

УДК 546.273 : 541.486

## ХИМИЯ ФТОРБОРАТОВ ТРИАЛКИЛОКСОНИЯ

*В. Г. Граник, Б. М. Пятин и Р. Г. Глушков*

Дан обзор методов синтеза и химические свойства высокоеффективных алкилирующих агентов — фторборатов триалкилоксония. Особое внимание удалено вопросам О-алкилирования органических соединений (простых эфиров, эпоксидов, карбональных и гидроксилодержащих соединений, N-оксей и др.).

Библиография — 104 наименования.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1593
II. Методы синтеза фторборатов триалкилоксония	1593
III. Свойства и реакции фторборатов триалкилоксония	1595
А. О-Алкилирование фторборатами триалкилоксония	1596
Б. Реакции фторборатов триалкилоксония с амбидентными анионами	1611
В. N-, P- и S-Алкилирование фторборатами триалкилоксония	1613
Г. Фторборат триэтилоксония как акцептор гидрид-иона	1617

## I. ВВЕДЕНИЕ

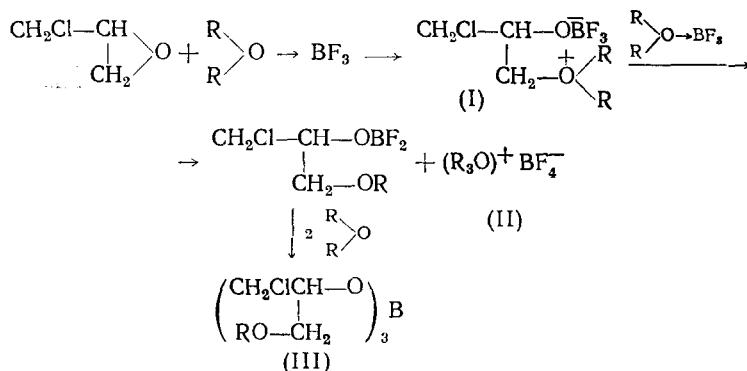
Открытие в 1937 г. Меервейном с сотр.<sup>1</sup> нового класса высокоеффективных алкилирующих агентов — солей триалкилоксония — в значительной степени расширило сферу применения реакций алкилирования в органической химии. В процессе исследования третичных солей оксония были разработаны способы синтеза ранее неизвестных классов органических соединений, таких, как ацетали аминов кислот, лактамов, лактонов, соли азидиния и др. Были созданы новые, более эффективные способы получения известных типов соединений (например иминоэфиры, ортоэфиры, лактимных эфиров и др.). Из большого числа синтезированных к настоящему времени солей триалкилоксония наиболее широкое применение в препаративной органической химии нашли фторбораты триметил- и триэтилоксония. В последние годы появилось значительное число интересных исследований по использованию этих алкилирующих средств в синтезе сложных органических соединений, материал которых не вошел в опубликованный ранее краткий обзор Меервейна<sup>2</sup>, посвященный химии солей оксония различного типа. В настоящем обзоре обобщены имеющиеся сведения о синтетическом применении фторборатов триалкилоксония, и, в первую очередь, фторборатов триметил- и триэтилоксония\*.

## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФТОРБОРАТОВ ТРИАЛКИЛОКСОНИЯ

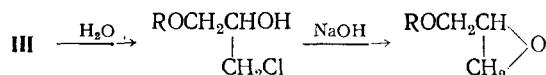
Из числа способов получения фторборатов триалкилоксония наиболее широко используется метод, основанный на взаимодействии эпихлоргидрина и эфирата трехфтористого бора в избытке соответствующего эфира

\* В обзор не включены материалы по солям триарилоксония (см.<sup>3</sup>), а также данные о применении солей триалкилоксония в химии высокомолекулярных соединений.

по схеме 1, 4:

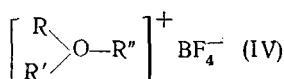


Приведенную схему подтверждает факт выделения промежуточных внутренних солей типа I ( $R=Me$ ,  $R=Et$ ), при этом I ( $R=Et$ ) с  $Et_2O \rightarrow BF_3$  и диэтиловым эфиром дает фторборат триэтилоксия (II,  $R=Et$ ). Эфиры борной кислоты, образующиеся в этой реакции, могут быть превращены в 1,2-эпокси-3-алкооксипропаны:

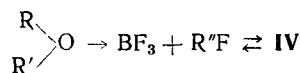


Последние, в свою очередь, способны давать фторбораты триалкилоксодля синтеза фторборатов триметил-(II, R=Me) и триэтил-(II, R=Et)

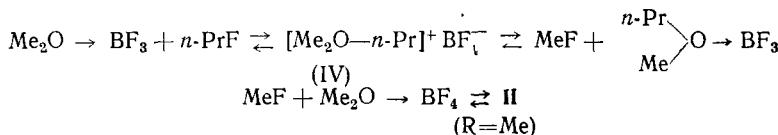
Метод синтеза третичных солей оксония, описанный выше, выгоден для синтеза фторборатов триметил-(II,  $R=Me$ ) и триэтил-(II,  $R=Et$ ) оксония. Однако в случае II с  $R=n-Pr$  выход не превышает 30 %, а соли оксония с более «тяжелыми» алкильными радикалами не удалось получить вообще. Кроме того, как видно из приведенной схемы синтеза, этим методом невозможно синтезировать несимметричные соли оксония типа:



Подобные соли оксония, в принципе, можно получить при взаимодействии фтористых алкилов с эфиратами трехфтористого бора<sup>3</sup>:



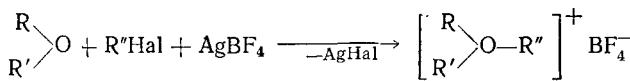
Так, длительная выдержка исходных компонентов в запаянной трубке приводит к образованию соответствующих солей оксония с удовлетворительными выходами. Этим методом удалось синтезировать **II** ( $R=Et$ ), а также **IV** ( $R=R'=Me$ ,  $R''=Et$ ) и **IV** ( $R=R'=Et$ ,  $R''=Me$ ). Изложенный способ получения солей типа **IV** не является, однако, универсальным. Например, при взаимодействии  $Me_2O \rightarrow BF_3$  с фтористым пропиолом вместо ожидаемого **IV** ( $R=R'=Me$ ,  $R''=n-Pr$ ) выделен лишь **II** ( $R=Me$ ):



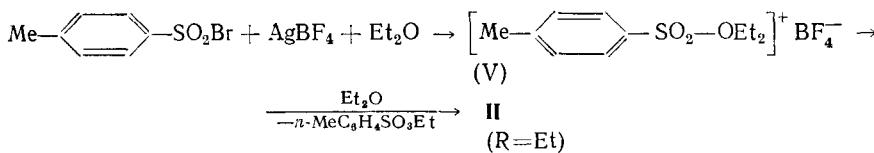
По-видимому, образование более симметричного катиона в данной реакции оказывается энергетически более выгодным. Приведенная схема хорошо согласуется с тем фактом, что от катионов метильная группа отщепляется легче, чем другие алкильные радикалы (см. стр. 1596). Как видно из схемы, синтез **II** ( $R=Me$ ) основан на серии обратимых реакций. Доказательством того, что соли оксония находятся в равновесии с эфирами трехфтористого бора и галоидалкилами, является разложение фторбората триэтилоксония при нагревании выше температуры плавления. При этом с высокими выходами выделены  $Et_2O \rightarrow BF_3$  и фтористый этил<sup>1</sup>.

Несмотря на то, что данный метод позволяет получать различные (в том числе и несимметричные) соли оксония, значительная длительность процесса (несколько месяцев) и относительно невысокие выходы целевых продуктов делают его практически непригодным для препаративных целей.

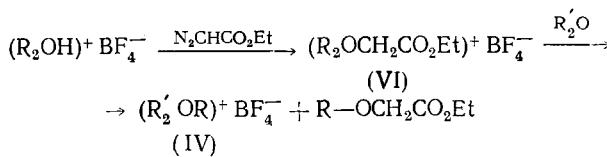
Более удобен способ синтеза фторборатов триалкилоксония, основанный на взаимодействии галоидных алкилов с простыми эфирами в присутствии фторбората серебра<sup>6, 7</sup>:



Эта реакция может быть использована для получения не только триалкилоксониевых, но и смешанных ацилалкилоксониевых солей. Например, при обработке смеси эфира и  $AgBF_4$  *p*-толуолсульфобромидом при  $-70^\circ$  синтезирована соответствующая соль оксония (**V**), из которой при дальнейшем взаимодействии с эфиром получен фторборат триэтилоксония (**II**,  $R=Et$ )<sup>8</sup>:



Кроме перечисленных методов фторбораты триалкилоксония могут быть синтезированы путем взаимодействия фторборатов диалкилоксония с диазометаном или с диазоэтилацетатом<sup>9</sup>:



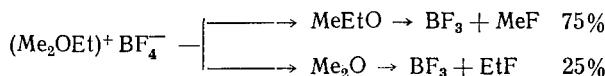
Образующаяся на первом этапе реакции соль оксония (**VI**) алкилирует далее молекулу эфира с получением третичной соли оксония (**IV**).

К числу методов синтеза фторборатов триалкилоксония относится также реакция  $(R_3O)^+BF_4^-$  с простыми эфирами, которая обсуждается ниже (см. стр. 1597).

### III. СВОЙСТВА И РЕАКЦИИ ФТОРБОРАТОВ ТРИАЛКИЛОКСОНИЯ

Подобно солям аммония, фторбораты триалкилоксония являются типичными ионными соединениями, проводящими электрический ток в растворе безводной двуокиси серы<sup>4</sup>. Они хорошо растворимы в полярных растворителях, таких, как безводная двуокись серы, нитробензол, нитрометан и др.; в менее полярных растворителях их растворимость определяется длиной алкильных радикалов катиона. «Утяжеление» гидрофоб-

ных алкильных радикалов приводит к росту растворимости в этих растворителях: если, например,  $\text{II}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ) практически нерастворим в хлористом метилене, то  $\text{II}$  ( $\text{R}=\text{Et}$ ) растворяется в нем хорошо. Все низшие фторборатные оксоневые соли являются твердыми веществами и плавятся с разложением, причем с увеличением длины алкильного радикала температура плавления их систематически снижается<sup>1,4</sup>. Характерным свойством третичных оксоневых солей является их способность диссоциировать при повышенной температуре с выделением эфирата трехфтористого бора и алкилфторидов. При этом в ряду алкильных радикалов наиболее легко отрывается метильный. Так например, разложение фторбората диметилэтилоксония при нагревании выше  $120^\circ$  протекает по схеме<sup>1</sup>:

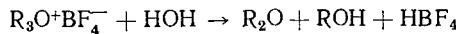


Расщепление солей триалкилоксония происходит не только при повышенной температуре, но и при стоянии в растворах. В частности, фторборат триэтилоксония в растворах нестабилен и сравнительно легко распадается на этиловый эфир, трехфтористый бор и фтористый этил<sup>10</sup>. Добавление к растворам простых эфиров ускоряет процесс разложения<sup>10</sup>.

## А. О-Алкилирование фторборатами триалкилоксония

### 1. Реакции с гидроксилсодержащими соединениями простыми эфирами и эпоксидами

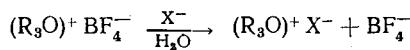
Простейшей и наиболее изученной реакцией этого типа является гидролиз третичных солей оксония<sup>1</sup>:



Процесс гидролиза сопровождается образованием спирта и эфира, что приводит к постепенному снижению электропроводности растворов<sup>4</sup>. Скорость гидролиза ряда солей, определенная по изменению электропроводности водных растворов<sup>4</sup> приведена в табл. 1.

Из приведенных данных следует, что «утяжеление» алкильных радикалов, равно как и включение положительно заряженного кислорода в цикл, приводит к значительной стабилизации третичных солей оксония в реакции с водой.

Сравнительно небольшая скорость гидролиза позволяет проводить реакции ионного обмена с получением нерастворимых в воде солей оксония, содержащих комплексные анионы<sup>4</sup>:



где  $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ;  $\text{X}=\text{AuCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{HgI}_3$ ,  $\text{SbCl}_6$  и др.

Обменная реакция  $\text{II}$  ( $\text{R}=\text{Et}$ ) с  $\text{NaHgI}_3$  может быть использована для количественного определения фторбората триэтилоксония<sup>4</sup>. Аналогично реакцией  $\text{II}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ) с 2,4,6-тринитробензолсульфокислотой получены оксоневые соли  $(\text{R}_3\text{O})^+$   $(2,4,6-(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3)^-$ , которые также могут быть использованы в качестве алкилирующих агентов<sup>11</sup>.

ТАБЛИЦА 1

Соединение	Время полного гидролиза (при $18^\circ$ ), мин.
$(\text{Me}_3\text{O})^+ \text{BF}_4^-$	8
$(\text{Et}_3\text{O})^+ \text{BF}_4^-$	80
$(n\text{-Pr})_3\text{O}^+ \text{BF}_4^-$	120
$\left[ \text{Et}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\right]^+ \text{BF}_4^-$	220

При наличии в водных растворах нуклеофильных агентов, отличных от  $\text{OH}^-$ , возникает возможность для двух конкурирующих процессов — гидролиза солей и образования  $\text{RX}$ :



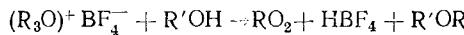
В табл. 2 приведены выходы продуктов этилирования, полученных при взаимодействии различных анионов с фторборатом триэтилоксония в воде<sup>3</sup>:

Из этих результатов следует, что выходы продуктов алкилирования в воде, как правило, повышаются с увеличением поляризуемости аниона<sup>4</sup>.

ТАБЛИЦА 2

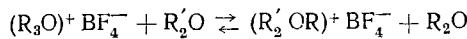
$\text{X}^-$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{C}_6\text{NS}^-$	$\text{CN}^-$
Выход $\text{EtX}$ , %	следы	12	23	53	64	55

Фторбораты триалкилоксония взаимодействуют с гидроксилсодержащими соединениями, такими, как спирты, фенолы, карбоновые кислоты, в результате чего образуются соответствующие О-алкилпроизводные<sup>1, 2</sup> (реакция, подобная гидролизу или этилированию анионов):



При использовании вместо гидроксилсодержащих веществ их натриевых производных (т. е. при алкилировании аниона  $\text{RO}^-$ ), выходы продуктов алкилирования увеличиваются из-за значительного повышения электронной плотности на атоме кислорода<sup>1, 2</sup>. Разумеется, для алкилирования спиртов, фенолов и карбоновых кислот нет необходимости во всех случаях применять такие сильные алкилирующие агенты, как соли триалкилоксония. Однако в тех случаях, когда необходимы мягкие условия алкилирования (например, при стереоспецифическом синтезе) или когда другие методы алкилирования дают низкие выходы целевых продуктов, применение третичных оксониевых солей приобретает значительную препаративную ценность. Например, фторборат триэтилоксония применяют для этилирования хлоргидринов<sup>1, 2</sup> (алкилирование этих соединений в щелочной среде невозможно<sup>1, 2</sup> из-за отщепления хлористого водорода и образования эпоксида) или для алкилирования (+) (S) — пинаколиолового спирта<sup>12</sup>.

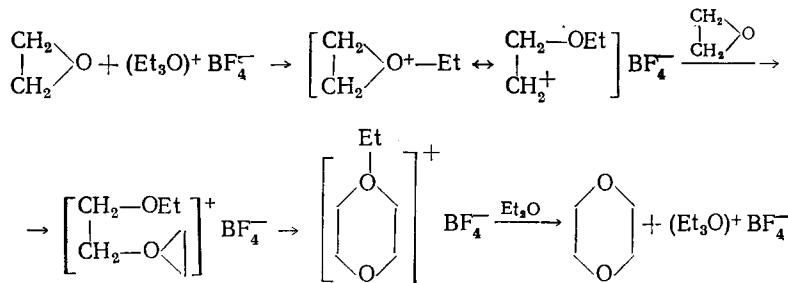
Особое место среди реакций фторборатов триалкилоксония занимает алкилирование простых эфиров, так как при этом образуются новые оксониевые соли<sup>2</sup>:



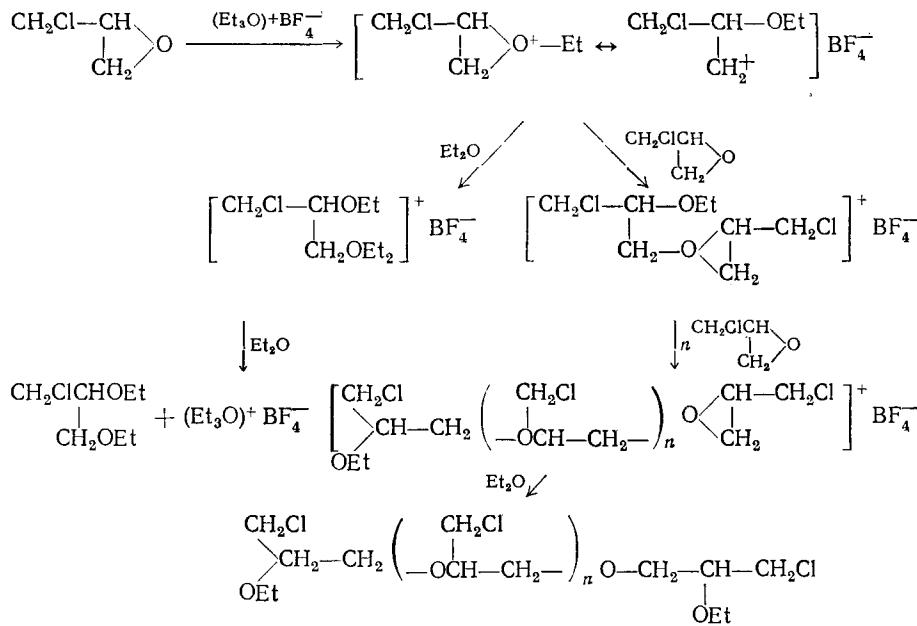
Поскольку взаимодействие оксониевых солей с эфирами — процесс обратимый, выход вновь образующихся фторборатных солей зависит как от стабильности исходных и конечных солей, так и от их растворимости в реакционной среде. Например, при реакции II ( $\text{R}=\text{Et}$ ) с  $\text{Me}_2\text{O}$  образуется II ( $\text{R}=\text{Me}$ ) с выходом 92%, в то время как при реакции II ( $\text{R}=\text{Et}$ ) с пентаметиленоксидом выход фторбората этилпентаметиленоксония составляет только 52%.

Подобно взаимодействию фторборатов триалкилоксония с простыми эфирами протекает первый этап их реакции с эпоксидами<sup>13</sup>. Дальнейшее превращение образующихся оксониевых соединений, однако, зависит от строения исходного эпоксида. Так, при реакции фторбората три-

этилоксония с окисью этилена в эфире в качестве конечного продукта выделен диоксан<sup>13</sup>:



С эпихлоргидрином реакция может протекать в двух направлениях<sup>13</sup>:

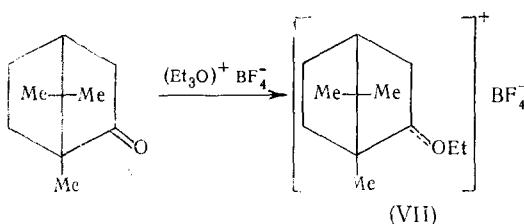


При этом в зависимости от условий реакции образуются продукты разной степени полимеризации.

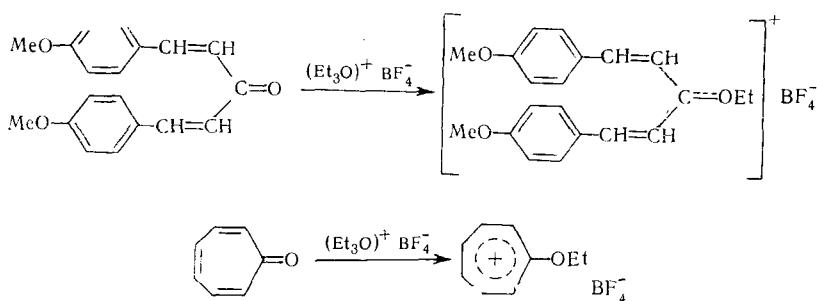
## 2. Реакции с карбонильными соединениями

Подробное изучение реакций этого типа позволило Meerweinu с сотр. расположить карбонильные соединения в следующий ряд по их склонности к алкилированию солями оксония<sup>14</sup>: альдегиды < кетоны < сложные эфиры < лактоны < амиды кислот < лактамы. Эта последовательность принята и для рассмотрения в настоящем обзоре.

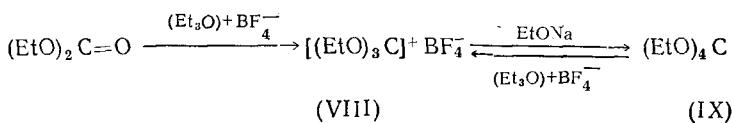
а. *Алкилирование альдегидов, кетонов и эфиров карбоновых кислот.* В результате взаимодействия альдегидов и кетонов с третичными солями оксония образуются лишь продукты альдольной конденсации<sup>2</sup>; О-алкилирование этих соединений из-за их низкой основности, как правило, не идет. В некоторых случаях, однако, ациклические кетоны все же алкилируются и, например, камфора дает соответствующий фторборат (VII) с выходом 78%<sup>1</sup>:



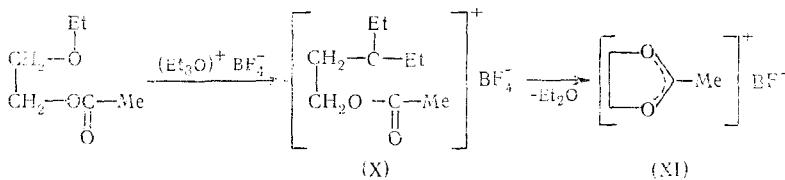
При переходе от простых к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным кетонам способность последних к алкилированию резко возрастает вследствие значительной стабилизации образующегося катиона. Например, реакции фторбората триэтилоксония с дианизальцацетоном<sup>1</sup> и с тропоном<sup>15</sup> протекают с количественными выходами:



В сложных эфирах, так же как в насыщенных альдегидах и кетонах, электронная плотность на карбониле обычно не достаточна для алкилирования солями оксония<sup>2</sup>. Однако, когда образующийся катион существенно стабилизирован сопряжением, как, например, при этилировании угольного эфира, удается получить соответствующую фторборатную соль (VIII)<sup>16</sup>. Строение последней доказано ее превращением в тетраэтооксиметан (IX):



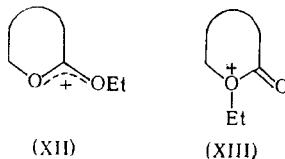
Алкилирование простых эфиров протекает заметно легче, чем карбонильных соединений. В случае, когда молекула содержит обе функции, как например, ацетатmonoэтилового эфира этиленгликоля, первоначальной стадией является алкилирование простого эфира по кислороду<sup>14</sup>:



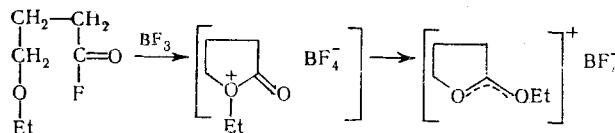
Стабилизация образующегося катиона ( $X$ ) достигается путем отщепления молекулы эфира с образованием фторбората 2-метил-1,3-диоксоления ( $XI$ ).

б. Алкилирование лактонов фторборатами триалкилоксония протекает исключительно по кислороду карбонильной группы<sup>16</sup>. Такое избирательное течение процесса обусловлено тем, что образующийся ка-

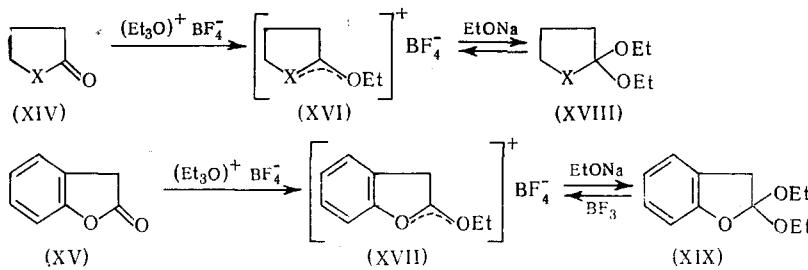
тион (XII) стабилизирован сопряжением, в отличие от катиона (XIII), который мог бы получиться при алкилировании по циклическому атому кислорода.



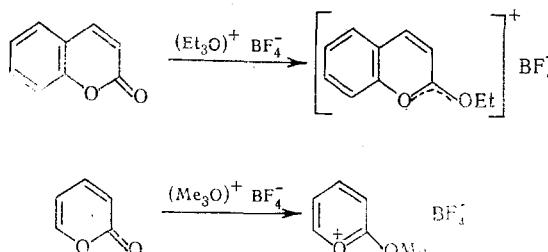
Если же образование катионов типа XIII, является единственно возможным, то они сразу же переходят в стабилизированные катионы типа XII<sup>16</sup>:



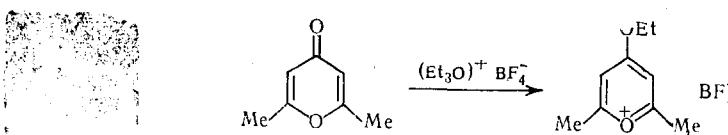
В качестве примеров реакции фторбората триэтилоксония с лактонами можно привести алкилирование соединений (XIV) ( $X=O, S$ ) и фталида (XV)<sup>17</sup>.



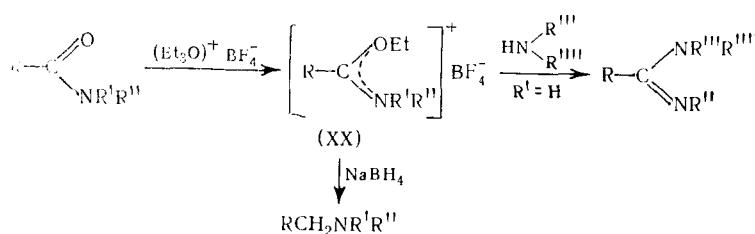
Фторборатные соли (XVI и XVII) при обработке этилатом натрия превращаются в ацетали лактонов (XVIII, XIX)<sup>15</sup>. Фторбораты триалкилоксония особенно легко алкилируют такие лактоны, которые способны дать фторборатные соли с устойчивыми катионами<sup>1, 18</sup>:



Аналогично, при действии фторбората триэтилоксония на 2,6-диметил-4-этоксирилия<sup>1</sup>:

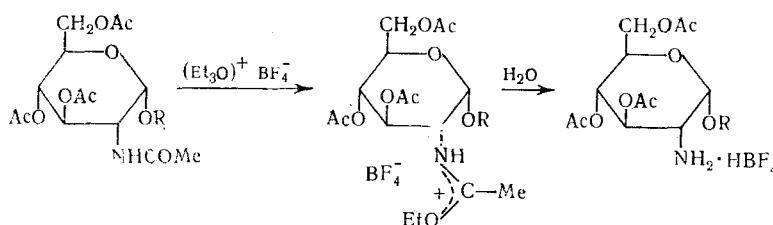


**в. Алкилирование амидов по кислороду.** Реакция фторборатов триалкилоксония с соединениями, содержащими амидную функцию, является в синтетическом плане одной из наиболее перспективных. Достаточно указать, что эта реакция открыла новый путь для получения таких важных и весьма реакционноспособных соединений, как иминоэфиры и лактимные эфиры<sup>18</sup>. Удалось также осуществить синтез ряда представителей нового класса органических соединений — ацеталей амидов кислот и лактамов<sup>19-21</sup>. Взаимодействие фторборатов триалкилоксония с амидами кислот и лактамами впервые осуществил Меервейн на примере ацетамида<sup>1</sup>; впоследствии эта реакция была распространена на большое количество различных соединений, содержащих амидную функцию<sup>16, 20</sup>. Образующиеся в результате алкилирования соли иминоэфиров при действии аминов легко превращаются в амины<sup>22</sup>:

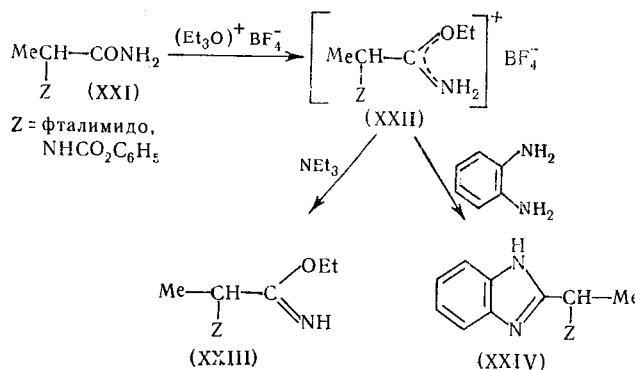


Следует отметить, что фторбораты иминоэфиров (XX) в мягких условиях и с высокими выходами могут быть восстановлены боргидридом натрия до соответствующих аминов<sup>23</sup>. Поскольку восстановление амидов кислот основано, как правило, на применении значительно менее селективного, чем боргидрид натрия, реагента — алюмогидрида лития, новый метод открывает большие перспективы для получения различных аминов, в том числе и псевдофункциональных, которые трудно синтезировать другими методами.

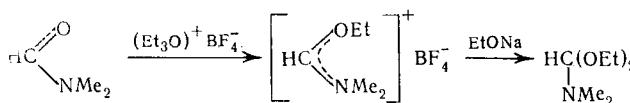
Получение солей типа XX открывает также возможности для избирательного отщепления N-ацильных группировок в исключительно мягких условиях, так как известно, что соли иминоэфиров легко гидролизуются водой. Это обстоятельство было использовано для снятия N-ацетильной защиты при сохранении ацетоксигрупп<sup>24</sup>:



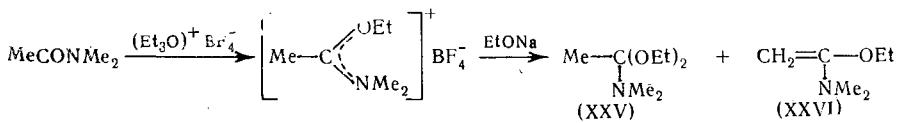
Взаимодействие фторбората триэтилоксония с замещенным аланил-амидом (XXI) затрагивает лишь амидную группу, несмотря на наличие в молекуле также и фталимидного или уретанового остатков. Строение полученных фторборатов (XXII) доказано превращением их в иминоэфиры (XXIII) и замещенные бензимидазолы (XXIV)<sup>25</sup>:



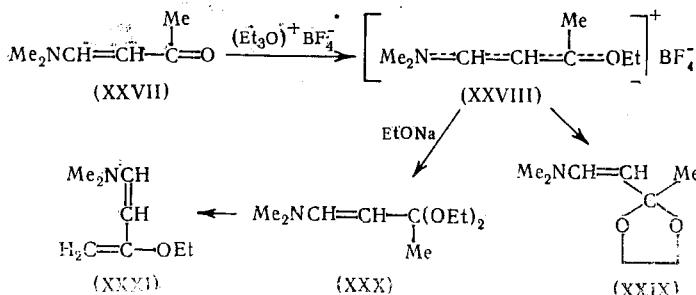
Реакция фторборатов триалкилсиланов с N,N-дизамещенными аминами кислот приводит после обработки промежуточных фторборатов алкоголятом натрия, к соответствующим ацеталиям амидов кислот, см., например,<sup>20</sup>:



При алкилировании **II** ( $R = Et$ )  $N,N$ -диметилацетамида образуется фторборатная соль, при обработке которой этилатом натрия получена смесь соответствующего ацетала (**XXV**) и  $O,N$ -кетенацетала 1-диметиламино-1-этоксиэтилена (**XXVI**)<sup>20</sup>:

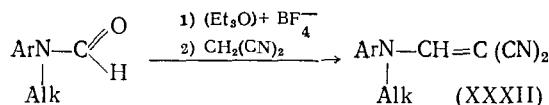


Аналогично протекает алкилирование винилога N,N-диметилацетамида (XXVII), причем, если разложение полученного фторбората (XXVIII) проводить гликолятом натрия, то образуется стабильный циклический ацеталь 2-метил-2-(β-диметиламиновинил)-1,3-диоксолан (XXIX)<sup>20</sup>. Взаимодействие XXVIII с этилатом натрия приводит к неустойчивому диэтил-ацеталю (XXX), перегонка которого в вакууме сопровождается отщеплением молекулы спирта с образованием соответствующего кетенацетала (XXXI)<sup>20</sup>:

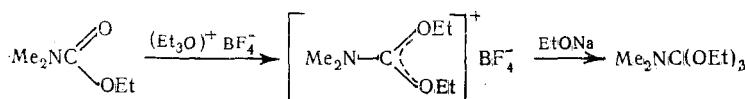


Ацетали амидов кислот весьма активно реагируют с различными нуклеофильными реагентами<sup>21</sup>. В связи с этим чаще всего не требуется вы-

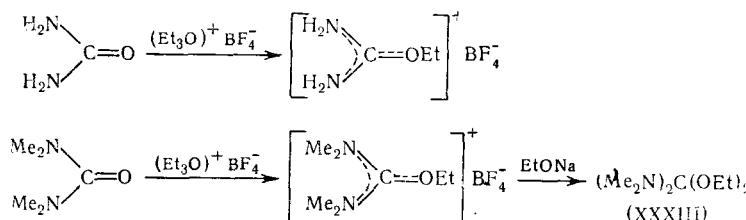
делять амидацетали (подобно синтезу амидинов из амидов кислот — стр. 1601) и для дальнейшего синтеза можно использовать промежуточные фторборатные соли<sup>25-27</sup>. Например, реакцией N-арил-N-алкилформамидов с фторборатом триалкилоксония с последующим взаимодействием с малондинитрилом в присутствии триэтиламина синтезированы N-алкиланилинометиленмалононитрилы (XXXII)<sup>27</sup>:



Подобно амидам кислот, в реакцию с солями триалкилоксония вступают уретаны и производные мочевины<sup>4, 20</sup>. Так, при взаимодействии  $(Et_3O)^+BF_4^-$  с N,N-диметилуретаном получают соответствующую фтор-боратную соль, которую действием этилата натрия далее превращают в диметиламид ортоугольной кислоты — устойчивое соединение, не гидролизующееся в обычных условиях<sup>20</sup>.

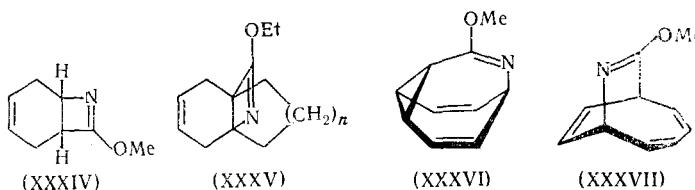


Аналогично, алкилирование мочевины<sup>4</sup> приводит к фторборату О-этилизомочевины, а тетраметилмочевины — к соответствующей соли, из которой при действии этилата натрия синтезирован *бис*-(диметиламино)ацеталь (XXXIII)<sup>20</sup>:

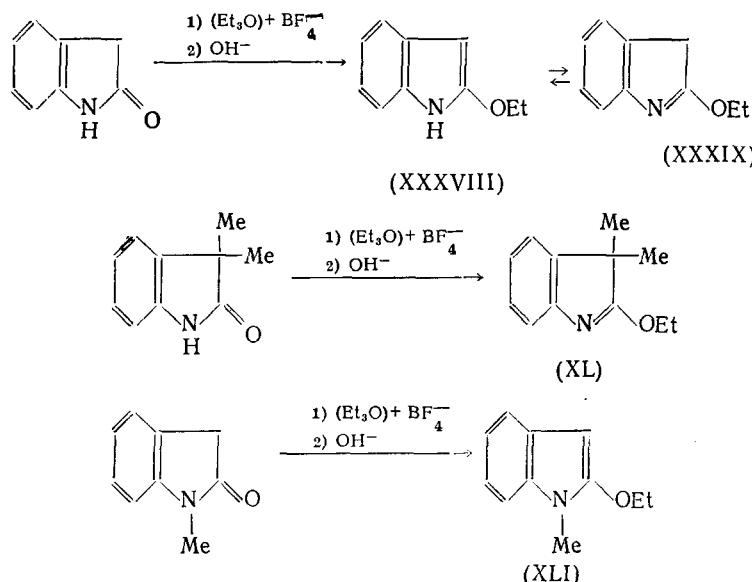


Широкое распространение в органическом синтезе нашла реакция фторборатов триалкилоксия с циклическими амидами кислот — лактамами. Образующиеся при этом О-алкилпроизводные лактамов явились исходными соединениями для синтеза большого ряда гетероциклов, в том числе и представителей новых гетероциклических систем<sup>19</sup>.

Алкилирование простейших лактамов — пирролидона-2, пиперидона-2,  $\epsilon$ -каприолактама солями триалкилкоксия и последующая обработка промежуточных фторборатных солей щелочными агентами с высокими выходами приводит к соответствующим лактимным эфирам<sup>19, 28, 29</sup>. Подобным способом синтезированы также лактимные эфиры фталимида<sup>30</sup>, 3,4-дигидрокарбостирила<sup>31, 32</sup>, 3,5,7-триметил-3Н-азепинона-2<sup>33</sup>, 1-оксо-10-метил-1Н,2,3,4,5-тетрагидроазепино[3,4-в]индола<sup>34</sup>, а также эфиры более сложных би- и трициклических лактамов (XXXIV—XXXVII)<sup>35-37</sup>:

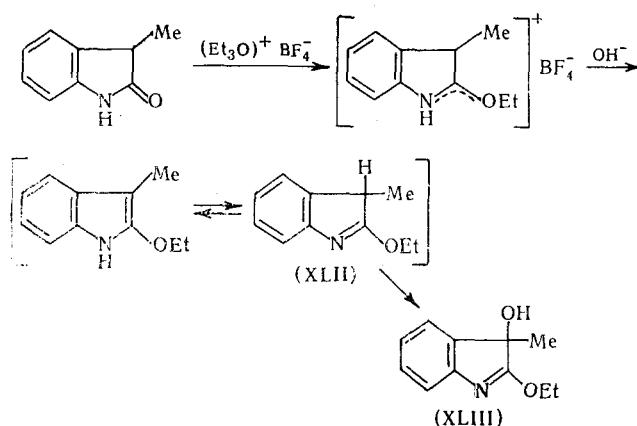


Интересные данные получены при алкилировании фторборатом триэтилоксония оксиндола и его производных<sup>38-40</sup>. При этом из оксиндола образуется 2-этоксииндол (XXXVIII), который при сублимации превращается в лактимный эфир (XXXIX). Таутомерное равновесие **XXXVIII**, **XXXIX** в растворах показано сопоставлением их ИК- и ПМР-спектров со спектрами модельных имина (XL) и енамина (XLI)<sup>38</sup>:



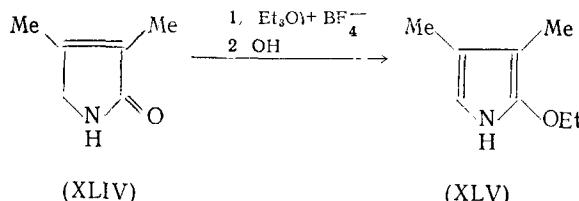
При сопоставлении констант ионизации, а также из спектральных данных для лактимных эфиров 3-замещенных и 3,3-дизамещенных пиперидонов-2-[полученных из соответствующих лактамов и  $(Et_3O)^+BF_4^-$ ] было установлено, что подобная таутомерия, является, по-видимому, общим явлением в ряду лактимных эфиров<sup>41</sup>.

В отличие от оксиндола и 3,3-диметилоксиндола, при алкилировании 3-метилоксиндола фторборатом триэтилоксония выделен не лактимный эфир (XLII), а продукт его окисления — 2-этокси-3-окси-2-метилиндолин (XLIII)<sup>40</sup>:



При алкилировании 3,4-диметилпирролона-2 (XLIV) фторборатом триэтилоксония получен не соответствующий лактимный эфир, а произ-

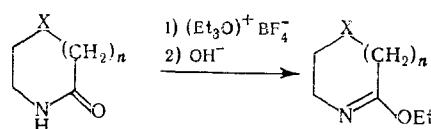
водное 2-этоксипиррола (XLV). По-видимому, в процессе обработки промежуточной фторборатной соли щелочными агентами, происходит перемещение двойных связей и образуется стабильный ароматический цикл<sup>42</sup>:



(XLIV)

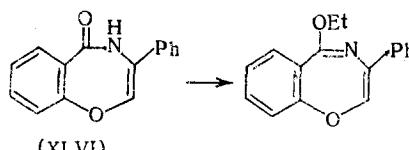
(XLV)

Алкилирование фторборатами триалкиллоксония лактамов, имеющих в цикле еще один гетероатом, протекает избирательно по лактамному карбонилу. Щелочная обработка продуктов этой реакции приводит к соответствующим лактимным эфирам<sup>18, 32, 43-48</sup>:

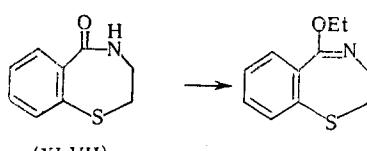


где  $n=1, 2$ ;  $X=O, S, N\text{CoMe}$ .

В случае бициклических лактамов (XLVI, XLVII) также получены соответствующие лактимные эфиры<sup>49, 50</sup>:

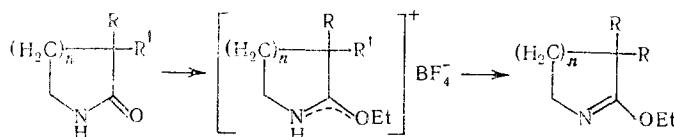


(XLVI)



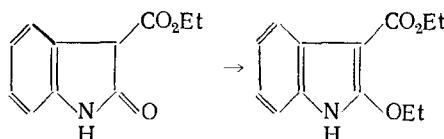
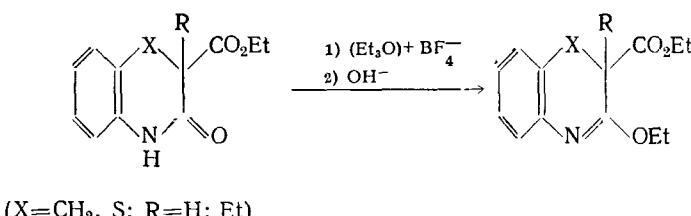
(XLVII)

Значительное число работ посвящено алкилированию фторборатами триалкиллоксония — соединений, содержащих помимо лактамной другие функциональные группы<sup>39, 41, 47, 51-65</sup>. В частности, в связи с синтезом конденсированных пиримидиновых систем на основе лактимных эфиров, было изучено алкилирование ряда 3-моно- и 3,3-дизамещенных простейших лактамов<sup>41, 51-56, 58-62</sup>:

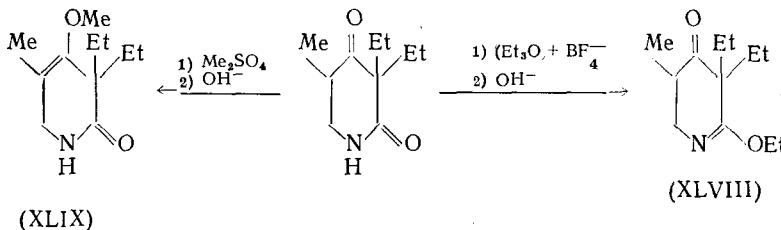


где  $n=1$ ;  $R=\text{CO}_2\text{Et}$ ;  $R'=\text{H}$ ;  $n=2$ ;  $R=\text{H}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{OEt}$ ;  $R'=\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{Et}$ ;  $n=3$ ;  $R=\text{CO}_2\text{Et}$ ,  $\text{CN}$ ;  $R'=\text{H}$ .

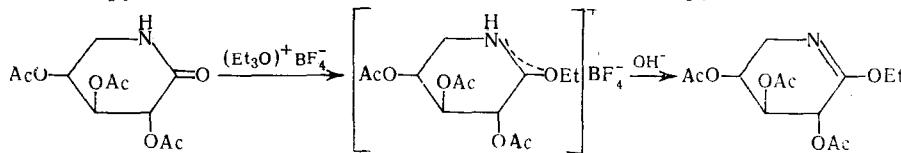
При исследовании этой реакции было установлено, что алкилирование избирательно протекает по лактамному карбонилу, не затрагивая функциональных заместителей. Аналогично протекает алкилирование и бензо-производных 3-карбетоксилактамов<sup>39, 47, 63, 66</sup>.



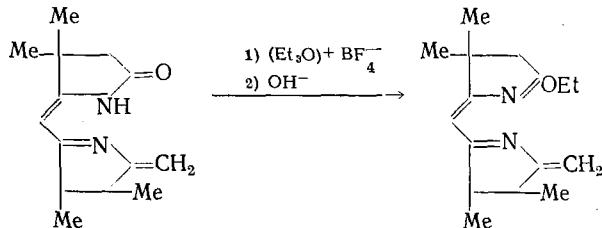
Алкилирование 3,3-диэтил-5-метилпиперидиндона-2,4 фторборатом триэтилоксония гладко приводит к соответствующему лактимному эфиру (XLVIII) <sup>51</sup>. Интересно отметить, что если в качестве алкилирующего агента использовать диметилсульфат, то алкилирование протекает по карбонилу в положении 4 с образованием лактама (XLIX) <sup>51</sup>:



Мягкие условия алкилирования третичными солями оксония делают этот метод практически незаменимым тогда, когда в лактамном цикле имеются функциональные заместители типа ацетоксигруппы <sup>57</sup>:

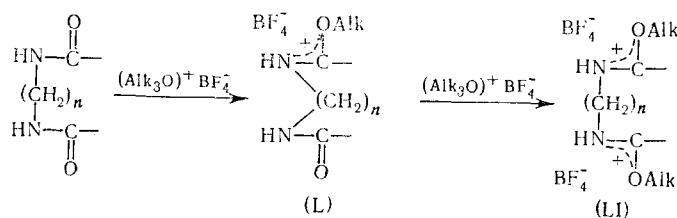


Высокая склонность третичных солей оксония к алкилированию лактамного карбонила использована при получении промежуточных продуктов в синтезе производных коррина <sup>64</sup>:

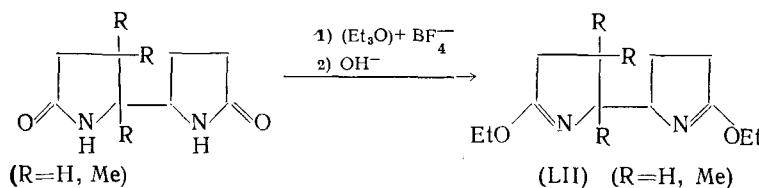


Опубликованы результаты исследования алкилирования соединений, в молекуле которых имеются две амидные функции. Так, например, при алкилировании фторборатом триэтилоксония 4-ацетил- и 3-карбометокси-метил-4-ацетилпиперазинонов-2 <sup>44, 45, 56</sup>, а также 3-карбэтокси-4-бензоил-

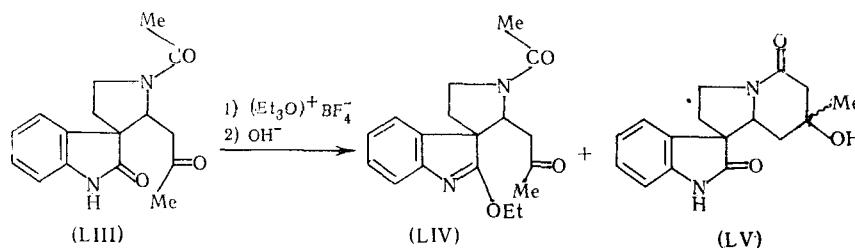
3,4-дигидрохиноксалинона-2<sup>47</sup> получены соответствующие лактимные эфиры с меньшими выходами, чем обычно. Это обстоятельство, а также выделение значительных количеств исходных лактамов, может быть объяснено параллельно протекающим алкилированием карбонилов алкильных остатков при N<sub>4</sub>. Из рассмотрения схемы алкилирования соединений с двумя (или более) амидными карбонилами следует, что после алкилирования первой амидной группы атака алкилирующего агента по второму амидному карбонилу затруднена вследствие электроноакцепторного воздействия имеющейся в L положительно заряженной группировки:



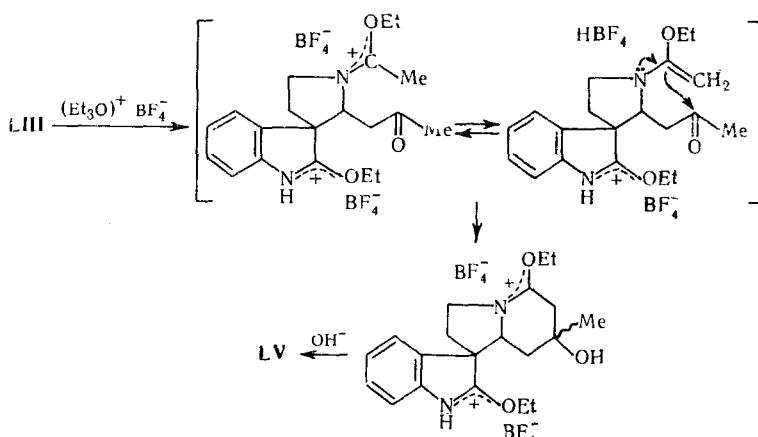
Вполне понятно, что, когда число *n* велико, это воздействие ослаблено и, соответственно, понижение электронной плотности на втором амидном карбониле оказывается не столь значительным, чтобы воспрепятствовать образованию бикатиона (LI). При уменьшении величины *n* электронная плотность на этом карбониле понизится и, следовательно, электрофильная атака алкилирующим агентом будет затруднена. Имеющиеся в литературе данные позволяют проиллюстрировать высказанные соображения. При взаимодействии производных дипирролидона-2 с фторборатом триэтилоксония<sup>6</sup> с высокими выходами получены бислактамные эфиры (LII)<sup>67, 68</sup>:



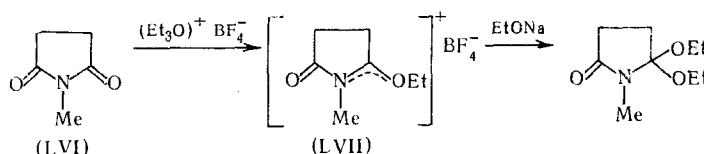
В другой работе при алкилировании фторборатом триэтилоксония спиросоединения (LIII) помимо соответствующего лактимного эфира (LIV) выделен тетрациклический продукт (LV)<sup>69</sup>:



По мнению авторов<sup>70</sup>, при образовании (LV) алкилирование затрагивает обе амидные группы:

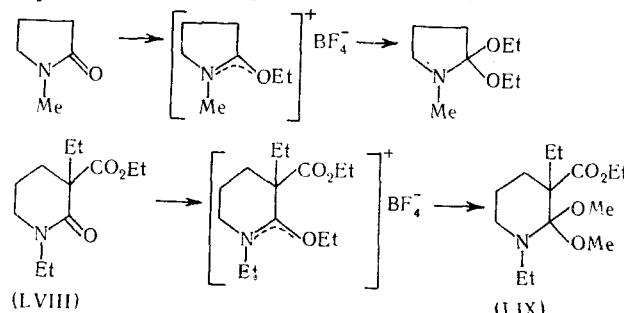


При алкилировании с помощью фторбората триэтилоксония N-метил-сукциниимида (LVI), было установлено, однако, что в реакцию вступает только одна карбонильная группа<sup>71</sup>:

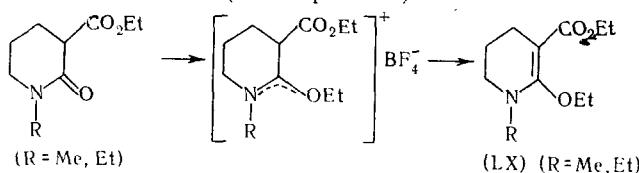


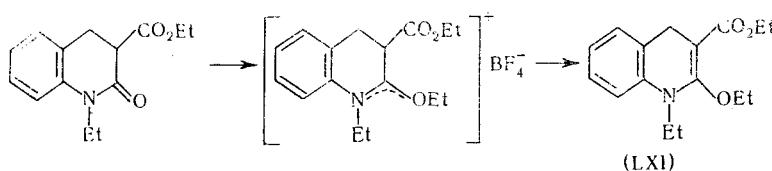
Действительно, трудно себе представить, чтобы катион (LVII) в обычных условиях мог подвергаться дальнейшему алкилированию по второму карбонилу.

Подобно алкилированию LVI, реакция фторборатов триалкилоксония с N-замещенными лактамами приводит, после обработки основаниями, к ацеталям лактамов<sup>2, 20</sup>. На примерах N-метилпроизводных пирролидона-2, хинолона-2, бензоксазолона-2 и бензтиазолона-2 показано, что этот метод является, по-видимому, общим для синтеза лактамацеталей, не имеющих заместителей в положении 3 цикла<sup>20</sup>. Алкилирование 3,3-дизамещенного N-метилпиперидона-2 (LVIII) также протекает гладко и при этом образуется соответствующий ацеталь (LIX)<sup>61</sup>:

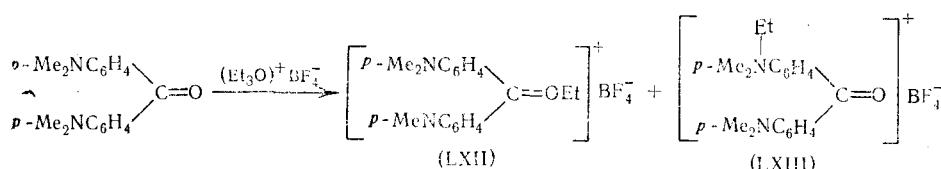


Однако лактамы, имеющие в положении 3 карбетоксигруппу, в качестве конечных продуктов дают енамины (LX, LXI)<sup>59, 63</sup> — циклические аналоги O,N-кетенацеталей (см. стр. 1602).

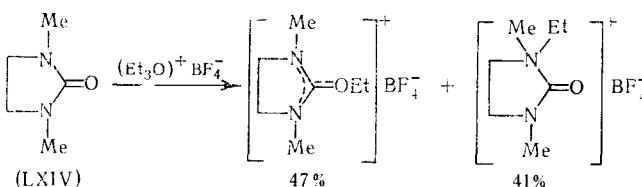




Изложенный выше материал показывает, что фторбораты триалкилоксония являются отличными алкилирующими агентами для получения О-алкилпроизводных амидов кислот, лактамов и родственных соединений особенно вследствие своей избирательности: при наличии в молекуле лактамов нескольких активных групп алкилированию, как правило, подвергается только амидный карбонил. Однако имеются также примеры, в которых алкилирование третичными солями оксония протекает неоднозначно. Так, при взаимодействии  $(Et_3O)^+BF_4^-$  с кетоном Михлера наряду с О-этилпроизводным (LXII) образуется изомерный ему N-алкилированный продукт (LXIII)<sup>20</sup>:

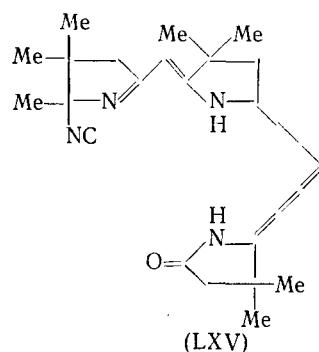


Алкилирование 1,3-диметилимидазолидона-2 (LXIV) фторборатом триэтилоксония также приводит к смеси продуктов О- и N-алкилирования<sup>20</sup>:

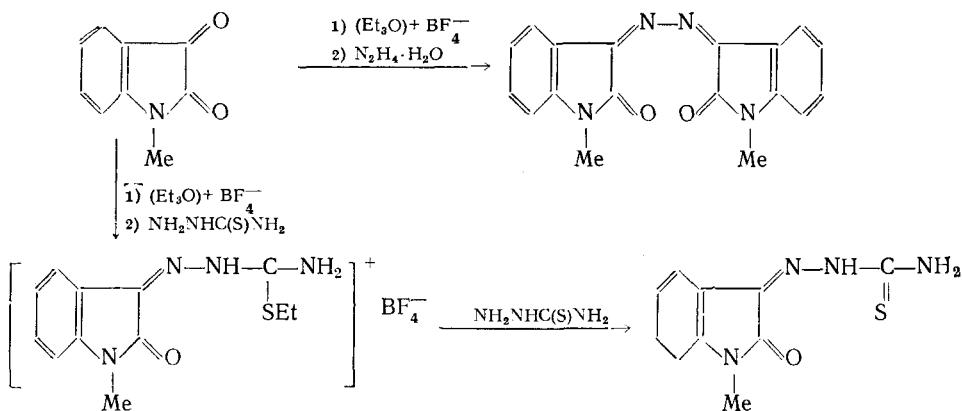


Следует отметить, что при действии  $(Et_3O)^+BF_4^-$  на бензопроизводное (LXIV) реакция протекает однозначно с образованием фторбората 1,3-диметил-2-этоксибензимидазолия<sup>20</sup>.

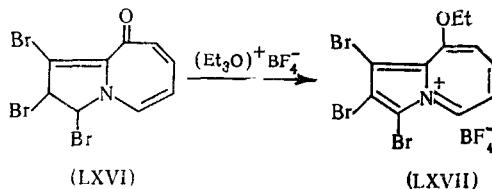
До последнего времени не было известно случаев N-алкилирования лактамов третичными солями оксония. Однако недавно появились данные о том, что реакция трициклического лактама (LXV) с фторборатом триэтилоксония протекает неоднозначно и приводит к смеси N- и О-изомеров<sup>72</sup>



Следует упомянуть также работу, в которой описано взаимодействие фторбората триэтилоксония с N-метилилизатином. При этом, после обработки реакционной массы гидразингидратом или тиосемикарбазидом были получены азин и тиосемикарбазон N-метилилизатина<sup>65</sup>:

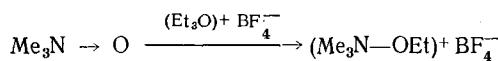


В заключение этого раздела следует отметить близко примыкающее к реакциям алкилирования лактамов и их винилогов взаимодействие фторбората триэтилоксония с бициклическим азепиноном (LXVI), которое приводит к фторборату этоксиазонийазуления (LXVII)<sup>73</sup>:

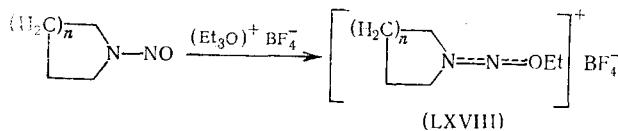


### 3. Другие реакции О-алкилирования

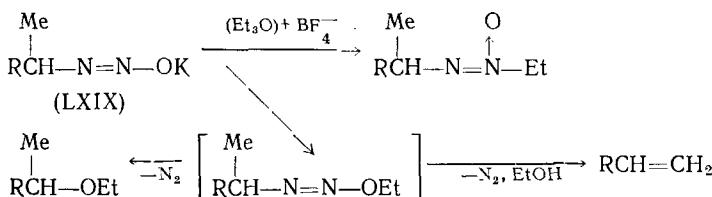
К числу других реакций третичных солей оксония относится О-алкилирование N-окисей<sup>4</sup> и N-нитрозосоединений<sup>74</sup>:



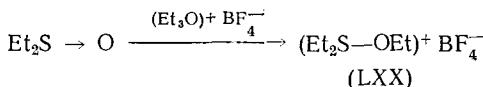
В процессе исследования алкилирования N-нитрозоазациклоалканов был синтезирован новый класс органических соединений — соли О-алкилнитрозоиммона (LXVIII)<sup>74</sup>:



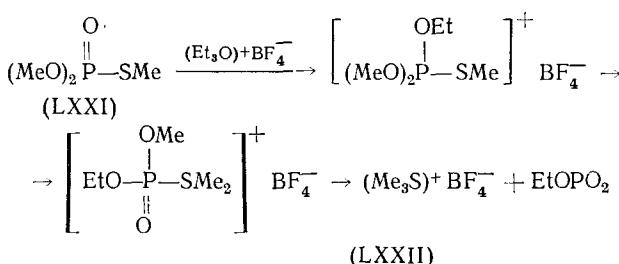
Алкилирование соединений, имеющих азот-кислородные связи, проходит не всегда однозначно. Так, при взаимодействии фторбората триэтилоксония с диазотатами (LXIX) получаются продукты О-алкилирования и, кроме того, N-алкилпроизводные<sup>75</sup>:



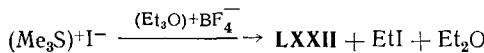
Как и в случае N-окисей алкилирование соединений, содержащих S-окисную группу, протекает по атому кислорода и с высокими выходами образуются соли S-алкоксисульфония (LXX) <sup>4</sup>:



Взаимодействие тиоэфира (LXXI) с фторборатом триэтилоксония приводит к фторборату триметилсульфония (LXXII). По мнению авторов, этот процесс алкилирования протекает по следующей схеме <sup>76</sup>:



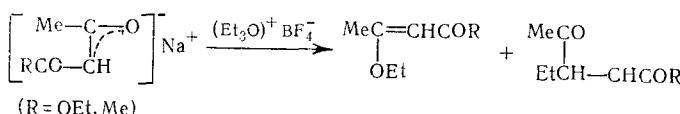
Строение соли (LXXII) доказано <sup>76</sup> ее встречным синтезом из иодистого триметилсульфония и  $(\text{Et}_3\text{O})^+ \text{BF}_4^-$ .



## Б. Реакции фторборатов триалкилоксония с амбидентными анионами

Известно, что молекулы амбидентных анионов взаимодействуют с реагентами повышенной электрофильности в основном по месту наибольшей электронной плотности <sup>77, 78</sup>.

С этой точки зрения понятно, почему при взаимодействии фторбората триэтилоксония с натриевыми производными ацетоуксусного эфира \* и ацетилацетона получается значительно больше продуктов О-алкилирования, чем при использовании алкилгалогенидов <sup>79</sup>. Существенно отметить, что реакцию проводили в гетерогенных условиях, обычно благоприятствующих С-алкилированию <sup>80</sup>:

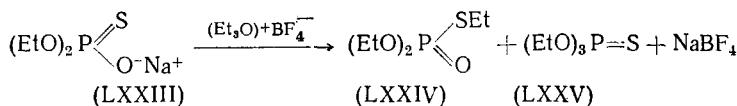


Указанные результаты согласуются с тем, что электрофильность третичных солей оксония значительно выше, чем алкилгалогенидов. В дру-

\* Реакцию  $(\text{Et}_3\text{O})^+ \text{BF}_4^-$  с Na-ацетоуксусным эфиром проводили также ранее <sup>1</sup>, однако в этом случае с выходом 47% был выделен лишь С-изомер.

гом исследовании, посвященном изучению алкилирования металлических производных ацетоуксусного эфира в гексаметилфосфортиамиде (ГМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО) было установлено, что выходы О-алкилпроизводных при применении  $(Et_3O)^+BF_4^-$  не выше, чем при использовании диалкилсульфатов, несмотря на значительно меньшую электрофильность последних<sup>81</sup>. Объяснение этой аномалии, по мнению авторов<sup>81, 82</sup>, заключается в том, что в данном случае алкилирующим агентом является не фторборат триэтилоксония, а продукт его взаимодействия с растворителями. Подтверждением такого предположения является повышение выходов О-этилпроизводных при проведении этой реакции в смеси ГМФА и  $CH_2Cl_2$ , а также способность фторбората триэтилоксония этилировать ДМСО<sup>4</sup>.

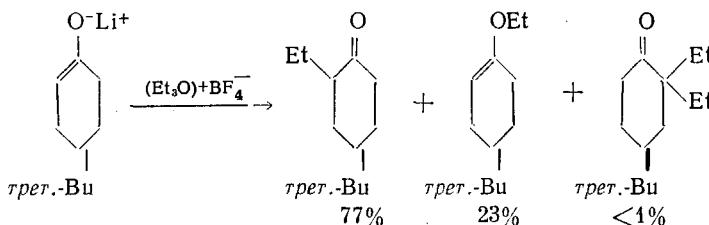
Сравнение результатов алкилирования диалкилтиофосфат-аниона (LXXIII) различными алкилирующими агентами, включая фторборат триэтилоксония<sup>83</sup>, также указывает на склонность этого реагента к атаке по месту наибольшей электронной плотности. Действительно, если алкилирование LXXIII алкилгалогенидами и эфирами минеральных кислот приводит исключительно к S-производным (LXXIV), то при применении  $(Et_3O)^+BF_4^-$  наряду с LXXIV получен также и O-изомер (LXXV), выход 8%:



Поскольку О-изомер (LXXV) в присутствии фторбората триэтилоксония частично превращается в S-изомер (LXXIV), действительный выход О-изомера является даже несколько большим, чем указано выше<sup>83</sup>:



Аналогично при алкилировании енолят-аниона (LXXIII) фторборатом триэтилоксония наряду с С-алкилированием идет также О-алкилирование, тогда как при использовании иодистого метила в качестве алкилирующего агента продукты алкилирования по атому кислорода отсутствуют<sup>84</sup>:

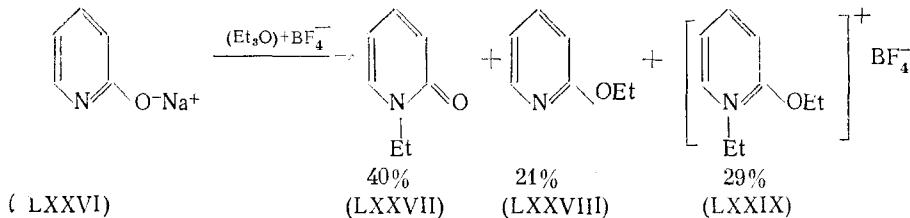


Данные по алкилированию натриевой соли пиридона-2 (LXXVI) фторборатом триэтилоксония также подтверждают принцип, согласно которому более электрофильные алкилирующие агенты в большей степени склонны к О-алкилированию.

та<sup>85</sup>; этот метод наиболее часто употребляется для синтеза производных N-алкилпириданов-2. Напротив, при реакции **LXXVI** с **II** ( $R = Et$ ) наряду

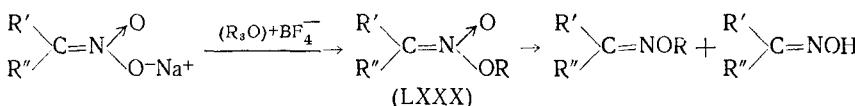
Алкилирование LXXVI алкилгалогенидами протекает по атому азота с N-этилипиридоном-2 (LXXVII) образуется довольно значительное количество 2-этоксициридина (LXXVIII)<sup>85</sup>. В результате реакции образуется также O,N-диэтилпроизводное (LXXIX), являющееся продуктом дальнейшего алкилирования моноэтилированных соединений (LXXVII) и

(LXXXVIII):



Соль (LXXXIX) также является алкилирующим агентом и способна алкилировать исходный LXXXVI<sup>85</sup>. Однако поскольку соль (LXXXIX) — менее сильный электрофильный реагент, чем фторборат триэтилоксония, при алкилировании ею LXXXVI О-этилпроизводное (LXXXVIII) образуется со значительно меньшим выходом (до 9%) и, при этом соответственно, растет (до 79%) выход N-изомера (LXXXVII).

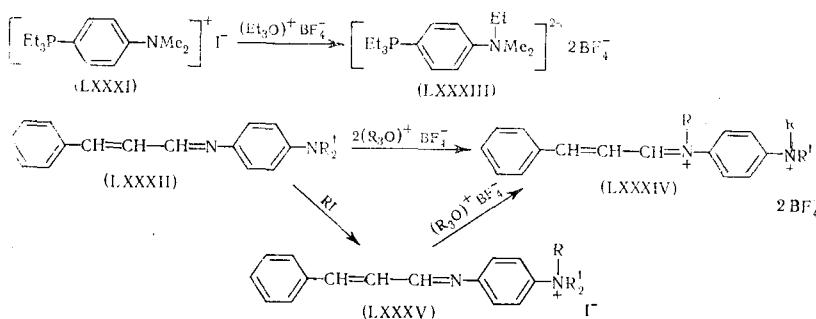
Реакция алкилирования натриевых солей нитропарафинов фторборатами триалкилоксония изучена довольно подробно<sup>5, 86, 87</sup>. В качестве первичных продуктов в этой реакции образуются нитроновые эфиры (LXXX)<sup>87</sup>, которые превращаются затем в оксимы и их эфиры:



Следует отметить, что при алкилировании фторборатом триэтилоксония выходы продуктов реакции всегда выше, чем при алкилировании фторборатом триметилоксония. Поскольку алкилирование проводили в водной среде<sup>4</sup>, такое различие объясняется, по-видимому, большей склонностью метильных производных к гидролизу.

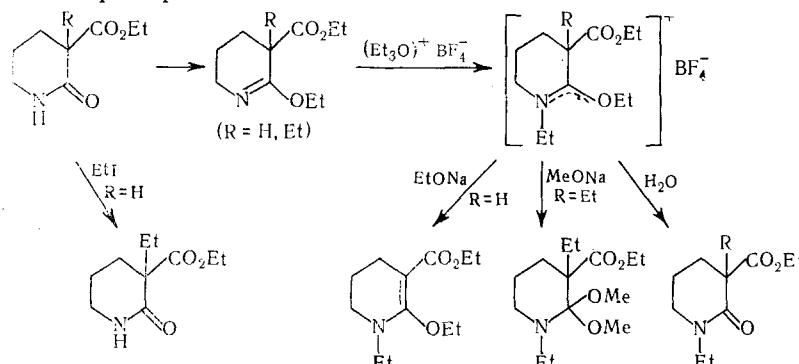
### B. N-, P- и S-алкилирование фторборатами триалкилоксония

Для алкилирования аминов соли оксония не нашли широкого применения, так как столь сильные электрофильные реагенты для этой цели не нужны. Однако соли оксония целесообразно использовать для алкилирования соединений, в молекуле которых помимо аминогруппы имеются снижающие ее нуклеофильность сильные электроноакцепторные заместители. В качестве примера можно привести реакции алкилирования иодистого *p*-диметиламинофенилтриэтилфосфония (LXXXI)<sup>88</sup> и анила коричного альдегида (LXXXII)<sup>89</sup>, протекающие с образованием двойных солей (LXXXIII и LXXXIV). Синтез двойной соли (LXXXIV) можно провести и ступенчато; при этом на первом этапе для получения соли аммония (LXXXV) можно использовать алкилгалогениды, однако для осуществления второго этапа реакции необходимо применение фторбората триалкилоксония<sup>88</sup>:

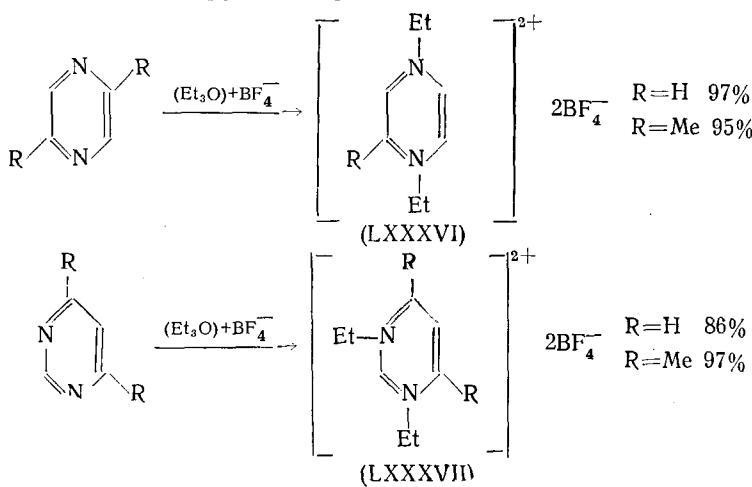


Вследствие высокой электрофильности соли триалкилоксония позволяют осуществить некоторые реакции, которые не удается провести при использовании других алкилирующих агентов. С этой точки зрения значительный интерес представляет работа Виттига с сотр., в которой фторборат триметилоксония был использован для кватернизации в мягких условиях стерически затрудненных аминов, таких как, например, *цис*- и *транс*-N-метил-12-аза-1,2,3,4,7,8,9,10-тетрабензоциклотридекапентаенов-1,3,5,7,9<sup>90</sup>. Кроме того, при взаимодействии ряда насыщенных гетероциклов с третичными солями оксония было обнаружено, что алкилированию подвергаются не только аксиальные, но и экваториальные изомеры, чего не наблюдается при алкилировании иодистым этилом<sup>31</sup>.

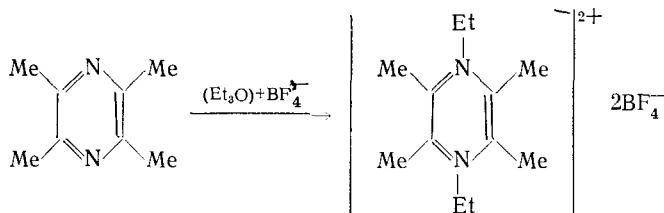
Фторборат триэтилоксния был успешно применен для алкилирования лактимных эфиров ряда пиперидона-2 и 3,4-дигидрокарбостирила<sup>59-61, 63</sup>. Существенно, что реакция идет в тех случаях, когда в положении 3 лактамного цикла имеется электроноакцепторный заместитель и прямое введение N-алкильной группы в лактам осуществить не удается. Выделение промежуточных фторборатных солей позволяет непосредственно из них синтезировать далее соответствующие  $\alpha$ -алкоксиенамины и ацетали лактамов<sup>61</sup>. Например:



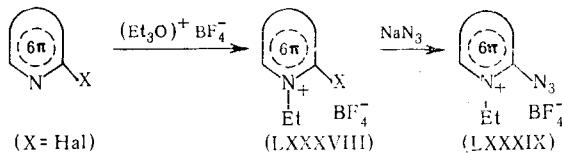
Как видно из приведенной выше схемы, с помощью третичных солей оксония можно алкилировать по азоту соединения, содержащие  $C=N$ -двойные связи. Подобно этому гладко протекает алкилирование и гетероароматических соединений. Так, взаимодействие фторбората триэтилоксония с пиридином приводит к фторборату N-этилпиридиния<sup>1</sup>, а с производными пиразина и пиrimидина — к соответствующим *бис*-четвертичным солям (LXXXVI и LXXXVII), которые не удается получить с применением других алкилирующих средств<sup>92</sup>:



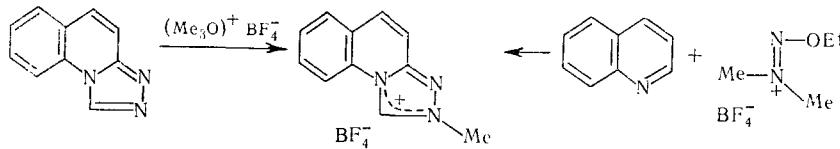
При введении метильных групп в  $\alpha, \alpha'$ -положение по отношению к циклическим атомам азота выходы *бис*-четвертичных солей резко снижаются<sup>92</sup> и, например, в случае 2,3,5,6-тетраметилпиразина выход продукта алкилирования составляет только 6%<sup>92</sup>:



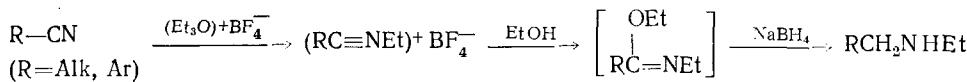
Алкилирование производных тиазола,ベンтиазола, нафто-[2,1-*d*]тиазола,ベンзоселеназола,ベンзимидазола, пиридина, изохинолина и 1,2,4-триазола также приводит к соответствующим фторборатам (LXXXVIII), из которых взаимодействием с азидом натрия синтезирован ряд представителей нового класса органических соединений — солей азидиния (LXXXIX)<sup>93</sup>:



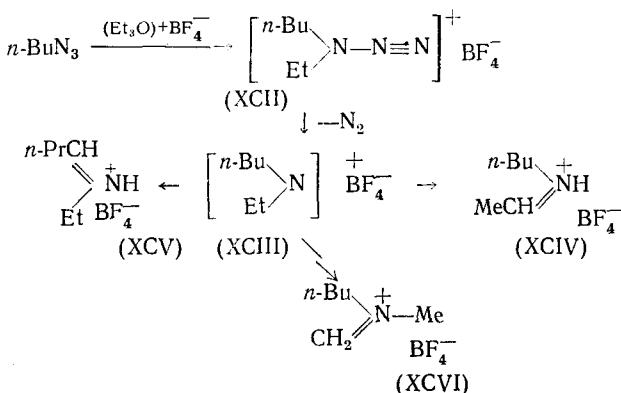
Метилированием триазоло[4,3-*a*]хинолина фторборатом триметилоксония синтезирована соответствующая фторборатная соль (XC), строение которой доказано встречным синтезом из хинолина и фторбората 2-этокси-1,1-диметилдиазония<sup>94</sup>:



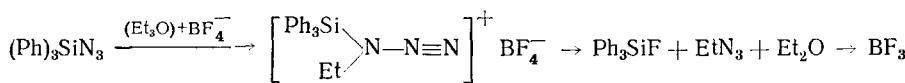
Взаимодействием фторборатов триалкилоксония с нитрилами синтезированы соли нитрилия (XCI)<sup>28, 95, 96</sup>, восстановление которых боргидридом натрия в спирте приводит к вторичным аминам<sup>96</sup>:



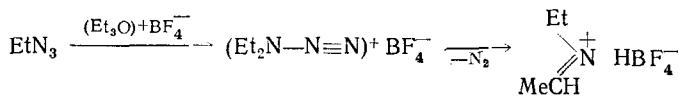
Следует отметить, что сами нитрилы не восстанавливаются боргидридами щелочных металлов. Алкилазиды также подвергаются алкилированию фторборатом триэтилоксония (II, R=Et). Например, при реакции (II, R=Et) с бутилазидом<sup>97</sup> первоначально, по-видимому, образуется фторборатная соль (XCII), которая затем превращается в новую соль (XCIII). Последняя дает фторборат основания Шиффа (XCIV и XCIV) и продукт изомеризации (XCVI). Указанные соединения не выделены как таковые и выводы об их промежуточном образовании сделаны на основании получения, после гидролиза реакционной массы, соответствующих аминов и альдегидов<sup>97</sup>.



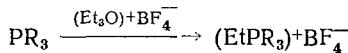
Несколько иначе протекает алкилирование азода трифенилкремния: в данном случае промежуточная фторборатная соль (которая также не выделена) расщепляется без выделения азота по схеме<sup>98</sup>:



Если в реакционной массе имеется избыток  $(\text{Et}_3\text{O})^+\text{BF}_4^-$ , то идет дальнейшее алкилирование этилазида и образуется фторборат  $\text{N}$ -этил- $\text{N}$ -этилиденаммония<sup>98</sup>:

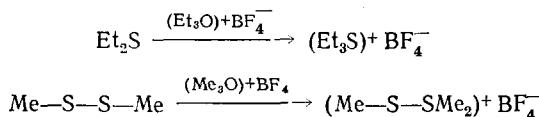


Подобно алкилированию азогсодержащих соединений протекает реакция фторбората триэтилоксония с соединениями трехвалентного фосфора; при этом образуются четвертичные соли фосфония<sup>88, 99</sup>:

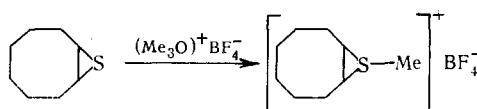


где  $\text{R}=\text{OMe, OPh, OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ .

Значительное число работ посвящено S-алкилированию серусодержащих соединений. При взаимодействии фторбората триалкилоксония с диэтильсуфидом<sup>4</sup> и диметилдисульфидом<sup>11</sup> образуются фторбораты соответствующих солей сульфония:

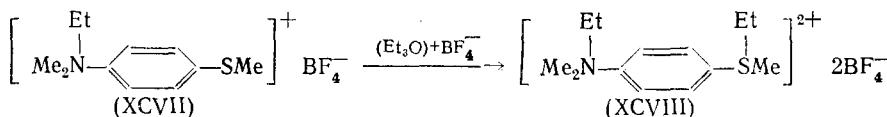


Аналогично протекает алкилирование циклооктенсульфида<sup>11</sup>:

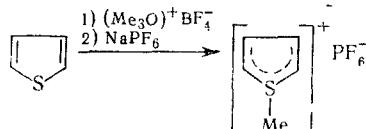


S-Алкилирование имеет место и в тех случаях, когда атом серы значительно обеднен электронами. Так, реакция  $(\text{Et}_3\text{O})^+\text{BF}_4^-$  с *p*-замещенным фенилметилсульфидом (XCVII), имеющим в бензольном кольце та-

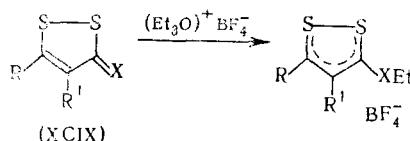
кой сильный электроакцептор, как аммонийная группа, протекает гладко с образованием сульфоний-аммониевой соли (ХCVIII)<sup>88</sup>:



В реакцию алкилирования удалось ввести даже тиофен, электронная пара атома серы которого включена в ароматический сектет<sup>100</sup>:

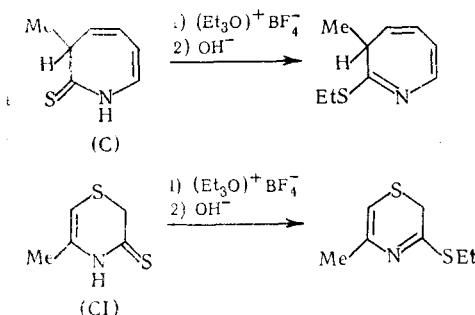


Чрезвычайно легко протекает алкилирование солями оксония тискарбонильных соединений. Так, при взаимодействии соединений (XCIX,  $X = S$ ), с  $(Et_3O)^+BF_4^-$  почти количественно образуются соответствующие фторбораты<sup>101</sup>:



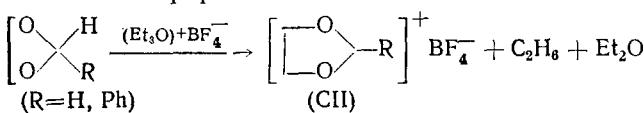
Следует отметить, что при алкилировании соединений типа (XCIX,  $X=O$ ), выходы продуктов реакции, как правило, заметно снижаются<sup>101</sup>.

В литературе описан ряд примеров алкилирования фторборатом триэтилоксония тиолактамов, например тиокапролактама<sup>30</sup>, азепинтиона (C)<sup>33</sup> и тиазинтиона (CI)<sup>102</sup>. Во всех случаях конечными продуктами реакции являются соответствующие тиолактимные эфиры:



## Г. Фторборат триэтилоксония как акцептор гидрид-иона

Фторборат триэтилоксония ( $\text{II}, \text{R}=\text{Et}$ ) может выступать не только как алкилирующий агент, но и как акцептор гидрид-иона<sup>10, 103, 104</sup>. Было установлено, что при взаимодействии ( $\text{II}, \text{R}=\text{Et}$ ) с донорами гидрид-иона, например с производными диоксолана образуются карбкатионы ( $\text{CII}$ ), этан и этиловый эфир<sup>10, 103</sup>:



Имеется также указание<sup>104</sup>, что фторборат триэтилоксония может выступать в качестве акцептора гидрид-иона в реакции с алюмогидридом лития и боргидридом натрия.

Изложенный в настоящем обзоре материал наглядно показывает, что изучение химии фторборатов триалкилоксония оказалось весьма плодотворным как в синтетическом, так и в теоретическом отношениях. Высокая реакционная способность этих солей, а также относительная простота получения делают их ценными исходными веществами для синтеза различных органических соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning, E. Pfeil, *J. prakt. Chem.*, **147**, 257 (1937).
2. H. Meerwein, в кн. Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, **6/3**, 325 (1965).
3. О. А. Ряутов, Л. Г. Макарова, Т. П. Толстая, *ЖОрХ*, **5**, 1521 (1969).
4. H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willfang, *J. prakt. Chem.*, **154**, 83 (1939).
5. L. Donarama, *J. Org. Chem.*, **22**, 1024 (1957).
6. H. Meerwein, K. Wunderlich, *Angew. Chem.*, **69**, 481 (1957).
7. H. Meerwein, V. Hederich, K. Wunderlich, *Arch. Pharm.*, **291/63**, 541 (1958).
8. F. Klages, H. Hoheisel, E. Muhlbauer, F. Malecki, *Chem. Ber.*, **96**, 2057 (1963).
9. F. Klages, H. Meuresch, W. Steppich, *Lieb. Ann.*, **592**, 81 (1955).
10. F. R. Jones, P. H. Plesch, *Chem. Commun.*, **1969**, 1231.
11. D. J. Pettitt, G. K. Helm Kamp, *J. Org. Chem.*, **28**, 292 (1963).
12. J. Jacobus, Z. Mejerski, K. Mislow, P. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1998 (1969).
13. H. Meerwein, U. Eisenmenger, H. Matthiae, *Lieb. Ann.*, **566**, 150 (1950).
14. H. Meerwein, K. Bodembenger, P. Borner, F. Kunert, K. Wunderlich, *Там же*, **632**, 38 (1960).
15. K. Hafner, H. W. Riedel, M. Danielisz, *Angew. Chem.*, **75**, 344 (1963).
16. H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, N. J. Sasse, H. Schrotte, J. Spille, *Chem. Ber.*, **89**, 2060 (1956).
17. H. Meerwein, D. Delts, H. Morschei, *Angew. Chem.*, **72**, 927 (1960).
18. W. H. Pirkle, M. Dines, *J. Heter. Chem.*, **6**, 313 (1969).
19. Р. Г. Глушков, В. Г. Граник, *Усп. химии*, **38**, 1889 (1969).
20. H. Meerwein, W. F. Florian, N. Schön, G. Stopp, *Lieb. Ann.*, **641**, 1 (1961).
21. J. Gloede, Z. Haase, H. Gross, *Ztschr. Chem.*, **9**, 201 (1969).
22. Z. Weintraub, S. R. Oles, N. Kalish, *J. Org. Chem.*, **33**, 1679 (1968).
23. R. F. Borch, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 61.
24. S. Hanessian, *Там же*, **1967**, 1549.
25. W. Ried, E. Schmidt, *Lieb. Ann.*, **695**, 217 (1966).
26. H. G. Nordmann, F. Krohnke, *Angew. Chem.*, **81**, 1004 (1969).
27. R. K. Howe, *J. Org. Chem.*, **34**, 230 (1969).
28. A. Piloti, A. Reuterhäll, K. Torsell, C. G. Lindblad, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 818 (1969).
29. E. Profit, F. J. Becker, *J. prakt. Chem.*, **30**, 18 (1965).
30. S. Petersen, E. Tietze, *Lieb. Ann.*, **623**, 166 (1959).
31. Б. М. Пятин, Р. Г. Глушков, *Авт. свид. СССР 241446 (1968); Бюл. изобр. 1969, № 14, 24.*
32. Б. М. Пятин, В. Г. Граник, Р. Г. Глушков, *Хим. фарм. журн.*, **1970**, № 12, 22.
33. L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4096 (1964).
34. Р. Г. Глушков, Т. К. Трубицына, М. Д. Машковский, О. Ю. Магидсон, *Хим. фарм. журн.*, **1970**, № 10, 9.
35. L. A. Paquette, T. Kakihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3897 (1968).
36. L. A. Paquette, J. C. Philips, *Там же*, **90**, 3898 (1968).
37. L. A. Paquette, T. J. Barton, *Там же*, **89**, 5480 (1967).
38. J. Harley-Masson, T. J. Leeney, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 368.
39. Р. Г. Глушков, В. А. Волкова, О. Ю. Магидсон, *Хим. фарм. журн.*, **1967**, № 9, 25.

40. Tohru Hino, Massako Nakagawa, Sanyu Akaboshi, *Chem. Commun.*, 1967, 657.
41. В. Г. Гранник, Б. М. Пятин, И. В. Персианова, Е. М. Переслени, Н. П. Костюченко, Р. Г. Глушков, Ю. Н. Шейнкер, *ЖОрХ*, 6, 1117 (1970).
42. H. Plieninger, H. Baier, A. R. Katritzky, U. Zerch, *Lieb. Ann.*, 654, 165 (1962).
43. Р. Г. Глушков, О. Ю. Магидсон, *ХГС*, 1966, 192.
44. В. Г. Гранник, Р. Г. Глушков, Авт. свид. СССР 196876 (1966); Бюл. изобр., 1967, № 12, 41.
45. В. Г. Гранник, Р. Г. Глушков, *Хим. фарм. журн.*, 1967, № 4, 16.
46. Р. Г. Глушков, А. Р. Тодд, *ХГС*, 1968, 433.
47. В. Г. Гранник, Р. Г. Глушков, *ЖОрХ*, 4, 724 (1968).
48. R. G. Gribot, Am. pat. 3334111 (1964); РЖХим, 1969, 7Н417П.
49. K. Schenker, *Helv. chim. acta*, 51, 413 (1968).
50. K. Würsch, A. Eklers, *Chem. Ber.*, 102, 1869 (1969).
51. Р. Г. Глушков, О. Ю. Магидсон, *ХГС*, 1965, 240.
52. В. Г. Гранник, Р. Г. Глушков, Авт. свид. СССР 196863 (1966); Бюл. изобр., 1967, № 12, 39.
53. В. Г. Гранник, Р. Г. Глушков, *Хим. фарм. журн.*, 1967, № 5, 21.
54. В. Г. Гранник, Р. Г. Глушков, Авт. свид. СССР 196864 (1966); Бюл. изобр., 1967, № 12, 39.
55. В. Г. Гранник, Р. Г. Глушков, *Хим. фарм. журн.*, 1967, № 5, 16.
56. В. Г. Гранник, Р. Г. Глушков, *Там же*, 1968, № 2, 16.
57. S. Nappessian, *J. Org. Chem.*, 34, 675 (1969).
58. Б. М. Пятин, Р. Г. Глушков, *Хим. фарм. журн.*, 1968, № 9, 17.
59. Б. М. Пятин, Р. Г. Глушков, *Там же*, 1968, № 10, 11.
60. Б. М. Пятин, Р. Г. Глушков, *Там же*, 1969, № 5, 13.
61. Б. М. Пятин, Р. Г. Глушков, *Там же*, 1969, № 6, 10.
62. Б. М. Пятин, Р. Г. Глушков, *Там же*, 1969, № 10, 26.
63. Б. М. Пятин, Р. Г. Глушков, *Там же*, 1970, № 6, 21.
64. E. Bertele, H. Boos, J. D. Dunitz, F. Elsingier, A. Eschenmoser, I. Felner, H. P. Gribi, H. Gschwend, E. F. Meyer, M. Pesaro, R. Scheffold, *Angew. Chem.*, 76, 393 (1964).
65. T. Sasaki, M. Takahashi, *J. Synth. Organ. Chem. Japan*, 26, 901 (1968).
66. В. Г. Гранник, Р. Г. Глушков, *Хим. фарм. журн.*, 1971, № 5, 10.
67. M. Pesaro, J. Felner-Caboga, A. Eschenmoser, *Chimia*, 19, 566 (1965).
68. I. Felner, A. Fischli, A. Wick, M. Pesaro, D. Börmann, E. L. Winnacker, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.*, 79, 863 (1967).
69. T. Oischii, M. Nagai, Y. Wan, *Tetrahedron Letters*, 1968, 491.
70. T. Oischii, M. Ochiai, M. Nagai, Y. Wan, *Там же*, 1968, 498.
71. В. Г. Гранник, Р. Г. Глушков, *ЖОрХ*, 5, 1318 (1969).
72. V. Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Loliger, R. Kee-eze, K. Muller, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.*, 81, 301 (1969).
73. E. W. Collington, G. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1969, C, 1028.
74. S. Hüning, L. Celdern, E. Zucke, *Angew. Chem.*, 75, 476 (1963).
75. R. A. Mogs, M. J. Landen, *Tetrahedron Letters*, 1969, 3897.
76. H. Teichman, G. Hilgetag, *Chem. Ber.*, 96, 1454 (1963).
77. А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, *ЖОХ*, 25, 41 (1965).
78. А. Л. Курц, Н. К. Генкина, И. П. Белецкая, О. А. Рейтова, *ДАН*, 188, 597 (1969).
79. Т. А. Мастрюкова, А. Э. Шипов, В. В. Абалаева, Е. Е. Кугучева, М. И. Кабачник, *Там же*, 164, 340 (1965).
80. N. Kornblum, R. A. Smiley, R. Blackwood, D. C. Iffland, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6269 (1955).
81. А. Л. Курц, И. П. Белецкая, А. Масиас, С. С. Юфит, О. А. Рейтова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1968, 1473.
82. A. L. Kurz, J. P. Beletskaya, A. Masias, O. A. Reutov, *Tetrahedron Letters*, 1968, 3679.
83. Т. А. Мастрюкова, А. Э. Шипов, В. В. Абалаева, Е. М. Попова, М. И. Кабачник, *ДАН*, 158, 1373 (1964).
84. О. Хазе. *Усп. химии*, 38, 1874 (1969).
85. N. Kornblum, G. R. Coffey, *J. Org. Chem.*, 31, 3449 (1966).
86. L. G. Donaghue, Am. pat. 2763685 (1956); C. A., 51, 3659 (1957).
87. N. Kornblum, R. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1359 (1963).
88. L. Horner, B. Nippke, *Chem. Ber.*, 91, 67 (1958).
89. S. Hüning, J. Uttermann, *Там же*, 88, 1485 (1955).
90. G. Wittig, G. Koenig, K. Clauss, *Lieb. Ann.*, 593, 127 (1955).
91. D. R. Brown, J. McKenna, J. M. McKenna, *Chem. Commun.*, 1969, 186.

92. T. J. Cugrhey, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2063 (1965).
93. H. Balli, F. Kersting, Там же, **87**, 2063 (1965).
94. Th. Eicher, S. Hunig, P. Nikolaus, Angew. Chem., **79**, 682 (1967).
95. H. Meerwein, P. Zaasch, R. Mersch, J. Spille, Chem. Ber., **89**, 209 (1956).
96. R. F. Borch, J. Org. Chem., **34**, 627 (1969).
97. W. Pritzkow, G. Pohl, J. prakt. Chem., **20**, 132 (1963).
98. N. Wiberg, K. H. Schmid, Angew. Chem., **76**, 381 (1964).
99. K. Dimroth, A. Nürgenbach, Chem. Ber., **93**, 1649 (1960).
100. G. C. Brumlik, A. J. Kosak, R. Pitcher, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5360 (1964).
101. C. Boulton, J. Vialle, Bull. soc. chim. France, **1968**, 4560.
102. C. R. Johnson, C. B. Thanawalla, J. Heter. Chem., **6**, 247 (1969).
103. H. Meerwein, V. Hederich, H. Morschel, K. Wunderlich, Lieb. Ann., **635**, 1 (1960).
104. З. Н. Парнек, Н. К. Баранецкая, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1962**, 2238.

Всесоюзный н.-и. химико-фармацевтический институт  
им. С. Орджоникидзе,  
Москва