

УСПЕХИ ХИМИИ

т. XLIII

1974 г.

Вып. 10

УДК 547.81 : 542.958.4 + 547.512 + 547.834.31

РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАТИОНОВ

С. В. Кривун, О. Ф. Алфёрова и С. В. Саяпина

В обзоре систематизированы наиболее характерные реакции гетероароматических катионов, а также солей тропилия и циклопропенилия. Свойства этих катионов даны в сравнении и классифицируются по трем типам: 1) превращения, связанные с рецикллизацией, 2) реакции заместителей ароматических катионов и 3) реакции с сохранением цикла. Основное внимание удалено реакциям рецикллизации и работам, не нашедшим отражения в уже вышедших обзорах.

Библиография — 220 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1739
II. Превращения ароматических катионов, связанные с рецикллизацией	1740
III. Реакции заместителей ароматических катионов	1753
IV. Реакции с сохранением цикла	1758

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительно возрастает интерес к циклическим ароматическим катионам. Наибольшее внимание уделяется солям пирилия благодаря их уникальной способности превращаться в разнообразные соединения бензоидного, небензоидного ароматического и гетероциклического рядов. Для солей тиа- и селенапирилия, флавилия и ксантилия такие превращения не характерны и их реакции идут, в основном, с сохранением первоначального цикла. Большое внимание привлекают также катионы тропилия и циклопропенилия — наиболее типичные представители заряженных небензоидных ароматических систем. Чисто теоретический интерес к рассматриваемым соединениям дополнился поисками их непосредственного практического применения, что привело к существенным результатам. Так, некоторые производные пирилиевых солей вошли в состав ценных светочувствительных композиций для электронной техники (например^{1, 2}). К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по превращениям ароматических катионов. В то же время ряд имеющихся обзоров посвящен, в основном, синтезу этих соединений (например³⁻¹⁰); реакции катионов не систематизированы. Исключение составляет обзор Димрота⁴ по превращениям солей пирилия в соединения ароматического ряда. В последние годы обнаружены реакции расширения цикла в катионах циклопропенилия, сужения кольца тропилия, ряд новых примеров рецикллизации пирилиевых солей, а также многочисленные реакции гетероароматических катионов, протекающие с сохранением цикла. Поэтому настоящий обзор ограничивается лишь кратким рассмотрением трансформаций пирилиевых солей в ароматические системы, основное внимание удалено работам по превращениям ароматических катионов, не нашедшим отражения в ранее опубликованных обзорах.

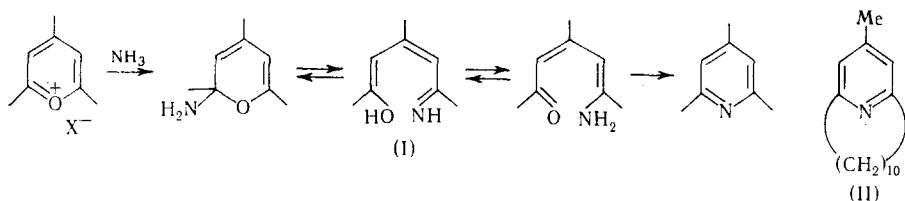
Все реакции ароматических катионов можно разделить на три основные типа; 1) превращения ароматических катионов, связанные с рециклизацией; 2) реакции заместителей у ароматических катионов; 3) реакции с сохранением цикла.

II. ПРЕВРАЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ КАТИОНОВ, СВЯЗАННЫЕ С РЕЦИКЛИЗАЦИЕЙ

При присоединении нуклеофилов к циклическим ароматическим катионам нарушается их ароматичность, что часто приводит к раскрытию цикла. Если существует возможность образования новой ароматической системы, то раскрытая форма циклизуется.

1. Пиридины и пиридиниевые соли. N-Окиси

Наиболее характерным примером превращения пирилиевых солей является взаимодействие последних с аммиаком и его производными, приводящее к образованию пиридина и других гетероциклических азотистых оснований. Еще Байер¹¹ установил, что пирилиевые соли легко превращаются в производные пиридина при нагревании с водным раствором карбоната аммония. Вслед за Байером и Пиккардом¹² Дильтей¹³, Гасталди¹⁴, Балабан и Неницеску¹⁵ синтезировали ряд замещенных пиридинов из соответствующих пирилиевых солей. Превращение почти всегда происходит легко и с количественным выходом. Удобно использовать водный и спиртовый растворы аммиака^{11, 13} или ацетат аммония в уксусной кислоте¹⁶. Механизм реакции заключается в нуклеофильной атаке аммиака в α -положение пирилиевого цикла, раскрытии этого цикла и последующем замыкании пиридинового кольца¹⁷.

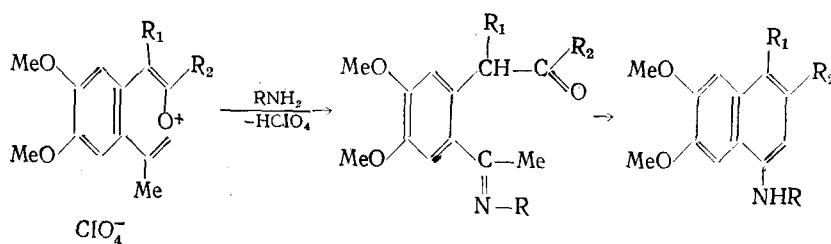


Балабану и Тома удалось выделить промежуточные иминоенолы¹⁷. Превращение пирилиевой соли в пиридиновое производное не идет в том случае, когда кислородный атом гетероцикла пирилиевой соли поставляет фенольная компонента, т. е. ни хромилиевые, ни ксантилиевые соли нельзя превратить в хинолины или акридины^{18, 19}. Однако Димрот¹⁹ нашел, что нафтопирилиевые соли все же реагируют с аммиаком, образуя бензохинолиновые производные.

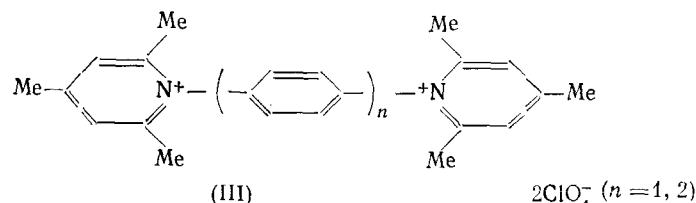
Соли 5,6,7,8-тетрагидрохромилия^{20–26}, 2-бензопирилия^{24–26}, а также ряд солей, конденсированных с ядрами пиррола, тиофена, индола, селенофена^{23, 24, 26–30}; стероидными ферментами^{31, 32} также способны превращаться в соответствующие производные пиридина. Балабан и Неницеску применили эту реакцию для синтеза соединения (II) — аналога природного мускопиридина³³.

Подобно аммиаку, первичные алифатические и ароматические амины взаимодействуют с 2,4,6-тризамещенными солями пирилия с образованием N-алкил- и N-арилпиридиниевых солей^{11, 17, 34}. Ряд авторов^{11, 12, 15, 17, 34} использовали этот метод для получения труднодоступных пиридиниевых соединений.

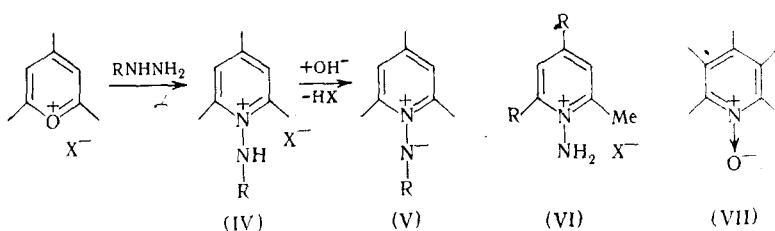
В работе³⁵ описана нетривиальная реакция первичных аминов с 2-бензопирилиевыми солями, приводящая к аминозамещенным нафталина



С ароматическими диаминами 2,4,6-триметилпирилий перхлорат дает биспиридиниевые соли (III)³⁶

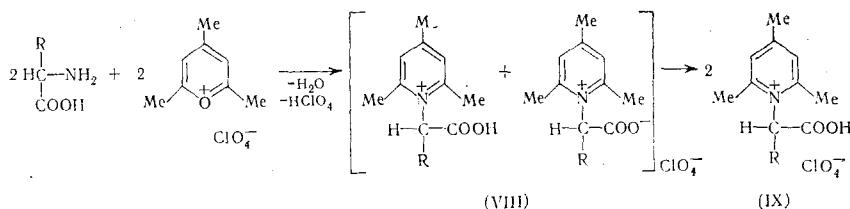


Аналогично действуют фенилгидразин, α -метилфенилгидразин^{4, 37, 38} или семикарбазид¹⁵; при этом получаются аминозамещенные соли пиридиния типа (IV). В присутствии оснований соли (IV) превращаются в окрашенные пиридин-бетаины (V)^{39, 40}.



Гидразингидрат приводит к 1-аминопиридиниевым солям (VI)⁴¹. Подобная реакция описана для *симм.*-октагидроксантиля⁴². С гидроксиламином соли пирилия дают N-окси замещенных пиридинов (VII)^{15, 43}. Интересны *p*-оксифенилпиридиниевые соли (из пирилиевых солей и аминофенолов), которые под действием оснований превращаются в пиридин-N-фенол-бетаины^{44, 45}.

Некоторые аминокислоты, эфиры аминокислот, пептиды реагируют с солями пирилия за счет аминогруппы с образованием четвертичных пиридиниевых производных аминокислот, пептидов и пиримидинов^{34, 46-48}. Предполагается, что взаимодействие аминокислот и пептидов с 2,4,6-триметилпирилием идет через образование бетаинов (VIII), которые затем превращаются в пиридиниевые соли (IX):

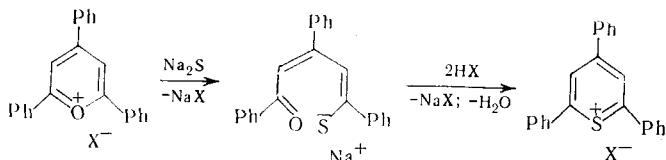


Высказано предположение, что соли пирилия могут блокировать первичные аминогруппы в биологических объектах, не затрагивая при этом

другие функциональные группы. Это может иметь место при реакциях с аминокислотами и белками, но не с аминопуринами, аминопиrimидинами, нуклеотидами и нуклеиновыми кислотами^{47, 48}.

2. Тиапирилиевые катионы

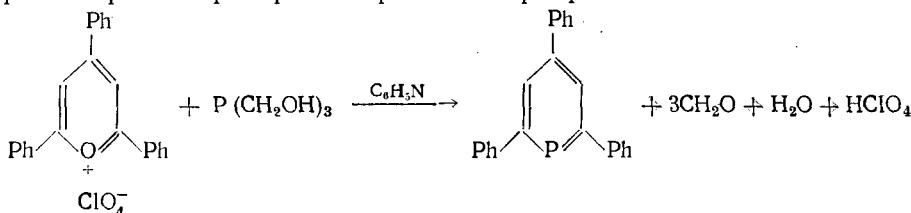
Присоединение сульфида натрия к солям пирилия приводит к раскрытию пиранового цикла. Последний при добавлении минеральной кислоты замыкается на серу. Обычно реакция идет в ацетоне и тогда получаются тиапирилиевые соли⁴⁹. Вицингер и Ульрих^{49, 50} предложили следующую схему взаимодействия:



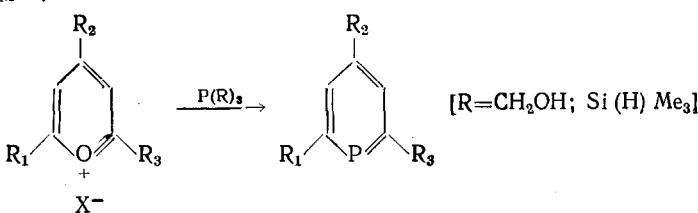
Хромилиевые и изохромилиевые соли с сульфидом натрия в водно-ациetonовом растворе не образуют соответствующих бензотиапирилиевых солей¹⁹.

3. Производные фосфабензола

Попытки синтеза фосфорина — представителя нового класса гетероциклических соединений — предпринимались давно⁵¹. Впервые это удалось Мёрклю⁵²: 2,4,6-трифенилфосфабензол был им получен из 2,4,6-трифенилпирилийперхлората и триметилолфосфина по схеме:



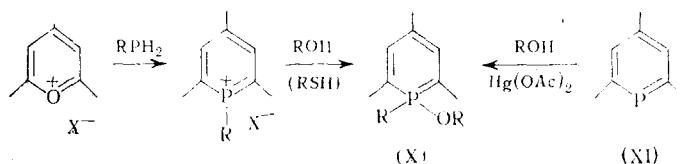
Впоследствии Толмачев и Козлов распространяли этот метод на различные соли пирилия⁵³, а Жунгиету и сотр.— на индолил и пирролилзамещенные пирилиевые соли⁵⁴. В настоящее время известны три основных метода получения производных фосфабензола из пирилиевых солей: 1) из триоксиметилфосфина в пиридине⁵²; 2) из *tris*-(триметилсилил)фосфина в ацетонитриле⁵⁵ и 3) из фосфина в бутиловом спирте под давлением⁵⁶:



Отметим, что третий метод является наиболее общим и пригоден для синтеза любых алкил- и арилзамещенных фосфабензолов.

Получить бензофосфорины из хромилиевых солей не удается. В изохромилиевых солях также не происходит замена кислорода на фосфор^{55, 57}. Тем более интересной представляется рециклизация (проведена Димротом¹⁹) нафтопирилиевых солей в нафтофосфорины.

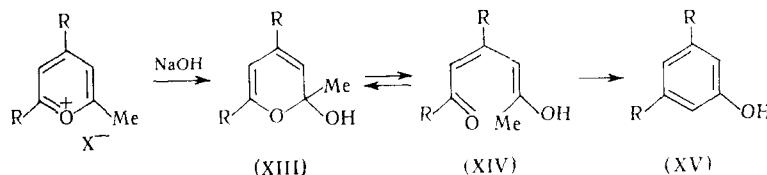
Синтезы различных Р-замещенных фосфоринов (X) (1-арил-, 1-алкил-, 1-алкокси- или 1-меркаптофосфабензолов) возможны^{58, 59} как непосредственно из пирилиевых солей и первичных фосфинов, так и через XI по схеме:



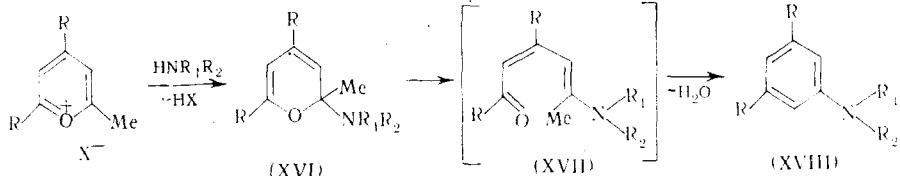
Димрот описал превращения 2,4,6-трифенилфосфабензола в соответствующий анион⁵⁷, радикал, анион-радикал⁵⁷ и дианион, а также окисление до кationа-радикала⁶⁰. Фосфабензолы — единственная гетероциклическая система, в образовании цикла которой принимают участие *d*-орбитали фосфора. Ряд работ посвящен исследованию физических и химических свойств фосфоринов^{55–62}.

4. Ароматические углеводороды и их функциональные производные

Тризамещенные соли пирилия, содержащие в ядре α -метильную группу, при кипячении с 10%-ным раствором щелочи превращаются в замещенные фенолы^{11, 14, 15}. Открыта Байером и Пиккардом¹², эта реакция протекает через промежуточное образование псевдооснования (XIII), которое через тautомерный кетон (XIV) переходит в (XV):

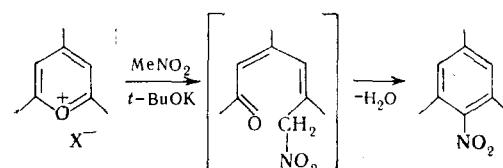


Таким путем получены дейтерированные алкилфенолы⁶³. Дуленко с сотр. использовали эту реакцию для синтеза тионафтеноевой и селенонафтеноевой систем⁶⁴. Со вторичными аминами, как и со щелочью, продукт присоединения (XVI) раскрывается. Промежуточное соединение (XVII) далее конденсируется в N,N-дизамещенные амины (XVIII)⁶⁵:

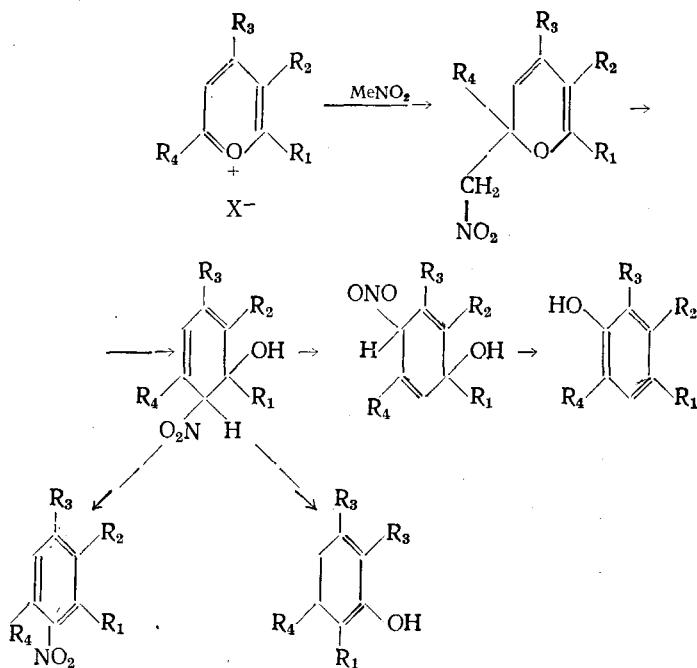


Реакция представляет интерес для получения некоторых труднодоступных третичных ароматических аминов, например, аминозамещенных стилюбена⁶⁶. Из индолина таким путем получены N-арилиздинолины⁶⁷.

Димрот и др.^{68–70} нашли оригинальный метод получения алкил- и арилзамещенных нитробензолов путем взаимодействия пирилиевых солей с нитрометаном в присутствии *трет*-бутилата калия. Реакция идет по схеме:

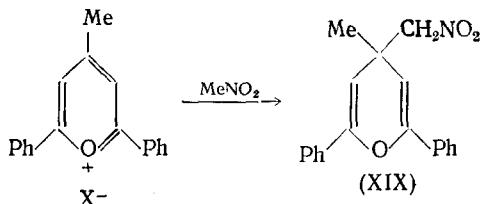


Фениленбиспирилиевые соли дают соответствующий терфенил⁷¹. Если эту реакцию проводить в присутствии одного моля основания (*трет*-бутилата калия), в хлорбензole, дихлорэтане или в этиловом спирте, то получаются замещенные фенолы⁷²:



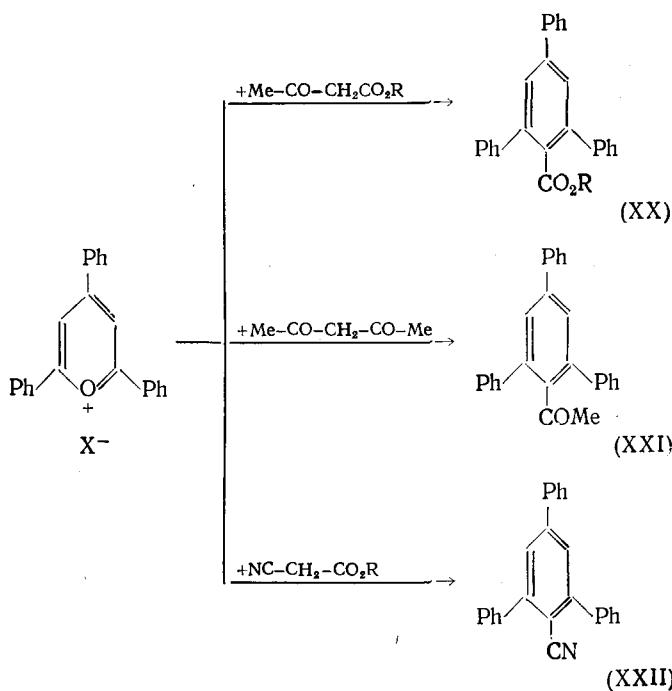
Хромилиевые соли с нитрометаном не реагируют, изохромилиевые соли также (по данным Димрота⁷⁰) не превращаются в производные 2-нитронафталина. Успешно проходит превращение 2,4-дифенил-5,6,7,8-тетрагидрохромилий фторбората в соответствующий 1-нитро-2,4-дифенилтетрагидронафталин⁴.

Если положение 4 свободно или несет метильную группу, то стерически более выгодным оказывается присоединение MeNO₂ в C-4-положение и образование устойчивого пирана (XIX)⁴:

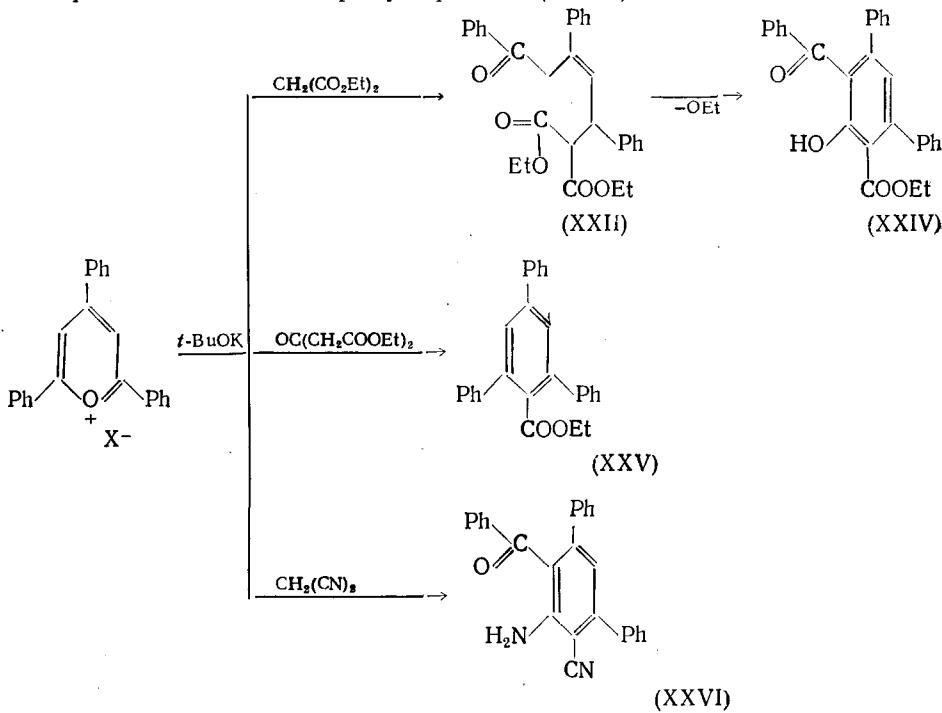


С фенилнитрометаном тризамещенные соли пирилия дают тетразамещенные нитробензолы⁷³.

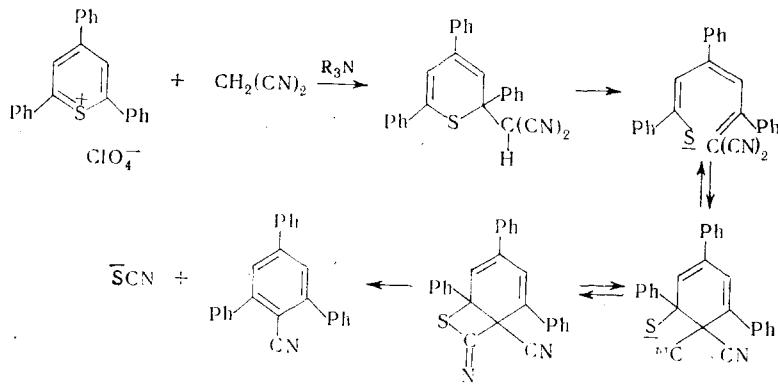
С образованием производных бензола реагируют также соединения, содержащие активную метиленовую группу. Реакция последних с 2,4,6-трифенилпирилием в присутствии двух молей *трет*-бутилата калия приводит к элиминированию ацетильной или карбоэтоксильной группы с последующим образованием производных бензола (XX), (XXI), (XXII)⁷⁴:



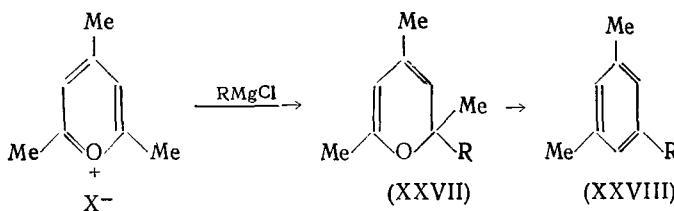
Взаимодействие триарилзамещенных катионов пирилия с малоновым эфиром приводит к продукту раскрытия (XXIII), который циклизуется без элиминирования карбоэтоксильной группы в производное бензола (XXIV). Подобным образом реакция с дизэфиром ацетонкарбоновой кислоты приводит к эфиру бензойной кислоты (XXV), а с малонодинитрилом — к аминонитрилу строения (XXVI)⁷⁵.



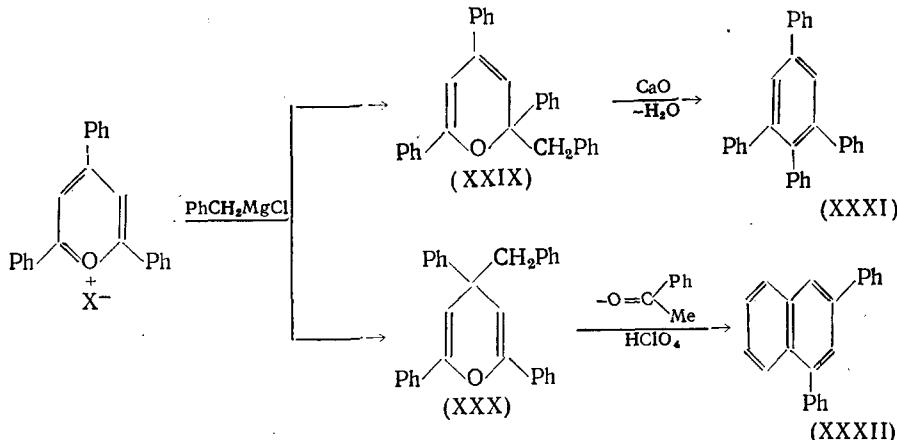
В ряду гетероароматических катионов реакции рециклизации в производные бензола характерны только для солей пирилия. Описан единичный случай превращения 2,4,6-триарилтиалирилия в замещенный бензонитрил⁷⁶. Эта реакция, как считают, идет по схеме:



При действии реагента Гриньяра на 2,4,6-тризамещенные соли пирилия нуклеофильное присоединение магнийорганического соединения происходит преимущественно в α -положение пиранового цикла. Если в этом положении пирана (XXVII) имеется метильная или метиленовая группа, происходит рециклизация в замещенный бензол (XXVIII)^{71, 73}.

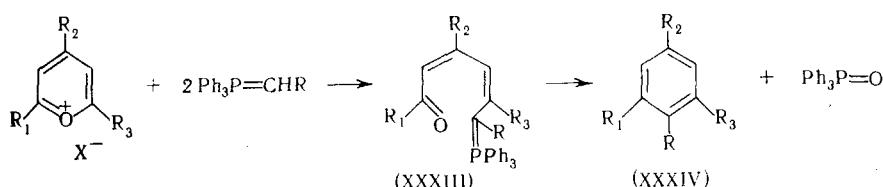


Подобным образом действует бензиллитий или бензилмагнийхлорид на 2,4,6-трифенилпирилий. Продукт (XXIX) при нагревании с CaO превращается в тетрафенилбензол (XXXI), продукт же (XXX) дает дифенилнафталин (XXXII)^{68, 75, 77}:



Таким способом были получены также производные фенантрена и бензотиофена^{74, 77}.

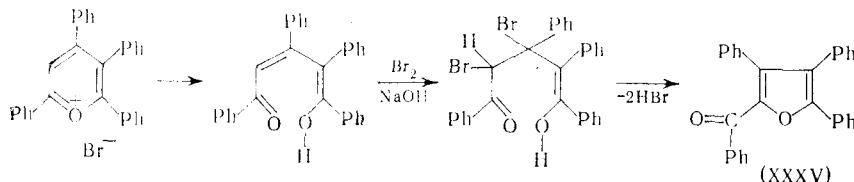
Таким образом, существуют два метода рециклизации солей пирилия в производных бензола: 1) с использованием α -метильной группы пирилиевого кольца и 2) введение в цикл углерода нуклеофильной компоненты. Предпочтение следует отдать второму способу, как более универсальному и приводящему к широкому ряду ароматических соединений. Оригинальный случай превращения триарилзамещенных солей пирилия в бензолы с использованием внутримолекулярной реакции Виттига описан Мёркль⁷⁸:



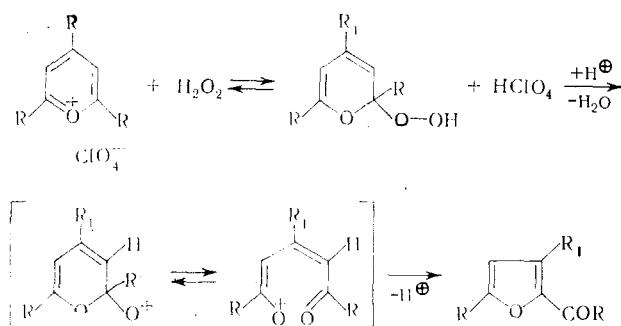
Промежуточные фосфораны (XXXIII) могут быть выделены или сразу превращены в углеводороды типа (XXXIV).

5. Реакции сужения цикла

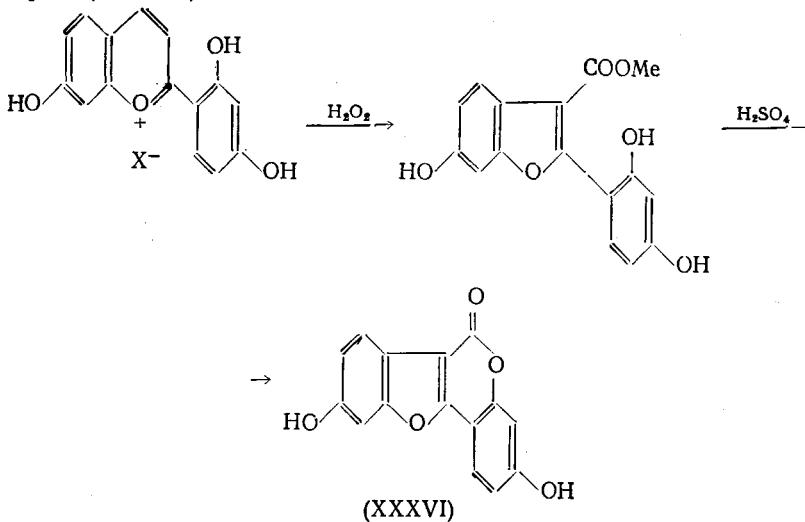
Важной особенностью некоторых ароматических катионов является их способность к реакциям сужения цикла под действием неорганических нуклеофилов. Это наиболее характерно для солей пирилия. Так, еще Дильтей^{79, 80} нашел, что пербромид 2,3,4,6-тетрафенилпирилия превращается в фуран (XXXV) по схеме:



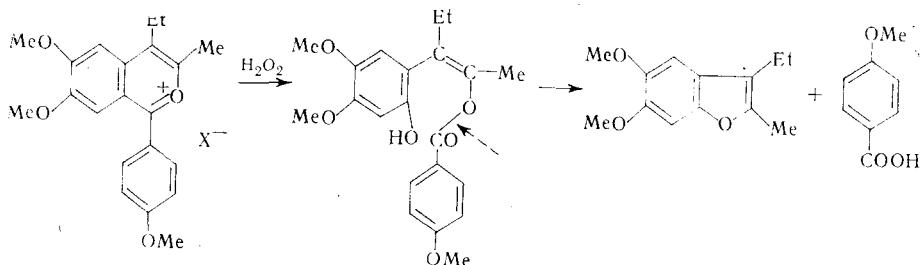
Балабан и Неницеску^{63, 84} обнаружили рециклизацию триалкилзамещенных пирилиевых солей в фураны с помощью перекиси водорода и предложили следующий механизм реакции:



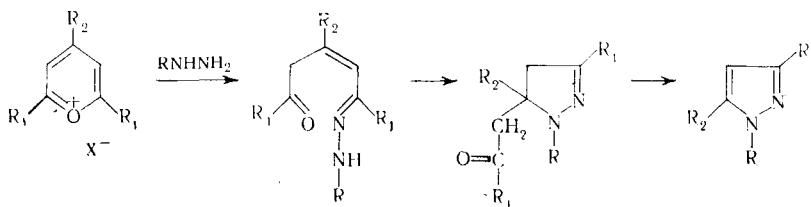
Бензопирилиевые соли с перекисью водорода образуют производные бензофурана. Так был получен растительный эстрогенный препарат кумэстрол (XXXVI) ⁸²:



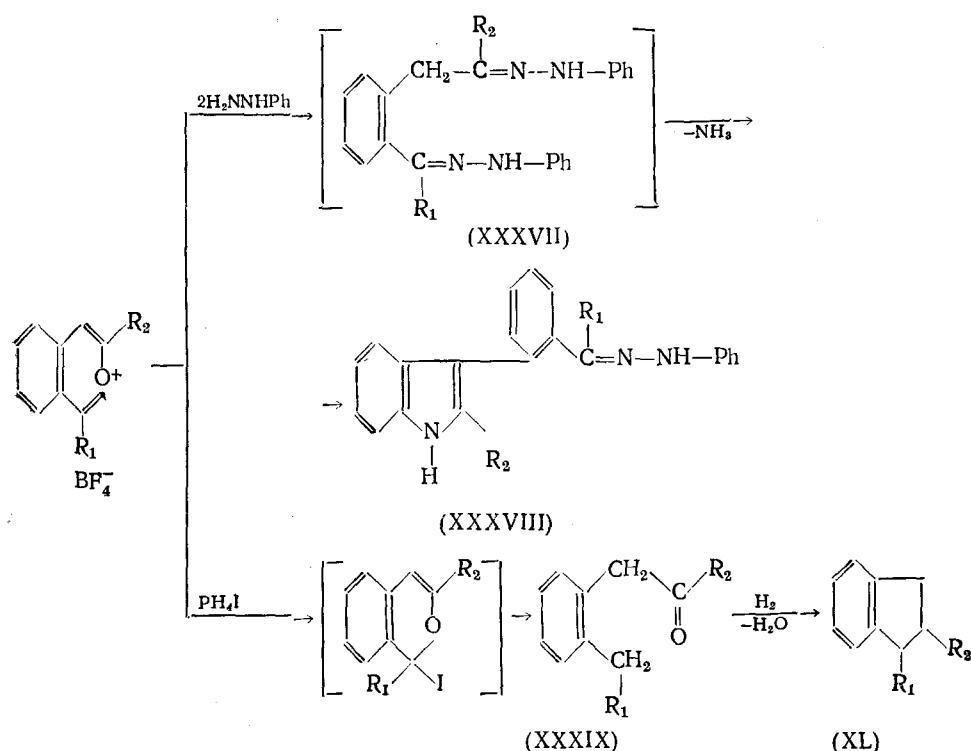
Производные бензофурана образуются и при окислении 2-бензопирилиевых солей перекисью водорода ⁸³



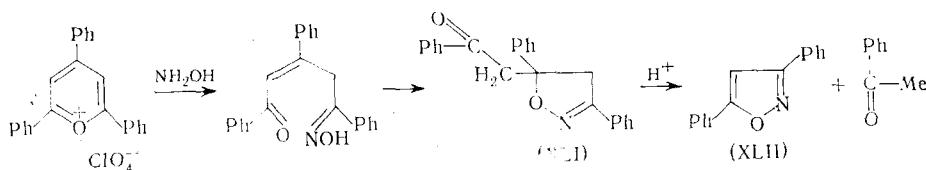
При действии на 2,4,6-тризамещенные пирилиевые соли дицентровых нуклеофилов, реакция идет, вероятно, за счет α - и γ -положений пиранового кольца, что в конечном счете приводит к перециклизации в пятичленный цикл с двумя гетероатомами. Так, с двойным избытком гидразина или фенилгидразина соли пирилия превращаются в пиразолы ⁴², ⁴⁶, ⁸⁴.



Реакции хромилиевых солей с гидразином и фенилгидразином также идут с сужением цикла ⁸⁵. Изохромилиевая соль с фенилгидразином дает индол (XXXVIII) через бис-фенилгидзон (XXXVII) ¹⁹. С фосфорнидиодидом (PH_4I) изохромилиевая соль в ледяной уксусной кислоте образует индан (XL) через промежуточный кетон (XXXIX) ¹⁹ по схеме:

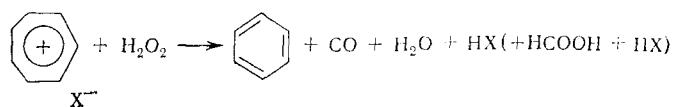


Подобно гидразину и фенилгидразину, другой дицентровой реагент — гидроксиламин — приводит к изоксазолинам (XLI), которые могут быть далее легко превращены в изоксазолы (XLII)^{84, 86}.

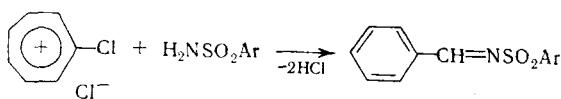


Жунгиету с сотр.^{87, 88} применили эту реакцию к солям 4-индолилпиррили и получили производные индола, содержащие изоксазольный и изоксазолильный циклы.

В химии катиона тропилия обнаружено сужение семичленного цикла в шестичленный при действии перекиси водорода. Вольгин с соавторами⁷ показали, что при действии на ион тропилия разбавленного водного раствора перекиси водорода образуется бензол, окись углерода и муррывиновая кислота:

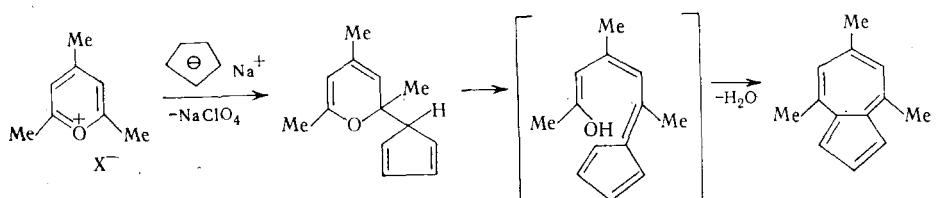


При взаимодействии хлорзамещенного катиона тропилия с сульфамидами в присутствии диметиламина также проходит перегруппировка с сужением цикла⁸⁹

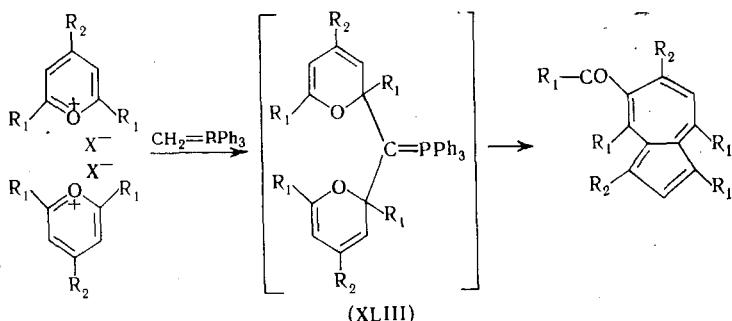


6. Расширение цикла ароматических катионов

Формально реакции солей пирилия с расширением шестичленного кольца до семичленного можно представить как взаимодействие обоих α -положений пиранового цикла с дицентровым (органическим или неорганическим) нуклеофилом. Исторически первым случаем такой реакции явился разработанный Хаффнером и Кайзером⁹⁰ синтез 4,6,8-триметилазулена взаимодействием 2,4,6-триметилпирилий перхлората с циклопентадиенилнатрием в тетрагидрофуране (ТГФ).

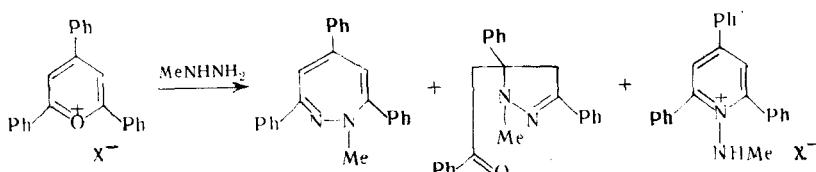


Синтез этого типа распространен и на другие пирилиевые соли⁹¹. При взаимодействии перхлората 1,3-диметил-5,6,7,8-тетрагидро-2-бензопирилия с циклопентадиенилнатрием был получен 4,10-диметил-5,6,7,8-тетрагидробензазулен⁹². Несколько иным путем идет построение азулена из солей пирилия по реакции Виттига^{78, 93}. Так, метилентрифенилfosфоран реагирует с двумя молекулами пирилиевой соли по схеме:



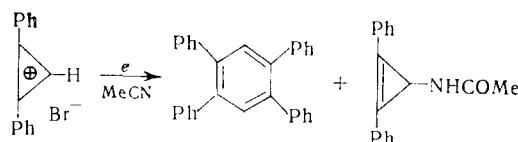
Реакция, вероятно, протекает через промежуточное соединение (XLIII). Этим путем можно получить разнообразные азулены.

Соли пирилия с алкилгидразинами и гидразинами образуют 1,2-диазепины, правда с незначительным выходом⁹⁴, основным продуктом являются N-аминопиридиневые соли:

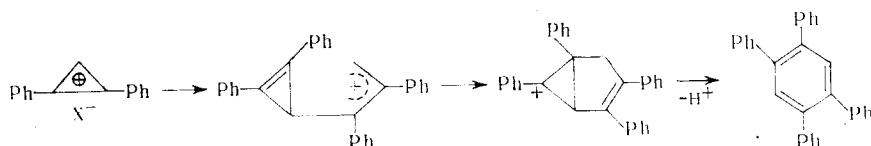


Производные 1-аминопиридиния, образующиеся из солей алкилпирилия и гидразина могут далее превращаться в диазепины⁹⁵. Жунгитеу^{88, 96} получил диазепины из солей индолилпирилия. При обработке тетрафторбората 2,4,6-трифенилтиапирилия гидразином был выделен 3,5,7-трифенил-4Н-1,2-диазепин⁹⁴, Балабан подтвердил его строение^{84, 97}.

Присоединение нуклеофильных агентов к катиону циклопропенилия часто ведет к раскрытию цикла и образованию менее напряженной четырех-, пяти- или шестичленной циклической системы. Так, при восстановлении 1,2-дифенилциклогексенильного катиона в ацетонитриле выделен 1,2,4,5-тетрафенилбензол^{98, 99}:

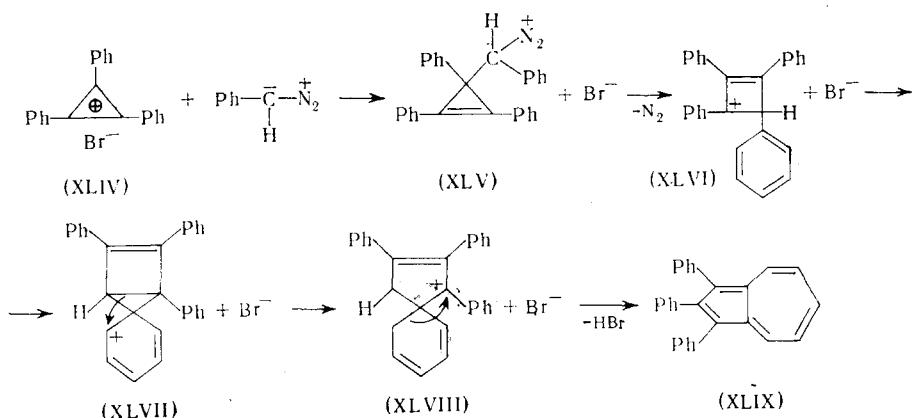


Для реакции 1,2-дифенилциклогексенильного катиона с циклопропеном, приводящая к тетрафенилбензолу на основании строения конечного продукта предложен⁹⁸ следующий механизм реакции:

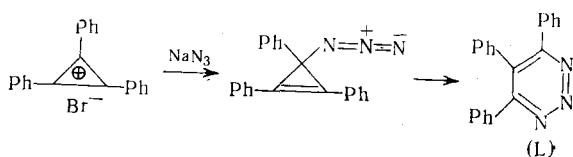


Аналогичная реакция трифенилциклогексенилий бромида с 1,2,3-трифенилциклогексеном приводит к гексафенилбензолу. Выход этого продукта мал и основным является 2,3-дифенилиндан.

Еще один способ синтеза труднодоступных азуленов на основе солей циклопропенилия представляет схему:



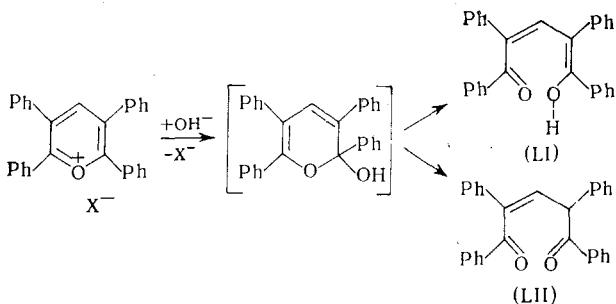
Присоединение фенилдиазометана к катиону (XLIV) приводит к соли диазония (XLV), которая путем ряда последовательных превращений (XLVI→XLVII→XLVIII→XLIX) образует азулен⁹⁹. С азидом натрия XLIV превращается в 4,5,6-трифенилтриазин (L)^{100, 101}:



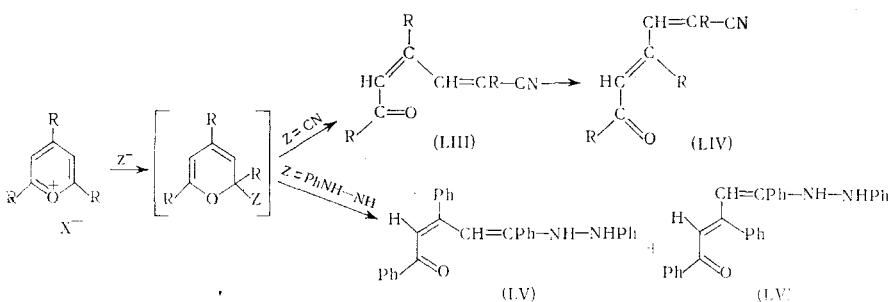
Эта реакция с образованием стабильного ненапряженного кольца типична для многих производных циклопропена.

7. Раскрытие циклов

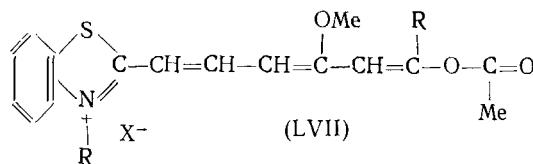
Простейшей реакцией ароматических катионов с нуклеофилами можно считать раскрытие кольца циклических катионов, при котором невозможна циклизация в новую ароматическую систему. Довольно детально изучены продукты присоединения гидроксил-ионов^{102, 103}, цианид-иона¹⁰⁴ и фенилгидразинов¹⁰⁵. При гидролизе 2,3,5,6-тетрафенилпирилиевых солей получаются два изомера — енолкетон (LI) и *цис*-дикетон (LII).



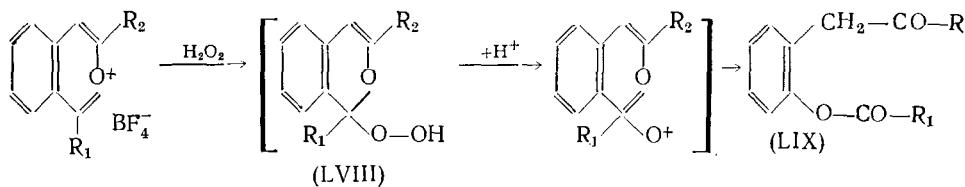
Балабан и Неницеску¹⁰⁴ установили, что цианид-ион с пирилиевой солью дает циано-*цис*-алкадиенон (LIII), который в кислой среде превращается в *транс*-изомер (LIV). При взаимодействии арилзамещенных пирилиевых солей с фенилгидразином получаются два изомера и только α -фенилгидразиды (LV) превращаются в пиридиниевые соли³⁷, а β -фенилгидразиды (LVI) остаются в раскрытой форме¹⁰⁵:



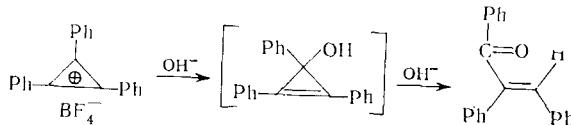
Толмачев^{106, 107} исследовал взаимодействие алcoxипирилиевых и бензопирилиевых солей с четвертичными солями азотистых гетероциклов, содержащих активные метильные или метиленовые группы. При этом образуются цианины: в некоторых случаях происходит раскрытие пирилиевого кольца и получаются цианиновые красители типа (LVII)



При действии перекиси водорода на изохромилиевые соли образуется продукт окисления (LVIII) и затем фениловый эфир (LIX). Фениловый эфир был получен и ранее Дильтеем¹⁰⁸ из хромилиевой соли действием перекиси водорода:



Раскрытие солей трифенилциклопропенилия легко происходит уже при действии водного раствора щелочи^{109, 110}:



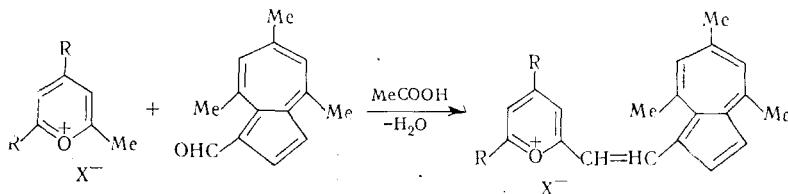
III. РЕАКЦИИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ КАТИОНОВ

Заместители у ароматических катионов существенно изменяют ход некоторых реакций, протекающих с сохранением пирилиевого цикла. Так, при растворении пирилиевых солей, содержащих метильные заместители, в тяжелой воде или в дейтерированной уксусной кислоте происходит замещение атомов водорода метильных групп на дейтерий^{63, 111, 112}. Дейтерированные или частично дейтерированные 2,4,6-триметилпирилиевые соли являются исходными при получении ароматических или гетероциклических соединений с дейтерированными боковыми цепями¹¹³.

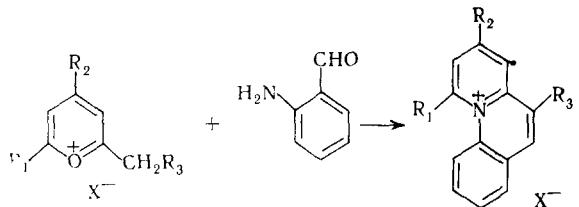
Нитрование перхлората 2,4,6-трифенилпирилия происходит по всем трем фенильным ядрам, при этом α -фенильные группы нитруются в мета-, а γ -фенильная группа в пара-положения ¹¹⁴⁻¹¹⁶. Менее активные электрофильные реагенты (ацил-, алкил-катионы) не реагируют с фенилзамещенными пирилиевыми солями.

1. Конденсация по α - или γ -метильной группе

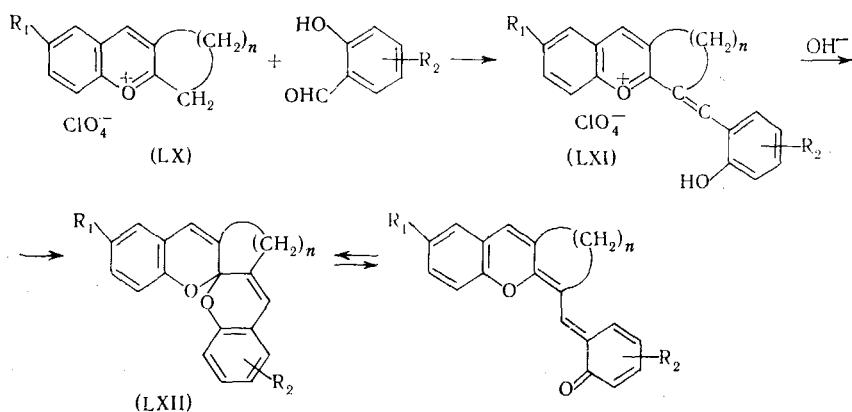
Конденсация α - или γ -метилзамещенных пирилиевых солей с альдегидами ароматического ряда рассмотрена в работах¹¹⁷⁻¹²⁶. С азуленальдегидами α -метилпирилиевые соли дают азуленовые производные пирилия¹²⁷:



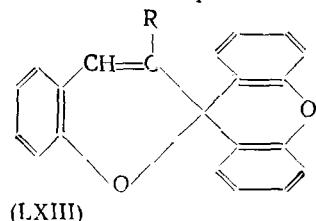
Основываясь на способности метилпирилиевых солей реагировать с альдегидной и аминогруппами, Димрот¹²⁸ предложил простой способ получения солей бензо-[C]-хинолизиния из 2,4,6-тризамещенных пирилиевых солей, имеющих α -CH₂R-группу и 2-аминобензальдегида:



Изучена конденсация 3-формилфлавена метильными группами различных солей пирилия¹²⁹. При конденсации перхлората 1-метил-3-фенил-5,6,7,8-тетрагидро-2-бензопирилия с алифатическими, ароматическими и гетероциклическими альдегидами получены 1-стирильные производные^{130, 131}. На основе солей 2,3-циклоалкенобензопирилия (LX) и *o*-оксибензальдегидов синтезированы стирильные производные типа (LXI), которые при действии оснований переходят в спиропираны (LXII)¹³².

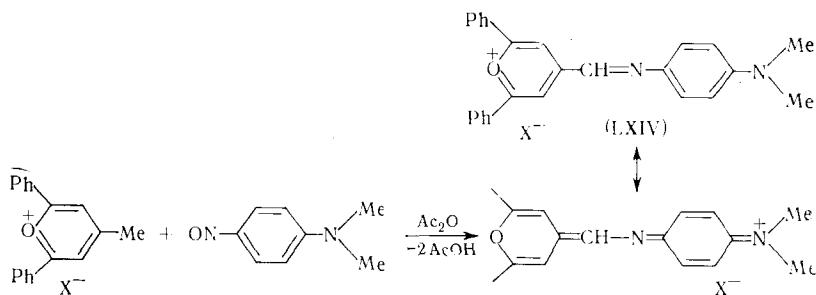


Переход от стирильных производных к спиропиранам возможен только в случае бензопирилиевых солей. В стирильных производных, полученных на основе солей пирилия, происходит раскрытие пирилиевого кольца¹³². Алкильная группа в положении 9 солей ксантилия также конденсируется с карбонильной группой ароматических альдегидов¹³³, образуя интенсивно окрашенные соли стирилксантилия¹³⁴:

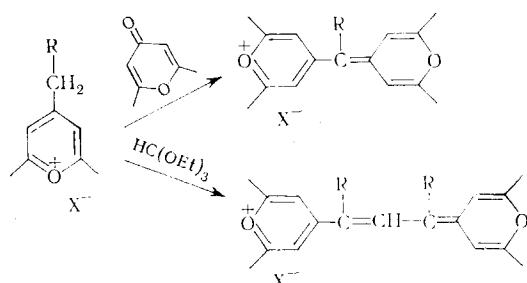


Продукт конденсации солей алкилксантилия с *o*-оксибензальдегидами переходит в спиропираны типа (LXIII)¹³⁵. Аналогично реагируют соли метил-, этил- и бензилтропилия с ароматическими альдегидами¹³⁶, давая стирилзамещенные соли тропилия. *p*-Нитрозодиметиланилин, хотя и зна-

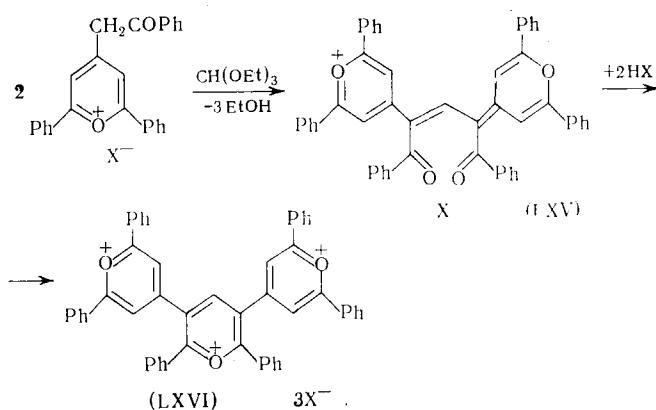
чительно менее активен, все же в жестких условиях конденсируется с α - и γ -метильными или метиленовыми группами с образованием мезомерных пирило-азометинперхлоратов (оснований Шиффа типа LXIV). Кислотный гидролиз получаемых кетоиминов приводит к соответствующим кетонам, тогда как альдимины остаются без изменения¹³⁷. Предложена схема конденсации:



В аналогичных условиях происходит конденсация с пиронами. Исследования^{138–141} позволили разработать синтез ряда практически важных пирилоцианинов. Пирилоцианины получают также конденсацией метил- или метиленпроизводных пирилиевых солей с ортомуравынным эфиром¹⁴²:

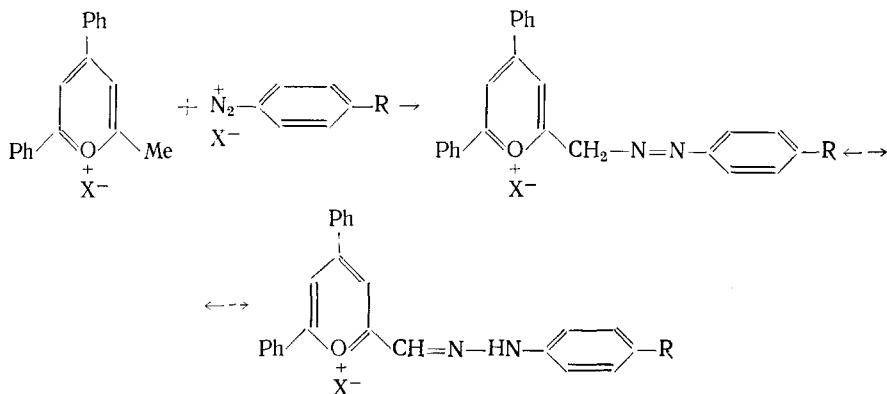


Пирилоцианин (LXV), полученный из 2,6-дифенил-4-фенацилпирилия и ортомуравынного эфира, при протонировании циклизуется в три-спирелиевый катион (LXVI)¹⁴³:



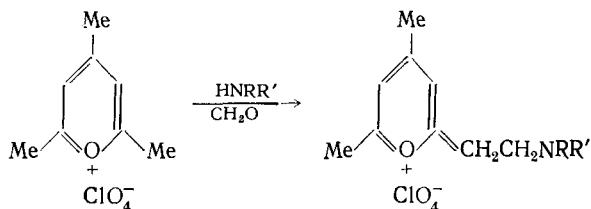
В работах^{139–144} исследовано взаимодействие пиронов с различными солями пирилия в уксусном ангидриде. При этом образуются окрашенные симметричные и несимметричные пирилоцианины.

Как показано^{145, 146}, хлорид 2,4-дифенил-6-метилпирилия в спиртовом растворе в присутствии хлористого водорода вступает в реакцию азосочетания с солями диазония.



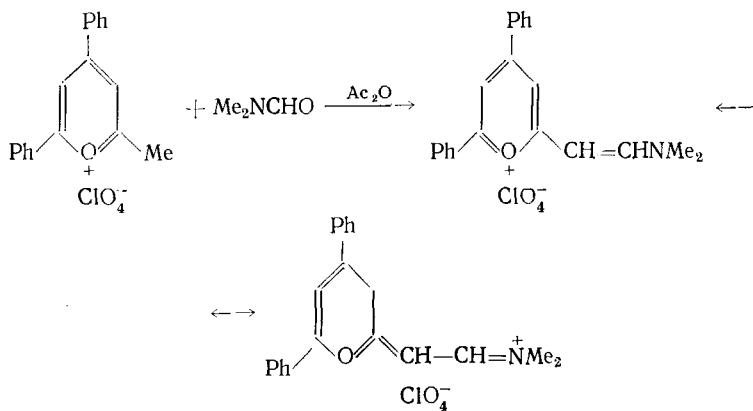
Метильная группа, находящаяся в положении 9 солей ксантилия, также конденсируется с солями диазония с образованием азосоединения¹⁴⁷.

Благодаря высокой активности водородных атомов α -метильных групп пирилиевые соли удалось ввести в реакцию Манниха с формалином и различными аминами с образованием аминопроизводных пирилиевых солей¹⁴⁸:



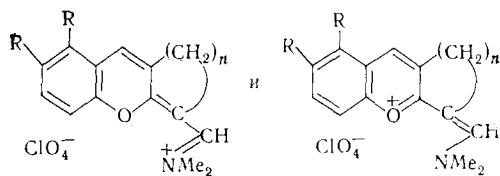
Реакция Манниха была проведена и с некоторыми природными аминами¹⁴⁸.

α -Метилпирилиевые соли с N,N-диметилформамидом в уксусном ангидриде даютmonoиминиевые соли, а с комплексом Вильсмайера — дииминиевые соли¹⁴⁹:



Моноиминиевые соли могут быть получены из алкилпирилиевых солей и N,N-диметилтиоацетамида в уксусном ангидриде или на основе

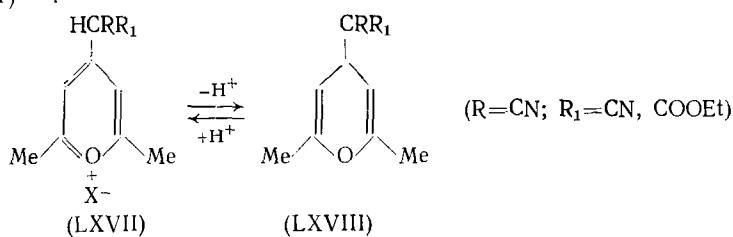
других N,N-диалкиламидов в присутствии хлорокиси фосфора. При гидролизе иминиевые соли дают альдегиды или кетоны¹⁴⁹. Проведено формилирование и винилформилирование 2,3-циклоалкенобензопирилия¹⁵⁰. Полученные соединения могут быть представлены двумя формами:



2. Нуклеофильное замещение алcoxигрупп циклических катионов

Алcoxигруппы в положении 4 пирилиевых солей очень легко подвергаются нуклеофильному замещению даже слабыми нуклеофилами. Так, уже при перекристаллизации перхлората 2,6-диметил-4-метоксикирилия из этилового спирта метоксигруппа замещается на этоксигруппу, перекристаллизация этоксикирилия из метилового спирта вновь приводит к 2,6-диметил-4-метоксикирилию¹⁵¹. В воде алcoxигруппы замещаются на гидроксильные, алcoxикирилиевые соли гидролизуются до пиронов¹¹. Тиолы (такие, как бензилмеркаптан) и вторичные амины (такие, как пиперидин или морфолин) действуют аналогично^{151, 152}.

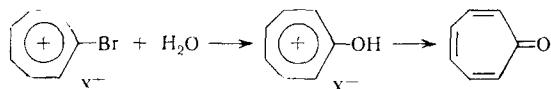
Сульфиды (H_2S , $NaHS$, Na_2S), взаимодействуя с 4-алcoxикирилиевыми солями, замещают алcoxигруппы на меркаптогруппы¹⁵³. Соединения, содержащие активные метиленовые группы, вытесняют метоксигруппу в пирилиевых солях с образованием соединений типа (LXVII), которые могут превращаться в метиленпирановые производные (LXVIII)¹⁵⁴:



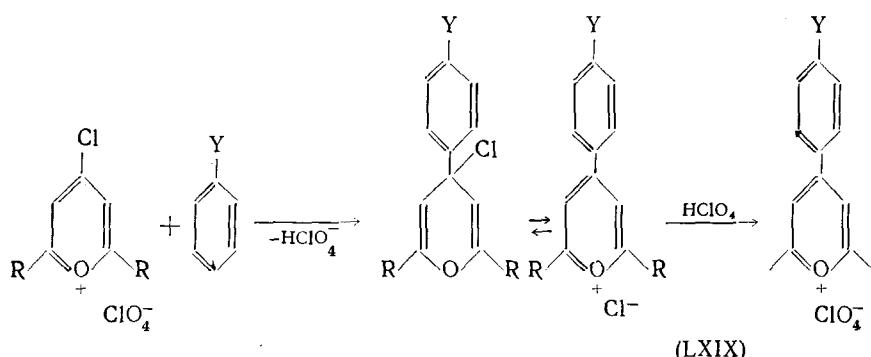
Подобным образом соли метокситропилия в среде ацетонитрила со вторичными аминами дают диалкиламинопроизводные тропилия¹⁵⁵. Реакции алcoxитропилиевых и циклопропенилиевых катионов с различными нуклеофилами описаны в работе¹⁵⁶.

3. Реакции галогензамещенных солей пирилия и тропилия

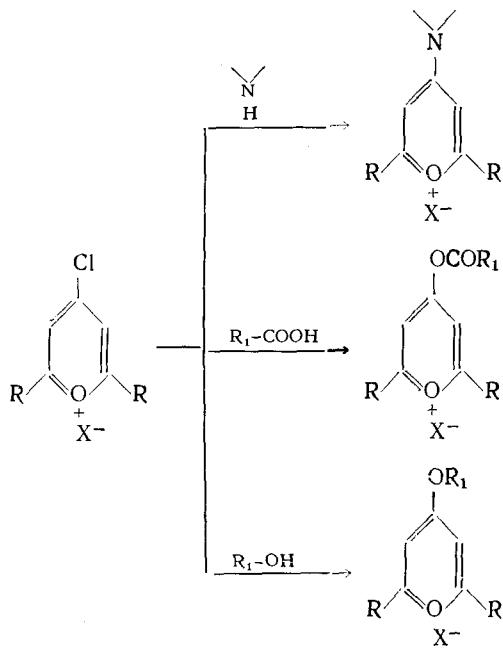
Соли бромпроизводного тропилия с водой дают тропоны¹⁵⁷:



Недавно показано^{158, 159}, что галогензамещенные соли пирилия способны вступать во взаимодействие с органическими нуклеофилами, образуя соли пирилия с заместителями, соответствующими взятому нуклеофилу (соли типа LXIX)



Указанная реакция приложена также к солям тиапирилия, бензопирилия и ксантилия¹⁵⁹. 4-Галогензамещенные соли пирилия реагируют со вторичными циклическими и ациклическими аминами¹⁶⁰, а также с гидроксилсодержащими соединениями (спирты, кислоты, фенолы)¹⁶¹ с образованием производных амино-алкокси-, ацилокси- и феноксипроизводных солей пирилия соответственно (реакция N- и O-пирилирования):



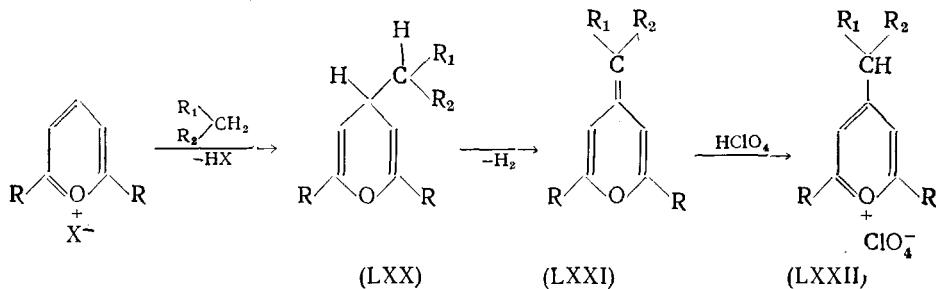
В реакции хлортропилиевого катиона со спиртами, меркаптанами и N-алкилариламинами происходит нуклеофильное замещение аналогично N- и O-пирилированию^{89, 162}.

IV. РЕАКЦИИ С СОХРАНЕНИЕМ ЦИКЛА

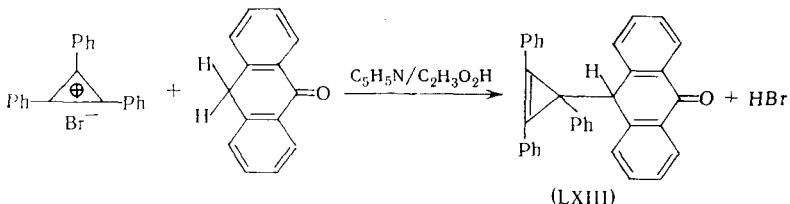
Многочисленные реакции ароматических катионов с нуклеофильными реагентами протекают преимущественно с сохранением цикла. Исключение составляют моноциклические 2,4,6-тризамещенные соли пирилия. Однако, если γ -положение пирилиевого кольца не замещено, то возможна нуклеофильная атака в это свободное положение, и тогда образуется относительно стабильный 4Н-пиран.

1. Взаимодействие с соединениями, содержащими активные метиленовые группы, и с металлоорганическими соединениями

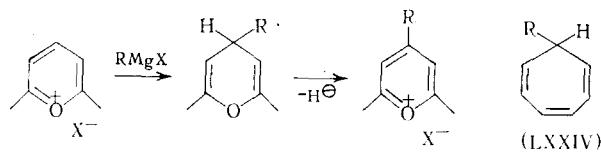
2,6-Дизамещенные катионы пирилия реагируют с соединениями, содержащими активные метиленовые группы в присутствии трет.-бутилата калия с образованием соответствующих 4Н-пиранов (LXX) ^{163, 164}:



Пираны (LXX) с кислотой дают исходные соли и только мягким окислением в (LXXI) или действием трифенилфеноксильным радикалом с последующей обработкой хлорной кислотой удается перейти к новой соли пирилия (LXXII). Вицнгер с сотр. провел конденсацию пирилиевых и тиапирилиевых солей с соединениями, содержащими активные метиленовые группы, в присутствии ацетата натрия^{165, 166}. Подобные реакции известны также в ряду флавилия^{164, 167}. Соли тропилия в таких реакциях образуют замещенные тропилидены^{168, 169}. Аналогично протекает реакция солей тропилия с алифатическими альдегидами^{170, 171}, алифатическими и жирноароматическими кетонами¹⁶⁹, а также с соединениями, содержащими активированные двойные связи. В ряду циклопропенилиевых катионов эти реакции изучены мало. Известно, что трифенилциклогексенилий бромид с анtronом в присутствии пиридина и уксусной кислоты образует (LXXIII)¹⁷².

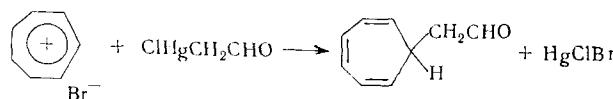


Ароматические катионы легко вступают в реакции с металлоорганическими соединениями. В эфирном растворе реактива Гриньяра пирилиевые соли переходят в 4Н-пираны, которые способны отщеплять гидрид-ион с образованием 2,4,6-тризамещенных пирилиевых солей¹⁶³. Так, от перхлората 2,6-дифенилпирилия можно перейти к 2,6-дифенил-4-алкил- или арилпирилиевым солям¹⁶³:

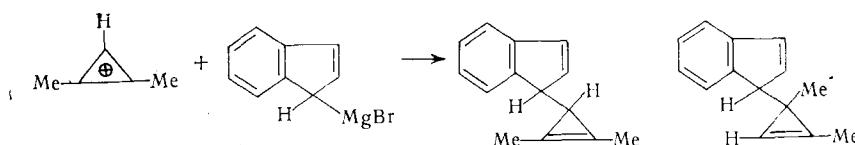


При действии металлоорганических соединений тропилийбромид дает тропилидены (LXXIV)^{156, 173}. Аналогично проходит реакция цикло-

пропенильного иона с магний- и литийорганическими соединениями^{174, 175}. Интересна реакция солей тропилия с некоторыми ртутьорганическими соединениями^{170, 171}.

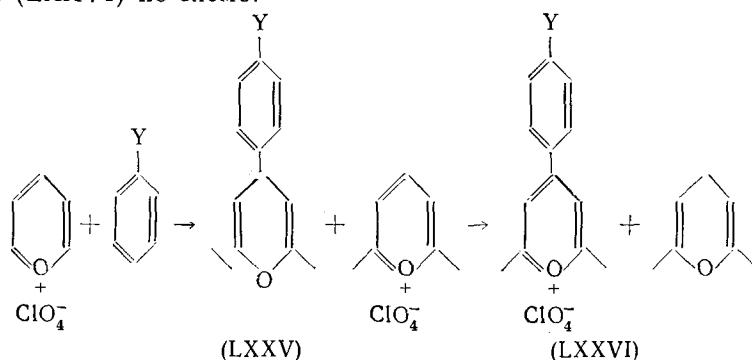


С цикlopентадиенилнатрием или цикlopентадиениллитием катионы тропилия взаимодействуют с образованием цикlopентадиенилциклогептатриена^{156, 171}. Катион диметилциклопропенилия с инденилмагнийбромидом образует смесь двух изомерных диметилинденилциклопропенов. Образование смеси свидетельствует, что заряд в катионе циклопропенилия распределен между тремя кольцевыми углеродами, а не фиксирован на каком-то одном из них¹⁷⁶.



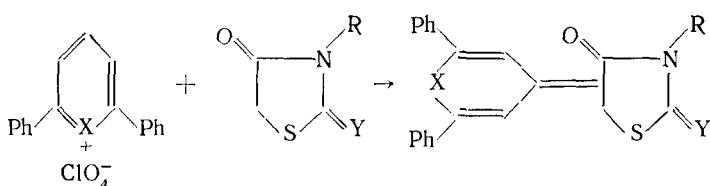
2. Реакция пирилирования

Можно было предположить, что пирилиевые соли, не имеющие заместителя по крайней мере, в одном из α -, γ -положений, должны взаимодействовать с реакционноспособными соединениями, давая новые 2Н- или 4Н-пираны (например, LXXV). Однако оказалось¹⁷⁷⁻¹⁷⁹, что промежуточно образующийся пиран (LXXV) в присутствии перхлората 2,6-дифенилпирилия отщепляет гидрид-ион, превращаясь в пирилиевый кation (LXXVI) по схеме:

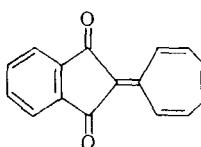


Отщепление гидрид-иона катионом пирилия возможно лишь в том случае, если в γ -положении пирана (LXXV) будет достаточно большая электронная плотность (больше, чем в пиране, γ -положение которого свободно). Реакция пирилирования распространена на различные нуклеофилы и гетероароматические катионы¹⁷⁹.

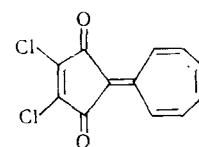
Ранее Вицингер с сотр.^{165, 166} провели конденсацию тиалирилиевой и флавилиевой солей с диметилалином в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия, а Крёнке — в уксусном ангидриде¹⁶⁴, однако эти реакции не получили распространения для синтеза пирилиевых солей. Изучено взаимодействие различных азолидонов-4 с незамещенными со-лями пирилия¹⁸⁰. Процесс протекает легко без какого-либо катализатора и независимо от замещения в пирановом кольце:



В ряду тропилиевых солей замена подвижного водорода на циклогептатриенильный остаток получила большое применение при синтезе производных циклогептатриена¹⁸¹. Так, семичленное кольцо удалось ввести в молекулы различных циклических соединений^{182, 183}. Хафнер¹⁸⁴ и Андерсон¹⁸⁵ тропилировали азулен, а Китахара с сотр. с помощью реакции тропилирования получил хиноны ряда сексквифульвалена (LXXVII, LXXVIII)¹⁸⁶:

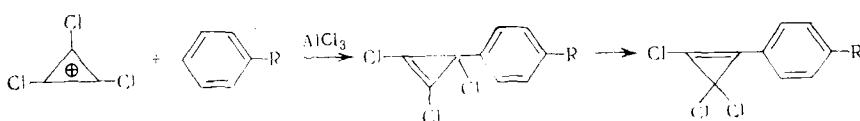


(LXXVII)

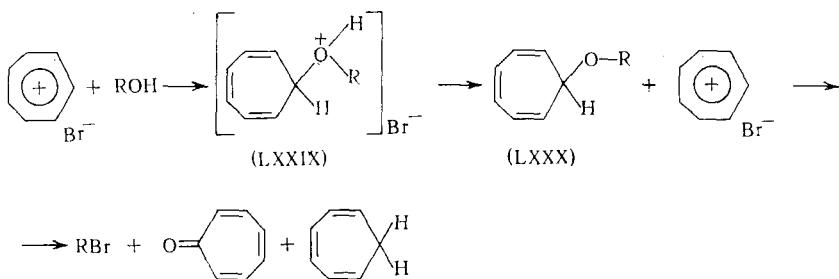


(LXXVIII)

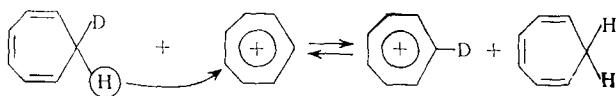
Трихлорзамещенный катион циклопропенилия принимает участие в реакции электрофильного замещения ароматического ядра (с бензолом, толуолом, хлор- и фторбензолом)^{187, 188} по типу реакции Фриделя — Крафтса:



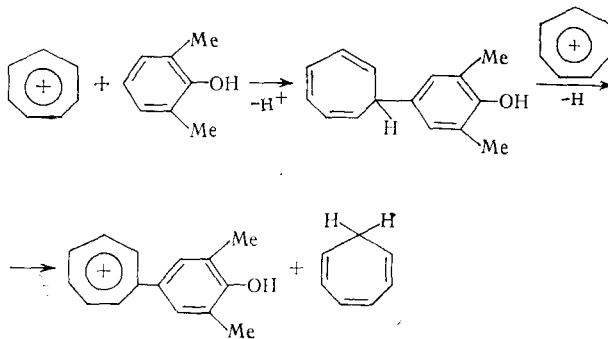
Реакцию можно провести с последовательным замещением всех трех положений. Со спиртами (первичными, вторичными и третичными) катионы тропилия и циклопропенилия дают алкоксипроизводные тропилидена и циклопропена^{189, 190}. Считается, что в реакции катиона тропилия со спиртами первым актом является образование гидроксониевого соединения (LXXIX), которое легко теряет протон и превращается в алкилтропиловый эфир (LXXX). Последний взаимодействует со второй молекулой соли тропилия с образованием циклогептатриена, тропона и галогенного алкила¹⁹⁰:



Курсанов и др.¹⁹¹ изучили взаимодействие иона тропилия с простыми эфирами. Гидридные перемещения в системе тропилий — циклогептатриен детально рассмотрены Вольпиным и др. с использованием дейтерированного тропилидена¹⁹²:



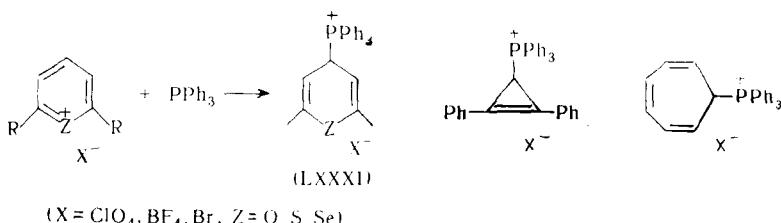
Многократные гидридные переходы в этой системе приводят к распределению дейтерия между тропилием и циклогептатриеном. С переносом гидрид-иона протекают многие реакции тропилия с реакционноспособными органическими соединениями. Так, взаимодействие с 2,6-диметилфенолом (по данным¹⁹³) протекает по схеме:



Многочисленные реакции гидридного перемещения с участием катиона тропилия подробно рассмотрены в монографии¹⁹⁴.

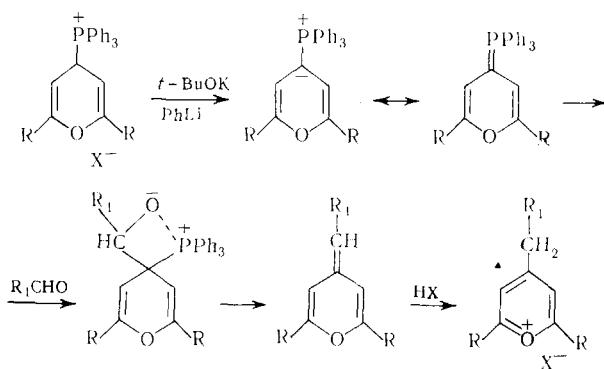
3. Фосфорорганические производные ароматических катионов

Гетероароматические катионы со свободным α - или γ -положением легко и почти количественно реагируют с трифенилfosфином с образованием фосфониевых солей (LXXXI)^{195, 196}. Как оказалось, эта реакция приложима также к катионам тропилия и циклопропенилия¹⁹⁷.



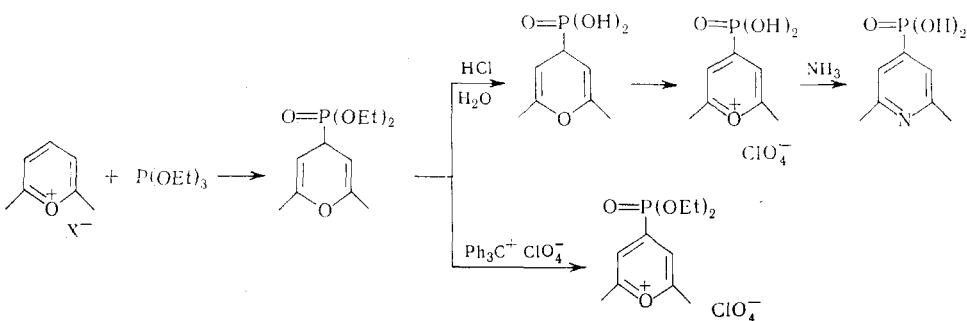
($X = \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{Br}, Z = \text{O, S, Se}$)

При действии оснований на суспензию этих солей в эфире при охлаждении (до -30° и ниже) образуются фосфораны (например, из фосфониевых солей и фениллития или *трет*-бутилата калия), которые нормально реагируют с карбонильными соединениями¹⁹⁵:



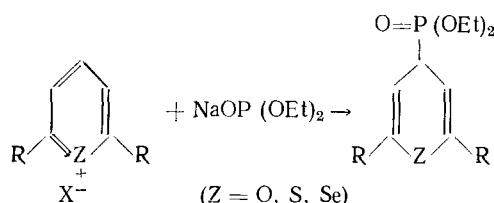
Синтез фосфониевых солей, фосфоранов и реакции последних с карбонильными соединениями исследованы весьма подробно¹⁹⁸. Реакция имеет общий характер и позволяет широко варьировать карбонильные компоненты¹⁹⁹.

Подробно исследована^{200–202} реакция галогенидов рассматриваемых ароматических катионов с триэтилфосфитом, протекающая по типу перегруппировки Арбузова. Получающиеся фосфонаты подвергаются различным превращениям. Например, пиринилфосфонаты (на основе разнообразных солей пирилия и триэтилфосфита) кислотным гидролизом превращены в пиринилфосфоновые кислоты, последние отщеплением гидрид-иона переведены в соответствующие соли пирилия с остатком фосфоновой кислоты. Рециклизация этой соли приводила к пиридинилфосфоновой кислоте.



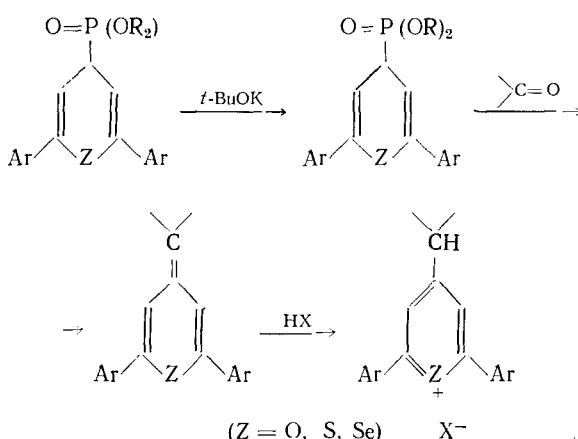
С другой стороны, пиринилфосфонат легко переводится в пирилилфосфонат. Реакция применима для любых заряженных ароматических систем, однако циклопропенил- и циклогептатриенилфосфоновые кислоты и их эфиры не удалось превратить в соответствующие соли.

Перегруппировка Арбузова в ряду ароматических катионов проводится в довольно жестких условиях, чем обусловлены побочные реакции. Эта перегруппировка применима только для хлоридов, бромидов и иодидов соответствующих солей. Однако последние труднодоступны, гигроскопичны и часто неустойчивы при хранении. Этих недостатков удается избежать, если проводить реакцию рассматриваемых соединений с натриевой солью диэтилфосфита по Михаэлису — Беккеру²⁰³:



Получающиеся фосфонаты превращаются в фосфоновые кислоты и в пирилиевые соли с фосфорсодержащими заместителями²⁰⁴, как это описано выше.

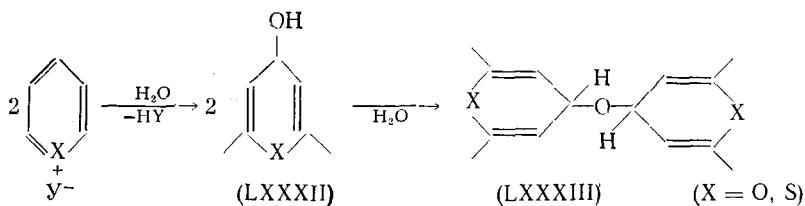
Фосфонаты на основе различных ароматических катионов, полученные по Михаэлису — Беккеру, с трет.-бутилатом калия дают окрашенные активные карбанионы. Последние *in situ* легко реагируют с различными карбонильными соединениями, приводят в конечном итоге к арилiden- или алкилиден-производным пиранам и подобным соединениям^{204, 205}. Предлагается следующая схема реакции:



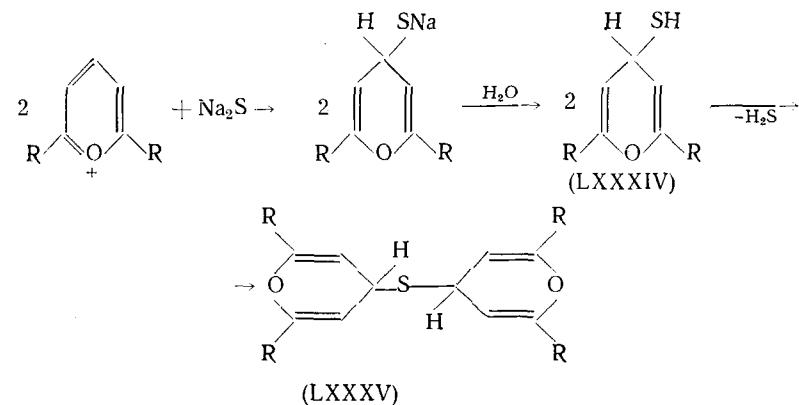
Это, вероятно, наиболее простой и удобный метод введения экзоциклической двойной связи в пирановые, тиа-, селенапирановые и другие циклы на основе солей пирилия, флавилия, ксантилия, тропилия, циклопропенилия и др.

4. Взаимодействие с некоторыми неорганическими нуклеофилами

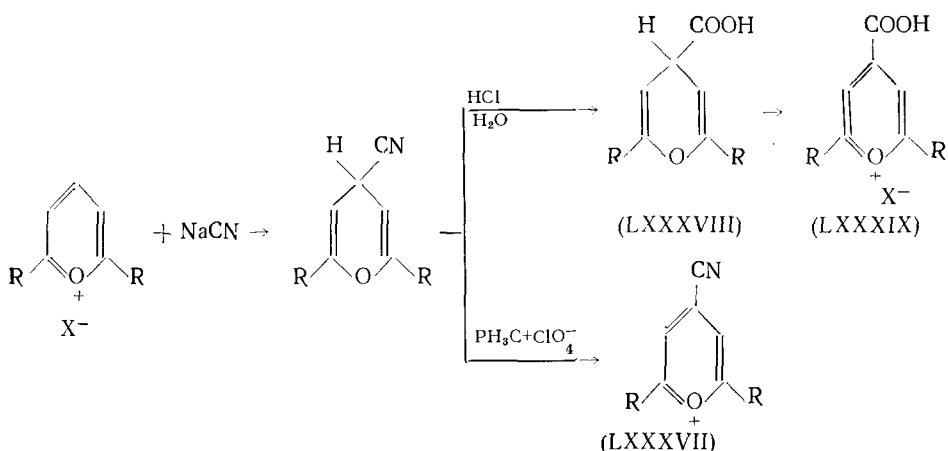
Соли пирилия и тиапирилия со свободным γ -положением в присутствии органических оснований (пиридин, гексаметилентетрамин) дают α , α' , α'' , α''' -тетрафенил- γ , γ' -дипирилиловый или -дитиапирилиловый эфир (LXXXIII)²⁰⁶. Наиболее вероятно, что рассматриваемая реакция протекает через промежуточное образование 2,6-дифенил-4-оксипирана (LXXXII).



Органические основания можно заменить водным раствором бикарбоната натрия. Этот метод превращения пирилиевых солей в дипираниловые эфиры сходен с реакцией образования дитропилового¹⁷³, дициклического¹⁰ и диксантилового²⁰⁷ эфиров из соответствующих солей. Интересно, что 2,6-дифенилпирилий перхлорат с сульфидом натрия в водно-эфирной среде не образует соответствующий дипиранилсульфид аналогично дипираниловому эфиру²⁰⁶ и дитропилсульфиду¹⁷³. Оказалось, что в этих условиях образуется меркаптопиран (LXXXIV), и только при нагревании в инертных растворителях последний отщепляет сероводород, превращаясь в дипиранилсульфид (LXXXV)²⁰⁸.



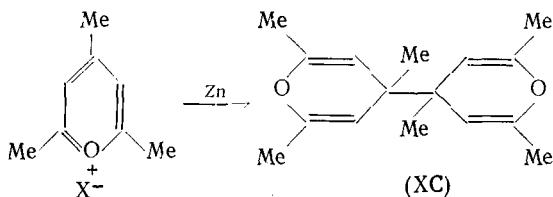
Взаимодействие γ -незамещенных пирилиевых солей с цианистымカリем в водно-эфирной среде приводит к соответствующим γ -цианзамещенным пиранам (LXXXVI). Последние при кипячении с трифенилметилперхлоратом легко отщепляют гидрид-ион, превращаясь в γ -цианзамещенные соли пирилия (LXXXVII)²⁰⁸. С другой стороны, гидролиз пиранов разбавленной соляной кислотой дает карбоксизамещенные пираны (LXXXVIII), переходящие в карбоксилиевые соли (LXXXIX):



В ряду пирилиевых солей изучалось взаимодействие KCN с 2,4,6-тризамещенными катионами пирилия¹⁰⁴, однако в этом случае исключена возможность превращения первоначально образующихся цианзамещенных пиранов в карбоксилированные или, тем более, в циан- и карбоксилиевые соли. Реакция солей тропилия и дифенилциклогексенилия с

цианистым калием приводит к образованию соответственно 7-цианоциклогептатриена^{7, 156} и 1,2-дифенил-3-цианоциклогептана^{8, 175}. Детально изучено взаимодействие солей тропилия с аммиаком. При этом, в зависимости от соотношения компонентов и условий реакции, могут получаться моно-, ди- или тритропиламины или эти амины в смеси¹⁵⁶. Оказалось, что аналогично будут взаимодействовать γ -незамещенные соли пирилия. Однако неожиданно был получен пиридин²⁰⁸. Аминопиран не удалось получить ни с амидом натрия, ни с фталимидом калия. В последнем случае легко получается фталимидное производное пирана, но гидролиз (а также гидразинолиз) по Габриэлю приводит к сильному осмолованию²⁰⁸.

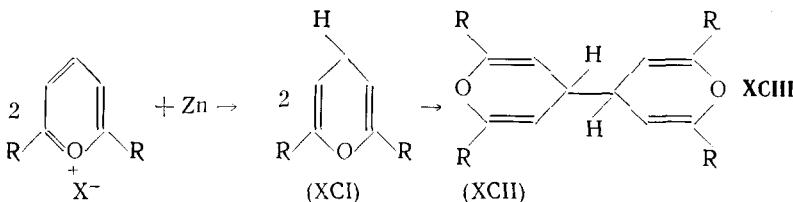
Балабан с сотр. показали²⁰⁹, что при действии металлического цинка на перхлорат с 2,4,6-триметилпирилия происходит одноэлектронное восстановление соли с образованием 2,2', 4,4', 6,6'-гексаметил-4,4'-бис-пирана (ХС):



Этот же продукт был получен при действии динатриевой соли дианиона циклооктатетраэна на триметилпирилий перхлорат²¹⁰.

При нагревании триарилзамещенных пирилиевых солей с порошками металлов (Mg, Cu, Zn, Al) в органических растворителях (спирт, ацетонитрил) соли восстанавливаются с образованием интенсивно окрашенных соединений — свободных устойчивых радикалов²¹¹.

Если такую реакцию проводить с γ -незамещенными солями пирилия в полярном растворителе, то происходит рекомбинация образующихся радикалов (ХСІ) и получаются дипирины (ХСІІ) ²¹².

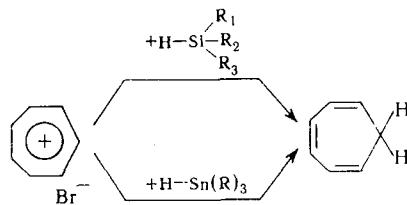


Из флавилиевых солей и их 3-алкил- или 3-арилпроизводных с цинковой пылью в ацетонитриле получают соответствующие димеры²¹³. Ксантилиевые соли при взаимодействии с дисперсным серебром также образуют стабильные радикалы²¹⁴. В ряду тропилия описано¹⁷³ получение дитропила (ХСІІІ) при применении цинковой пыли и других порошков металлов. Тропилий может восстанавливаться до дитропила комплексами переходных металлов¹⁷¹. Аналогию солей пирилия и небензоидных ароматических катионов в реакциях образования и рекомбинации радикалов дополняет также катион циклопропенилия²¹⁵.

Восстановление солей пирилия боргидридом натрия приводит к образованию смесей замещенных 4Н-пиранов и пентадиенононов^{216, 217}. Флавилий перхлорат при восстановлении боргидридом натрия в спирте дает димеры²¹⁸.

При действии алюмогидрида лития или боргидрида натрия (как доноров гидрид-иона) на бромистый тропилий образуется циклогептатри-

ен. Это свойство тропилия как акцептора гидрид-ионов было использовано для исследования гидридных перемещений²¹⁹. Оказалось, что связи Si—H; Sn—H также могут разрываться гетеролитически под действием бромида тропилия²²⁰



Катион циклопропенилия восстанавливается литийалюминийгидридом до циклопропена¹⁷⁴.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бельг. пат. 626528 (1963); С. А., 60, 8822 (1964).
2. L. R. Williams, G. A. Reynolds, J. Appl. Phys., 39, 5237 (1968).
3. A. T. Balaban, W. Schroth, G. Fischer, Adv. in Heteroc. Chem., Acad. Press, N. Y., 10, 241 (1969).
4. K. Dimroth, Angew. Chem., 72, 331 (1960).
5. K. Dimroth, K. H. Wolf, Newer Methods of Preparative Organic Chemistry, Acad. Press, N. Y., 3, 357 (1964).
6. Г. Н. Дорофеенко, С. В. Кривун, В. И. Дуленко, Ю. А. Жданов, Усп. химии, 34, 219 (1965).
7. М. Е. Вольгин, Там же, 29, 298 (1960).
8. И. А. Дьяконов, Р. Р. Костиков, Там же, 36, 1305 (1967).
9. Г. Д. Коломникова, З. Н. Парнес, Там же, 36, 1721 (1967).
10. A. W. Krebs, Angew. Chem., 77, 10, (1965).
11. A. Baeyer, Ber., 43, 2337 (1910).
12. A. Baeyer, J. Picard, Lieb. Ann., 407, 332 (1914).
13. W. Dilthey, J. prakt. Chem., 101, 177 (1921).
14. C. Gastaldi, Gazz. Chim. Ital., 52, 169 (1922).
15. A. T. Balaban, C. Nenitzescu, Lieb. Ann., 625, 66, 74 (1959).
16. С. В. Кривун, Г. Н. Дорофеенко, ХГС, 1966, 656.
17. A. T. Balaban, C. Toma, Tetrahedron, 22, 9 (1966).
18. H. Erlenmeyer, H. Meyenburg, Helv. chim. acta, 20, 1388 (1937).
19. K. Dimroth, H. Odenwälder, Chem. Ber., 104, 2984 (1971).
20. Г. Н. Дорофеенко, Ю. А. Жданов, Г. И. Жунгштуту, С. В. Кривун, Tetrahedron, 22, 1821 (1966).
21. Г. Н. Дорофеенко, Г. В. Лазурьевский, Г. И. Жунгштуту, ДАН, 161, 355 (1965).
22. Г. Н. Дорофеенко, Г. П. Сафарян, В. И. Дуленко, ЖОХ, 36, 811 (1966).
23. Г. Н. Дорофеенко, В. И. Дуленко, Там же, 32, 3445 (1962).
24. Г. Н. Дорофеено, Л. В. Дуленко, В. И. Дуленко, С. В. Кривун, ЖОРХ, 1, 1171 (1965).
25. Г. Н. Дорофеенко, Е. В. Кузнецова, С. В. Кривун, Там же, 2, 1499 (1966).
26. С. В. Кривун, В. И. Дуленко, Л. В. Дуленко, Г. Н. Дорофеенко, ДАН, 166, 359 (1966).
27. Г. Н. Дорофеенко, В. И. Дуленко, Там же, 157, 361 (1964).
28. А. А. Пономарёв, М. В. Норицына, А. П. Кривенько, Там же, 156, 102 (1964).
29. В. И. Дуленко, Н. Н. Алексеев, С. Н. Баранов, ХГС, 1971, 997.
30. В. И. Дуленко, Н. Н. Алексеев, Там же, 1972, 282.
31. Г. И. Жунгштуту, Г. Н. Дорофеенко, Г. В. Лазурьевский, ДАН, 163, 372 (1965).
32. Г. И. Жунгштуту, Л. Н. Воловельский, Г. Н. Дорофеенко, Г. В. Лазурьевский, ХГС, 1965, 318.
33. A. T. Balaban, M. Gavâr, C. D. Nenitzescu, Tetrahedron, 18, 1079, (1972).
34. C. Toma, A. T. Balaban, Tetrahedron, 22, 9, 27 (1966).
35. Е. В. Кузнецова, Г. Н. Дорофеенко, ХГС, 1971, 1437.
36. И. Ф. Бельский, Г. Н. Дорофеенко, Н. С. Простаков, В. П. Шерстюк, Ю. И. Чумаков, Гетероциклы в органическом синтезе, Техника, Киев, 1970, стр. 108.
37. W. Schneider, F. Seebach, Ber., 54, 2285 (1921).
38. W. Schneider, W. Riedel, Там же, 74, 1225 (1941).
39. A. T. Balaban, P. T. Frangopol, G. Mateescu, C. D. Nenitzescu, Bull. soc. chim. France, 1962, 288.

40. K. Dimroth, G. Arnoldy, G. Schiffer, Lieb. Ann., 604, 221 (1957).
41. Г. Н. Дорофеенко, А. Н. Наркевич, Ю. А. Жданов, ХГС, 1967, 1130.
42. Г. Н. Дорофеенко, А. Н. Наркевич, Ю. А. Жданов, О. Е. Шелепин, Т. Г. Сорока, Там же, 1970, 223.
43. E. Schmitz, Chem. Ber., 91, 1488 (1958).
44. W. Dilthey, H. Dierichs, J. prakt. Chem., 144, I (1936).
45. W. Schneider, W. Döbling, R. Cordua, Ber., 70, 1645 (1937).
46. А. Н. Наркевич, Г. Н. Дорофеенко, Ю. А. Жданов, ЖОХ, 36, 819 (1966).
47. А. Н. Наркевич, Г. Н. Дорофеенко, Ю. А. Жданов, ДАН, 176, 103 (1967).
48. Г. Н. Дорофеенко, А. Н. Наркевич, Ю. А. Жданов, Т. Г. Сорока, ХГС, 1970, 315.
49. G. Sudd, C. C. Price, J. Am. Chem. Soc., 83, 1770 (1961).
50. R. Wizinger, P. Ulrich, Helv. chim. acta, 39, 207, 217 (1956).
51. A. Hantzsch, Ber., 22, 2837 (1889).
52. G. Märkl, Angew. Chem., 78, 907 (1966).
53. А. И. Толмачёв, Э. С. Козлов, ЖОХ, 37, 1922 (1967).
54. Г. И. Жунгштету, Ф. Н. Чухрий, А. И. Толмачёв, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 15, 591 (1970).
55. G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, Angew. Chem., 79, 475 (1967).
56. G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, Там же, 79, 59, 947 (1967).
57. K. Dimroth, N. Greif, W. Städe, Там же, 79, 725 (1967).
58. G. Märkl, A. Merz, H. Rausch, Tetrahedron Letters, 1971, 2989.
59. G. Märkl, Third international congress of heterocyclic chemistry, invited lectures. Sendai Japan, 1971, стр. 10.
60. K. Dimroth, F. W. Steuber, Angew. Chem., 79, 410 (1967).
61. D. Manreen, A. N. Hughes, J. Heteroc. Chem., 9, I (1972).
62. U. Thewalt, Angew. Chem., 81, 783 (1969).
63. A. T. Balaban, E. Gård, A. Vasilescu, A. Barabas, J. Labelled Compounds, 1, 182, 266 (1965).
64. В. И. Дуленко, С. Н. Баранов, Г. Н. Дорофеенко, И. Г. Катц, Л. В. Дуленко, ДАН, 195, 607 (1970).
65. O. Diels, K. Alder, Ber., 60, 716 (1927).
66. Г. Н. Дорофеенко, В. В. Межерицкий, Б. А. Ардашев, ЖОРХ, 3, 1853 (1967).
67. Г. Н. Жунгштету, Г. Н. Дорофеенко, Б. П. Суханюк, Д. Д. Бубуруз, ХГС, 1970, 1437.
68. K. Dimroth, G. Bränniger, Angew. Chem., 68, 519 (1956).
69. K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell, K. Schlömer, Lieb. Ann., 624, 51 (1959).
70. K. Dimroth, G. Bränniger, G. Neubauer, Chem. Ber., 90, 1631, 2058 (1957).
71. K. Dimroth, W. Umbach, Angew. Chem., 75, 860 (1963).
72. K. Dimroth, G. Laubert, Там же, 81, 392 (1969).
73. R. Gomper, O. Christmann, Chem. Ber., 94, 1795 (1961).
74. K. Dimroth, G. Neubauer, Там же, 92, 2042 (1959).
75. E. Doering, G. Berson, J. Am. Chem. Soc., 72, 118 (1950).
76. G. A. Reynolds, A. Van Allan, J. Heteroc. Chem., 8, 301 (1971).
77. K. Dimroth, G. Neubauer, Angew. Chem., 69, 720 (1957).
78. G. Märkl, Там же, 74, 696 (1962).
79. F. Quint, R. Pütter, W. Dilthey, Ber., 71, 356 (1938).
80. F. Quint, W. Dilthey, Там же, 64, 2082 (1931).
81. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, Там же, 93, 599 (1960).
82. L. Yurd, J. Org. Chem., 29, 3036 (1964).
83. M. Lempert-Sreter, A. Müller, Acta Chim., Acad. Sci. Hung., 50, 381 (1966).
84. A. T. Balaban, Tetrahedron, 24, 5059 (1968).
85. Г. Н. Дорофеенко, В. В. Межерицкий, Н. А. Лопатина, ХГС, 1971, 1112.
86. P. L. Kumber, C. L. Pedersen, C. Buchardt, Acta Chem. Scand., 22, 2719 (1968); 24, 3435 (1970).
87. Г. И. Жунгштету, И. В. Шанцевой, Б. П. Суханюк, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 16, 232 (1971).
88. Г. И. Жунгштету, В. И. Шанцевой, Д. Д. Бубуруз, ХГС, 1973, 45.
89. B. Föhlisch, E. Haug, Chem. Ber., 104, 2324 (1971).
90. K. Hafner, H. Kaiser, Angew. Chem., 70, 419 (1958).
91. K. Hafner, K. D. Asmus, Lieb. Ann., 671, 31 (1964).
92. C. W. Mutz, M. L. De Matte, A. R. Urbanic, W. G. Jsvær, J. Org. Chem., 31, 3013 (1966).
93. K. Dimroth, K. H. Wolf, H. Wache, Angew. Chem., 75, 860 (1963).
94. E. Klingsberg, Abstr. Am. Chem. Soc. Meeting, Sept., 1965, 668.
95. J. Streith, J. M. Cassal, Angew. Chem., 80, 117 (1968).
96. Г. И. Жунгштету, В. И. Шанцевой, Д. Д. Бубуруз, ХГС, 1971, 281.
97. O. Buchardt, C. L. Pedersen, U. Svanholm, A. M. Duffield, A. T. Balaban, Acta Chem. Scand., 23, 3125 (1969).
98. D. M. Stehauwer, D. T. Longone, Tetrahedron Letters, 1969, 5311.
99. T. Shono, T. Toda, R. Oda, Там же, 1970, 369.

100. R. Breslow, R. Boikess, M. Battiste, Там же, 1960, 42.
101. E. Chandross, E. Smolinsky, Там же, 1960, 19.
102. I. A. Berson, J. Am. Chem. Soc., 74, 358 (1952).
103. J. P. Griot, J. Royer, J. Dreux, Tetrahedron Letters, 1969, 2195.
104. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, J. Chem. Soc., 1961, 3566.
105. A. T. Balaban, P. T. Frangopol, G. Mateescu, C. D. Nenitzescu, Bull. soc. chim. France, 1962, 298.
106. А. И. Толмачёв, В. П. Срибная, ЖОХ, 35, 317 (1965).
107. А. И. Толмачёв, Там же, 30, 3640 (1960).
108. W. Dilthey, F. Qurint, J. prakt. Chem., 131, 1 (1931).
109. D. Farnum, M. Burr, J. Am. Chem. Soc., 82, 2651 (1960).
110. R. Breslow, Chin Yuan, Там же, 80, 5991 (1958).
111. D. Farcasiu, E. Gård, Tetrahedron, 24, 474 (1968).
112. E. Gård, I. I. Stănoiu, F. Chiralea, A. T. Balaban, Rev. Roumaine Chim., 14, 247 (1969).
113. A. Barabas, E. Gård, A. Vasilescu, A. T. Balaban, J. Labelled Compounds, 2, 359 (1966).
114. R. J. LeFèvre, J. Pearson, J. Chem. Soc., 1933, 1193.
115. H. E. Johnston, R. J. LeFèvre, Там же, 1932, 2900.
116. C. G. LeFèvre, R. J. LeFèvre, Там же, 1932, 2894.
117. J. S. Buck, I. M. Heilbron, Там же, 123, 2521 (1923).
118. W. Schneider, Lieb. Ann., 432, 297 (1923).
119. W. Dilthey, Y. Fischer, Ber., 57, 1653 (1924).
120. H. В. Хромов-Борисов, А. Н. Гаврилова, ЖОХ, 31, 2192 (1961).
121. N. Brockmann, Ber., 77, 347, 529 (1944).
122. R. Wizinger, A. Grüne, E. Jacobi, Helv. Chim. acta, 39, 5 (1956).
123. I. Kelemen, R. Wizinger, Там же, 45, 1918 (1962).
124. F. M. Hamer, I. M. Heilbron, J. H. Reade, H. N. Wells, J. Chem. Soc., 1932, 251.
125. Ам. пат. 2461484; С. А., 54, 6100 (1949).
126. R. Wizinger, K. Wagner, Helv. Chim. Acta, 34, 2290 (1951).
127. Г. Н. Дорофеенко, Ю. А. Жданов, А. Д. Семенов, В. А. Палчиков, С. В. Кричун, ЖОХ, 36, 1728 (1966).
128. K. Dimroth, H. Odenwälder, Tetrahedron Letters, 1971, 553.
129. G. A. Reynolds, J. A. Van Allan, J. Org. Chem., 36, 600 (1971).
130. Г. Н. Дорофеенко, О. Е. Шелепин, З. Н. Назарова, В. Н. Новиков, Г. П. Тихонова, ЖОХ, 35, 570 (1965).
131. Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеенко, В. А. Палчиков, Там же, 35, 827 (1965).
132. Н. Е. Шелепин, Л. Е. Ниворожкин, Г. Н. Дорофеенко, В. И. Минкин, ХГС, 1970, 1313.
133. N. Alkinson, I. M. Heilbron, J. Chem. Soc., 1926, 676.
134. R. Wizinger, Helv. Chim. Acta, 24, 369 (1941).
135. B. Irving, J. Chem. Soc., 1929, 1093.
136. C. Yutz, Ber., 97, 1349 (1964).
137. M. Simalty, H. Strzelecka, H. Khedija, Bull. soc. chim. France, 1971, 3603.
138. I. Kelemen, R. Wizinger, Helv. Chim. Acta, 45, 1908 (1962).
139. H. Strzelecka, Ann. Chim. (Paris), 1, 220 (1966).
140. M. Simalty, H. Strzelecka, H. Khedija, Tetrahedron, 27, 3503 (1971).
141. H. Khedija, M. Simalty, H. Strzelecka, B. Tchoubar, С. г., 272, 1370 (1971).
142. H. Strzelecka, Ann. Chim. (Paris), 1, 201 (1966).
143. H. Strzelecka, M. Simalty, Bull. soc. chim. France, 1968, 832.
144. M. Simalty, J. Caretto, Sie Sib, Там же, 1970, 3926.
145. H. В. Хромов-Борисов, А. Н. Гаврилова, ЖОХ, 32, 86 (1962).
146. H. В. Хромов-Борисов, А. Н. Гаврилов, Там же, 32, 3211 (1962).
147. R. Wizinger, Cyriax, Helv. Chim. Acta, 28, 1018 (1945).
148. А. Н. Наркевич, Г. Н. Дорофеенко, Ю. А. Жданов, ЖОрХ, 1, 975 (1965).
149. G. A. Reynolds, J. A. Van Allan, J. Org. Chem., 34, 2736 (1969).
150. Н. Е. Шелепин, Н. С. Лосева, Л. Е. Ниворожкин, В. И. Минкин, ХГС, 1971, 733.
151. R. M. Anker, A. H. Cook, J. Chem. Soc., 69, 117 (1946).
152. J. A. Van Allan, G. A. Reynolds, C. C. Petropoulos, J. Heteroc. Chem., 9, 783 (1972).
153. G. Traverso, Ann. Chim. (Rome), 46, 821 (1956).
154. M. Ohta, H. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 707 (1959).
155. E. Haug, B. Föhlisch, Chem. Ber., 104, 2338 (1971).
156. Th. Eicher, A. M. Hansen, Там же, 102, 319 (1969).
157. М. Е. Вольгин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 760.
158. С. В. Кричун, ХГС, 1970, 716.
159. С. В. Кричун, С. Н. Баранов, А. И. Буряк, Там же, 1971, 1320.
160. С. Н. Баранов, А. И. Буряк, С. В. Кричун, Там же, 1971, 279.
161. С. Н. Баранов, А. И. Буряк, С. В. Кричун, ДАН УкрССР, сер. Б, 1971, 629.
162. E. Haug, B. Föhlisch, Naturforsch., 246, 1353 (1969).

163. K. Dimroth, K. Wolf, *Angew. Chem.*, **72**, 777, 778, (1960).
164. Krönke, K. Dickore, *Chem. Ber.*, **92**, 46 (1959).
165. R. Wizinger, H. Tobel, *Helv. chim. acta*, **40**, 1305 (1957).
165. R. Wizinger, H. Angliker, Там же, **49**, 2046 (1966).
167. R. L. Shriner, R. Sutton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3989 (1963).
168. L. C. King, F. Y. Orog, *J. Org. Chem.*, **20**, 448 (1955).
169. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, *ДАН*, **120**, 531 (1958).
170. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, *ЖОХ*, **28**, 330 (1958).
171. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, Там же, **29**, 2855 (1959).
172. B. Föhisch, P. Burgle, *Angew. Chem.*, **76**, 784 (1964).
173. W. E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 352 (1957).
174. R. Breslow, P. Dowd, Там же, **85**, 2729 (1963).
175. H. Prinzbach, D. Seip, U. Fischer, *Angew. Chem.*, **77**, 621 (1965).
176. H. Prinzbach, D. Seip, U. Fischer, Там же, **77**, 258 (1965).
177. С. В. Кривун, *ДАН*, **180**, 615 (1968).
178. С. В. Кривун, Г. Н. Дорофеенко, А. С. Ковалевский, *ХГС*, **1970**, 733.
179. С. В. Кривун, Там же, **1971**, 14.
180. С. Н. Баранов, М. А. Лазовская, С. В. Кривун, Там же, **1971**, 565.
181. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, *Изв. АН СССР. ОХН*, **1957**, 1501.
182. N. W. Jordan, J. W. Elliott, *J. Org. Chem.*, **27**, 1445 (1962).
183. T. Nozoe, S. Itô, T. Tezuka, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 1088.
184. K. Hajner, A. Stephan, C. Bernhard, *Lieb. Ann.*, **650**, 42 (1961).
185. A. G. Anderson, L. L. Replage, *J. Org. Chem.*, **28**, 262 (1963).
186. Y. Kitahara, I. Murata, T. A. Sano, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 924 (1965).
187. S. Tobey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4215 (1964).
188. S. Tobey, *Disert. Abstr.*, **25**, 5571 (1965).
189. R. Breslow, C. Улан, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5991 (1958).
190. З. Н. Парнес, Г. Мур, Р. В. Кудрявцев, Д. Н. Курсанов, *ДАН*, **155**, 1371 (1964).
191. Д. А. Курсанов, З. Н. Парнес, Г. Д. Коломникова, *ЖОрХ*, **3**, 1060 (1967).
192. З. Н. Парнес, М. Е. Вольпин, Д. Н. Курсанов, *Изв. АН СССР. ОХН*, **1960**, 763.
193. R. van Helden, A. Ter Borg, A. Bickel, *Rec. trav. chim.*, **81**, 599 (1962).
194. З. Н. Парнес, Д. Н. Курсанов, Реакции гидридного перемещения в органической химии, «Наука», М., 1969.
195. С. В. Кривун, *ДАН*, **182**, 347 (1968).
196. Ю. А. Жданов, С. В. Кривун, В. А. Поленов, *ХГС*, **1969**, 368.
197. В. И. Дуленко, Н. С. Семенов, С. Н. Баранов, С. В. Кривун, *ЖОХ*, **40**, 701 (1970).
198. С. В. Кривун, В. И. Дуленко, О. Ф. Возиянова, Н. С. Семенов, С. Н. Баранов, *ДАН УкрССР, Сер. Б*, **1971**, 823.
199. С. В. Кривун, О. Ф. Возиянова, С. Н. Баранов, *ЖОХ*, **42**, 298 (1972).
200. О. Ф. Возиянова, С. Н. Баранов, С. В. Кривун, Там же, **40**, 1905 (1970).
201. С. В. Кривун, О. Н. Баранов, О. Ф. Возиянова, *ДАН*, **196**, 600 (1971).
202. С. В. Кривун, О. Ф. Возиянова, С. Н. Баранов, *ЖОХ*, **42**, 58 (1972).
203. С. В. Кривун, О. Ф. Возиянова, С. Н. Баранов, Там же, **43**, 91 (1973).
204. С. В. Кривун, О. Ф. Возиянова, С. Н. Баранов, *ДАН УкрССР, Сер. Б*, **1972**, 529.
205. С. В. Кривун, С. Н. Баранов, О. Ф. Возиянова, *ЖОХ*, **43**, 359 (1973).
206. С. В. Кривун, С. В. Дульская, *ХГС*, **1970**, 1454.
207. R. Werner, *Ber.*, **34**, 3300 (1901).
208. С. Н. Баранов, М. А. Думбай, С. В. Кривун, *ХГС*, **1972**, 1313.
209. A. T. Balaban, C. Bratu, C. N. Rentea, *Tetrahedron*, **20**, 265 (1964).
210. K. Coprow, P. C. Radlick, *J. Org. Chem.*, **26**, 2260 (1961).
211. В. А. Палчиков, Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеенко, *ЖОрХ*, **1**, 1171 (1965).
212. С. Н. Баранов, М. А. Лазовская, С. В. Кривун, Авт. свид. СССР, 293801; Бюлл. изобр., **1971**, № 6.
213. G. A. Reynolds, J. A. Van Allan, T. H. Regan, *J. Org. Chem.*, **32**, 3772 (1967).
214. M. Gomberg, *Schoepfle*, *J. Chem. Soc.*, **39**, 1652 (1917).
215. R. Breslow, P. Gal, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4747 (1959).
216. A. T. Balaban, A. Michai, C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, **20**, 119 (1964).
217. E. N. Marvell, T. Gosink, *J. Org. Chem.*, **37**, 3036 (1972).
218. G. A. Reynolds, J. A. Van Allan, Там же, **32**, 3616 (1967).
219. Z. N. Parnes, M. E. Volpin, D. N. Kursanov, *Tetrahedron Letters*, **1960**, 20.
220. А. Е. Борисов, А. Н. Абрамова, З. Н. Парнес, *Изв. АН СССР. ОХН*, **1964**, 943.

Донецкое отделение
физико-органической химии
ИФХ АН УССР, г. Донецк