

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 рециклизацией, 2) реакции заместителей ароматических катионов и 3) реакции с сохранением цикла. Основное внимание уделено реакциям рециклизации и работам, не нашедшим отражения в уже вышедших обзорах.

Библиография — 220 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1739
II. Превращения ароматических катионов, связанные с рециклизацией	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 бензойного, небензойного 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 небензойных 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 рециклизации 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 уделено работам по превращениям ароматических катионов, не нашедшим отражения в ранее опубликованных обзорах.

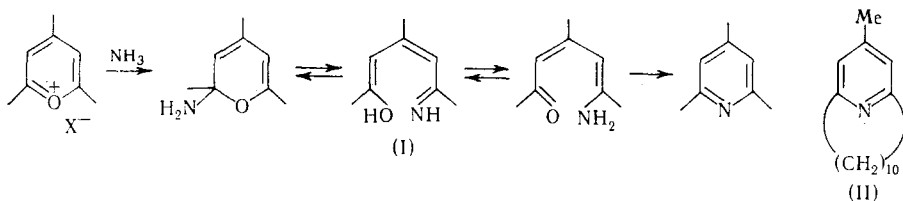
Все реакции ароматических катионов можно разделить на три основных типа; 1) превращения ароматических катионов, связанные с рециклизацией; 2) реакции заместителей у ароматических катионов; 3) реакции с сохранением цикла.

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.

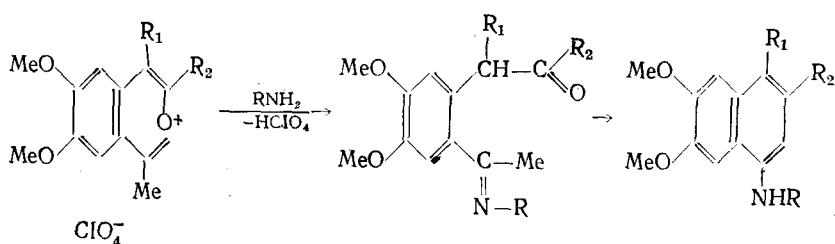


Балабану и Тома удалось выделить промежуточные иминоенолы¹⁷. Превращение пирилиевой соли в пиридиновое производное не идет в том случае, когда кислородный атом гетероцикла пирилиевой соли составляет фенольная компонента, т. е. ни хромилиевые, ни ксантилиевые соли нельзя превратить в хинолины или акридины^{18,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

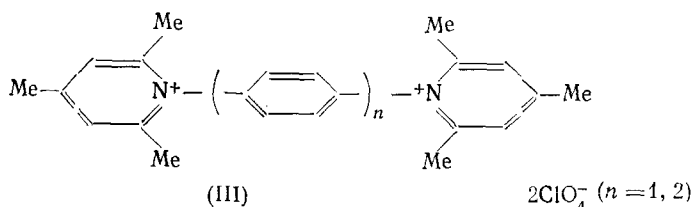
Соли 5,6,7,8-тетрагидрохромилия²⁰⁻²⁶, 2-бензопирилия²⁴⁻²⁶, а также ряд солей, конденсированных с ядрами пиррола, тиафена, индола, селенофена^{23, 24, 26-30}; стероидными ферментами^{31, 32} также способны превращаться в соответствующие производные пиридина. Балабан и Неницеску применили эту реакцию для 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.

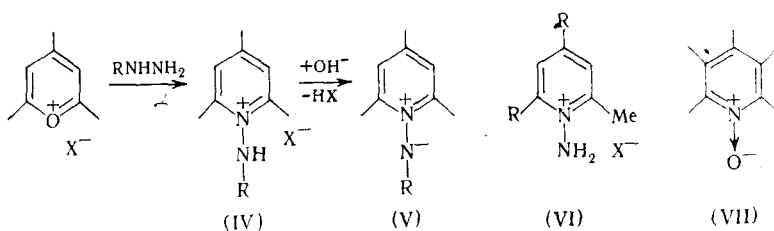
В работе³⁵ описана нетривиальная реакция первичных аминов с 2-бензопирилиевыми солями, приводящая к аминзамещенным нафталинам



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

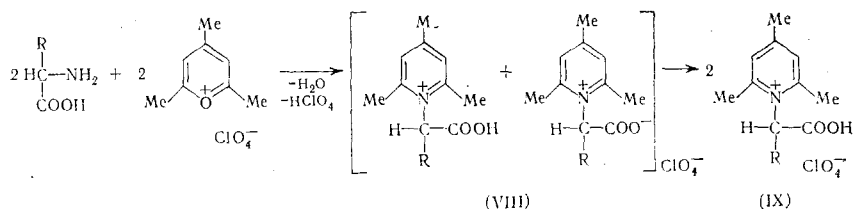


Аналогично действуют фенилгидразин, α -метилфенилгидразин ^{4, 37, 38} или семикарбазид ⁴⁵; при этом получают аминозамещенные соли пиридиния типа (IV). В присутствии оснований соли (IV) превращаются в окрашенные пиридин-бетаины (V) ^{39, 40}.



Гидразингидрат приводит к 1-аминопиридиновым солям (VI) ⁴¹. Подобная реакция описана для *симм.*-октагидроксантилия ⁴². С гидроксил-амином соли пирилия дают N-окси замещенных пиридинов (VII) ^{45, 43}. Интересны *p*-оксифенилпиридиновые соли (из пирилиевых солей и аминифенолов), 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 пиридиновых производных аминокислот, пептидов и пиримидинов ^{34, 46-48}. Предполагается, что взаимодействие аминокислот и пептидов с 2,4,6-триметилпирилем идет через образование бетаинов (VIII), которые затем превращаются в пиридиновые соли (IX):

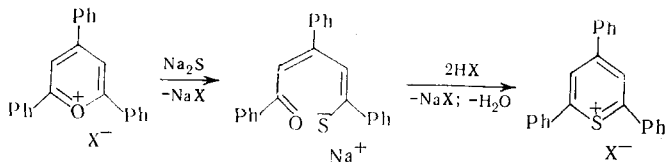


Высказано предположение, что соли пирилия могут блокировать первичные аминогруппы в биологических объектах, не затрагивая при этом

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

2. Тиапирилиевые катионы

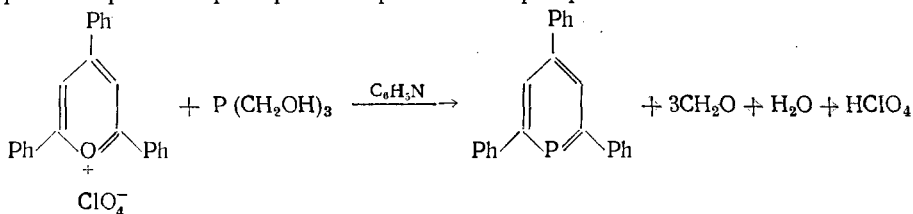
Присоединение сульфида натрия к солям пирилия приводит к раскрытию пиранового цикла. Последний при добавлении минеральной кислоты замыкается на серу. Обычно реакция идет в ацетоне и тогда получаются тиапирилиевые соли⁴⁹. Вицингер и Ульрих^{49, 50} предложили следующую схему взаимодействия:



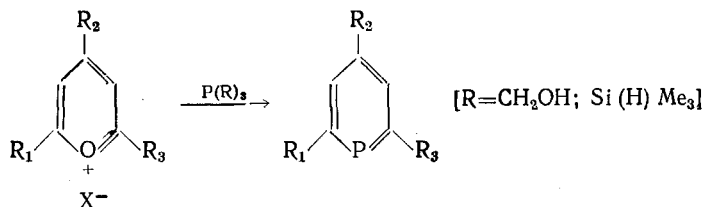
Хромилиевые и изохромилиевые соли с сульфидом натрия в водно-ацетоновом растворе не образуют соответствующих бензотиапирилиевых солей¹⁹.

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 триметилфосфина по схеме:



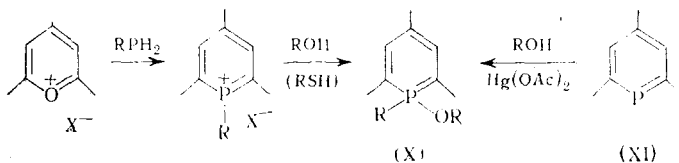
Впоследствии Толмачев и Козлов распространили этот метод на различные соли пирилия⁵³, а Жунгиету и сотр. — на индолил и пирролизамещенные пирилиевые соли⁵⁴. В настоящее время известны три основных метода получения производных фосфабензола из пирилиевых солей: 1) из триоксиметилфосфина в пиридине⁵²; 2) из *трис*-(триметилсил)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 удастся. В изохромилиевых солях также не происходит замена кислорода на фосфор^{55, 57}. Тем более интересной представляется рециклизация (проведена Димротом¹⁹) нафтопирилиевых солей в нафтофосфорины.

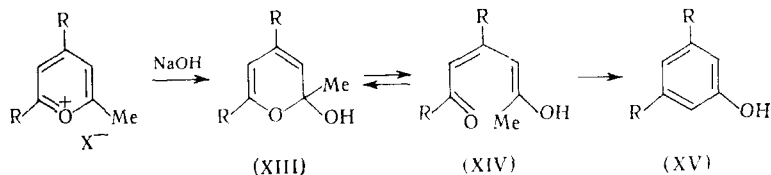
Синтезы различных Р-замещенных фосфориниев (X) (1-арил-, 1-алкил-, 1-алкокси- или 1-меркаптофосфабензолов) возможны^{58, 59} как непосредственно из пирилевых солей и первичных фосфинов, так и через XI по схеме:



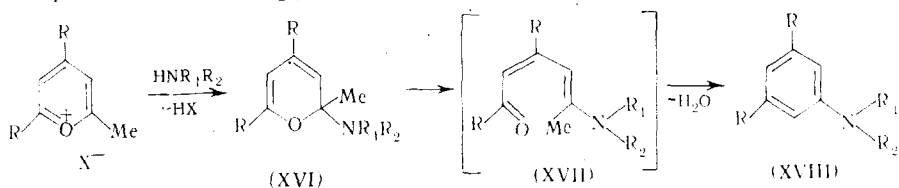
Димрот описал превращения 2,4,6-трифенилфосфабензола в соответствующий анион⁵⁷, радикал, анион-радикал⁵⁷ и дианион, а также окисление до катиона-радикала⁶⁰. Фосфабензолы — единственная гетероциклическая система, в образовании цикла которой принимают участие *d*-орбитали фосфора. Ряд работ посвящен исследованию физических и химических свойств фосфориниев^{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}. Открытая Бейером и Пиккардом¹², эта реакция протекает через промежуточное образование псевдооснования (XIII), которое через таутомерный кетон (XIV) переходит в (XV):

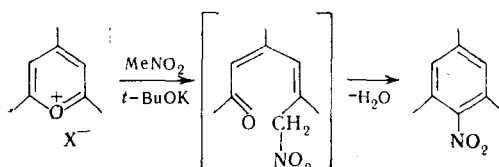


Таким путем получены дейтерированные алкилфенолы⁶³. Дуленко с сотр. использовали эту реакцию для синтеза тионафтенной и селенонафтенной систем⁶⁴. Со вторичными аминами, как и со щелочью, продукт присоединения (XVI) раскрывается. Промежуточное соединение (XVII) далее конденсируется в *N,N*-дизамещенные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

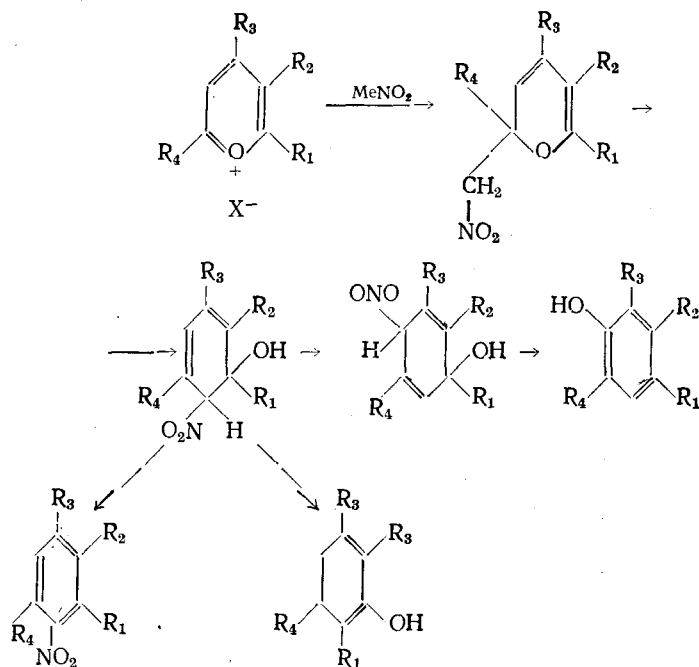


Реакция представляет интерес для получения некоторых труднодоступных третичных ароматических аминов, например, аминозамещенных стильбена⁶⁶. Из индолина таким путем получены *N*-ариллиндолины⁶⁷.

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

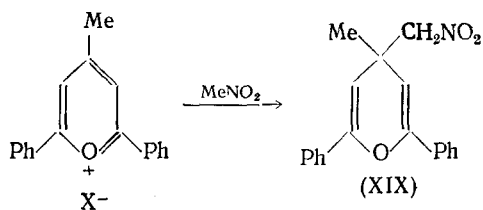


Фениленбиспирилиевые соли дают соответствующий терфенил⁷¹. Если эту реакцию проводить в присутствии одного моля основания (*трет.*-бутилата калия), в хлорбензоле, дихлорэтане или в этиловом спирте, то получаются замещенные фенолы⁷²:



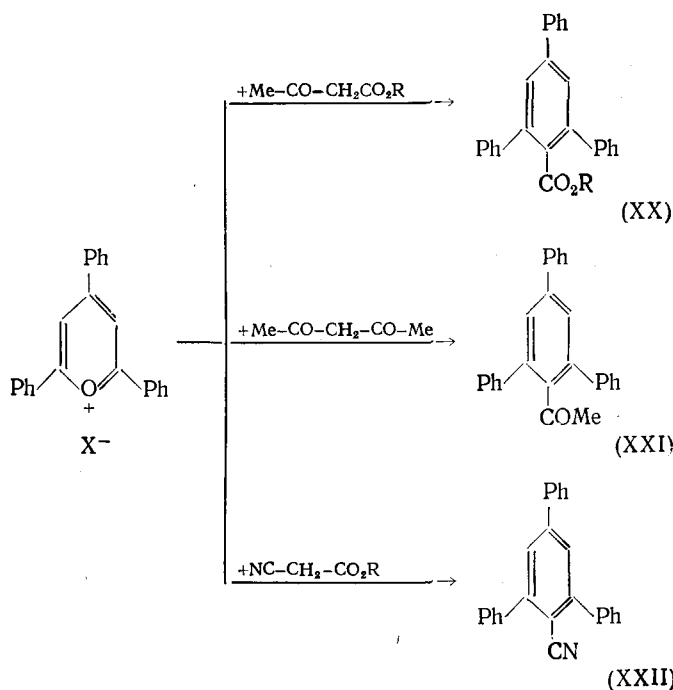
Хромилиевые соли с нитрометаном не реагируют, изохромилиевые соли также (по данным Димрота⁷⁰) не превращаются в производные 2-нитронафталина. Успешно проходит превращение 2,4-дифенил-5,6,7,8-тетрагидрохромилий фторбората в соответствующий 1-нитро-2,4-дифенилтетрагидронафталин⁴.

Если положение 4 свободно или несет метильную группу, то стерически более выгодным оказывается присоединение $MeNO_2$ в С-4-положение и образование устойчивого пирана (XIX)⁴:

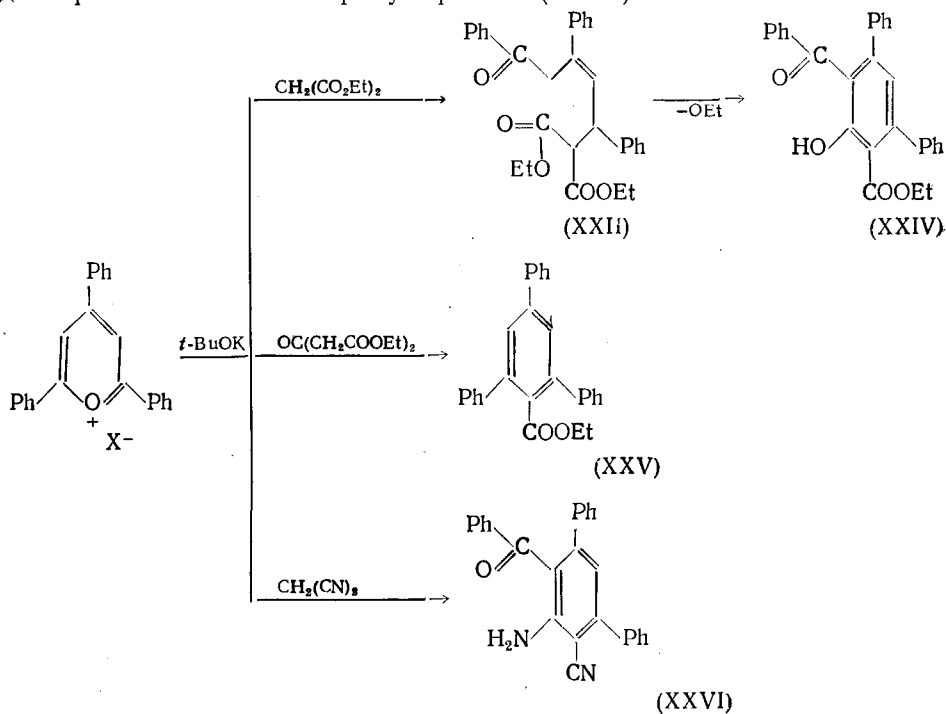


С фенилнитрометаном тризамещенные соли пирилия дают тетразамещенные нитробензолы⁷³.

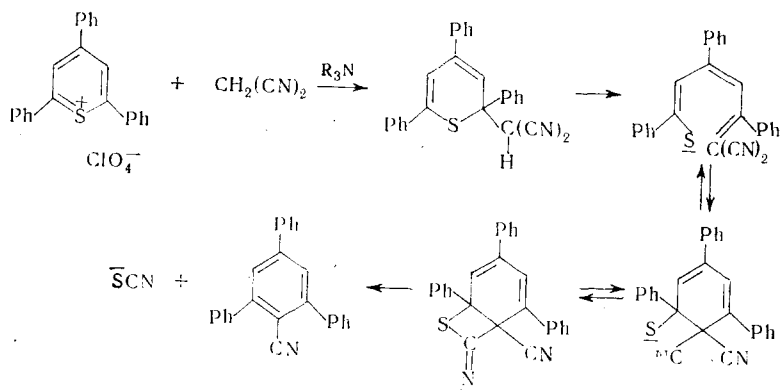
С образованием производных бензола реагируют также соединения, содержащие активную метиленовую группу. Реакция последних с 2,4,6-трифенилпирием в присутствии двух молей *трет.*-бутилата калия приводит к элиминированию ацетильной или карбозтоксильной группы с последующим образованием производных бензола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



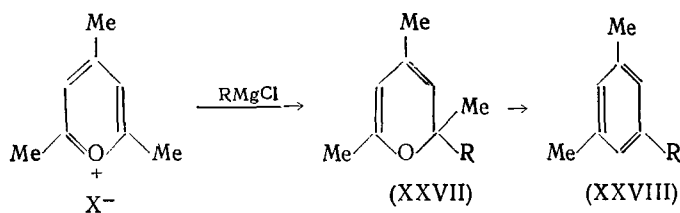
Взаимодействие триарилзамещенных катионов пирилия с малоновым эфиром приводит к продукту раскрытия (XXIII), который циклизуется без элиминирования карбоэтоксильной группы в производное бензола (XXIV). Подобным образом реакция с диэфиром ацетонкарбонной кислоты приводит к эфиру бензойной кислоты (XXV),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



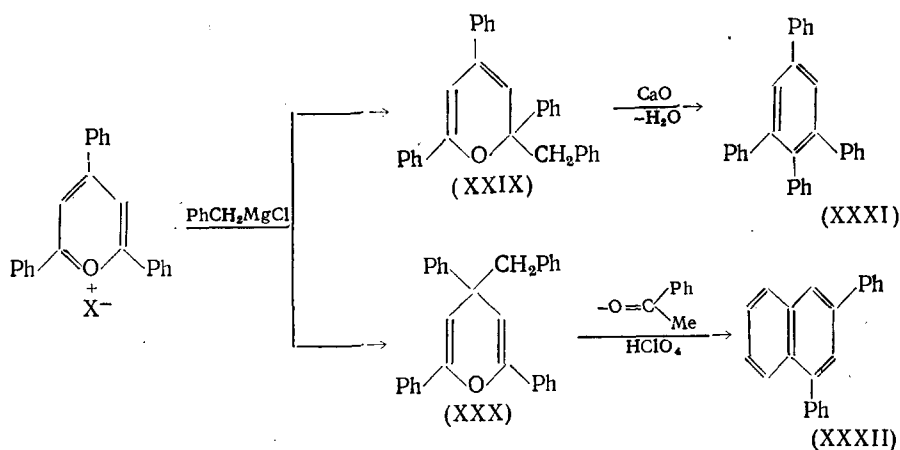
В ряду гетероароматических катионов реакции рециклизации в производные бензола характерны только для солей пирилия. Описан единственный случай превращения 2,4,6-триарилпирилия в замещенный бензонитрил⁷⁶. Эта реакция, как считают, идет по схеме:



При действии реактива 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 группы, происходит рециклизация в замещенный бензол (XXVIII)^{71, 73}.

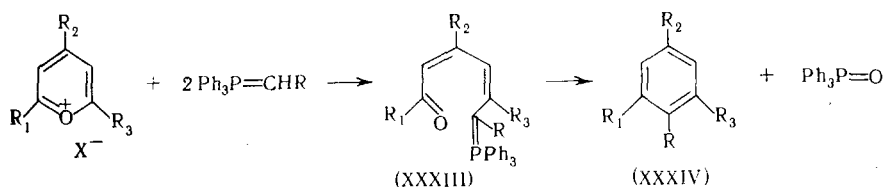


Подобным образом действует бензиллитий или бензилмагнийхлорид на 2,4,6-трифенилпирилий. Продукт (XXIX) при нагревании с CaO превращается в тетрафенилбензол (XXXI), продукт же (XXX) дает дифенилнафталин (XXXII)^{68, 75, 77}:



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

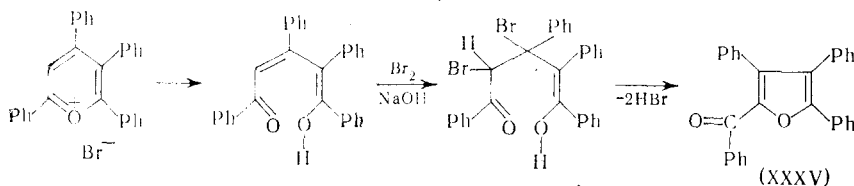
Таким образом, существуют два метода рециклизации солей пирилия в производные бензола: 1) с использованием α -метильной группы пирилиевого кольца и 2) введение в цикл углерода нуклеофильной компоненты. Предпочтение следует отдать второму способу, как более универсальному и приводящему к широкому ряду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



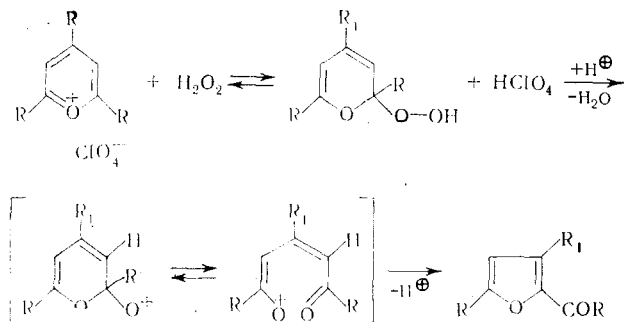
Промежуточные фосфораны (XXXIII) могут быть выделены или сразу превращены в углеводороды типа (XXXIV).

5. Реакции сужения цикла

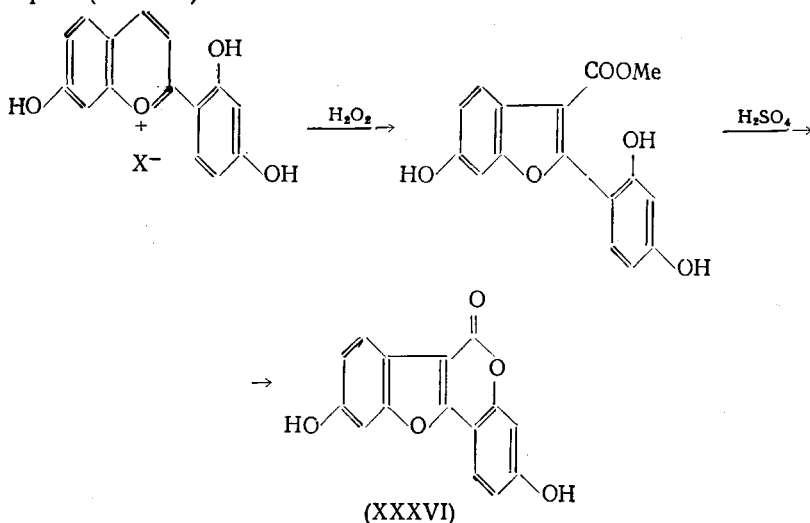
Важной особенностью некоторых ароматических катионов является их способность к реакциям сужения цикла под действием неорганических нуклеофилов. Это наиболее характерно для солей пирилия. Так, еще Дильтей^{79, 80} нашел, что пербромид 2,3,4,6-тетрафенилпирилия превращается в фуран (XXXV) по схеме:



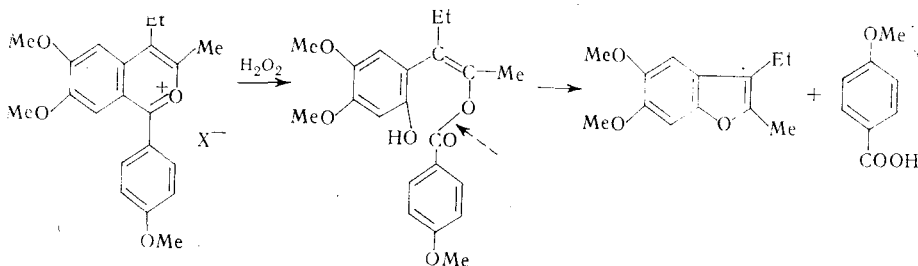
Балабан и Нениеску^{63, 81} обнаружили рециклизацию триалкилзамещенных пирилиевых солей в фураны с помощью перекиси водорода и предложили следующий механизм реакции:



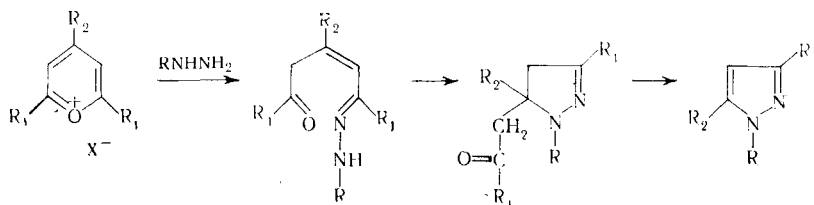
Бензопирилиевые соли с перекисью водорода образуют производные бензофурана. Так был получен растительный эстрогенный препарат кумэстрол (XXXVI)⁸²:



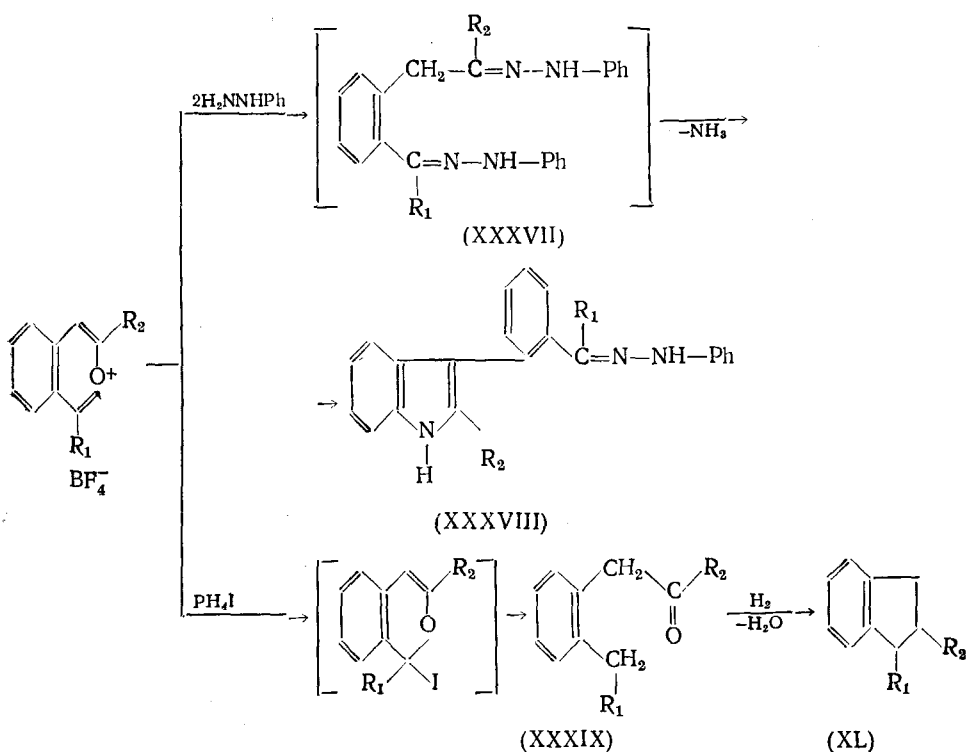
Производные бензофурана образуются и при окислении 2-бензопирилевых солей перекисью водорода⁸³



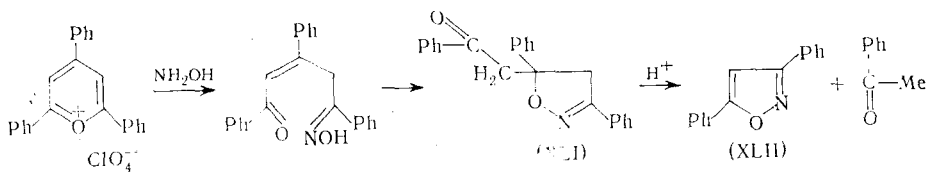
При действии на 2,4,6-тризамещенные пирилиевые соли дикетровых нуклеофилов, реакция идет, вероятно, за счет α - и γ -положений пиранового кольца, что в конечном счете приводит к перециклизации в пятичленный цикл с двумя гетероатомами. Так, с двойным избытком гидразина или фенилгидразина соли пирилия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



Реакции хромилевых солей с гидразином и фенилгидразином также идут с сужением цикла⁸⁵. Изохромилевая соль с фенилгидразином дает индол (XXXVIII) через *бис*-фенилгидразон (XXXVII)⁴⁹. С фосфониййодидом (PH₄I) изохромилевая соль в ледяной уксусной кислоте образует индан (XL) через промежуточный кетон (XXXIX)⁴⁹ по схеме:

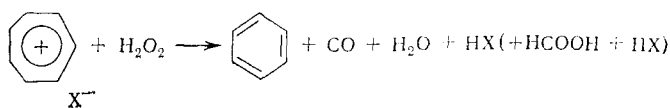


Подобно гидразину и фенилгидразину, другой дивалентной реагент — гидроксилламин — приводит к изоксазолинами (XLI), которые могут быть далее легко превращены в изоксазолы (XLII)^{84, 86}.

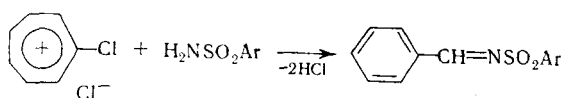


Жунгетиу с сотр.^{87, 88} применили эту реакцию к солям 4-индолилпиррилия и получили производные индола, содержащие изоксазольный и изоксазолильный циклы.

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

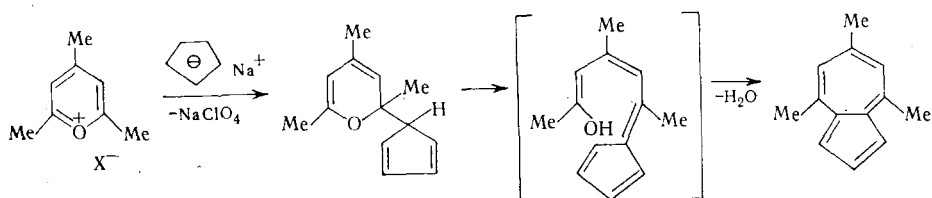


При взаимодействии хлорзамещенного катиона тропилия с сульфамидами в присутствии диметиламина также проходит перегруппировка с сужением цикла⁸⁹

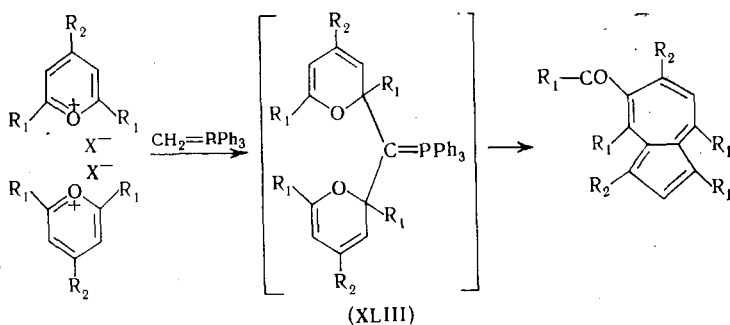


6. Расширение цикла ароматических катионов

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 Хафнером и Кайзером⁹⁰ синтез 4,6,8-триметилазулена взаимодействием 2,4,6-триметилпирилий перхлората с циклопентадиенилнатрием в тетрагидрофуране (ТГФ).

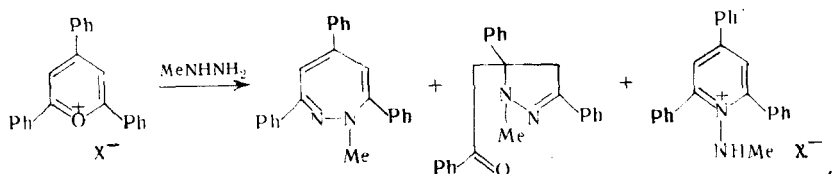


Синтез этого типа распространен и на другие пирилиевые соли⁹¹. При взаимодействии перхлората 1,3-диметил-5,6,7,8-тетрагидро-2-бензопирилия с циклопентадиенилнатрием был получен 4,10-диметил-5,6,7,8-тетрагидробензазулен⁹². Несколько иным путем идет построение азулена из солей пирилия по реакции Виттига^{78,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



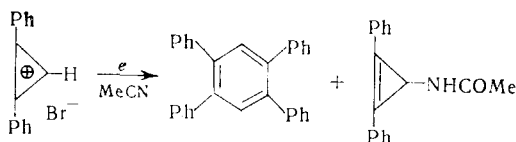
Реакция, вероятно, протекает через промежуточное соединение (XLIII). Этим путем можно получить разнообразные азулены.

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

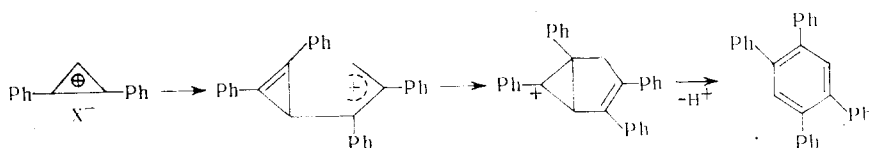


Производные 1-аминопиридиния, образующиеся из солей алкилпирилия и гидразина могут далее превращаться в диазепины⁹⁵. Жунгигету^{88, 96} получил диазепины из солей индолилпирилия. При обработке тетрафторбората 2,4,6-трифенилтриапирилия гидразином был выделен 3,5,7-трифенил-4Н-1,2-диазепин⁹⁴, Балабан подтвердил 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-дифенилциклопропенильного катиона в ацетонитриле выделен 1,2,4,5-тетрафенилбензол^{98, 99}:

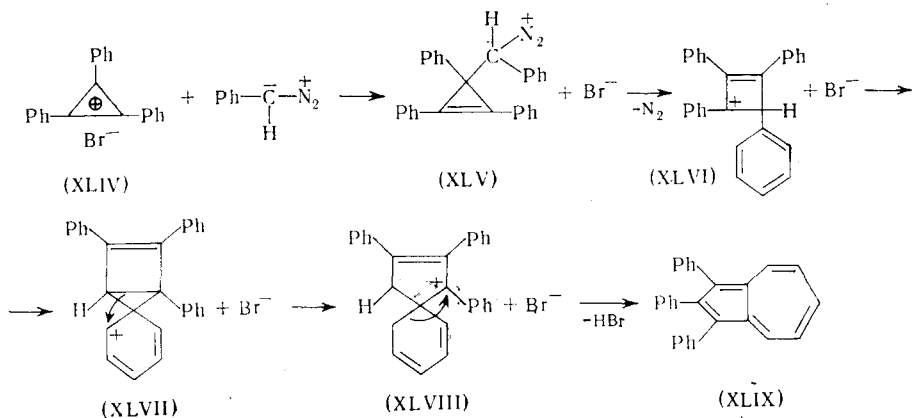


Для реакции 1,2-дифенилциклопропенильного катиона с циклопропеном, приводящая к тетрафенилбензолу на основании строения конечного продукта предложен⁹⁸ следующий механизм реакции:

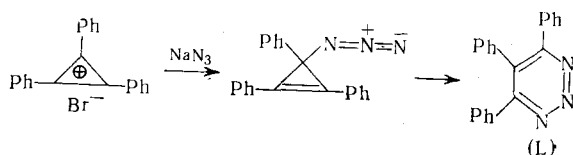


Аналогичная реакция трифенилциклопропенилий бромида с 1,2,3-трифенилциклопропеном приводит к гексафенилбензолу. Выход этого продукта мал и основным является 2,3-дифенилиндан.

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



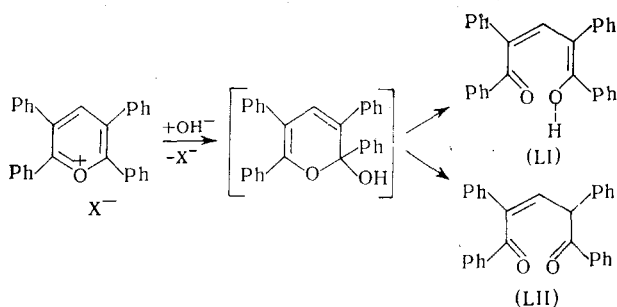
Присоединение фенилдиазометана к катиону (XLIV) приводит к соли диазония (XLV), которая путем ряда последовательных превращений (XLVI→XLVII→XLVIII→XLIX) образует азулен⁹⁹. С азидом натрия XLIV превращается в 4,5,6-трифенилтриазин (L)^{100, 101}:



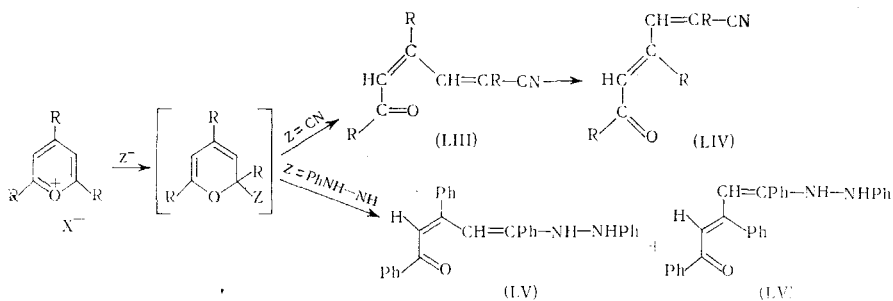
Эта реакция с образованием стабильного ненапряженного кольца типична для многих производных циклопропена.

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-тетрафенилпирилевых солей получают два изомера — енолкетон (LI) и *цис*-дикетон (LII).

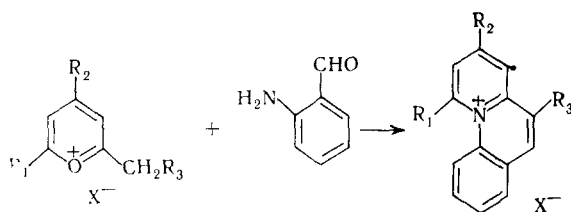


Балабан и Неницеску¹⁰⁴ установили, что цианид-ион с пирилевой солью дает циано-*цис*-алкадиенон (LIII), который в кислой среде превращается в *транс*-изомер (LIV). При взаимодействии арилзамещенных пирилевых солей с фенилгидразином получают два изомера и только α -фенилгидразиды (LV) превращаются в пиридиновые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

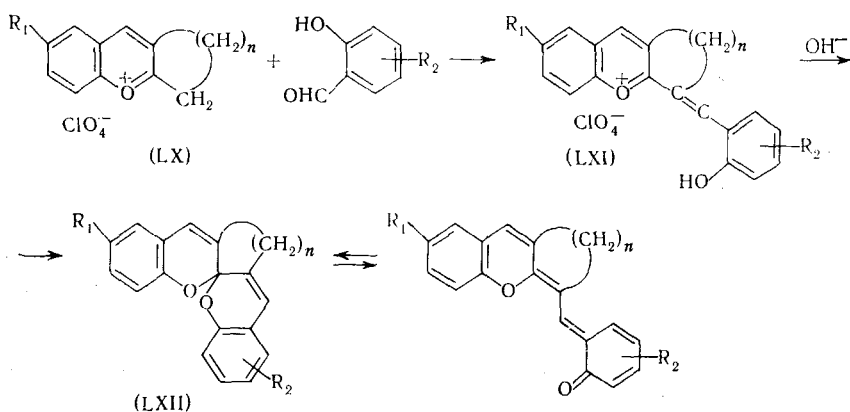


Толмачев^{106, 107} исследовал взаимодействие алкоксипирилевых и бензопирилевых солей с четвертичными солями азотистых гетероциклов, содержащих активные метильные или метиленовые группы. При этом образуются цианины: в некоторых случаях происходит раскрытие пирилевого кольца и получают цианиновые красители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

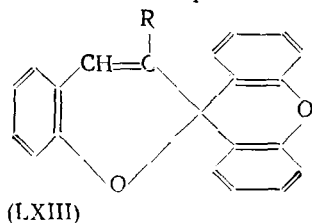
Основываясь на способности метилпирилевых солей реагировать с альдегидной и аминогруппами, Димрот¹²⁸ предложил простой способ получения солей бензо-[С]-хинолизиния из 2,4,6-тризамещенных пирилевых солей, имеющих α -CH₂R-группу и 2-аминобензальдегида:



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.

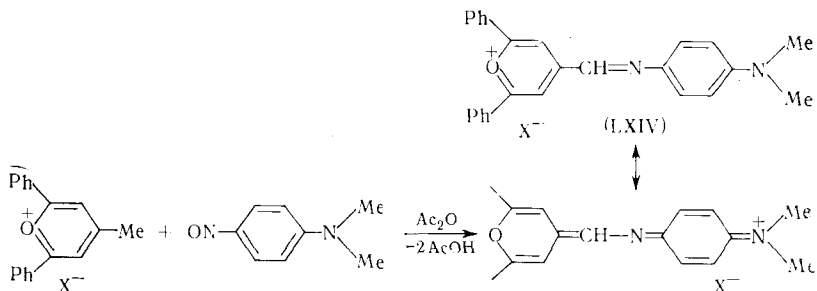


Переход от стирильных производных к спиропиранам возможен только в случае бензопирилевых солей. В стирильных производных, полученных на основе солей пирилия, происходит раскрытие пирилевого кольца¹³². Алкильная группа в положении 9 солей ксантилия также конденсируется с карбонильной группой ароматических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

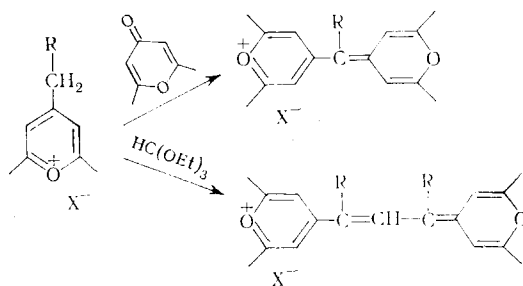


Продукт конденсации солей алкилксантилия с *o*-оксибензальдегидами переходит в спиропираны типа (LXII)¹³⁵. Аналогично реагируют соли метил-, этил- и бензилтропилия с ароматическими альдегидами¹³⁶, давая стирилзамещенные соли тропилия. *p*-Нитрозодиметиланилин, хотя и зна-

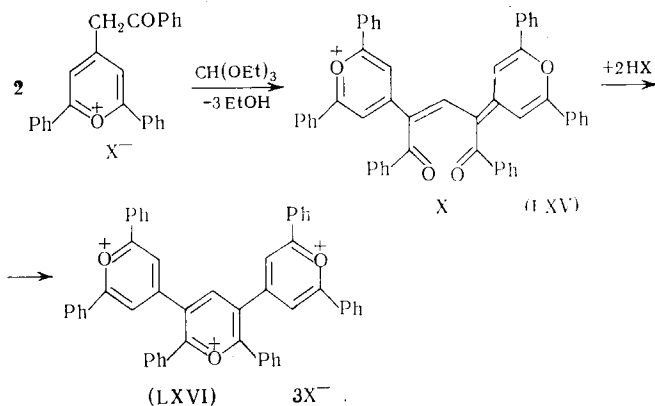
чительно менее активен, все же в жестких условиях конденсируется с α - и γ -метильными или метиленовыми группами с образованием мезомерных пирило-азометинперхлоратов (оснований Шиффа типа LXIV). Кислотный гидролиз получаемых кетоиминов приводит к соответствующим кетонам, тогда как альдимины остаются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



В аналогичных условиях происходит конденсация с пиронами. Исследования¹³⁸⁻¹⁴¹ позволили разработать синтез ряда практически важных пирилоцианинов. Пирилоцианины получают также конденсацией метил- или метиленпроизводных пирилевых солей с ортомуравьиным эфиром¹⁴²:

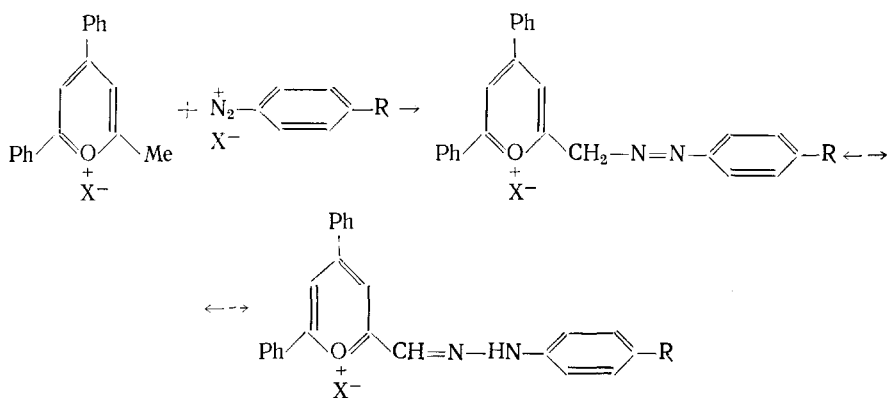


Пирилоцианин (LXV), полученный из 2,6-дифенил-4-фенацилпириля и ортомуравьиного эфира, при протонировании циклизуется в триспирилевый катион (LXVI)¹⁴³:



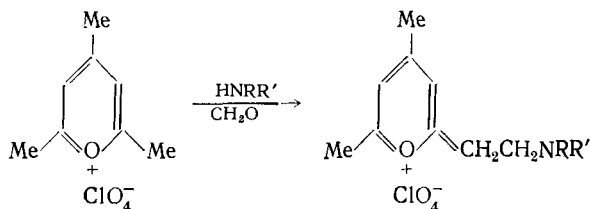
В работах¹³⁹⁻¹⁴⁴ исследовано взаимодействие пиранов с различными солями пириля в уксусном ангидриде. При этом образуются окрашенные симметричные и несимметричные пирилоцианины.

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



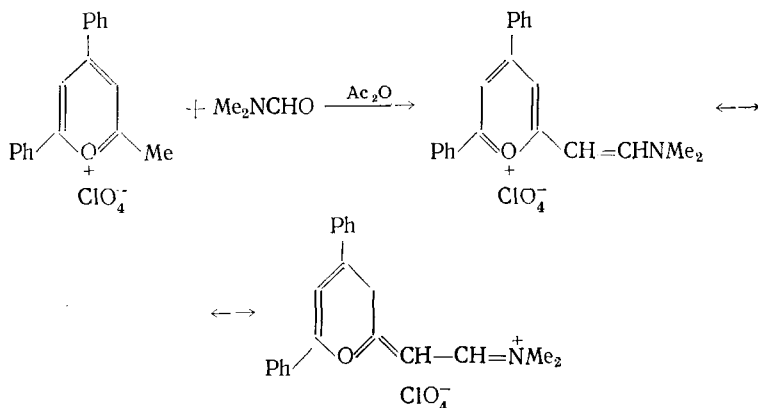
Метильная группа, находящаяся в положении 9 солей ксантиля, также конденсируется с солями диазония с образованием азосоединения¹⁴⁷.

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



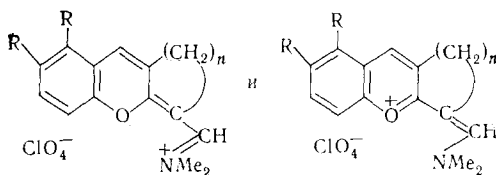
Реакция Манниха была проведена и с некоторыми природными аминами¹⁴⁸.

α -Метилпирилевые соли с N,N-диметилформамидом в уксусном ангидриде дают моноиминные соли, а с комплексом Вильсмайера — дииминные соли¹⁴⁹:



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

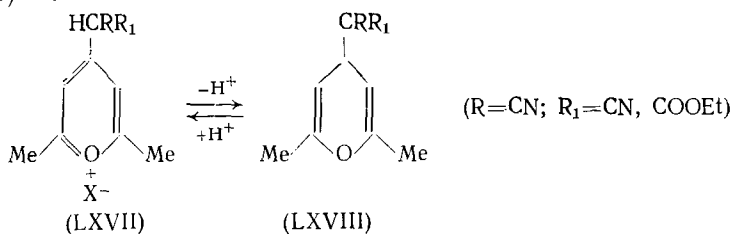
других *N,N*-диалкиламидами в присутствии хлорокиси фосфора. При гидролизе иминиевые соли дают альдегиды или кетоны¹⁴⁹. Проведено формилирование и винилформилирование 2,3-циклоалкенобензопирилия¹⁵⁰. Полученные соединения могут быть представлены двумя формами:



2. Нуклеофильное замещение алкоксигрупп циклических катионов

Алкоксигруппы в положении 4 пирилевых солей очень легко подвергаются нуклеофильному замещению даже слабыми нуклеофилами. Так, уже при перекристаллизации перхлората 2,6-диметил-4-метоксипирилия из этилового спирта метоксигруппа замещается на этоксигруппу, перекристаллизация этоксипирилия из метилового спирта вновь приводит к 2,6-диметил-4-метоксипирилию¹⁵¹. В воде алкоксигруппы замещаются на гидроксильные, алкоксипирилевые соли гидролизуются до пиронов¹¹. Тиолы (такие, как бензилмеркаптан) и вторичные амины (такие, как пиперидин или морфолин) действуют аналогично^{151, 152}.

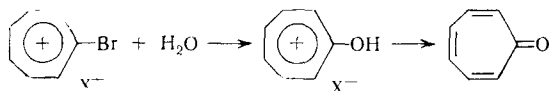
Сульфиды (H_2S , $NaHS$, Na_2S), взаимодействуя с 4-алкоксипирилевыми солями, замещают алкоксигруппы на меркаптогруппы¹⁵³. Соединения, содержащие активные метиленовые группы, вытесняют метоксигруппу в пирилевых солях с образованием соединений типа (LXVII), которые могут превращаться в метиленпирановые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



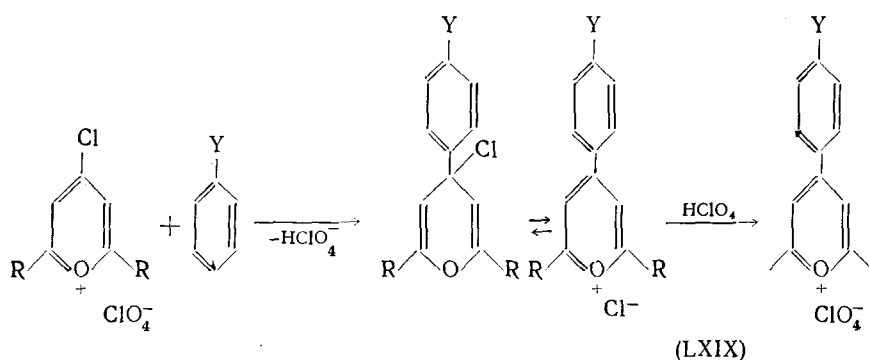
Подобным образом соли метокситропилия в среде ацетонитрила со вторичными аминами дают диалкиламинопроизводные тропилия¹⁵⁵. Реакции алкокситропилиевых и циклопропенилиевых катионов с различными нуклеофилами описаны в работе¹⁵⁶.

3. Реакции галогензамещенных солей пирилия и тропилия

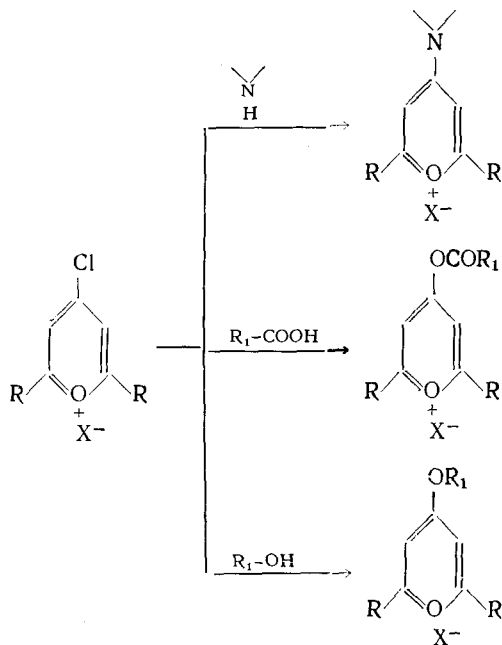
Соли бромпроизводного тропилия с водой дают тропоны¹⁵⁷:



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 триапирилия, 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 amino-алкокси-, ацилокси- и феноксипроизводных солей пирилия соответственно (реакция N- и O-пирирования):



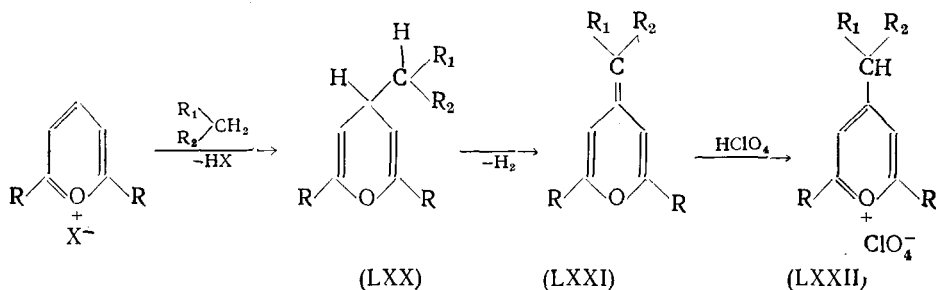
В реакции хлортропилиевого катиона со спиртами, меркаптанами и N-алкилариламинами происходит нуклеофильное замещение аналогично N- и O-пирированию^{89, 162}.

IV. РЕАКЦИИ С СОХРАНЕНИЕМ ЦИКЛА

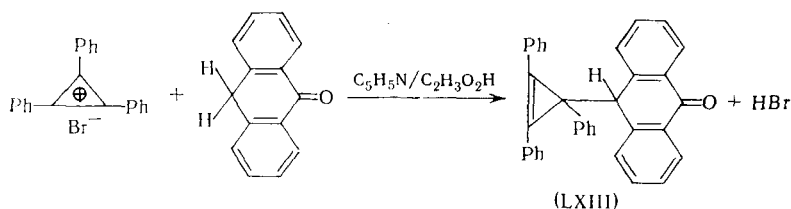
Многочисленные реакции ароматических катионов с нуклеофильными реагентами протекают преимущественно с сохранением цикла. Исключение составляют моноциклические 2,4,6-тризамещенные соли пирилия. Однако, если γ -положение пирилиевого кольца не замещено, то возможна нуклеофильная атака в это свободное положение,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

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

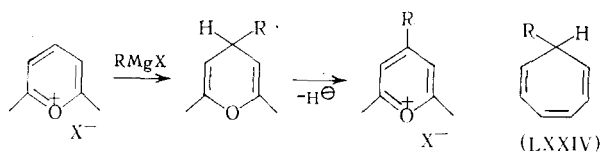
2,6-Дизамещенные катионы пирилия реагируют с соединениями, содержащими активные метиленовые группы в присутствии *трет.*-бутилата калия с образованием соответствующих 4Н-пиранов (LXX) ^{163, 164}:



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). Вицингер 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 кетонами ¹⁶⁹, а также с соединениями, содержащими активированные двойные связи. В ряду циклопропенилиевых катионов эти реакции изучены мало. Известно, что трифенилциклопропенилий бромид с антроном в присутствии пиридина и уксусной кислоты образует (LXXIII) ¹⁷².

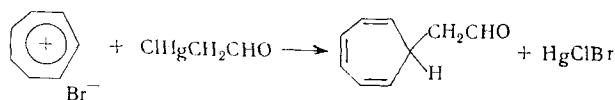


Ароматические катионы легко вступают в реакции с металлоорганическими соединениями. В эфирном растворе реактива Гриньяра пирилиевые соли переходят в 4Н-пираны, которые способны отщеплять гидрид-ион с образованием 2,4,6-тризамещенных пирилиевых солей ¹⁶³. Так, от перхлората 2,6-дифенилпирилия можно перейти к 2,6-дифенил-4-алкил- или арилпирилиевым солям ¹⁶³:

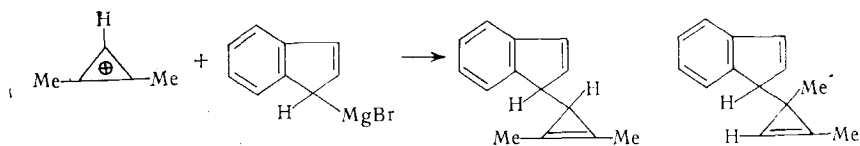


При действии металлоорганических соединений тропилийбромид дает тропилидены (LXXIV) ^{156, 173}. Аналогично проходит реакция цикло-

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

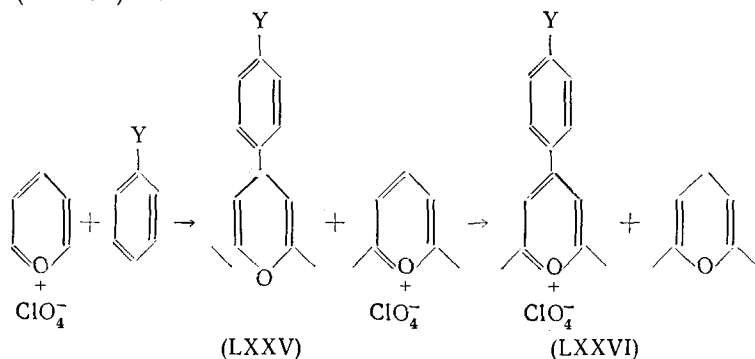


С циклопентадиенилнатрием или циклопентадиениллитием катионы тропилия взаимодействуют с образованием циклопентадиенилциклогептатриена^{156, 171}. Катион диметилциклопропенилия с инденилмагнибромидом образует смесь двух изомерных диметилинденилциклопропеннов. Образование смеси свидетельствует, что заряд в катионе циклопропенилия распределен между тремя кольцевыми углеродами, а не фиксирован на каком-то одном из них¹⁷⁶:



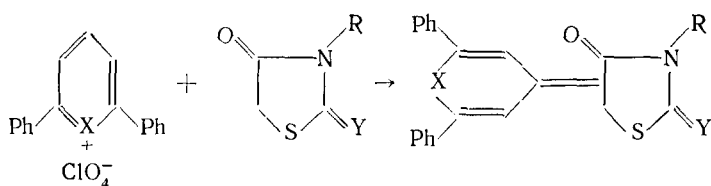
2. Реакция пирирования

Можно было предположить, что пирилевые 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 пирилевый катион (LXXVI) по схеме:

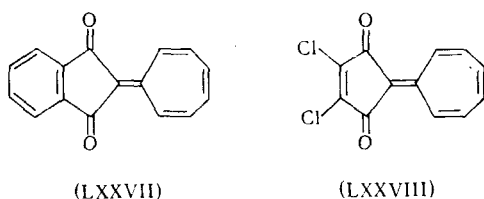


Отщепление гидрид-иона катионом пирилия возможно лишь в том случае, если в γ -положении пирана (LXXV) будет достаточно большая электронная плотность (больше, чем в пиране, γ -положение которого электрофилы и гетероароматические катионы¹⁷⁹).

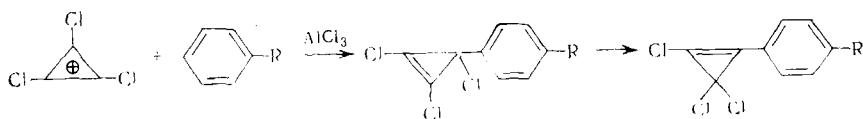
Ранее Вицингер с сотр.^{165, 166} провели конденсацию триапирилевой и флавилиевой солей с диметиланилином в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия, а Крёнке — в уксусном ангидриде¹⁶⁴, однако эти реакции не получили распространения для синтеза пирилевых солей. Изучено взаимодействие различных азолидонов-4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



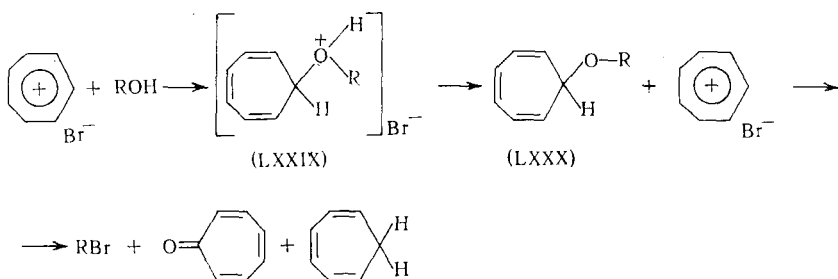
В ряду тропилиевых солей замена подвижного водорода на циклогептатриенильный остаток получила большое применение при синтезе производных циклогептатриена¹⁸¹. Так, семичленное кольцо удалось ввести в молекулы различных циклических соединений^{182, 183}. Хафнер¹⁸⁴ и Андерсон¹⁸⁵ тропилировали азулен, а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



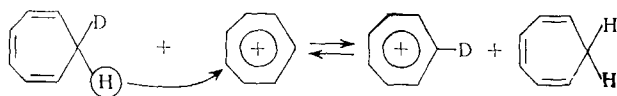
Трихлорзамещенный катион циклопропенилия принимает участие в реакции электрофильного замещения ароматического ядра (с бензолом, толуолом, хлор- и фторбензолом)^{187, 188} по типу реакции Фриделя — Крафта:



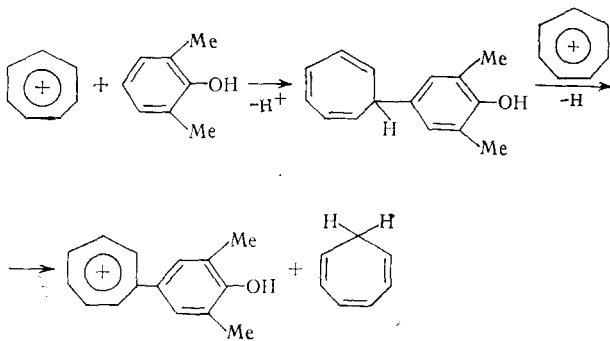
Реакцию можно провести с последовательным замещением всех трех положений. Со спиртами (первичными, вторичными и третичными) катионы тропилия и циклопропенилия дают алкоксипроизводные тропилидена и циклопропена^{189, 190}. Считается, что в реакции катиона тропилия со спиртами первым актом является образование 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 галогенидного 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:



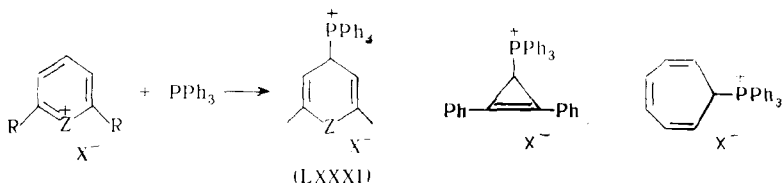
Многочисленные гидридные переходы в этой системе приводят к распределению дейтерия между тропилием и циклогептатриеном. С переносом гидрид-иона протекают многие реакции тропилия с реакционно-способными органическими соединениями. Так, взаимодействие с 2,6-диметилфенолом (по данным¹⁹³) протекает по схеме:



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

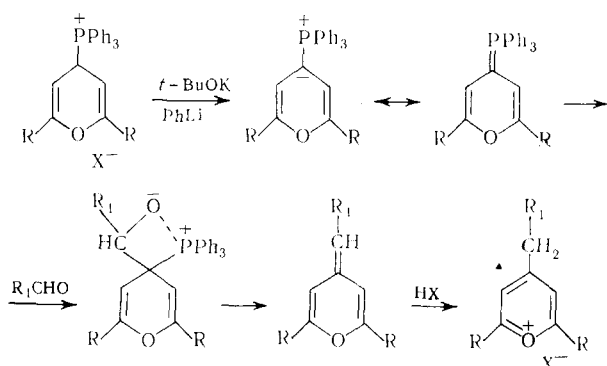
3. Фосфорорганические производные ароматических катионов

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



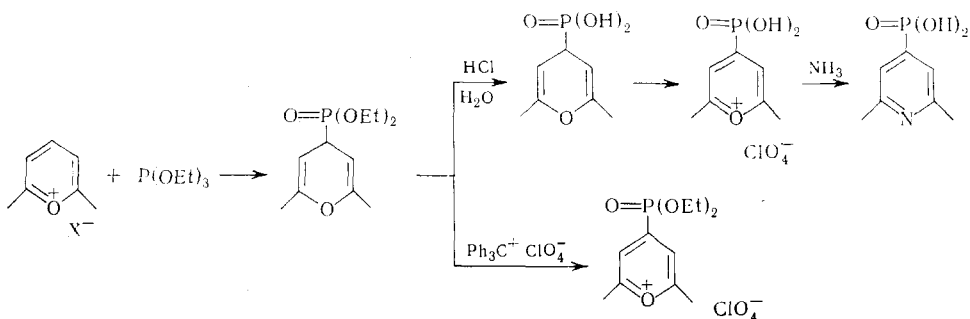
(X = ClO₄, BF₄, Br, Z = O S Se)

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:



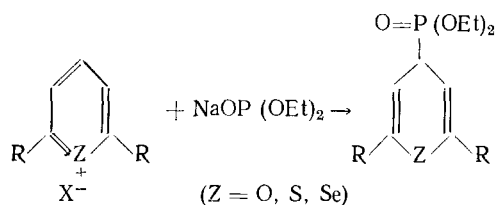
Синтез фосфониевых солей, фосфоранов и реакции последних с карбонильными соединениями исследованы весьма подробно¹⁹⁸. Реакция имеет общий характер и позволяет широко варьировать карбонильные компоненты¹⁹⁹.

Подробно исследована²⁰⁰⁻²⁰² реакция галогенидов рассматриваемых ароматических катионов с триэтилфосфитом, протекающая по типу перегруппировки Арбузова. Получающиеся фосфонаты подвергаются различным превращениям. Например, пиририлфосфонаты (на основе различных солей пирилия и триэтилфосфита) кислотным гидролизом превращены в пиририлфосфоновые кислоты, последние отщеплением гидрид-иона переведены в соответствующие соли пирилия с остатком фосфоновой кислоты. Рециклизация этой соли приводила к пиридилфосфоновой кислоте.



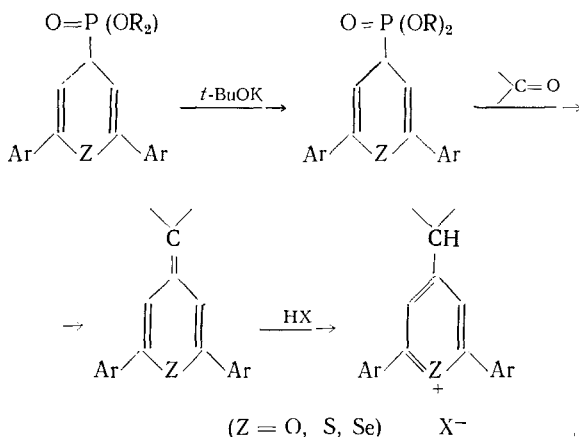
С другой стороны, пиририлфосфонат легко переводится в пирилилфосфонат. Реакция применима для любых заряженных ароматических систем, однако циклопропенил- и циклогептатриенилфосфоновые кислоты и их эфиры не удалось превратить в соответствующие соли.

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. Этим недостаткам удается избежать, если проводить реакцию рассматриваемых соединений с натриевой солью диэтилфосфита по Михаэлису — Беккеру²⁰³:



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

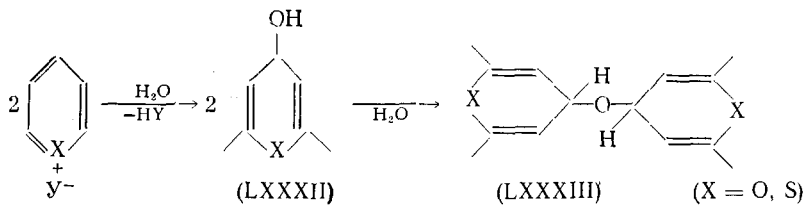
Фосфонаты на основе различных ароматических катионов, полученные по Михаэлису — Беккеру, с *трет.*-бутилатом калия дают окрашенные активные карбанионы. Последние *in situ* легко реагируют с различными карбонильными соединениями, приводят в конечном итоге к арил-иден- или алкилиден-производным пиранам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



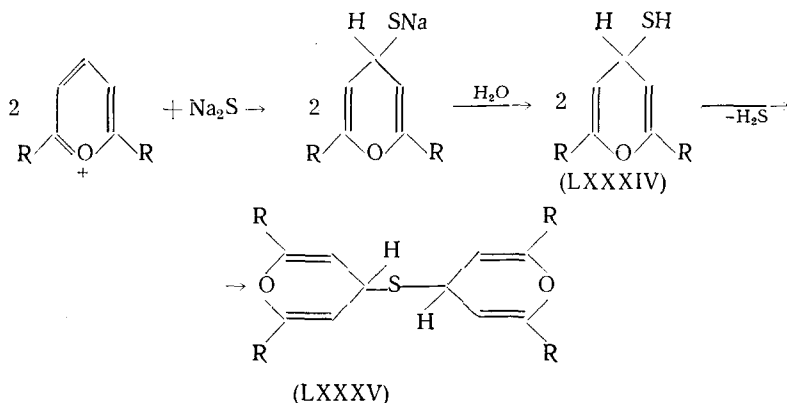
Это, вероятно, наиболее простой и удобный метод введения экзоциклической двойной связи в пирановые, тиа-, селенапирановые и другие циклы на основе солей пирилия, флавилия, ксантилия, тропилия, циклопропенилия и др.

4. Взаимодействие с некоторыми неорганическими нуклеофилами

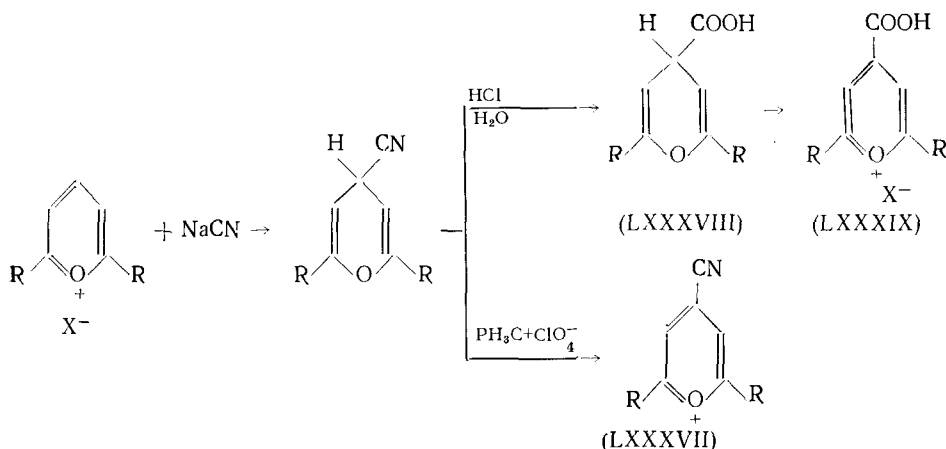
Соли пирилия и тиапирилия со свободным γ -положением в присутствии органических оснований (пиридин, гексаметиленetetрамин) дают α , α' , α'' , α''' -тетрафенил- γ, γ' -дипириновый или -дитапириновый эфир (LXXXIII)²⁰⁶. Наиболее вероятно, что рассматриваемая реакция протекает через промежуточное образование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



Органические основания можно заменить водным раствором бикарбоната натрия. Этот метод превращения пирилиевых солей в дипирианиловые эфиры сходен с реакцией образования дитропилового¹⁷³, дициклопропенилового¹⁰ и диксантилилового²⁰⁷ эфиров из соответствующих солей. Интересно, что 2,6-дифенилпирилий перхлорат с сульфидом натрия в водно-эфирной среде не образует соответствующий дипирианилсульфид аналогично дипирианиловому эфиру²⁰⁶ и дитропилсульфиду¹⁷³. Оказалось, что в этих условиях образуется меркаптопиран (LXXXIV), и только при нагревании в инертных растворителях последний отщепляет сероводород, превращаясь в дипирианилсульфид (LXXXV)²⁰⁸.



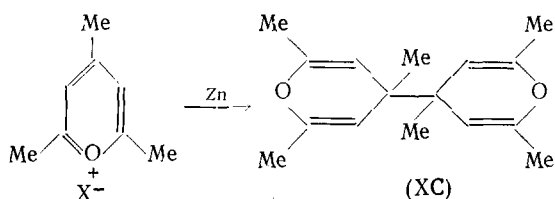
Взаимодействие γ -незамещенных пирилиевых солей с цианистым калием в водно-эфирной среде приводит к соответствующим γ -цианзамещенным пиранам (LXXXVI). Последние при кипячении с трифенилметилперхлоратом легко отщепляют гидрид-ион, превращаясь в γ -цианзамещенные соли пирилия (LXXXVII)²⁰⁸. С другой стороны, гидролиз пиранов разбавленной соляной кислотой дает карбоксизамещенные пираны (LXXXVIII), переходящие в карбоксипирилиевые 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 карбоксипираны или, тем более, в циан- и карбоксипирилиевые соли. Реакция солей тропилия и дифенилциклопропенилия с

цианистым калием приводит к образованию соответственно 7-цианоциклогептатриена^{7, 156} и 1,2-дифенил-3-цианоциклопропена^{8, 175}. Детально изучено взаимодействие солей тропилия с аммиаком. При этом, в зависимости от соотношения компонентов и условий реакции, могут получиться моно-, ди- или тритропиламины или эти амины в смеси¹⁵⁶. Ожидалось, что аналогично будут взаимодействовать γ -незамещенные соли пирилия. Однако неожиданно был получен пиридин²⁰⁸. Аминопирани не удалось получить ни с амидом натрия, ни с фталимидом калия. В последнем случае легко получается фталимидное производное пирана, но гидролиз (а также гидразиолиз) по Габриэлю приводит к сильному осмолению²⁰⁸.

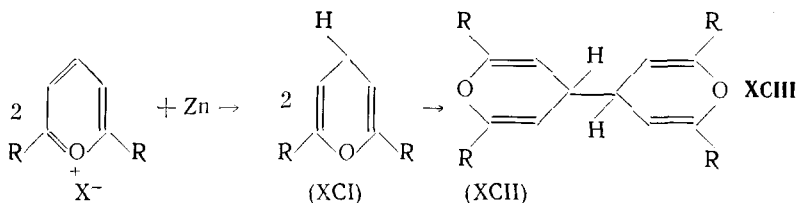
Балабан с сотр. показали²⁰⁹, что при действии металлического цинка на перхлорат с 2,4,6-триметилпирилия происходит одноэлектронное восстановление соли с образованием 2,2', 4,4', 6,6'-гексаметил-4,4'-бис-пирана (XC):



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

При нагревании триарилзамещенных пирилевых 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 (XCI) и получаются дипиранилы (XCII)²¹².

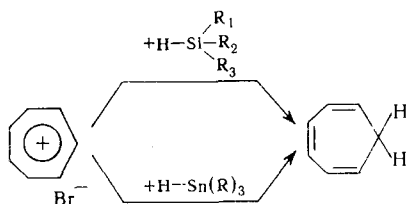


Из флавиловых солей и их 3-алкил- или 3-арилпроизводных с цинковой пылью в ацетонитриле получают соответствующие димеры²¹³. Ксантилиевые соли при взаимодействии с дисперсным серебром также образуют стабильные радикалы²¹⁴. В ряду тропилия описано¹⁷³ получение дитропила (XCIII) при применении цинковой пыли и других порошков металлов. Тропилий может восстанавливаться до дитропила комплексами переходных металлов¹⁷¹. Аналогию солей пирилия и небензойных 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 пентадиенонов^{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 бромид 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. Вольпин, 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. Piccard, 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. Жунгиету, С. В. Кривун, Tetrahedron, 22, 1821 (1966).
21. Г. Н. Дорофеенко, Г. В. Лазурьевский, Г. И. Жунгиету, 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. Дорофеенко, Л. В. Дуленко, В. И. Дуленко, С. В. Кривун, ЖОрХ, 1, 1171 (1965).
25. Г. Н. Дорофеенко, Е. В. Кузнецов, 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. Жунгиету, Г. Н. Дорофеенко, Г. В. Лазурьевский, ДАН, 163, 372 (1965).
32. Г. И. Жунгиету, Л. Н. Воловельский, Г. Н. Дорофеенко, Г. В. Лазурьевский, ХГС, 1965, 318.
33. A. T. Balaban, M. Gavât, C. D. Nenitzescu, Tetrahedron, 18, 1079, (1972).
34. С. Toma, A. T. Balaban, Tetrahedron, 22, 9, 27 (1966).
35. Е. В. Кузнецов, Г. Н. Дорофеенко, ХГС, 1971, 1437.
36. И. Ф. Бельский, Г. Н. Дорофеенко, Н. С. Просаков, 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. Suld, C. S. 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. Жунгиету, 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. А. Т. 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. Межеричкий, Б. А. Ардашев, ЖОрХ, 3, 1853 (1967).
67. Г. Н. Жунгиету, 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. Lauberl, 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. А. Т. Balaban, C. D. Nenitzescu, Там же, 93, 599 (1960).
82. L. Yurd, J. Org. Chem., 29, 3036 (1964).
83. M. Lempert-Sreter, A. Muller, Acta Chim., Acad. Sci. Hung., 50, 381 (1966).
84. А. Т. Balaban, Tetrahedron, 24, 5059 (1968).
85. Г. Н. Дорофеенко, В. В. Межеричкий, 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. Жунгиету, И. В. Шанцевой, Б. П. Суханюк, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 16, 232 (1971).
88. Г. И. Жунгиету, В. И. Шанцевой, Д. Д. Бубуруз, ХГС, 1973, 45.
89. B. Föhlisch, E. Haug, Chem. Ber., 104, 2324 (1971).
90. K. Hajner, H. Kaiser, Angew. Chem., 70, 419 (1958).
91. K. Hajner, K. D. Asmus, Lieb. Ann., 671, 31 (1964).
92. C. W. Mutz, M. L. De Matte, A. R. Urbanic, W. G. Jsver, 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. Жунгиету, В. И. Шанцевой, Д. Д. Бубуруз, ХГС, 1971, 281.
97. O. Buchardt, C. L. Pedersen, U. Svanhholm, 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. Н. 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. Дорофеевко, Ю. А. Жданов, А. Д. Семенов, В. А. Палчков, С. В. Кривун, ЖОХ, 36, 1728 (1966).
128. K. Dimroth, H. Odenwälder, Tetrahedron Letters, 1971, 553.
129. G. A. Reynolds, J. A. VanAllan, J. Org. Chem., 36, 600 (1971).
130. Г. Н. Дорофеевко, О. Е. Шелепин, Э. Н. Назарова, В. Н. Новиков, Г. П. Тихонова, ЖОХ, 35, 570 (1965).
131. Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеевко, В. А. Палчков, Там же, 35, 827 (1965).
132. Н. Е. Шелепин, Л. Е. Ниворожкин, Г. Н. Дорофеевко, В. И. Минкин, ХГС, 1970, 1313.
133. N. Atkinson, 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. Н. В. Хромов-Борисов, А. Н. Гаврилова, ЖОХ, 32, 86 (1962).
146. Н. 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. Дорофеевко, Ю. А. Жданов, ЖОХ, 1, 975 (1965).
149. G. A. Reynolds, J. A. VanAllan, 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. VanAllan, 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, V. Föhlisch, Chem. Ber., 104, 2338 (1971).
156. Th. Eicher, A. M. Hansen, Там же, 102, 319 (1969).
157. М. Е. Вольпин, И. С. Ахрем, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 760.
158. С. В. Кривун, ХГС, 1970, 716.
159. С. В. Кривун, С. Н. Баранов, А. И. Буряк, Там же, 1971, 1320.
160. С. Н. Баранов, А. И. Буряк, С. В. Кривун, Там же, 1971, 279.
161. С. Н. Баранов, А. И. Буряк, С. В. Кривун, ДАН УССР, сер. Б, 1971, 629.
162. E. Haug, V. 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).
166. 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. Föhlisch, 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. Дорофеевко, 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. Ito, 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. Ynan, *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. Congrow, P. C. Radlick, *J. Org. Chem.*, **26**, 2260 (1961).
211. В. А. Палчков, Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеевко, 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. VanAllan, 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, J. Gosink, *J. Org. Chem.*, **37**, 3036 (1972).
218. G. A. Reynolds, J. A. VanAllan, 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