присоединяется по диазогруппе, давая соединение (CLXIX)⁸⁴. В случае аминов, напротив, происходит необратимое аддитивное замещение⁸⁵ в ядро, которое приводит к окрашенным солям типа (CLXVIII)^{84, 86–88}. Наряду с пространственными факторами на результат реакции здесь, в первую очередь,

оказывает влияние выигрыш энергии, получаемый при образовании тех или иных продуктов реакции.



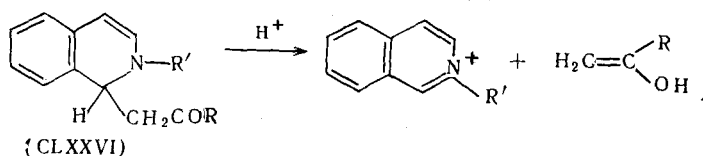
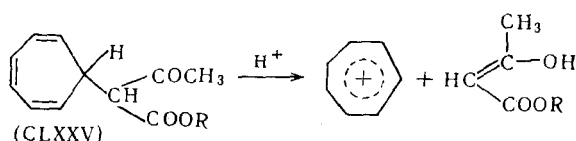
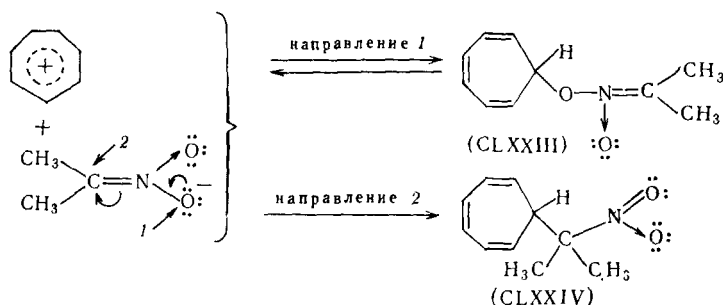
б. Реакции амбидентных анионов, как уже упоминалось ранее, часто имеют место даже в гетерогенной среде, так что бывает трудно установить причину их протекания⁷. Благоприятное исключение представляет реакция аниона 2-нитропропана (CLXX) с карбониевыми ионами, обладающими различным содержанием энергии⁸⁹.

Если предположить, что из 2-бромциклогексана-1 (CLXXI) образуется очень реакционноспособный карбониевый ион, то реакция должна происходить необратимо по месту наибольшей электронной плотности (ср., например, метилирование таутомерных соединений диазометаном⁹⁰), то есть, по атому кислорода, причем первичный продукт (CLXXII) распадается по известной схеме реакции окисления-восстановления.



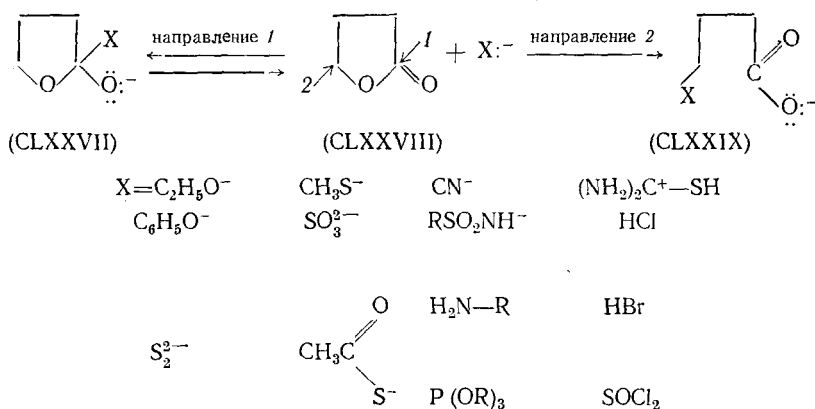
Напротив, в случае энергетически более бедного иона тропилия, О-алкилирование, ведущее к нитрону (CLXXIII), протекает, тем не менее, обратимо, так что возможно образование⁸⁹ термодинамически устойчивого продукта С-алкилирования (CLXXIV).

Следует отметить, что продукты С-алкилирования типа (CLXXV)⁹¹ или (CLXXVI)⁹² сами по себе расщепляются на исходные компоненты, если амбидентный катион сильно стабилизирован мезомерией. Это расщепление соответствует фрагментации Гроба⁹³.



При переходе к нейтральным амбидентным соединениям следует различать нейтральные амбидентные соединения нуклеофильного и электрофильного характера.

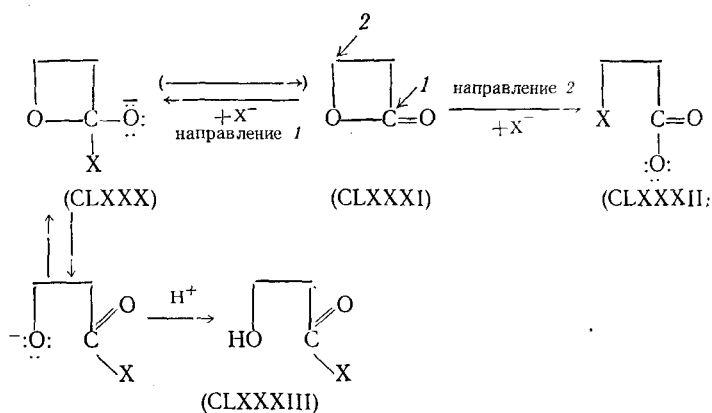
в. Блестящий пример нейтрального амбидентного соединения электрофильного характера представляет γ -бутиролактон (CLXXVIII). В подходящих условиях он расщепляется в γ -положении под действием различных нуклеофильных реагентов⁹⁴.



Неустойчивый аддукт (CLXXVII), образующийся при взаимодействии с $\text{X} = \text{SCH}_3$ ⁹⁵, в большинстве случаев не может стабилизироваться, в результате чего кольцо раскрывается в γ -положении, и образуется ион (CLXXIX). Если все же, как например, при взаимодействии с первичными аминами в спирте, и возможно присоединение протона, то CLXXVII превращается в амид γ -оксималяной кислоты. Лишь при более высокой температуре и при проведении реакции без растворителя образуется бутиролактон⁹⁴. Еще более легкое раскрытие кольца наблю-

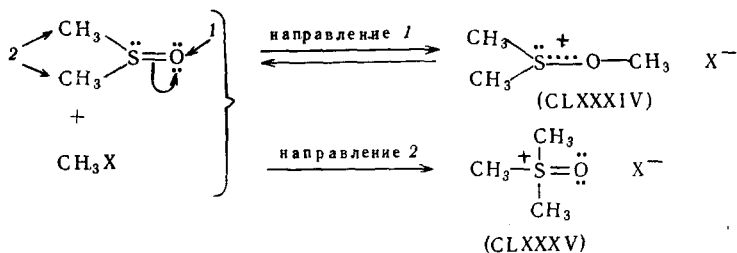
дается в случае β -пропиолактона (CLXXXI): здесь под влиянием почти всех упомянутых выше нуклеофильных реагентов в большинстве случаев уже при комнатной температуре происходит алкилирование CLXXX по направлению 2 с образованием β -замещенных пропионовых кислот типа (CLXXXII). Лишь алкоголяты-ионы реагируют с CLXXXI по направлению 1, давая эфиры β -оксипропионовой кислоты (CLXXXIII, $R=OR$).

Аммиак, первичные и вторичные амины, первичные аддукты которых (CLXXX) могут стабилизироваться за счет присоединения протона, приводят как к амидам β -оксипропионовых кислот, так и к β -аминопропионовым кислотам. В случае третичных аминов аддукт (CLXXX), напротив, не может стабилизироваться таким образом, поэтому здесь, вследствие протекания реакции по направлению 2, образуются исключительно бетаины β -аланина^{96, 97}.

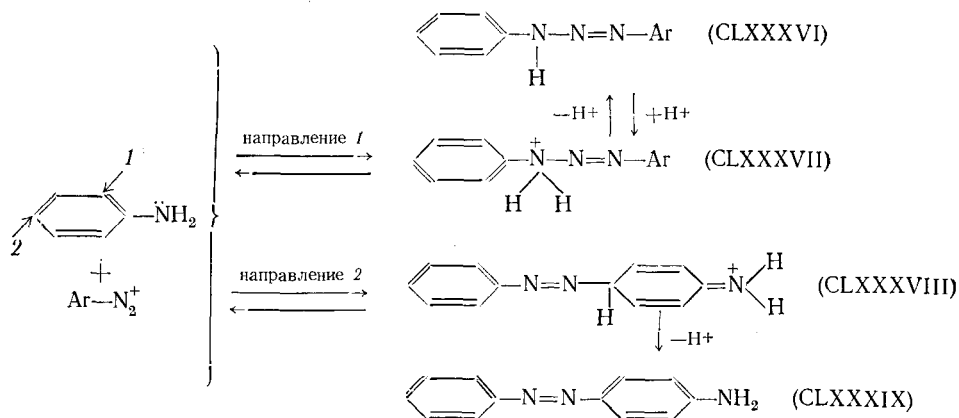


где $X = \text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}$.

г. В качестве нейтрального амбидентного соединения нуклеофильного характера можно привести, например, диметилсульфоксид⁹⁸. В этом случае происходит кинетически контролируемое алкилирование по атому кислорода. Неустойчивость иона (CLXXXIV) проявляется не только благодаря легкому гидролизу этого соединения, но также и благодаря обратимому характеру алкилирования, степень которого в зависимости от нуклеофильности X^- возрастает в ряду $\text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{ToS}^-$. Отсюда становится понятным, почему в равных условиях при взаимодействии диметилсульфоксида с метиловым эфиром *p*-бромбензолсульфокислоты образуется *O*-сульфониевая соль (CLXXXIV) (выход 94%), а при взаимодействии с иодистым метилом — *S*-метилсульфониевая соль иона (CLXXXV)^{98, 99}. Только в последнем случае возможна обратная реакция по направлению 1, что ведет к образованию термодинамически устойчивого конечного продукта (CLXXXV).



В этом смысле амбидентными оказываются также и ароматические амины, поскольку они реагируют с электрофильными реагентами, например, ионами диазония как по NH_2 -группе, так и в ароматическое ядро. Впрочем, здесь оба первичных продукта реакции (CLXXXVII) и (CLXXXVIII) могут стабилизироваться за счет отщепления протона из кольца. Так как эти последовательные реакции в случае диазоаминосоединений (CLXXXV) обратимы, то продукт кинетически контролируемой реакции может превратиться в азосоединение (CLXXXIX).



С этой точки зрения следует рассматривать также все перегруппировки заместителей у атома азота в ароматическое ядро, поскольку при этом происходит обратное расщепление, ведущее к образованию ароматического амина.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Kornblum и другие, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6269 (1955).
2. В. Н. Ненеcka, Chemie der β -Dicarbonylverbindungen, Berlin, 1950.
3. В. J. Hine, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, N. Y., 1962, стр. 233—244.
4. N. Kornblum, P. Pink, Tetrahedron Letters, **1963**, 19, Suppl. 1, 17.
5. H. E. Zaugg и другие, J. Org. Chem., **26**, 644 (1961).
6. H. Stetter, Angew. Chem., **67**, 769 (1955).
7. H. Meerwein и другие, Там же, **67**, 374 (1955).
8. S. Winstein, E. M. Kosower, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4399 (1959).
9. J. Miller, Там же, **85**, 1628 (1963).
10. L. Geldehe, Dissertation, Universität Marburg, 1962.
11. S. Hünig, L. Geldern, J. prakt. Chem., **24**, 246 (1964).
12. J. Mathieu, A. Allais, J. Valls, Angew. Chem., **72**, 71 (1960).
13. H. Decker, Ber., **37**, 2938 (1904).
14. A. Hantzsch, Ber., **28**, 683 (1895).
15. E. M. Kosower, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3253 (1958).
16. G. Brigleb, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer, Berlin, 1961, стр. 4.
17. S. Winstein, R. Boschan, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4669 (1950).
18. S. Gabriel, Th. Heymann, Ber., **23**, 2495 (1890).
19. A. Goldberg, W. Kelly, J. Chem. Soc., **1948**, 1919.
20. E. M. Fry, J. Org. Chem., **15**, 802 (1950).
21. S. M. McElvain, B. E. Tate, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2233 (1951).
22. H. Meerwein, W. Florian, N. Schon, G. Stopp, Lieb. Ann., **641**, 1 (1961).
23. H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrodtt, J. Spille, Chem. Mer., **89**, 2060 (1956).
24. K. Wunderlich, Dissertation, Universität Marburg, 1957.
25. H. Meerwein, K. Bodenbenner, P. Borner, F. Kunert, K. Wunderlich, Lieb. Ann., **632**, 38 (1960).
26. C. B. Anderson, E. C. Friedrich, S. Winstein, Tetrahedron Letters, **1963**, 2037.

27. P. Allen, J. Ginos, J. Org. Chem., **28**, 2759 (1963); В этой работе см. литературу по гидролизу оксазолинов и O,N-ацильной перегруппировке в 2-аминоспиртах.
28. N. J. Leonard, K. Congrow, R. R. Sauers, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5185 (1958).
29. H. W. Heine, Там же, **79**, 907 (1957).
30. M. Svoboda, J. Silcher, J. Farkas, M. Pankova, Chem. Listy, **49**, 135 (1955).
31. J. M. Nys, M. J. Libeer, Ам. пат. 2823207 (1958).
32. E. M. Fry, J. Org. Chem., **15**, 438 (1950).
33. H. L. Wehrmeister, Там же, **28**, 2587, 2589 (1963).
34. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Aufl. Thieme, Stuttgart, 1952, Bd. VIII, стр. 539.
35. См. ³⁴ стр. 700, а также ²¹.
36. H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, Angew. Chem., **72**, 836 (1960).
37. H. Eilingsfeld и другие, Chem. Ber., **96**, 2671 (1963).
38. R. H. De Wolfe, J. L. Jensen, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3264 (1963).
39. J. Hine, Там же, **85**, 3239 (1963).
40. S. M. McElvain, C. L. Stevens, Там же, **69**, 2663 (1947).
41. H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, Angew. Chem., **72**, 836 (1960).
42. H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, Chem. Ber., **96**, 2671 (1963).
43. Z. Arnold, Coll. czechosl. chem. Commun., **26**, 723 (1961).
44. H. H. Bossard, E. Lenny, H. Zollinger, Helv. chim. Acta, **44**, 1204 (1961).
45. F. Krönnke, W. Weib, Lieb. Ann., **669**, 52 (1963).
46. Ö. Kovacs, G. Schneider, L. K. Lang, Proc. Chem. Soc., **1963**, 374.
47. L. J. Dolby, C. N. Lieske, D. R. Rosencrants, M. J. Schwarz, J. Am. Chem. Soc., **85**, 47 (1963).
48. I. W. Blunt, M. P. Hartshorn, D. N. Kiok, Chem. Ind., **1963**, 1955.
49. P. A. Platter, W. Lang, Helv. chim. Acta, **27**, 1872 (1944).
50. P. A. Platter, A. Fürst, E. Koller, W. Lang, Там же, **31**, 1455 (1948).
51. E. Pascu, Advances Carbohydrate Chem., **1**, 77 (1945).
52. R. V. Lemieux, Там же, **9**, 1 (1954).
53. H. J. Haynes, F. H. Nurth, Там же, **10**, 207 (1955).
54. K. Freudenberg, H. Scholz, Ber., **63**, 1969 (1930).
55. B. Helferich, H. Jochinke, Ber., **74**, 719 (1941).
56. P. Brigl, Hoppe-Seylers Ztschr. physiol. Chem., **116**, 1 (1921).
57. S. M. McElvain, D. Kundiger, J. Am. Chem. Soc., **64**, 254 (1942).
58. S. M. McElvain, M. J. Curry, Там же, **70**, 3781 (1948); об ионах карбоксония см. также ⁶².
59. L. A. Cort, R. G. Pearson, J. Chem. Soc., **1960**, 1682.
60. H. Baganz, L. Damaschke, Chem. Ber., **91**, 653 (1958).
61. A. Rieche, E. Schmitz, W. Schade, E. Bayer, Там же, **94**, 2926 (1961).
62. E. Vogel, H. Schnitz, Helv. chim. Acta, **33**, 116 (1950).
63. S. M. McElvain, A. N. Bolstad, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1988 (1951).
64. I. G. Erickson, Там же, **73**, 1338 (1951).
65. H. Post, J. Org. Chem., **1**, 231 (1937).
66. H. Böhme, R. Neidlein, Chem. Ber., **95**, 1859 (1962).
67. H. Böhme, I. Roehr, Lieb. Ann., **648**, 21 (1961).
68. H. Böhme, K. Hartke, Chem. Ber., **93**, 1305 (1960).
69. H. Meerwein, Angew. Chem., **67**, 374 (1955).
70. G. Opitz, H. Hellmann, H. W. Schubert, Lieb. Ann., **623**, 112, 117 (1959).
71. H. Hellmann, G. Opitz, α -Aminoalkylierung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1960, стр. 4ff.
72. W. Schneider, B. Müller, Chem. Ber., **93**, 1579 (1960).
73. L. Geldern, Неопубликованные данные, ср. ¹²
74. Th. Eicher, Неопубликованные данные.
75. A. Rieche, E. Schmitz, Chem. Ber., **89**, 1254 (1956).
76. E. Schmitz, Там же, **91**, 3109 (1961).
77. H. Böhme, F. Soldan, Там же, **94**, 3109 (1961).
78. См. литературу, цитированную в ⁷⁷.
79. H. Baganz, L. Damaschke, Chem. Ber., **95**, 2095 (1962).
80. J. H. Brewster, E. Eliel, Organic Reactions, Wiley, N. Y., 1953, Bd. VII, стр. 99.
81. D. H. Clemens, W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2588 (1961).
82. H. Bredereck, R. Gompper, H. Rempfer, K. Klemm, H. Keck, Chem. Ber., **92**, 329 (1959).
83. A. Pinner, Ber., **16**, 1659 (1883).
84. W. Kniese, Dissertation, Universität Marburg, 1963.

85. J. Sauer, R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **72**, 294 (1960).
86. S. Gabriel, T. Heymann, *Ber.*, **23**, 2493 (1890).
87. Th. Wagner-Jauregg, M. Roth, *Chem. Ber.*, **93**, 3036 (1960).
88. L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London, 1958, стр. 179, 209, 162, 205.
89. M. Bersohn, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2136 (1961).
90. F. Arndt, B. Eistert, R. Gompper, W. Walter, *Chem. Ber.*, **94**, 2125 (1961).
91. K. Conrow, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5461 (1959).
92. F. Kröhnke, I. Vogt, *Lieb. Ann.*, **600**, 211 (1956).
93. C. A. Grob, *Theoretical Organic Chemistry (Kekule Symposium)*, Butterworths, London, 1959, стр. 114.
94. Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1963, Bd. VI/2, стр. 777 ff.
95. H. Plieninger, *Chem. Ber.*, **83**, 265 (1950).
96. H. Kropper, *См.*⁹⁴, стр. 527.
97. H. E. Zaugg, *Organic Reactions*, Wiley, N. Y. 1954, Bd. VIII, стр. 305.
98. S. Winstein, St. G. Smith, *Tetrahedron*, **3**, 317 (1958).
99. R. Kuhn, H. Trischman, *Lieb. Ann.*, **611**, 117 (1958).

Химический институт университета,
Вюрцбург, ФРГ
