

УДК 547.312.3

АДДИТИВНЫЕ РЕАКЦИИ СОЕДИНЕНИЙ С КРАТНЫМИ ПОЛЯРНЫМИ СВЯЗЯМИ*

Масая Окано

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1320
II. Циклическая ди- и тримеризация и сопряженные реакции	1322
III. Циклические аддукты, содержащие в качестве компонента эпексид	1327
IV. Циклические аддукты, включающие в качестве компонента кетен или изоцианат	1330
V. Циклические аддукты, включающие в качестве компонента основание Шиффа или нитрозосоединение	1332
VI. Циклические аддукты, включающие в качестве компонента олефин, замещенный электропоакцепторной группой	1335
VII. Образование аддуктов, содержащих в качестве компонента ирид	1339

I. ВВЕДЕНИЕ

Процесс присоединения веществ, содержащих активный водород, к группам, включающим кратную связь углерода с гетероатомом (например, $>C=O$, $-N=C=O$), хорошо известен и достаточно полно исследован¹. Однако вопрос о присоединении идентичных (либо сходных по структуре) ненасыщенных полярных соединений, за исключением отдельных реакций, изучен очень слабо; во всяком случае, фундаментальные работы и обзоры на эту тему до настоящего времени не опубликованы. Вместе с тем, из периодической литературы известно, что первые исследования данного процесса относятся еще к 1900 г., и именно в тот период был синтезирован ряд важнейших аддуктов — как низкомолекулярных, так и полимерных.

В настоящей статье все реакции данного типа подразделяются на несколько групп, и на основании такой классификации систематически рассматриваются основные работы по этому направлению, осуществленные за последние годы. В статье обсуждаются только те реакции, которые протекают по ионному механизму; радикальные процессы упоминаются только в примечаниях.

В 1961 г. Кода с сотрудниками² систематизировал и классифицировал реакции между соединениями с двумя полярными кратными связями. В табл. 1 курсивом отмечены такие группы, о которых достоверно известно, что они вступают между собой в ионную реакцию присоединения. Необходимо оговорить возможность того, что какие-то реакции здесь не были учтены и не все группы вошли в табл. 1.

Классификация на основе продуктов соответствующих реакций дана в табл. 2. В соответствии с данными табл. 1, при взаимодействии циклических ди- и тримеров образуются, в зависимости от условий процесса,

* Из журнала «Юки Госэй Кагаку», 22, 105—117 (1962). Перев. с японского М. К. Овечкина.

Таблица 1

Взаимодействие между полярными ненасыщенными группами *

	$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	>C=O	>C=N—	$\text{—C}\equiv\text{N}$	>C=C=O	—N=C=O	>P=C<	>P=N—	—N=O	>C=C<
$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	1									
>C=O	2	3								
>C=N—	4	5	6							
$\text{—C}\equiv\text{N—}$	7	8	9	10						
>C=C=O	11	12	13	14	15					
—N=C=O	16	17	18	19	20	21				
>P=C<	22	23	24	25	26	27	28			
>P=N—	29	30	31	32	33	34	35	36		
—N=O	37	38	39	40	41	42	43	44	45	
>C=C<	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55

* Данные относятся к сентябрю 1963 г.— Прим. перев.

ТАБЛИЦА 2

Классификация взаимодействия ненасыщенных связей,
выведенная из продуктов реакций

Продукт реакции	№ сочетания из табл. 1
Циклические ди- и тримеры	1, 3, 6, 10, 15, 21, 36, 55
Циклический пентамер	2, 4, 7, 11, 16
Циклический тетрамер	6, 12, 13, 18, 20, 39, 41, 50, 51, 55
Циклический гексамер	13, 18, 47, 50
Трехчленный цикл	22, 52
Соединение с двойной связью	5, 12, 17, 21, 23, 24, 26, 27, 30, 33, 34, 41, 42, 43
Линейный аддукт	25, 43, 44, 45, 54

различные гомополимеры, а в остальных случаях — тетра- и пентациклы либо сополимеры (молярные отношения показывают, что образуются еще и гексациклы).

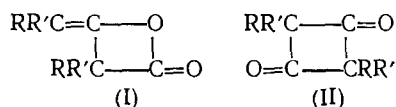
Когда соседние группы, входящие в состав циклических аддуктов, могут образовывать стабильные молекулы типа CO_2 , N_2 , R_3PO , то при выделении последних, в свою очередь, образуются трехчленные циклы и соединения с двойной связью. Число линейных аддуктов и веществ, по строению сходных с ними, весьма невелико. Совершенно очевидно, что если кислород эпоксидного соединения заменить азотом или серой, а вместо основания Шиффа, кетена, изоцианата, Р-илида или связи $\text{C}=\text{C}$ ввести соответственно карбодинимид, сульфен $(>\text{C}=\text{S}=\text{O})$, тионидамин

$(-\text{N}=\text{S}=\text{O})$, $\text{S}-$ (или $\text{N}-$)илид или связь $\text{C}\equiv\text{C}$ или же аналогичные им по поведению группы, то число возможных реакционных сочетаний между такими связями резко возрастет, и поле для исследований неизмеримо расширится.

II. ЦИКЛИЧЕСКАЯ ДИ- И ТРИМЕРИЗАЦИЯ И СОПРЯЖЕННЫЕ РЕАКЦИИ

1. Циклическая ди- и тримеризация кетенов и диизоцианата

Общезвестно, что кетены, даже при обычных условиях, легко димеризуются. Ханфорд с сотрудниками³ установили, что альдокетен существует главным образом в форме лактона (I), а кетокетен — в форме дикетона (II). Димер простейшего кетена ($\text{R}=\text{R}'=\text{H}$), соответствующий формуле (II), до настоящего времени выделить не удалось, тогда как димер (II) метилкетена ($\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{H}$) был получен и идентифицирован уже довольно давно:

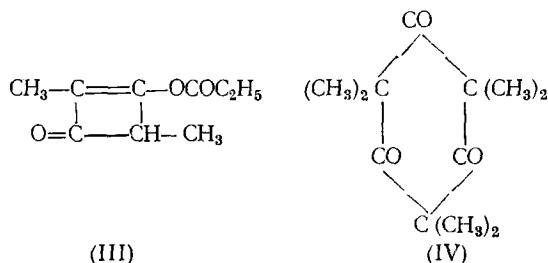


Способ его выделения состоял в самопроизвольной изомеризации лактона (I).

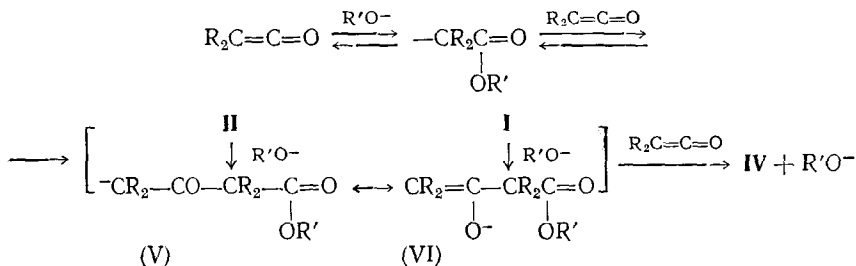
Кето-кетены формулы (I), начиная с $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ и C_6H_5 , удалось выделить лишь сравнительно недавно^{4, 5}. Так, Хасек с сотрудниками⁴ получал лактон (I) диметилкетена с 87%-ным выходом, расплавляя дикетен (II) в присутствии 0,1 вес. % треххлористого алюминия. Продукт по своим физико-химическим свойствам был сходен с лактонной формой (I) альдокетена, а в присутствии жидкого активатора проявлял гораздо

большую реакционную способность, чем дикетонная форма (II), представляющая собой твердое вещество, не поддающееся стимулированию^{4, 6}.

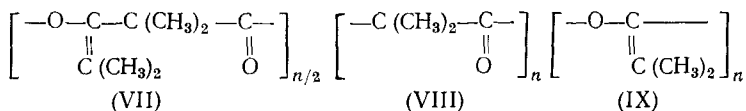
Тримеры удалось выделить тоже лишь за последние годы. Так, из мономерного метилкетена было получено соединение (III), которое, по мнению Энка и других⁷, представляет собой продукт взаимодействия енола keto-кетена (II) с одной молекулой кетена. Было установлено, что из мономера и из димера диметилкетена в присутствии кислого или основного катализатора может быть синтезирован тример (IV) симметричного строения. Так, Маццанти с сотрудниками⁸ обрабатывал мономерный диметилкетен в ксилоле при -50° треххлористым алюминием (~ 10 мол.%) и получал (IV) с 72%-ным выходом (в качестве побочного продукта образовывалось незначительное количество полимера). Эрикссон с сотрудниками⁹, а также Хасек с сотрудниками⁶ нагревали мономер (или одновременно обе формы (I), (II) димера) в толуоле или в ксилоле при $\sim 100^\circ$ с 1—2% CH_3ONa и получали тример (IV) с выходом 87—98%.



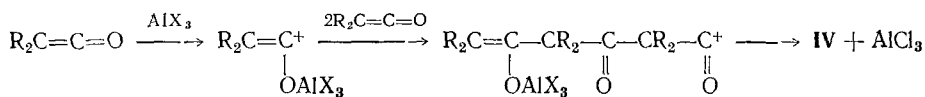
Хасек⁶ и Эрикссон⁹ описывают механизм циклизации при каталитическом воздействии алкоголятов следующей схемой:



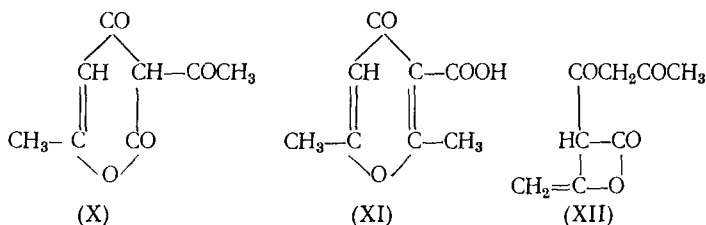
Хасек с сотрудниками⁴ открыл, что при нагревании в толуоле, содержащем CH_3ONa , как мономер, так и димер строения (I) образуют полиэфир общей формулы (VII). Для идентификации обоих продуктов Прегаглия с сотрудниками¹⁰ осуществили встречную полимеризацию при каталитическом действии алкоголята в толуоле и констатировали следующее: в том случае, когда катализатор используется в небольшом количестве, продолжительность реакции невелика, и образуется в основном полиэфир (VII); при увеличении количества катализатора время реакции возрастает, и это сопровождается снижением выхода VII и увеличением выхода симметричного тримера (IV). Было установлено, кроме того, что при нагревании VII в присутствии алкоголята он превращается в IV. Аналогичное поведение наблюдается и у поликетонов (VIII) и полиацеталей (IX); необходимо отметить только, что из мономера под действием алкоголята в толуоле получить ни VIII, ни IX невозможно^{11,12}. Исходя из изложенного и учитывая ряд других факторов, Прегаглия приходит к выводу о деполимеризации полиэфира (VII) до тримера (IV).



Однако непосредственное образование **IV** из **VII** вряд ли возможно; по всей вероятности, заключительная стадия реакции, идущей по описанному механизму, протекает сравнительно медленно, и потому полиэфир (VII), получившийся через стадию образования (VI), в результате обратимой реакции вновь распадается на (VI) и мономер, и лишь в конечном счете дает тример (IV). Можно утверждать далее, что при использовании в качестве катализатора трибромалюминия процесс идет по катионному механизму и описывается следующей схемой:



То, что при воздействии на дикетен общей формулы (I) или $R=R'=H$ третичным амином или другим основным катализатором происходит его тримеризация с образованием **X**, было в принципе известно уже довольно давно. Кода, Такадзима и автор настоящей статьи¹³ обрабатывали такой дикетен трибромалюминием (5—10 мол. %) в дихлорэтилене и кроме продукта (X) получали его изомер (XI). Как показал контрольный опыт, изомеризация **X** с непосредственным образованием **XI** вряд ли возможна, и было выдвинуто предположение, что оба эти соединения получают через стадию образования общего промежуточного продукта (XII):

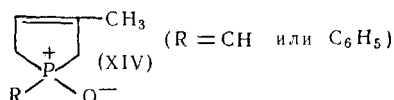
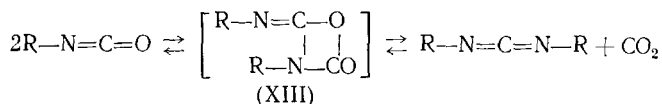


Хорошо известно, что изоцианаты, в отличие от кетенов, активируются почти исключительно основаниями, и при каталитическом действии алкилфосфинов или третичных аминов образуют циклические ди- и тримеры (те и другие симметричного строения). В 1963 г. Эллзи с сотрудниками¹⁴ открыл еще одну интересную особенность, состоящую в том, что при прибавлении к ароматическому изоцианату $LiAlH_4$ или $NaBH_4$ (в количестве порядка 1 мол. % по отношению к $ArNCO$) легко происходит его тримеризация. Так, вводя в C_6H_5NCO при температуре ниже 15° $NaBH_4$ в диоксане, Эллзи получал тример с 84%-ным выходом. Когда катализатор применяют в очень большом количестве, удается получить только продукты восстановления, а тример не образуется. Характерно также, что вследствие пространственных затруднений орто-замещенные производные не циклизуются.

К настоящему времени сложилось следующее воззрение на механизм процесса циклизации: аналогично тому, как это наблюдается у аминов, в результате активации под действием H^- первоначально образуется $Ag-\bar{N}-CH=O \cdot MH_3$, к которому последовательно присоединяются две молекулы $ArNCO$, затем происходит циклизация и, наконец, отщепление MH_4^- .

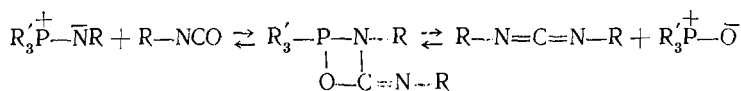
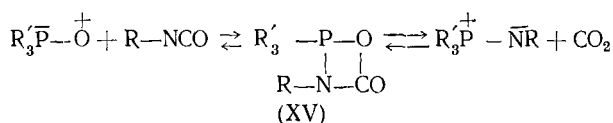
2. Образование карбодиимидов из изоцианатов

В отличие от кетена выделить димер (XIII) уретанового типа [соответствующий кетеновому димеру (I)] из изоцианата до настоящего времени не удалось. Вместе с тем, давно известно, что карбодиимид, рассматриваемый как продукт отщепления CO_2 от изоцианата, может быть получен путем нагревания последнего в запаянной ампуле при высокой температуре. Выход при этом очень мал. Кэмпбелл с сотрудниками¹⁵ исследовал этот процесс и установил, что низкий выход обусловливается обратимостью реакции и может быть значительно увеличен, если через трубку-реактор продувать азот, удаляя образующийся CO_2 . Кэмпбелл констатировал также, что окись фосфиленна типа (XIV) является в этом случае чрезвычайно эффективным катализатором.



В случае ароматического изоцианата выход порядка 90% достигается, как правило, при использовании катализатора в небольшом количестве и при температуре реакции лишь немного выше комнатной. Так, выход карбодиимида из ароматического фенилизотиоцианата при проведении реакции в бензоле при 50° с использованием 0,4% катализатора достигает 94%. Что касается алифатических изоцианатов, то здесь необходимо, чтобы растворитель был высококипящим, а количество катализатора — несколько больше, чем в предыдущем случае. Например, выход карбодиимида из *n*-бутилизотиоцианата при кипячении в декалине с обратным холодильником с использованием 15% катализатора составляет 60%.

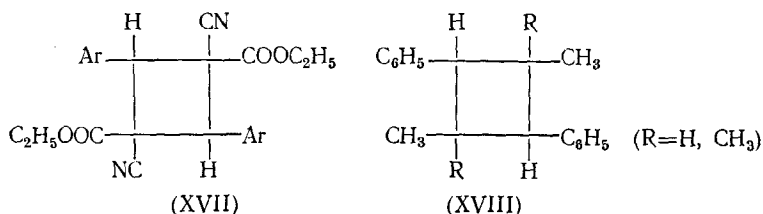
На основании теоретического исследования кинетики этих процессов Кэмпбелл с сотрудниками¹⁶ установил, что при введении в бензольное ядро электроноакцепторной группы скорость реакции возрастает, а в случае электронодонорного заместителя — снижается; он констатировал также, что как по изоцианату, так и по катализатору реакция имеет первый порядок. Все эти факты подтвердили, что рассматриваемая реакция двухстадийна, причем часть первой стадии, т. е. процесс образования циклического соединения (XV) (в результате атаки электроотрицательным кислородным атомом катализатора положительного С-атома изоцианата) протекает медленно, а разложение (XV) и вторая стадия — быстро. Вторая стадия реакции известна давно и изучена достаточно полно; здесь она рассматривается ниже, в разделе илидов.



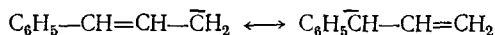
Было установлено, что алкоголяты, карбонаты щелочных металлов, третичные амины, карбоновокислые соли тяжелых металлов и аналогичные им соединения являются весьма эффективными катализаторами рассматриваемых процессов^{17, 18}. Особенно четко их активность проявляется при получении карбоимидов из таких изоцианатов, которые характеризуются сильными пространственными затруднениями, например, из *o*, *o'*-замещенного фенилизоцианата.

3. Циклическая димеризация полярных олефинов

Процесс радикальной димеризации олефинов освещен в периодике достаточно полно (например,^{19–21}), тогда как ионная димеризация насчитывает лишь несколько примеров. В частности, упоминание о циклизации $C_6H_5-CH=CH-COR$ и $(C_2H_5OOC)CH=CH-CHY$ (где $Y=COOC_2H_5$ или CN) в присутствии сильного основания встречается в статье Патаи с сотрудниками²². В 1961 г. Пайнс с сотрудниками²³ сообщил, что при каталитическом воздействии малононитрила или цианоацетата $AgCH=C(CN)COOC_2H_5$ (где $Ag=$ -*o*- $CH_3C_6H_4$) способен к димеризации, но выход **XVII** при этом низок (известно, что $C_6H_5-CH=CH-CO$ на свету легко димеризуется, а под действием прямых солнечных лучей дает димер (**XVII**) с количественным выходом). Сообщалось также, что при нагревании $C_6H_5CH=CHCH_3$ или $C_6H_5CH=C(CH_3)_2$ в метилциклогексане при 100° в присутствии металлического калия образуется **XVIII** с высоким выходом:



Можно предположить, что процесс образования **XVII** идет по следующей схеме: $-CH(CN)_2$ атакует C-атом, связанный с арильной группой мономера, образовавшийся при этом анион, в свою очередь, атакует еще одну молекулу мономера; затем происходит циклизация с отщеплением $CH(CN)_2$. Образованию **XVIII**, по всей вероятности, соответствует следующая общая схема: в результате отщепления H^+ возможна мезомерия



с последующей циклизацией. Справедливость предложенной схемы подтверждается еще и тем, что при соответствующих условиях выход циклического димера $C_6H_5-CH=CHCH_2-CH(CH_3)CH_2C_6H_5$ достигает очень больших значений.

Относительно ацетиленов известно, что под действием $Ni(CN)_2$ (Реппе) образуются циклические тетрамеры, а в случае $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$ — циклические тримеры²⁴; кроме того, совсем недавно было найдено, что тримеры образуются и в присутствии катализатора Циглера^{25–27}. В зависимости от условий, выход побочных циклических полимеров может быть очень высоким. Так, когда полимеризацию $C_6H_5C\equiv CH$ осуществляют в бензоле при температуре ниже 10° на катализаторе с соотношением Al/Ti в пределах 2–3, то выход 1,2,4- и 1,3,5- $(C_6H_5)_3C_6H_3$ достигает максимума; известно также, что при увеличении указанного соотношения до $Al/Ti > 5$ выход полимера начинает возрастать.

Известно, что обычные фосфинимины выделяются, как правило, в виде мономеров; было установлено, что соединения общей формулы $\text{Cl}_2\text{P}=\text{NR}$ (где $\text{R}=\text{CH}_3$ или C_6H_5) могут быть выделены в виде димеров^{28, 29}.

Кроме соединений, рассмотренных выше, известны циклические димеры эпоксидов (*p*-диоксан), циклические тримеры альдегидов и оснований Шиффа, циклические тримеры нитрилов (триазин) и многие другие соединения, однако в периодической литературе последних лет синтез их почти не освещался, в связи с чем автор вынужден ограничиться лишь упоминанием о них.

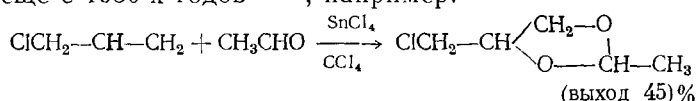
В заключение раздела следует отметить, что до настоящего времени открыты димеры нитрозосоединений только линейного строения $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$; димеры циклической структуры пока неизвестны.



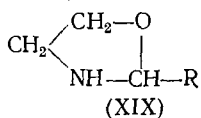
III. ЦИКЛИЧЕСКИЕ АДДУКТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА ЭПОКСИД

1. Образование циклов при взаимодействии эпоксидных соединений с альдегидами и с основаниями Шиффа

То, что альдегиды и кетоны при каталитическом воздействии кислот Льюиса реагируют с эпоксисоединениями, образуя циклические ацетали, известно еще с 1930-х годов³⁰⁻³³, например:

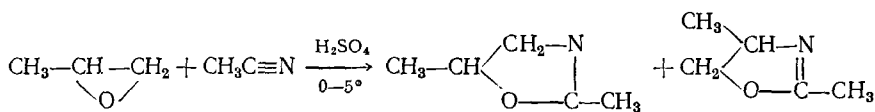
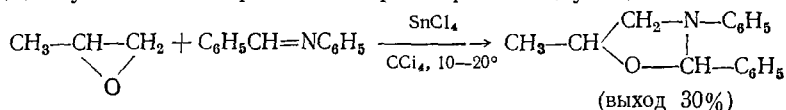


Особый интерес представляет то, что использование в качестве карбонильного компонента эфира жирной кислоты γ - или δ -лактона приводит к образованию совершенно аналогичного соединения. Так, Дафти с сотрудниками³⁴ осуществлял взаимодействие этиленимина с альдегидом в отсутствие катализатора и получал оксазолидин общей формулы:



(В случае $\text{R}=\text{CH}_3$ при проведении реакции в эфире при $5-35^\circ$ выход составлял 56%).

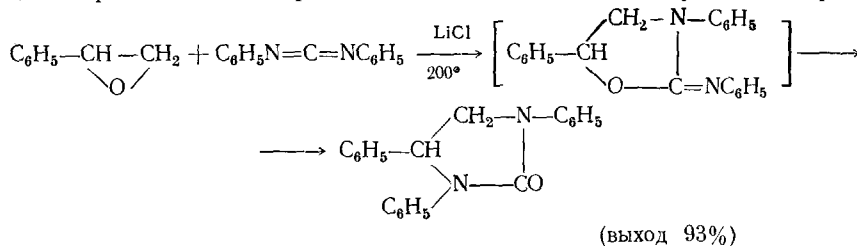
Автор настоящей статьи исследовал аддитивные реакции эпоксидных соединений с основаниями Шиффа³⁵ и с нитрилами³⁶ в присутствии кислотных катализаторов и получал соответственно оксазолидин и 2-оксазолин. Низкий выход в реакциях, осуществляемых в кислой среде, объясняется побочными процессами полимеризации и деструкции эпоксидов. Для указанного процесса характерны следующие схемы:



(выход 8%; соотношение продуктов 3 : 7).

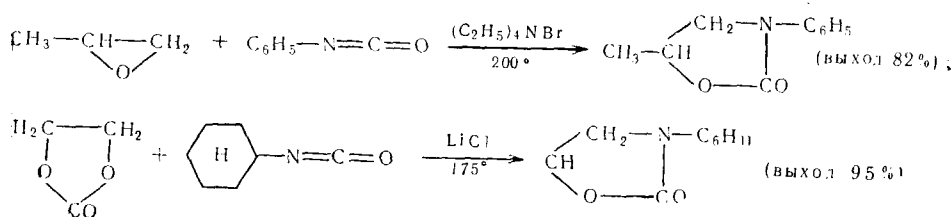
Первая из указанных реакций — в том случае, когда основность основания Шиффа выражена достаточно ярко, — вполне возможна даже в отсутствие катализатора. Так, например, выход аддукта при взаимодействии окиси пропилена с $\text{CH}_2=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ без катализатора составляет 4% (при добавлении SnCl_4 выход возрастает до 24%). Если предположить, что N-атом основания Шиффа атакует (по механизму S_N2) эпоксидное соединение, которое под влиянием координации катализатора приобрело четко выраженную положительную активность, то, очевидно, атаке должен будет подвергнуться первичный С-атом. Таким образом, механизм образования циклического аддукта объясняется довольно просто. Во второй реакции, т. е. в случае нитрила с очень слабой активностью, необходимо воздействие такого катализатора, как H_2SO_4 : в присутствии кислот Льюиса реакция не идет. Образующийся в данном случае аддукт состоит из двух компонентов, в большинстве своем расщепляющихся, причем направление расщепления эпоксидного компонента противоположно тому, в котором расщепляется основание Шиффа. Все сказанное дает возможность предполагать, что рассматриваемый процесс протекает по механизму S_N1 , т. е. сводится к тому, что после своего расщепления (связь кислородного атома с вторичным С-атомом разрывается гораздо легче, чем с первичным) протонированный эпоксид вступает во взаимодействие с нитрилом. Экспериментально было установлено, что применение бензонитрила вместо ацетонитрила практически не влияет на выход изомера.

Значительный интерес представляет работа Гульбинса с сотрудниками³⁷, которые установили, что LiCl весьма эффективно катализирует реакции эпоксидных соединений с основаниями Шиффа и карбодиимидами, завершающиеся образованием циклических аддуктов, например:

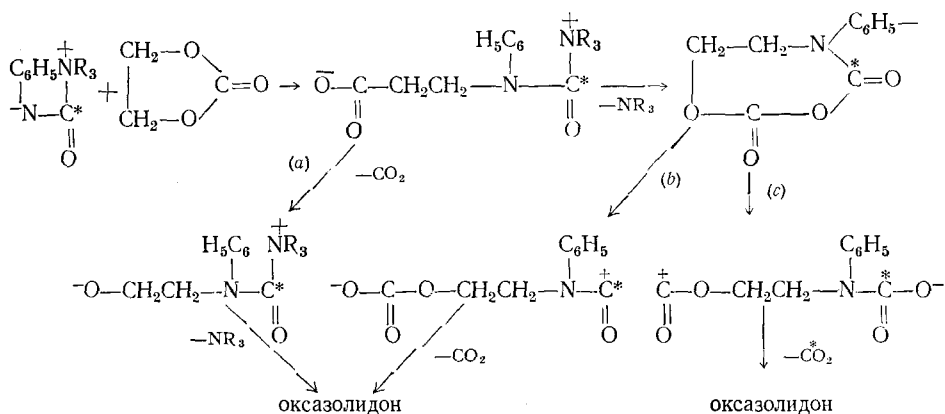


2. Образование циклов в результате взаимодействия эпоксидных соединений с кетонами и с изоцианатами

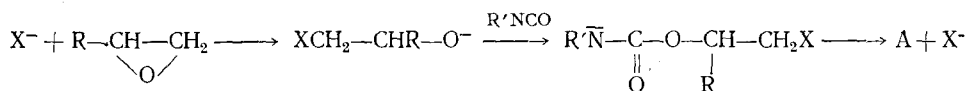
Образование циклических аддуктов при взаимодействии эпоксидных соединений с изоцианатами было открыто сравнительно недавно; эффективными катализаторами реакции являются соли четвертичного аммония³⁸, иодид калия³⁸, хлорид лития³⁹ и другие соединения, дающие ион галогена, а также третичные амины³⁹⁻⁴¹. Так, при температуре реакции 150—200° оксазолидон получают с довольно высоким выходом. Известно также, что низкокипящие эпоксисоединения можно заменить этиленкарбонатом. Приведем несколько примеров.



По-видимому, наиболее точно отвечает действительности следующее представление о механизме реакции. Когда катализатором служит амин, изоцианат активизируется и атакует углеродный атом эпоксида (или циклического карбоната), расположенный на стороне, противоположной заместителю; таким образом, можно предполагать, что процесс идет по механизму S_N2 . Мартон с соавторами⁴² осуществил серию экспериментов по взаимодействию с карбонатами, используя меченый ^{14}C , и на основании полученных данных доказал, что 90% выделяющегося CO_2 образуется из карбоната, причем значение процесса (с) практически незначительно. Необходимо подчеркнуть, что до настоящего времени еще не установлено, какому из двух процессов, (a) или (b), принадлежит определяющая роль в рассматриваемой реакции:

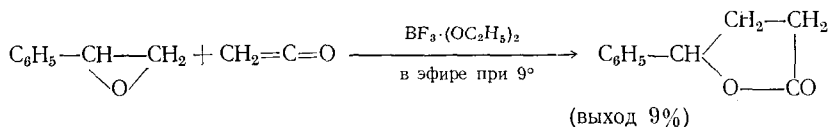


Однако в том случае, когда катализатором служит анион галогена, катализирующий также и реакции других эпоксидов, активизация эпоксида протекает по следующему гипотетическому механизму ³⁸:

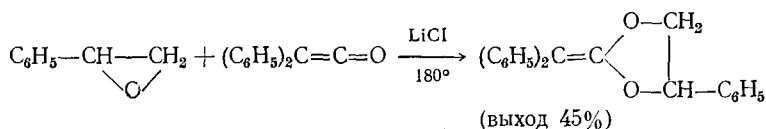


А — циклическое соединение.

Исследуя взаимодействие эпоксисоединений с кетенами, автор настоящей статьи констатировал, что при каталитическом воздействии кислоты Льюиса образуется небольшое количество γ -лактона²:

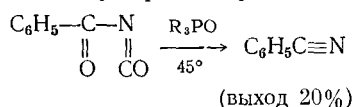


В то же время Гульбинс с сотрудниками³⁷ осуществил аналогичную реакцию в присутствии хлористого лития и получил циклический ацеталь:



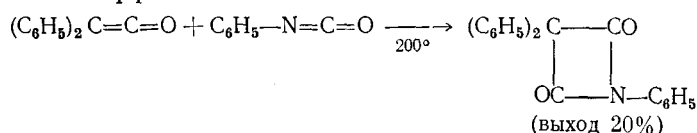
Отметим, что далеко не всегда присоединение в сопряженных системах идет только в положения 1,4. Так, если в вышеуказанном примере использовать дифенилкетен, то шестичленный цикл образуется в результате 1,2-присоединения⁴⁹. Известно, кроме того, что при реакции кетена с метилвинилкетеном в отсутствие катализатора образуется шестичленный цикл, а в присутствии кислотного катализатора — четырехчленный цикл, являющийся продуктом присоединения в положения 1,2^{50, 51}.

Очевидно, что в результате аддитивной реакции изоцианата с альдегидом или с основанием Шиффа должны образоваться соответственно шестичленный уретан или мочевины, однако, как указал еще Штаудингер⁵², в первом случае происходит выделение основания Шиффа, представляющего собой продукт отщепления CO_2 (во втором случае образуется предполагавшееся соединение)⁵³. Кэмпбелл с сотрудниками¹⁷ нашел, что окись фосфина является весьма эффективным катализатором реакции альдегида с изоцианатом; особенно большой интерес представляет следующий внутримолекулярный процесс:



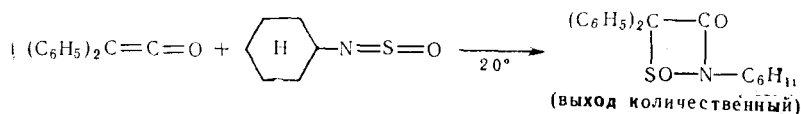
При присоединении к молекуле изоцианата или тиоизоцианата одной молекулы основания Шиффа (в присутствии ZnCl_2) образуется шестичленный циклический аддукт с довольно высоким выходом⁵⁴.

Исходя из данных анализа продуктов реакций, можно утверждать, что взаимодействие кетенов с изоцианатами аналогично присоединению к основанию Шиффа⁵⁵:

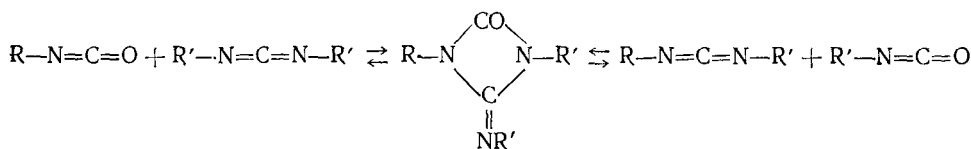
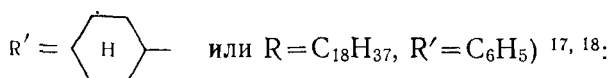


Однако есть основания предполагать, что если данный процесс идет при каталитическом воздействии окиси фосфина, то продуктом его является кетимин ($\text{>C}=\text{C}=\text{N}-$).

Тиониламин, сходный по структуре с изоцианатом, также вступает в аналогичную реакцию⁵⁶:

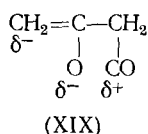


Можно утверждать, что процесс присоединения изоцианата с карбодимидом, завершающийся образованием циклического аддукта, аналогичен аддитивной реакции изоцианата с основанием Шиффа; особый интерес представляет следующая реакция обмена (если $\text{R}=\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$,

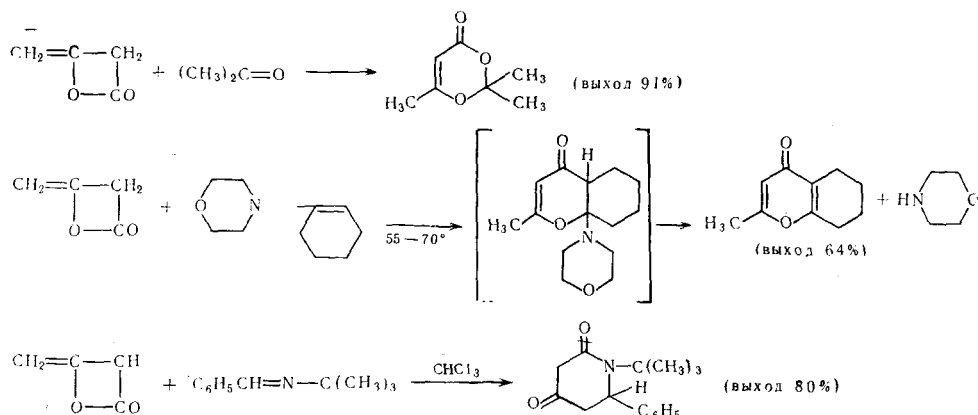


2. Образование циклических аддуктов при взаимодействии дикетенов с кетонами, с основаниями Шиффа и с некоторыми другими соединениями

Структура дикетена (XIX) позволяет предположить, что разрыв его эфирной связи и присоединение к ненасыщенному соединению может протекать в двух формах:



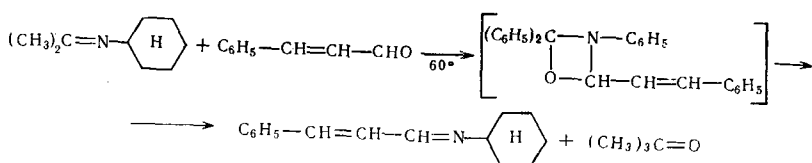
(Аналогичное явление наблюдается и при полимеризации дикетенов, когда возможно образование либо полиэфира, либо поликетона) ^{57, 58}. Так, Каррол с сотрудниками ⁵⁹ осуществлял взаимодействие дикетена с кетоном, Ладжей с сотрудниками ⁶⁰ — с карбодиимидом, а Хюниг с сотрудниками ⁶¹ и Миллворт ⁶² — с енамином, и во всех случаях были получены циклические аддукты, в которых ненасыщенные группы находились между С-атомом карбонила и кислородным атомом. В то же время автор настоящей статьи с сотрудниками ⁶³ осуществил аддитивную реакцию дикетена с основанием Шиффа и получил циклический аддукт, который содержал ненасыщенную группу между С-атомами карбонила и этилена. Процесс протекал по следующей схеме:



V. ЦИКЛИЧЕСКИЕ АДДУКТЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА ОСНОВАНИЕ ШИФФА ИЛИ НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЕ

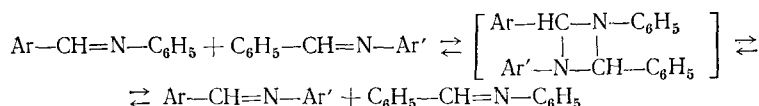
1. Взаимодействие основания Шиффа с альдегидом или с другим основанием Шиффа

Основания Шиффа легко вступают во взаимодействие с альдегидами в отсутствие катализатора; в результате реакции образуется новое основание Шиффа, включающее другой альдегидный компонент ^{64, 65}; выделить циклический аддукт невозможно. Процесс обратим, причем выход продукта достаточно высок. Например, в следующей реакции выход составляет 84%:

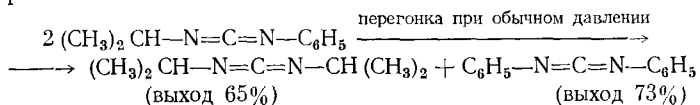


Сравнение скорости реакции обмена со скоростью гидролиза основания Шиффа показывает, что первый процесс протекает значительно быстрее. На основании этого Кода с сотрудниками утверждает, что исходное основание гидролизует даже микроколичеством воды, и рекомбинация невозможна.

Реакция обмена между различными основаниями Шиффа также известна довольно давно. В некоторых случаях удается выделить промежуточные тетрациклические соединения⁶⁶:



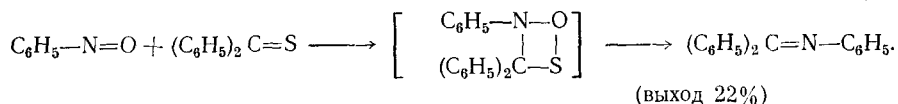
Известно сообщение Хинтона с сотрудниками⁶⁷ об аналогичном процессе — диспропорционировании карбодиимида под действием высокой температуры:



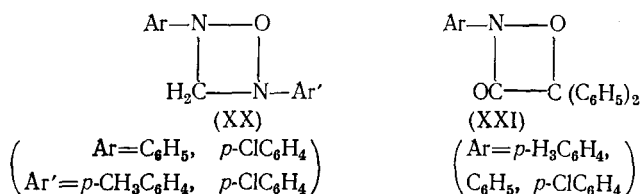
2. Взаимодействие нитрозосоединений с основаниями Шиффа, с кетенами, кетонами, изоцианатами и с олефинами

Прежде всего необходимо подчеркнуть, что до настоящего времени не установлено, все ли реакции рассматриваемого типа протекают по ионному механизму.

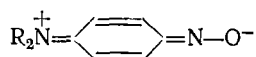
Новейшие исследования взаимодействия нитрозобензола с бензофеноном и с тиобензофеноном показали, что кетон не реагирует, а при взаимодействии с тиокетоном образуется не предполагавшийся ранее четырехчленный цикл, а основание Шиффа, которое может быть выделено⁶⁸:



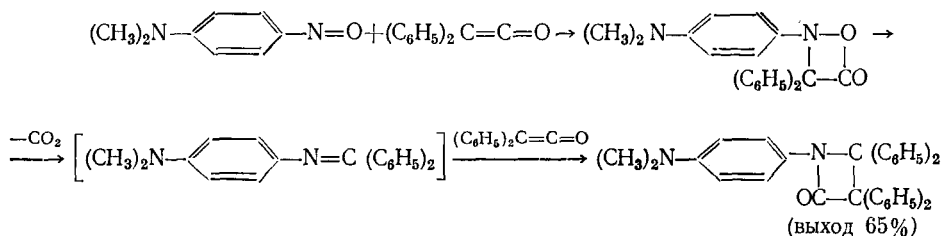
Еще Ингольд⁶⁹ доказал, что при реакции с основанием Шиффа образуется циклический аддукт (XX), который легко поддается выделению; однако даже в этом случае присоединение идет в аномальном направлении. С другой стороны, исследование зависимости продукта реакции с дифенилкетеном от заместителя в ароматическом нитрозосоединении показало следующее: при *p*-N(CH₃)₂ и *p*-OCH₃, характеризующихся ярко выраженными электронодонорными свойствами (см. ниже), реакция идет сравнительно легко и сопровождается образованием β-лактама, получающегося, по-видимому, из нормального аддукта в результате вторичной реакции. При введении в *p*-положение CH₃, H, Cl и других групп, являющихся очень слабыми электронодонорами, либо электроноакцепторных групп, — в любом случае образуется аномальный продукт присоединения (XXI)^{70, 71}:



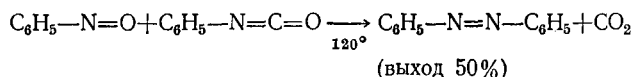
Таким образом, можно утверждать, что в случае $p\text{-NR}_2$ и $p\text{-OR}$ под влиянием $-M$ -эффекта возникает структура типа:



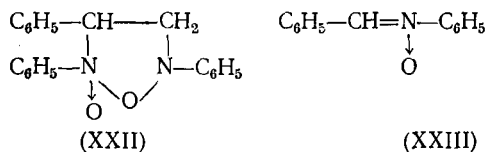
электроотрицательность кислорода возрастает и он атакует положительный С-атом кетена ⁷¹. В принципе возможно представить и обосновать то, что незамещенные нитрозобензолы участвуют в реакциях с максимально локализованным электронным зарядом (как сказано ниже, они легко реагируют с диенами), однако практически процесс образования аномальных аддуктов выяснен еще далеко не полностью. Вполне возможно, что рассматриваемые реакции идут по радикальному механизму:



О взаимодействии нитрозосоединений с изоцианатами было известно достаточно давно. Еще Штаудингер с сотрудниками ⁵² осуществил реакцию с незамещенным нитрозобензолом и получил азосоединение, которое рассматривал как образовавшееся из нормального аддукта:



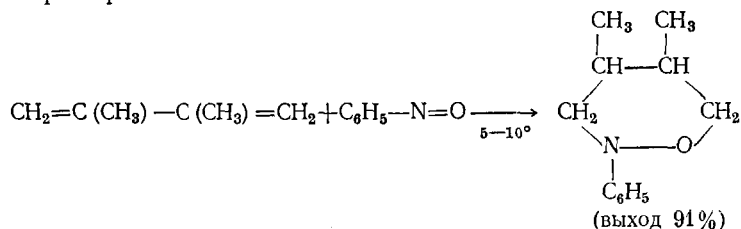
Реакции нитрозосоединений с олефинами насчитывают несколько примеров. Хепфингер ⁷² открыл, что взаимодействие со стиролом завершается образованием нитрона (XXIII), причем процесс протекает через стадию аддукта (XXII) с соотношением компонентов 2 : 1.



Из более ранних исследований в этом направлении известны, в частности, работы Барра с сотрудниками ⁷³, который установил, что при взаимодействии трифторнитрозометана с фтористыми олефинами образуются циклические аддукты. Так, в результате реакции $\text{CF}_2=\text{N}=\text{O} + \text{CF}_2=\text{CF}_2$ при комнатной температуре образуется $\text{F}_3\text{CN}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2$ с 62%-ным выходом.

(Кроуфорд с сотрудниками⁷⁴ указывал, что при очень низких температурах возможна сополимеризация, протекающая, как предполагают, по радикальному механизму). При частичном замещении фтора хлором присоединение идет в обычном направлении, и образуется нормальный аддукт. Высказывались предположения как об ионном, так и о радикальном механизме реакции^{73, 74}, однако фактический материал, полученный к настоящему времени, еще не достаточен для того, чтобы отдать предпочтение первой или второй гипотезе.

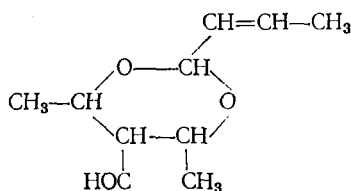
Нидлмен с сотрудниками⁷⁵ доказал, что при присоединении нитрозосоединения к сопряженному диену может быть получен шестичленный цикл. Например:



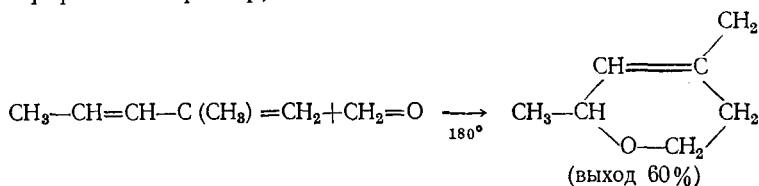
VI. ЦИКЛИЧЕСКИЕ АДДУКТЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА ОЛЕФИН, ЗАМЕЩЕННЫЙ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНОЙ ГРУППОЙ

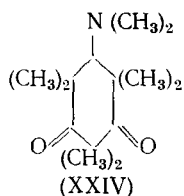
1. Образование циклов в результате взаимодействия активного олефина или ацетилен с альдегидом

Мета-диоксан, представляющий собой циклический аддукт (1:2) активного олефина с альдегидом, хорошо известен как один из продуктов реакции Принса⁷⁶, однако до настоящего времени не было сообщений о получении аддукта, аналогичного указанному, но с соотношением компонентов 1:1 [имеется в виду ионный процесс, поскольку при радикальных реакциях такие аддукты были получены (см., например, ^{77, 78})]. Автор настоящей статьи осуществил цикл исследований для определения возможности присоединения альдегида к сопряженному альдегиду в отношении 1:1, однако при любом эксперименте удавалось получить лишь аддукт 2:1. Так, в результате взаимодействия $2\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CHO}$, проводившегося в CCl_4 при 10° в присутствии SnCl_4 был получен с 6%-ным выходом:

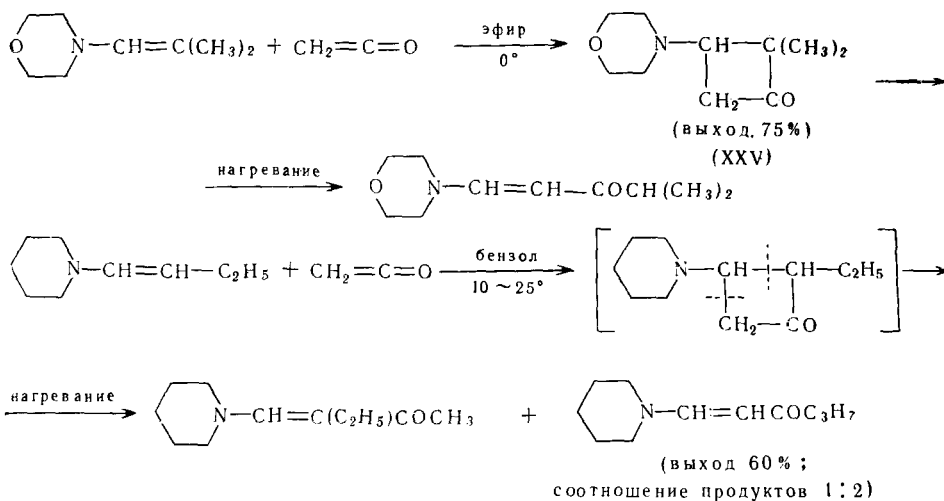


Известно также, что присоединение альдегида к сопряженному диену по Дильсу — Альдеру завершается образованием шестичленного циклического эфира⁷⁵. Например,

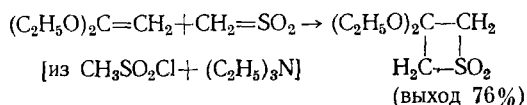




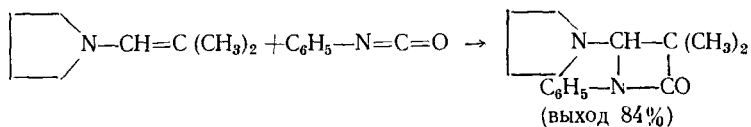
Была найдена еще следующая интересная закономерность: если енамин содержит в β -положении водород или если используется альдокетен, то образующийся циклобутанон содержит в α -положении водород, причем является настолько чувствительным к нагреванию, что при перегонке расщепляется до винилкетона^{82, 87}. В первом из приводимых ниже примеров соединение (XXV) при нагревании превращается в кетон; в том случае, когда образуется циклобутанон, имеющий в обоих α -положениях водород (следующий пример), расщепление происходит в двух направлениях:



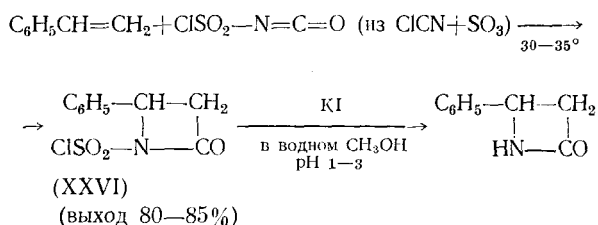
Известны сообщения о том, что сульфены, сходные по структуре с кетенами, также способны к образованию циклических аддуктов с енамином^{88, 89} и с кетенацетатом⁹⁰. Например,



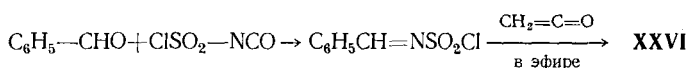
О циклических продуктах присоединения активных олефинов к изоцианатам до самого последнего времени сообщений не публиковалось; лишь недавно Опиц с сотрудниками⁹¹ успешно осуществил такую реакцию с енамином. В качестве одного из примеров можно привести следующий процесс:



Графу с сотрудниками⁹² удалось осуществить присоединение изоцианата, азот которого связан с группой SO_2Cl , к стиролу и к олефину разветвленного строения и получить циклические аддукты:

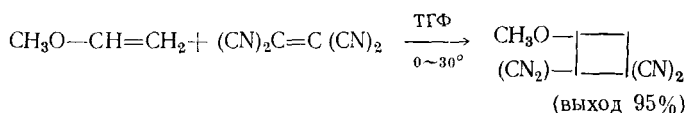
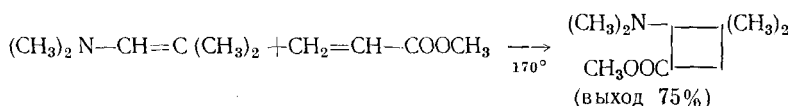


Известно, что идентичные аддукты могут быть получены и по следующей схеме:



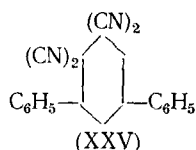
3. Образование циклов при взаимодействии двух олефинов или олефина с ацетиленом

Из литературы известен ряд примеров получения циклобутана из изомерных олефинов; большинство этих реакций представляет собой термическую циклизацию (см. обзор на эту тему⁹³). За последние годы значительно увеличился и объем работ, посвященных реакциям этого типа, идущих по ионному механизму. В качестве олефинов с пониженной плотностью электронного облака используются виниловый эфир, кетен-ацеталь, енамин и некоторые другие, а в качестве олефинов с максимально локализованным электроным зарядом — α, β -ненасыщенные карбонильные соединения^{94, 95} и тетрацианоэтилен^{96, 97}. Например:

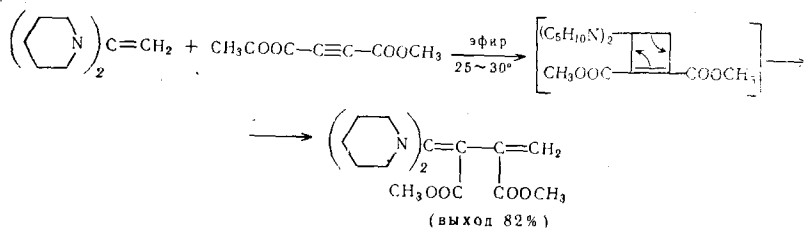


В реакциях присоединения к тетрацианоэтилену исключительное значение приобретает влияние растворителя. Так, при проведении реакции с *p*-метоксистиролом в нитрометане, отличающемся большой полярностью, процесс полностью завершается через ~1 мин.; в толуоле время реакции увеличивается до 7 суток, а при использовании четыреххлористого углерода реакция продолжается более 1 месяца⁹⁶.

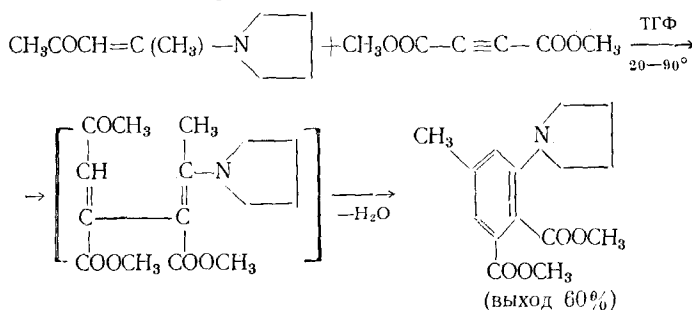
Вильямсу с сотрудниками⁹⁶ удалось выделить циклический аддукт 1:2 (XXV), образовавшийся в результате взаимодействия тетрацианоэтилена со стиролом. Было установлено, что образование 1,4-аддукта тетрацианоэтилена с сопряженным диеном соответствует реакции Дильса—Альдера; образование четырехчленного цикла предотвращается неполярным растворителем^{96, 97}. Так, например, присоединение по Дильсу—Альдеру тетрацианоэтилена с 1-метоксибутадиеном, проводимое в дихлорэтано, дает аддукт с 76%-ным выходом:



Исходя из того, что плотность электронного облака у эфира ацетилендикарбоновой кислоты сравнительно высока (его успешно используют при реакциях Дильса — Альдера), Брэннок с сотрудниками⁹⁸ осуществил серию экспериментов по присоединению его к енаминам, кетенацеталам, ди-(алкиламино)-этилену и к некоторым другим соединениям. Выделить вещество, которое содержало бы циклобутеновое кольцо, ни в одном случае не удалось, однако продукты дециклизации такого вещества были получены с достаточно высоким выходом. Например:



Значительный интерес представляет также образование бензольного цикла в результате взаимодействия енамина, содержащего ацил в β-положении, с диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты⁹⁹:

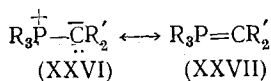


VII. ОБРАЗОВАНИЕ АДДУКТОВ, СОДЕРЖАЩИХ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА ИЛИД

1. Взаимодействие фосфонийилида с альдегидами, с олефинами, с эпокси-, нитрозо- и другими соединениями

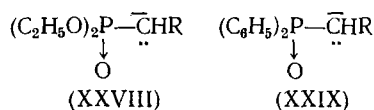
Из всех процессов, входящих в данную группу, первым было открыто и исследовано взаимодействие фосфиналкиленов (Р-илидов) с альдегидами и кетонами; процесс этот известен под названием реакции Виттига и рассмотрен во многих обзорах¹⁰⁰⁻¹⁰².

По структуре Р- и С-илиды отличаются так называемыми «илидной» (XXVI) и «иленовой» (XXVII) резонансными формами:



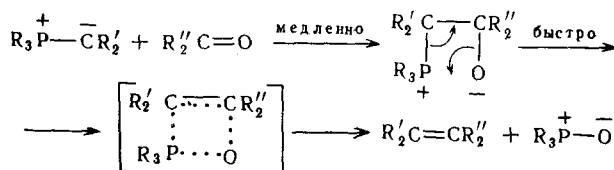
причем при наличии групп, входящих в систему, сопряженную с С или Р, имеет место резонансная стабилизация, сопровождающаяся резким усилением влияния структуры (XXVII) и понижением реакционной способности. Таким образом, когда как R, так и R' представляют собой алкилы, преобладает влияние структуры (XXVI), и реакционная способность очень высока. Однако такие вещества очень неустойчивы, выделение их чрезвычайно затруднительно, и потому вполне успешно используются такие его модификации, в которых только часть R и R' представляет сопряженную систему.

Известно, что в ходе реакции ирид функционирует как частица с максимально делокализованным электронным зарядом. Так, например, чем сильнее выражены электроотрицательность углерода ирида (например, R' = OCH₃ > H > COOC₂H₅) и «положительность» углерода у соответствующего СО (альдегид > кетон; у замещенного бензальдегида *p*-NO₂ > H > *p*-OCH₃), тем легче протекает реакция. Таким образом, рассматриваемый процесс достаточно легко идет даже при использовании не самого ирида, а карбанионов (XXVIII), (XXIX), отличающихся максимально делокализованным электронным зарядом.

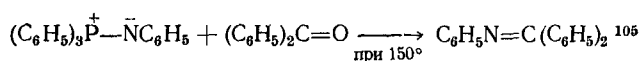
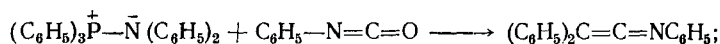
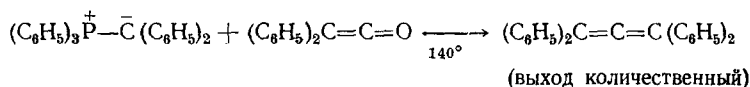


Такие карбанионы получили названия (соответственно) реактива Водсворса и реактива Хорнера.

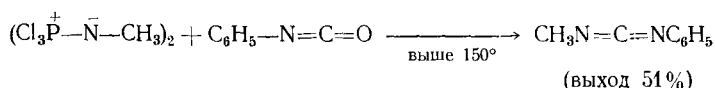
Взаимодействие Р-ирида с кетоном протекает в две стадии, причем можно утверждать, что первая из них (образование бетайна) идет очень медленно. Бестманн с сотрудниками¹⁰³ констатировал, что основания Шиффа дают совершенно аналогичную реакцию с образованием олефинов.



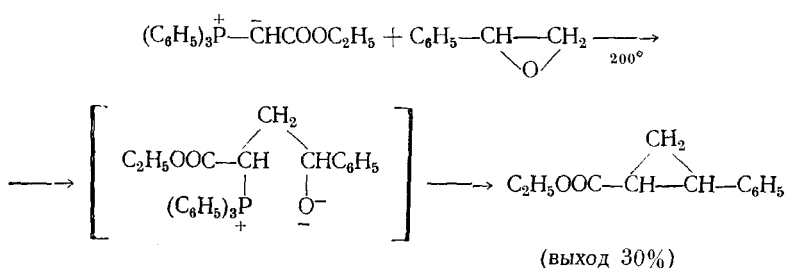
Первые исследования реакций такого типа, осуществленные Штаудингером¹⁰⁴, относятся еще к 20-м годам. В результате его работ было установлено, что, взаимодействуя с кетоном или с изоцианатом, Р-ирид образует аллен или кетенимин, а фосфинимин с карбонилем, с кетоном или с изоцианатом вступает в аналогичную реакцию (схемы даны ниже). Кроме того, эти же исследователи нашли, что реакция Р-ирида с альдегидом не идет вследствие чрезвычайно высокой стабильности первого.



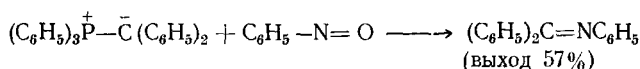
Кроме того, в той же работе Ульриха с сотрудниками¹⁰⁵ сообщалось о следующей реакции:



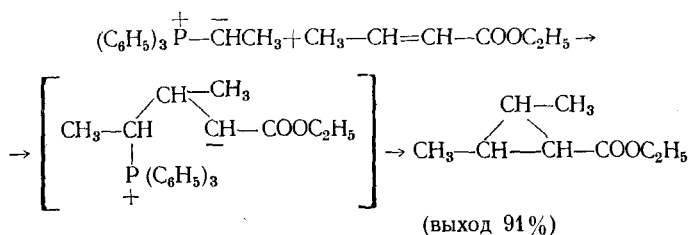
Денни с сотрудниками¹⁰⁶ нашел, что эпоксидные соединения, сходные по реакционной способности с альдегидами, вступают во взаимодействие с Р-илидом и образуют циклопропан:



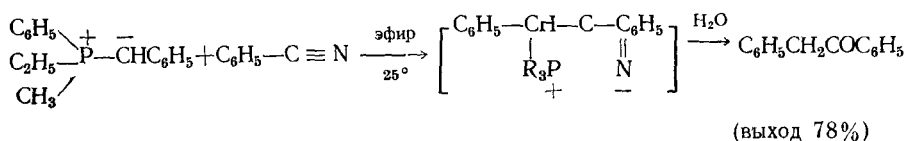
Реакция вполне возможна, причем в мягких условиях, в том числе, когда вместо илида используется реактив Водсворса или Хорнера^{107,108}. При взаимодействии с нитрозобензолом также наблюдается отщепление окиси фосфина с образованием основания Шиффа⁶⁸:



Бестманн с сотрудниками¹⁰⁹ констатировал, что в результате реакции Р-илида с отрицательно-активным олефином образуется циклопропан и предложил схему процесса (см. ниже). Предполагается, что образующийся при присоединении ион C^- атакует С-атом, смежный с Р, и одновременно с этим происходит отщепление фосфина. На первый взгляд в данном случае имеет место только присоединение алкильного компонента илида к олефину, и можно говорить о полном сходстве с процессом присоединения карбена, однако имеются и некоторые отличия. Так, карбен присоединяется как частица с максимально локализованным электронным зарядом, а реагирующий с ним олефин имеет электронодонорную группу:

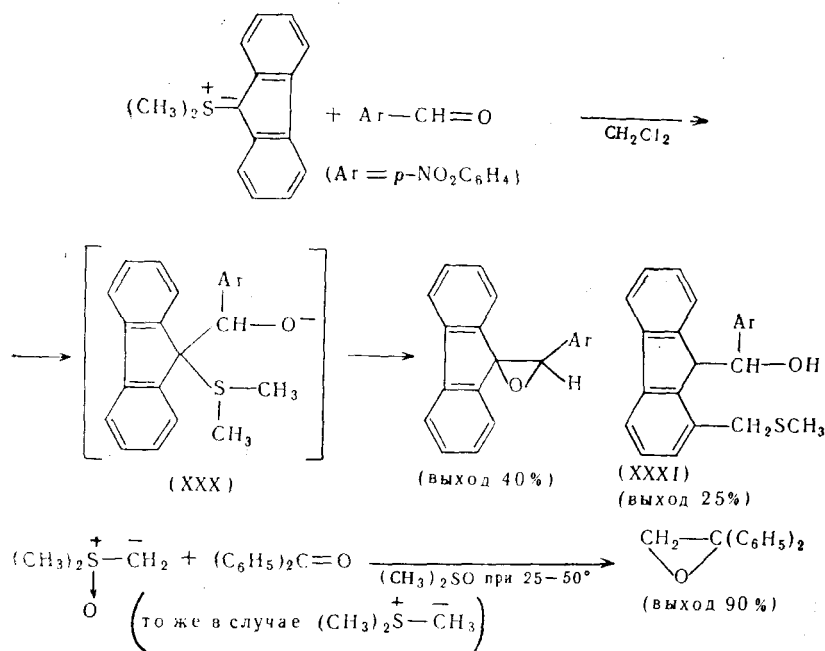


Сообщалось, кроме того, что аддитивная реакция Р-илида с нитрилом также сопровождается отщеплением фосфина¹¹⁰:



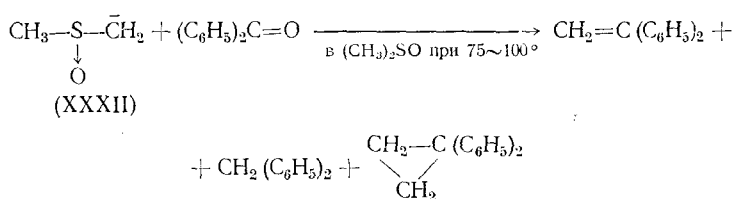
2. Взаимодействие сульфонийимидов с альдегидами, с нитрозосоединениями, с олефинами и другими соединениями

Выше рассматривались работы, посвященные Р-илидам; так же интенсивно проводились в этот период и исследования S-илидов, и многим экспериментаторам, в частности Джонсону, Кори, Францену, удалось получить чрезвычайно интересные данные. Так, например, было установлено, что если при реакции Р-илида с кислородсодержащим соединением этот кислородный атом обязательно акцептируется фосфонием, то в случае S-илида такого явления обычно не наблюдается, а происходит отщепление сульфония в форме сульфида. (Кроме указанных, известны и другие случаи акцептирования О-атома группой R_3P или $(RO_3)P$, см. например ^{111, 112}). Было исследовано также взаимодействие сульфонийилидов с альдегидами ¹¹³, с кетонами ¹¹⁴ и с основаниями Шнффа ¹¹⁵:

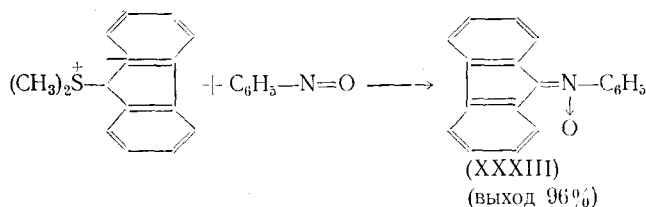


Побочный продукт (XXXI) первой из указанных реакций образуется в результате отщепления H от метильной группы (XXX) с последующей перегруппировкой Соммле. S-илиды двух видов, показанные во второй схеме, были синтезированы (в растворе) Кори с сотрудниками ¹¹⁴. Илиды эти элементарны по строению, а стабильность их оказалась даже выше предполагаемой, и потому проблема их практического использования представляет исключительно большой интерес.

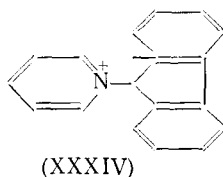
Взаимодействию сульфоксидного карбаниона (XXXII) с кетоном посвящены работы нескольких исследователей ^{116, 117}. (Есть все основания утверждать, что по своему поведению такой карбанион сходен с S-илидом; по строению он идентичен реактиву Хорнера.) Было установлено, что при такой реакции происходит отщепление кислородного атома с образованием олефина и вторичного продукта, что, по-видимому, может быть объяснено влиянием высокой температуры реакции. В случае самого S-илида процесс протекает несколько иначе.



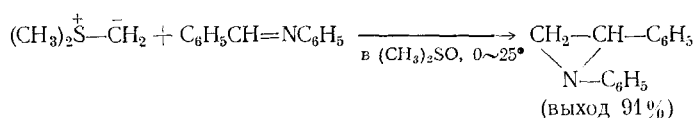
Джонсон с сотрудниками^{118,119} установил, что при взаимодействии S-илида с нитрозосоединением кислородный атом остается, и образуется нитрон (XXXIII):



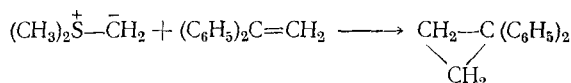
Крёнке¹²⁰ указал, что в такую же реакцию вступает и N-илид, например, XXXIV:



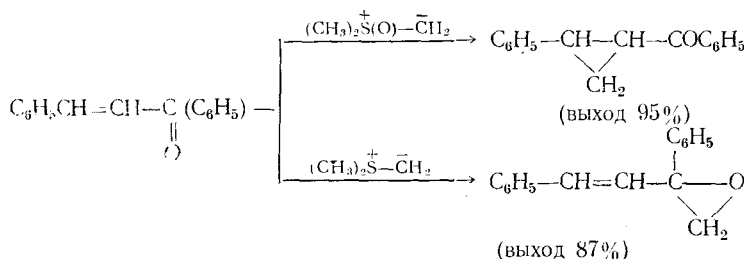
С основаниями Шиффа S-илиды реагируют аналогично тому, как это наблюдалось в случае альдегидов, и образуют этиленимины¹¹⁴:



Возможен также процесс, показанный ниже¹¹¹, причем структура реагирующего олефина позволяет утверждать, что присоединение становится возможным лишь после разложения илида с образованием карбена:



Указанный процесс протекает не по механизму, основанному на $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+(\text{O})-\text{CH}_2^-$, однако взаимодействие с α, β -ненасыщенными карбонилсодержащими соединениями вполне возможно; характерно, что в этом случае реакция идет селективно¹¹⁴:



ЛИТЕРАТУРА

1. Икэда, Специальный выпуск, посвященный 20-летию журнала «Органический синтез», 1962, 76.
2. Koda и другие, *J. Org. Chem.*, **26**, 1341 (1961).
3. W. E. Handford, J. C. Sauer, *Org. Reactions*, **3**, 127 (1946).
4. R. H. Hasek и другие, *J. Org. Chem.*, **27**, 60 (1962).
5. R. Anet, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 1313.
6. R. H. Hasek и другие, *J. Org. Chem.*, **27**, 3106 (1962).
7. E. Enk, H. Spes, *Angew. Chem.*, **73**, 334 (1961).
8. G. Mazzanti и другие, *Makromol. Chem.*, **48**, 234 (1961).
9. J. L. E. Erickson, G. C. Kitchens, *J. Org. Chem.*, **27**, 460 (1962).
10. G. F. Pregaglia, M. Binaghi, Там же, **28**, 1152 (1963).
11. Yamamoto, Huhomoto, *Macromol. Chem.*, **58**, 244 (1962).
12. Ямамото, Нуномото, Korë Kakaу Дзасси, **66**, 467 (1963).
13. Koda и другие, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 476 (1963).
14. S. E. Ellzey, мл., C. H. Mack, *J. Org. Chem.*, **28**, 1600 (1963).
15. W. Campbell и другие, *Angew. Chem.*, **74**, 127 (1962); *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1493, 3673 (1962).
16. W. Campbell и другие, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4288 (1962).
17. E. Dyer и другие, *J. Org. Chem.*, **26**, 4677 (1961).
18. W. Neumann, *Agnew. Chem.*, **74**, 801 (1962).
19. F. D. Roberts, *Org. Reactions*, **12**, 1 (1962).
20. C. K. Ingold и другие, *J. Chem. Soc.*, **1922**, 1765.
21. F. Irving и другие, Там же, **1927**, 1888; **1928**, 2324.
22. S. Patai и другие, Там же, **1962**, 377.
23. H. Pines и другие, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2781 (1961).
24. Мацуда, Караку, **17**, 956 (1962).
25. B. Franzus и другие, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1514 (1959).
26. E. F. Lutz, Там же, **83**, 2551 (1961).
27. A. F. Donda и другие, *Rec. trav. chim.*, **81**, 585 (1962).
28. P. A. Fowell, C. M. Mortimer, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 444.
29. A. C. Chartan и другие, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1825.
30. M. T. Bogert и другие, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3741 (1933).
31. G. Willfang и другие, *Ber.*, **70**, 2167 (1937); **74**, 145 (1941).
32. H. Meerwein, *Angew. Chem.*, **67**, 379 (1955).
33. K. Bedenbrenner, *Ann.*, **623**, 183 (1959).
34. J. B. Doughty и другие, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2866 (1950).
35. Koda и другие, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1216 (1962).
36. Koda и другие, Там же, **35**, 1219 (1962).
37. K. Gulbins, K. Hamann, *Chem. Ber.*, **94**, 3287 (1961).
38. G. Speraza, W. J. Peppel, *J. Org. Chem.*, **23**, 1922 (1958).
39. K. Gulbins, K. Hamann, *Angew. Chem.*, **70**, 105 (1958); *Chem. Ber.*, **93**, 1957 (1960).
40. Kunitika и другие, *J. Org. Chem.*, **25**, 1009 (1960).
41. M. L. Weiner, *J. Org. Chem.*, **26**, 951 (1961).
42. J. Marton и другие, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 1427.
43. H. E. Zaugg, *Org. Reactions*, **8**, 313 (1954).
44. J. C. Sheehan, E. J. Corey, *Org. Reactions*, **9**, 395.
45. W. Kirmse, L. Horner, *Chem. Ber.*, **89**, 2759 (1956).
46. R. Pflieger, A. Jager, *Chem. Ber.*, **90**, 2460 (1957).
47. J. F. Arens и другие, *Rec. trav. chim.*, **78**, 551 (1959).
48. D. H. Clemens и другие, *J. Org. Chem.*, **26**, 949 (1961).
49. H. Staudinger, *Ann.*, **356**, 51 (1907).
50. H. Hopff, W. Rapp, *Am. pat.* 2265165 (1941).
51. H. J. Hagemeyer, мл., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 765 (1949).
52. H. Staudinger и другие, *Ber.*, **50**, 1042 (1917).
53. A. Senier, F. G. Sheppard, *J. Chem. Soc.*, **95**, 504 (1904).
54. D. H. Clemens, W. D. Emmons, *J. Org. Chem.*, **28**, 767 (1961).
55. H. Staudinger и другие, *Ber.*, **47**, 40 (1914).
56. H. Beecken, F. Korte, *Tetrahedron*, **18**, 1527 (1962).
57. Furukawa и другие, *Makromol. Chem.*, **39**, 243 (1960); Korë Kakaу Дзасси, **65**, 254 (1962).
58. Koda и другие, *Makromol. Chem.*, **43**, 149 (1961).
59. M. F. Carrolle, A. S. Bader, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5400 (1953).
60. R. N. Lagey и другие, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2134.
61. S. Hunig и другие, *Chem. Ber.*, **94**, 486 (1961).
62. B. B. Millward, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 26.

63. Koda и другие, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1843 (1962).
64. C. K. Ingold и другие, J. Chem. Soc., **1925**, 1141.
65. V. E. Haury, Ам. пат. 2765340 (1956).
66. C. K. Ingold и другие, J. Chem. Soc., **1922**, 2793.
67. I. G. Hinton, R. F. Webb, Там же, **1961**, 5051.
68. A. Schonberg и другие, Chem. Ber., **92**, 2602 (1959).
69. C. K. Ingold, J. Chem. Soc., **1924**, 87.
70. H. Staudinger и другие, Ber., **44**, 365 (1911).
71. G. Kresze, A. Trede, Tetrahedron, **19**, 133 (1963).
72. N. F. Hpfinger, Tetrahedron Letters, **1963**, 1361.
73. D. A. Barr, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., **1955**, 1881; **1961**, 1351.
74. G. H. Crawford и другие, J. Polymer Sci., A, **1**, 565 (1963).
75. S. B. Needleman и другие, Chem. Revs. **82**, 405 (1962).
76. E. Arundala, L. Mikeska, Там же, **51**, 505 (1952).
77. G. Buchi и другие, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4327 (1954).
78. J. H. Harris, D. D. Coffman, Там же, **84**, 1553 (1962).
79. J. F. Arens и другие, Rev. trav. chim., **78**, 664 (1959).
80. J. D. Roberts, C. M. Sharts, Org. Reactions, **12**, 26 (1962).
81. M. O. Farooq, N. A. Abraham, Bull. chem. soc. France, **1958**, 832.
82. R. H. Hasek, J. C. Martin, J. Org. Chem., **26**, 4775 (1961); **28**, 1468 (1963).
83. G. Optiz и другие, Angew. Chem., **73**, 654 (1961); **74**, 32 (1962).
84. J. F. Arens и другие, Rec. trav. chim., **77**, 1153 (1958); **81**, 549 (1962).
85. J. F. Arens и другие, Там же, **77**, 761 (1958).
86. J. C. Martin, R. H. Hasek, J. Org. Chem., **27**, 3743 (1962).
87. G. A. Berchtold и другие, Там же, **26**, 4776 (1961).
88. G. Stork и другие, J. Am. Chem. Soc., **84**, 313 (1962).
89. G. Opitz, H. Adolph, Angew. Chem., **74**, 77 (1962).
90. W. E. Truce и другие, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3030 (1962).
91. G. Opitz, J. Koch, Angew. Chem., **75**, 167 (1963).
92. R. Graf, пат. ФРГ 941847 (1956); Angew. Chem., **74**, 523 (1962); Ann., **661**, 111 (1963).
93. G. D. Roberts, C. M. Sharts, Org. Reactions, **12**, 1 (1962).
94. S. M. McElvain, H. Cohen, J. Am. Chem. Soc., **64**, 260 (1942).
95. K. C. Brannock и другие, J. Org. Chem., **26**, 625 (1961).
96. J. K. Williams и другие, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2210 (1962).
97. C. A. Stewart, мл., Там же, **84**, 117 (1962).
98. K. C. Brannock и другие, J. Org. Chem., **28**, 1464, 1697 (1963).
99. C. F. Huebner, E. Donghue, Там же, **28**, 1732 (1963).
100. G. Wittig, Angew. Chem., **68**, 505 (1956).
101. U. Scholkopf, Там же, **71**, 260 (1959).
102. H. J. Bestmann, F. Seng, Angew. Chem., **75**, 475 (1963).
103. H. Staudinger и другие, Helv. Chim. Acta, **2**, 635; **4**, 861 (1921); Ber., **53**, 72 (1920).
104. H. Ulrich, A. A. Sayigh, Angew. Chem., **74**, 900 (1962).
105. D. B. Denny, H. J. Boskin, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6330 (1959); **84**, 3944 (1962).
106. W. S. Wadsworth, мл., W. D. Emmons, Там же, **83**, 1733 (1961).
107. L. Horner и другие, Chem. Ber., **85**, 536 (1962).
108. H. J. Bestmann, F. Seng, Angew. Chem., **74**, 154 (1962).
109. C. A. Vander Werf и другие, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2646 (1960).
110. L. Horner и другие, Angew. Chem., **68**, 473 (1956).
111. Mukoyama и другие, J. Org. Chem., **27**, 2651 (1962).
112. A. W. Johnson и другие, Chem. a. Ind., **1958**, 1440; J. Am. Chem. Soc., **83**, 417 (1961).
113. E. J. Corey, M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc., **84**, 807, 3782 (1962).
114. V. Franzen и другие, Chem. Ber., **98**, 1881 (1963).
115. E. J. Corey, M. Chaykovsky, J. Org. Chem., **28**, 254 (1963).
116. C. Nalling, L. Bollyky, Там же, **28**, 256 (1963).
117. A. W. Johnson и другие, J. Am. Chem. Soc., **83**, 417 (1961).
118. A. W. Johnson и другие, J. Org. Chem., **28**, 252 (1963).
119. F. Krohnke, Chem. Ber., **83**, 253 (1950).