

УСПЕХИ ХИМИИ

т. XLIII

1974 г.

Вып. 8

УДК 541.62 : 547.214;547.315.

КОЛЬЧАТО-ЦЕПНЫЕ ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИ-, АМИНО- И МЕРКАПТОПРОИЗВОДНЫХ ҚАРБОНИЛЫНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ГЕТЕРОАНАЛОГОВ

P. Э. Валтер

Рассмотрены кольчено-цепные изомерные (в том числе и таутомерные) превращения окси-, амино- и меркаптопроизводных альдегидов, кетонов и других карбонильных соединений, иминов, гидразонов и нитрилов. Проанализировано влияние структуры молекулы и строения заместителей у взаимо-реагирующих функциональных групп, а также внешних факторов на относительную устойчивость изомеров и характер равновесия.

Библиография — 246 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1417
II. Карбонильные соединения	1419
III. Имины и гидразоны	1430
IV. Нитрилы	1435

I. ВВЕДЕНИЕ

С момента появления первого обзора¹, посвященного кольчено-цепной таутомерии, в этой области опубликовано значительное число экспериментальных работ, выполненных с использованием современных спектроскопических методов исследования. Кольчено-цепная изомерия альдегидо- и кетокарбоновых кислот и их производных по карбоксильной группе обсуждалась в недавно опубликованном обзоре².

В настоящей статье рассматриваются достижения последних десяти лет в области исследования кольчено-цепных изомерных (в том числе и таутомерных) превращений³⁻⁶ окси-, амино- и меркаптопроизводных альдегидов, кетонов и других карбонильных соединений*, иминов, гидразонов и нитрилов. В перечисленном ряду соединений образование кольчатого изомера осуществляется за счет внутримолекулярного присоединения нуклеофильного центра (OH, NH, SH) к электрофильному углеродному атому полярной связи C=O, C=N или C≡N (см. схему 1).

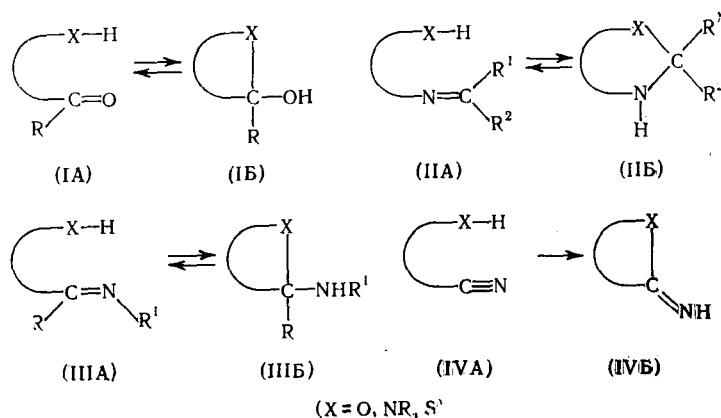
Можно различить три основных вида кольчено-цепных изомерных превращений^{2,4}.

1. *Таутомерия*. В индивидуальном виде выделен один или, что встречается более редко, оба изомера. При помощи спектроскопических методов можно доказать наличие динамического равновесия между открытой (A) и кольчатой (B) формами в растворах при комнатной температуре.

Необходимо специально оговорить случай, когда в индивидуальном виде выделен только один изомер, например A, и доказана его устойчивость в растворе. При этом не исключена возможность существования равновесия A≠B, настолько смещенного в сторону A, что концентрация

* За исключением моносахаридов.

Схема 1



(X = O, NR, S')

изомера Б находится ниже предела чувствительности использованного метода идентификации. Стого исключить такую возможность позволяют только выделение в индивидуальном виде обоих изомеров, если при этом доказана их устойчивость в растворах.

2. *Обратимая изомерия.* Оба изомера получаются в индивидуальном виде. В растворах при комнатной температуре они устойчивы и не образуют равновесные смеси. Изомеризации А→Б и Б→А осуществляются при действии специфических реагентов, кислотных или щелочных катализаторов или при нагревании.

3. *Необратимая изомерия.* Изомеризация осуществима только в одном направлении (А→Б).

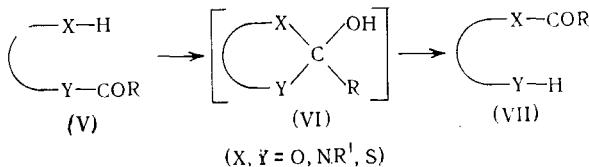
Рассмотрению подлежат также случаи, когда в зависимости от строения заместителей у взаимоагирующих функциональных групп получают либо открытые (А), либо кольчатые (Б) изомеры, однако при одном и том же наборе заместителей взаимные изомерные превращения неосуществимы.

В обзоре будут рассматриваться результаты только тех исследований, в которых строение изомеров и наличие таутомерного равновесия установлено достоверно с использованием спектроскопических методов (ИКС, ПМР, УФС). Образование производных обеих форм (А и Б) в химических реакциях, как правило^{1,7}, не является строгим доказательством таутомерного равновесия.

Наибольший интерес представляют электронные и стерические эффекты заместителей у взаимоагирующих функциональных групп и влияние структуры их соединяющего звена на относительную устойчивость изомеров и состояние равновесия. На многочисленных примерах будет показано, что все структурные изменения, в результате которых повышается нуклеофильность атомов кислорода, азота или серы (OH, NH, SH) или электрофильность углеродных атомов связей C=O, C=N и C≡N, стабилизируют кольчватую форму и смещают равновесие в ее сторону. Еще более важное значение имеет пространственное сближение взаимоагирующих групп. Открытую форму стабилизируют электронные эффекты противоположного направления (уменьшение нуклеофильности групп XH или электрофильности атома углерода) и стericеское экранирование взаимоагирующих групп объемистыми заместителями.

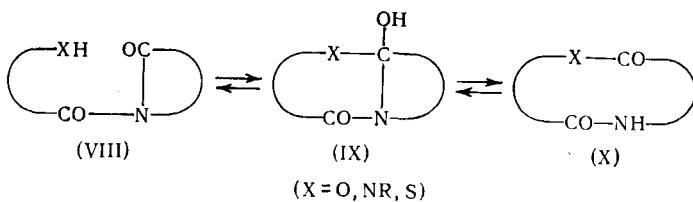
Нам не представляется возможным рассматривать те работы, в которых изомеры не выделены или равновесие не доказано спектроскопи-

чески, а существование кольчачато-цепного равновесия на промежуточной стадии предполагается с целью объяснения механизма образования конечных продуктов реакций. Однако такое равновесие часто является единственным возможным объяснением протекания реакции. Например, внутримолекулярные перегруппировки V→VII, связанные с миграцией ацильного остатка между двумя нуклеофильными группами (OH, NH, SH), протекают через промежуточный кольчачатый изомер (VI).



Ввиду малой устойчивости выделить это соединение в индивидуальном виде или строго доказать его присутствие в растворе удается редко^{4, 8}.

Интересным примером внутримолекулярного переацилирования также является реакция включения остатков окси- или аминокислот в циклы лактамов, пептидов или депсипептидов. Эта реакция протекает через промежуточное образование так называемых циклолов (IX, X=O-оксациклолы, X=NR-азациклолы) и приводит к циклическим пептидам (X, X=NR) или депсипептидам (X, X=O)⁹⁻¹⁶. Исследования N-окси-



ациллактамов (VIII, X=O), показали^{9, 14, 17-21}, что в зависимости от величины цикла и структуры оксиацильной группы протекает либо спонтанная изомеризация VIII→X, либо удается выделить оксациклолы (IX, X=O), неспособные к изомеризации в макроциклы (X). В некоторых случаях (N-гликолилвалеро¹⁴ и N-гликолилкапролактамы²⁰, N-оксиацилдикетопиразины²² и др.^{9, 23}) спектроскопическими методами подтверждено таутомерное равновесие VIII↔IX в растворах. N-Оксиацилбутиrolактамы не образуют циклолов.

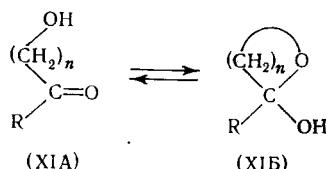
Изомерные превращения VIII→IX→X наблюдаются также в ряду азациклолов. Однако сами азациклолы (XI, X=NR) малоустойчивы и не поддаются выделению^{9, 24-32}. В индивидуальном виде выделен³³ азациклол, образующийся из N-(2-метиламинобензоил)бутиrolактама.

Таутомерное равновесие VIII↔IX↔X проявляется в растворах тиациклолов (IX, X=S), образующихся из N-(тиосалицилоил)лактамов^{34, 35}. С увеличением размера лактамного кольца, а также с ростом диэлектрической постоянной растворителя равновесие смещается в сторону макроцикла (X).

II. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Оксипроизводные (IA↔IB, X=O). Простейшими представителями оксикарбонильных соединений, которые могут образовывать кольчатую форму, являются оксикетоны и оксиальдегиды^{1, 4, 6, 36}. В растворах 5-ок-

сипентанона-2 (XIa) и 6-оксигексанона-2 (XIb) наблюдается³⁶⁻³⁸ быстро устанавливающееся равновесие XI A ⇌ XI B с незначительным преобладанием открытой формы.



- а) R = Me, n = 3; б) R = Me, n = 4;
в) R = H, n = 3; г) R = H, n = 4

Содержание таутомерных форм определялось³⁸ по интенсивностям сигналов протонов метильных групп обеих таутомерных форм (медленные таутомерные превращения по шкале времени ПМР), а также путем измерения интенсивностей полос при 265—280 нм, наблюдавшихся в УФ спектрах открытых изомеров (XI A).

Повышение температуры^{38, 39} и полярности растворителя³⁸ смещает равновесие в сторону открытой формы, хотя константы равновесия в разных растворителях, за исключением воды, отличаются незначительно (табл. 1). В водном растворе кольчатая форма отсутствует. Добав-

ТАБЛИЦА 1

**Константы таутомерного равновесия в растворах
5-оксипентанона-2 (XIa) и 6-оксигексанона (XIb), определенные³⁸
методами ПМР- и УФ-спектроскопии**

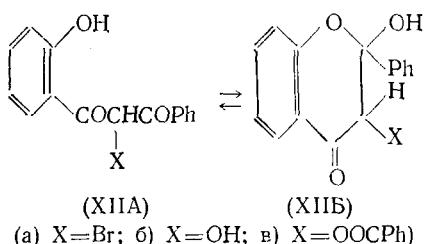
Растворитель	$K_T = [B]/[A]$			
	метод ПМР при 37°		метод УФС при 25,1°	
	(XIa)	(XIb)	(XIa)	(XIb)
Чистая жидкость	0,83	0,85	—	—
Циклогексан *	0,81	0,95	0,78	0,87
Диоксан	—	—	0,83	0,74
Четыреххлористый углерод	0,73	0,95	0,75	0,96
Хлороформ *	0,82	0,85	0,75	0,81
Ацетон *	0,82	0,82	—	—
Этанол *	0,83	0,62	0,80	0,54
Метанол	—	—	0,81	0,51
Ацетонитрил *	0,82	0,79	0,79	0,61
Диметилсульфоксид *	0,64	0,81	0,56	0,77
Вода *	0	0	0	0

* ПМР-спектры снимались в дейтерированных растворителях.

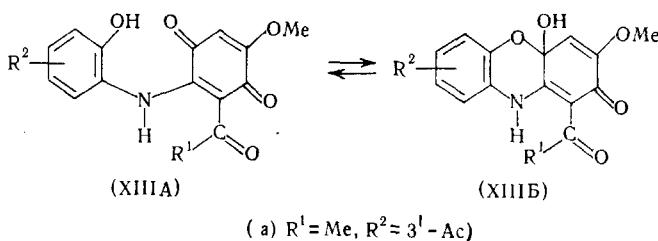
ление воды к растворам оксикетонов в диоксане, этаноле или диметилсульфоксиде резко смещает равновесие в сторону открытой формы. Определены³⁸ термодинамические характеристики (ΔH° , ΔS°) равновесия XI A ⇌ XI B в разных растворителях.

По сравнению с оксикетонами в растворах оксиальдегидов (XIb, г) равновесие значительно больше смещено в сторону кольчватой формы (в 75%-ном водном диоксане при 25° XIb, $K_T = 7,8$; XIg, $K_T = 15,4$).

Образование кольчатой формы за счет внутримолекулярного присоединения фенольного гидроксила к альдегидной или кетогруппе наблюдалось в случае *o*-оксифенилглиоксала⁴¹, 2-(*o*-оксибензил)циклогексакона⁴² и в ряду замещенных бензоил (*o*-оксибензоил) метанов (XII а — в)^{43, 44}. В кристаллическом состоянии соединения (XII а — в) имеют кольчатую структуру, а в хлороформенном растворе наблюдается быстро устанавливающееся равновесие XII А ⇌ XII Б (XII а, $K_t = 3,7$; XII б, $K_t = 0,5$). Замещение гидроксильной группы бромом повышает электрофильность углеродного атома кетогруппы и смешает равновесие в сторону кольчатой формы.

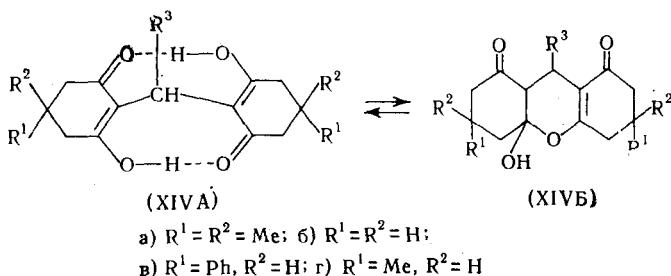


В результате внутримолекулярного присоединения фенольного гидроксила к C=O-группе хинона образуются равновесные смеси XIII А \rightleftharpoons XIII Б в растворах замещенных 2-(o-оксифениламино)-бензохинонов-1,4⁴⁵⁻⁴⁷. Ранее такое таутомерное равновесие было обнаружено⁴⁸ в растворах 2-(o-оксифениламино)нафтохинонов-1,4. Содержание таутомерных форм определялось⁴⁸ методом УФС.



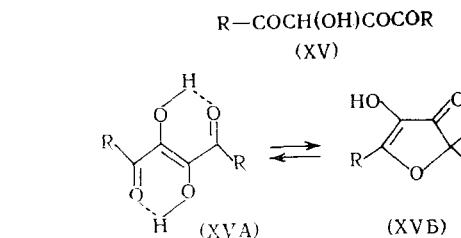
В спектрах модельных соединений с фиксированной открытой структурой длинноволновая полоса находится при 470 нм, а кольчатого строения — 394 нм^{45, 46}. В этанольном растворе 2-(2'-окси-3'-ацетилфениламино)-3-ацетил-5-метоксибензохинона-1,4 (XIII а) преобладает кольчатая форма, а в неполярных растворителях равновесие смещается в сторону открытой формы (XIII А). Авторы допускают⁴⁶, что открытая форма стабилизируется внутримолекулярной водородной связью О—Н...О=С (3'-ацетил). Оба изомера выделены в индивидуальном виде: (XIII а — А) в виде черного порошка при кристаллизации из бензола, (XIII а — Б) — в виде желтых кристаллов из метанола. УФ-спектры растворов обоих изомеров идентичны, т. е. после растворения образуются одинаковые равновесные смеси независимо от того, из какого изомера приготавлялся раствор.

Пиелбиредис и Гудринище⁴⁹⁻⁵² наблюдали интересный вид таутомерии, где кольчатая форма образуется в результате внутримолекулярного присоединения енольного гидроксила к кетогруппе.



Бис-димедонилметаны (XIVa), полученные в реакциях конденсации димедона с алифатическими альдегидами, а также с *m*- и *p*-замещенными бензальдегидами, в кристаллическом состоянии имеют открытую структуру (XIVa — А). Эта структура стабилизирована двумя внутримолекулярными водородными связями. Продукты конденсации димедона с *o*-замещенными бензальдегидами имеют кольчатую структуру (XIVa — Б). В индивидуальном виде выделены оба изомера *p*-[*N,N*-бис(β-хлорэтил)амино]фенил-бис-димедонилметана [XIVa, R³=*p*-(ClCH₂CH₂)₂NC₆H₄]. Осуществлены изомеризации в обоих направлениях: XIV A→XIV B — при кипячении в спирте или при перекристаллизации из уксусной кислоты, XIV B→XIV A — при медленной кристаллизации из диоксана. Продукты конденсации циклогександиона-1,3 и его 5-фенил- и 5-метилзамещенных с альдегидами (XIVb — г) выделены либо в открытой (XIV A), либо в кольчатой (XIV B) форме, однако четкой взаимосвязи между строением заместителей и предпочтительным образованием одного из двух изомеров в данном случае проследить не удается.

В результате внутримолекулярного присоединения ендиольного гидроксила к кетогруппе образуется кольчатая форма ацетилформоинов⁵³⁻⁶⁰. Енолизация ацетилформоинов (XV) может идти в двух направлениях. Симметричный ендиол имеет открытую структуру (XVA) с двумя внутримолекулярными водородными связями, несимметричный ендиол — кольчатую структуру (XVB). Обе формы хорошо идентифицируются по их ИК- (XVA, $\nu_{C=O} = 1630 - 1620 \text{ см}^{-1}$; XVB, $\nu_{C=O} = 1705 - 1695 \text{ см}^{-1}$) и УФ- (XVA, R=Alk, $\lambda = 355 - 360 \text{ нм}$, R=Ar, $\lambda = 390 - 410 \text{ нм}$; XVB, R=Alk, $\lambda = 305 - 310 \text{ нм}$, R=Ar, $\lambda = 355 - 360 \text{ нм}$) спектрам⁵⁸.



$R = Me$ (A^*) t - Pr (B), t - Bu (B), p - X C_6H_4 [$X = H$ (B), Me (B), MeO (A) t - Bu (B) Me_2N (A), Cl (A и B), Br (A и B), NO_2 (B)], 2, 4, 6- $Me_3C_6H_2$ (A), α -нафтил (A), β -нафтил (A и B).

Введение электронодонорных заместителей [MeO, Me₂N] в ароматическое ядро ароилбензоинов снижает электрофильность углеродного ато-

* В квадратных скобках указана структура кристаллических веществ.

ма кетогруппы и стабилизирует открытую форму, в то время как протоноакцепторные заместители действуют в обратном направлении⁵⁹. В случае *p*-бром- и *p*-хлорбензоил-⁵⁸ и β -нафтоилформоинов⁶⁰ в индивидуальном виде выделены оба изомера: (XV Б) кристаллизуется в виде желтых кристаллов из этанола, (XV А) — в виде красных кристаллов из бензола после длительного нагревания раствора.

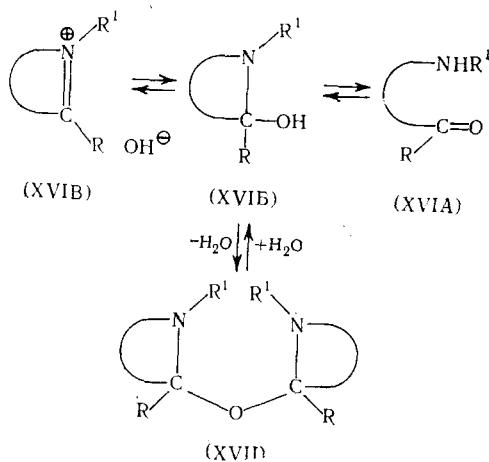
При плавлении кольчачных изомеров осуществляется изомеризация XV Б \rightarrow XV А^{54, 58}.

В протоноакцепторных растворителях (этанол, тетрагидрофуран) ацилформоины существуют исключительно в кольчачной форме (XV Б). Эту форму стабилизируют водородные связи ($\text{OH} \dots \text{O}$) между гидроксильной группой кольчачной формы и молекулой растворителя⁵⁶. Исключение составляет мезитилоилформоин, который не образует кольчачную форму, очевидно из-за стерического экранирования карбонильной группы объемистым заместителем (ср.^{2, 61–63}). В растворителях, не являющихся акцепторами протонов, преобладает открытая форма (XV А)^{58, 59}.

Вышеприведенные примеры кольчачно-цепной таутомерии (XIIIа, XIV, XV), где открытая форма стабилизована одной или двумя внутримолекулярными водородными связями, характеризуются тем, что в полярных протоноакцепторных растворителях равновесие смещается в сторону кольчачной формы.

Образование кольчачной формы наблюдалось также в результате внутримолекулярного присоединения к $\text{C}=\text{O}$ -группе гидроксильной группы, находящейся у атома азота ($\text{NHOH} = \text{NOH}$)^{64, 65}.

Аминопроизводные (I А \rightleftharpoons I Б, X = NR). Кольчачно-цепные таутомерные системы аминоальдегид или аминокетон \rightleftharpoons карбиноламин (XVI А \rightleftharpoons XVI Б) могут образоваться при ковалентной гидратации^{66–69} гетероциклов, содержащих иммунийский атом азота. Чаще всего исследовалось равновесие XVI Б \rightleftharpoons XVI Б. Беке^{70, 71} при исследовании карбиноламинов, полученных из изохинолиниевых или 3,4-дигидроизохинолиниевых оснований, установил, что чем менее основен атом азота в молекуле (XVI Б), тем больше вероятность образования открытой формы (XVI А).



Рассматриваются⁷⁰ четыре случая:

1. **Сильные основания.** В кристаллическом состоянии и в неполярных растворителях существуют в форме карбиноламина (XVI Б), а в поляр-

ных растворителях — в ионной форме (XVI B). Присутствие открытой формы (XVI A) нельзя доказать ни химическими, ни физическими методами.

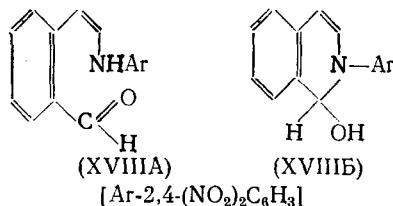
2. Умеренно сильные основания. В кристаллическом состоянии имеют структуру (XVI Б). В водных растворах наблюдается равновесие XVI В ⇌ XVI Б ⇌ XVII. Открытая форма (XVI А) отсутствует.

3. Карбоноламины, неспособные образовывать ионную форму (XVI B), изомеризуются в открытую форму (XVI A). Обе формы можно доказать в растворах или даже выделить в индивидуальном виде⁷¹.

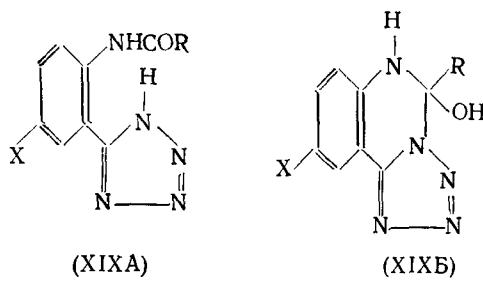
4. Соединения, вообще не проявляющие псевдобиосновные свойства, существуют только в открытой форме (XVI A). Карбоноламин (XVI B), образующийся при подщелачивании раствора четвертичной соли азотсодержащего гетероцикла, неустойчив и спонтанно изомеризуется в (XVI A).

Из высказанного следует, что равновесия XVI B ⇌ XVI B и XVI B ⇌ XVI A одновременно не наблюдаются. Карбоноламины, способные образовывать ионную форму (XVI B), не образуют открытую форму (XVI A) и наоборот.

Продукты ковалентной гидратации N-арилпиридиниев⁷² имеют открытую структуру. При гидратации N-(2,4-дinitрофенил)изохинолина⁷¹ получены оба изомера (XVIII А и XVIII Б) и осуществлены их взаимные превращения. Путем исследования кинетики этерификации установлено, что в условиях реакции имеет место равновесие XVIII А ⇌ XVIII Б. Методом ИКС доказано^{66, 73, 74} отсутствие открытой формы в кристаллическом состоянии и в растворах ковалентных гидратов хиназолинов. Постовский показал⁷⁵⁻⁷⁹, что ковалентные гидраты 5-R-9-



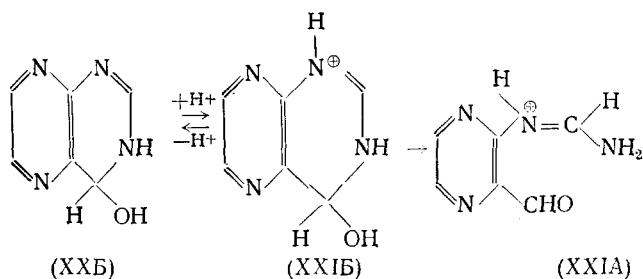
Х-тетразоло [1, 5-с]-хиназолинов в зависимости от строения заместителей R и X имеют структуры (XIX А) или (XIX Б).



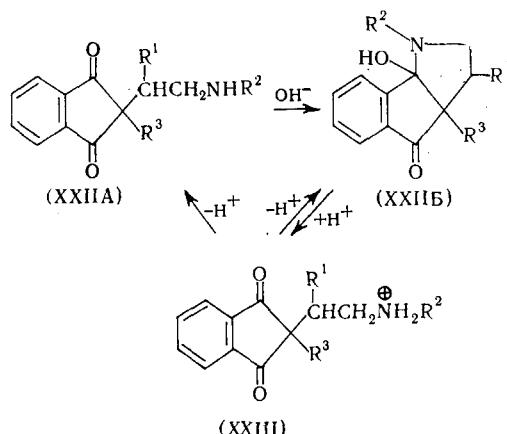
$X=R=H$ (А и Б)⁷⁶; $X=H$, $R=Me$ (Б)⁷⁵;
 $X=COOH$, $R=Ph$ (Б)⁷⁸; $X=Br$, $R=Me$ (А);
 $X=Br$, $R=Ph$ (А)^{77,79}.

В случае незамещенного соединения (XIX, X=R=H) в индивидуальном виде выделены⁷⁶ оба изомера. На примере метиллпроизводного (XIX, X=H, R=Me) показано⁷⁵, что кислая среда стабилизирует кольчатую форму, а при растворении в пиридине осуществляется изомеризация XIX Б→XIX А.

Ковалентные гидраты птеридинов^{66, 67, 80, 81} (XX Б), а также 1,3,6-триазанафталинов⁸² в кислой среде быстро превращаются в открытые изомеры (XXI А). При нейтрализации имеет место обратный процесс. Очевидно изомеризация (XXI Б → XXI А) объясняется тем, что в результате протонирования молекулы сильно снижается основность атома азота.

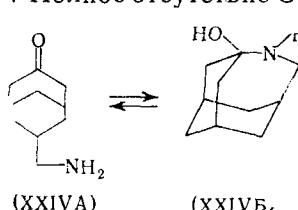


В зависимости от структуры молекулы, протонирование аминокарбонильных соединений может стабилизировать либо кольчатую, либо открытую форму. Ванаг и Дрегерис получили⁸³ оба изомера 2-β-(N-циклогексил)аминоэтил-2-фенилинданиона-1,3 (XXII а—А и XXII а—Б). Изомеризация XXII а—А→XXII а—Б осуществляется в присутствии оснований. Такая изомеризация, осуществляемая в условиях щелочного катализа, наблюдалась также в ряду амидов γ-кетокарбоновых кислот^{2, 84–86} и других аминокарбонильных соединений^{87, 88}.



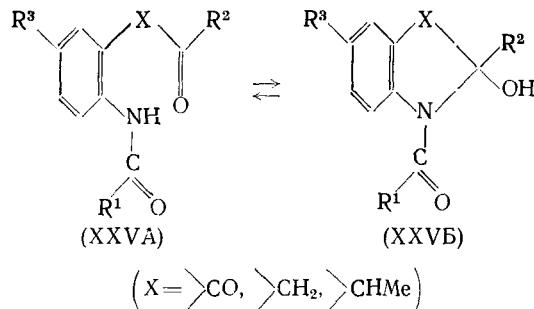
Протонирование кольччатого изомера сопровождается раскрытием

кольца (XXII Б → XXIII), депротонирование — обратным процессом^{83, 89}.



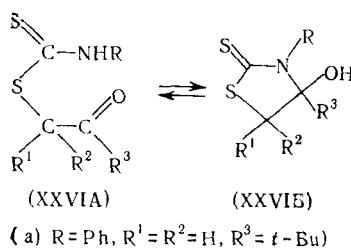
гидрохлорида заставляет предполагать, что протонированная форма имеет кольчатую структуру.

o-Ацетиламинобензил (XXV, R¹=Me, R²=Ph, R³=H, X=CO) в кристаллическом состоянии имеет кольчатую структуру (XXV Б), а в растворе наблюдается медленно устанавливающееся равновесие⁹¹. Такое же равновесие обнаружено⁹²⁻⁹⁵ в ряду N-ацил-2-(2'-оксоалкил)анилинов (XXV, X=CH₂, CHMe), причем у альдегидопроизводных (R²=H) преобладает кольчатая, а у кетопроизводных (R²=Me) открытая форма. При анализе масс-спектров установлено⁹⁶, что в газовой фазе равновесие полностью смещено в сторону открытой формы (XXV А).



Много примеров кольчано-цепной таутомерии имеется в ряду амино-карбонильных соединений более сложного строения, где образующийся кольчаный изомер является гетероциклом с двумя или более гетероатомами.

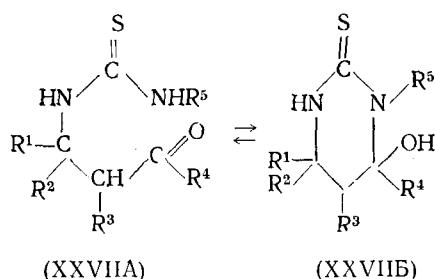
Методом ИКС определено⁹⁷ содержание таутомерных форм в растворах S-(2-оксоалкил)дитиокарбаматов (XXVI). Открытый изомер (XXVI а — А) выделен при кристаллизации из хлористого метилена, кольчаный (XXVI а — Б) — из смеси метанол — вода.



Введение алкильных заместителей R¹ и R² смещает равновесие в сторону кольчаной формы (*гем*-диметильный эффект^{3, 98}). Повышение электронодонорных свойств заместителя R³ и увеличение стерического объема заместителей R и R³ стабилизирует открытую форму^{97, 99}.

S-(3-Оксоалкил)дитиокарбаматы^{100, 101} проявляют меньшую склонность к образованию кольчаной формы. Однако соединения этого ряда, содержащие *гем*-диметильный фрагмент, в кристаллическом состоянии имеют кольчаную структуру, а в растворах равновесие смещено в сторону открытой формы¹⁰¹.

Унковский с сотр. показали¹⁰²⁻¹⁰⁴, что N-(3-оксо-алкил)-N'-замещенные тиомочевины в кристаллическом состоянии имеют, за одним исключением¹⁰³, кольчаную структуру, а в растворах образуют равновесные смеси (XXVII А \rightleftharpoons XXVII Б), причем равновесие устанавливается медленно (в течение 6—15 суток).



Равновесные концентрации тautомерных форм определялись¹⁰⁴ по интенсивностям C=O-полосы в ИК-спектрах растворов. Введение метильных групп в качестве заместителей R¹, R², R³ (взде R⁴=Me) стабилизирует кольчатую форму следующим образом (стрелкой указано направление роста стабильности кольчатой формы):

R^1	H	H	Me	Me	Me
R^2	H	H	H	H	Me
R^3	Me	H	Me	H	H

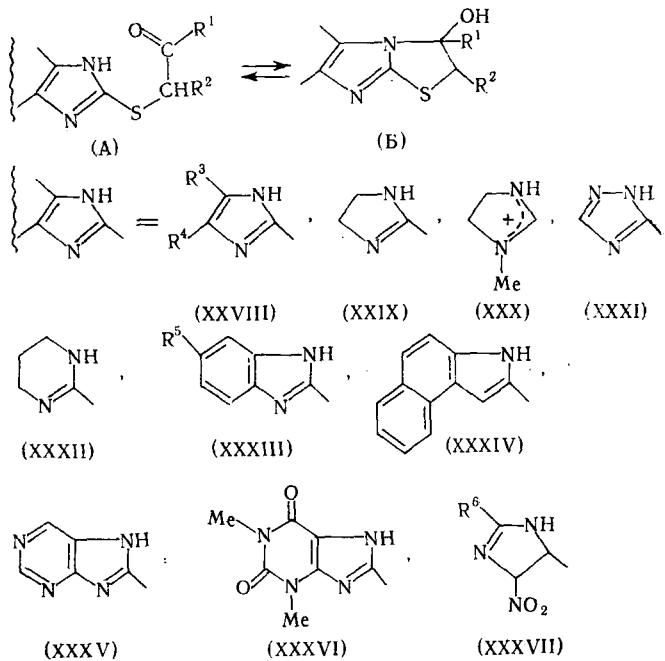
Увеличение эффективного объема заместителя R^5 сопровождается возрастанием скорости размыкания цикла и смешением равновесия в сторону открытой формы (XXVII А). Нельзя согласиться с утверждением¹⁰⁴, что увеличение электронодонорных свойств заместителя R^5 действует в таком же направлении. В отличие от кетопроизводных, альдегиды (XXVII, $R^4=H$) в растворах полностью находятся в кольчатой форме.

Аналогичное явление, когда кристаллические соединения имеют колычевую структуру, а в растворах образуются равновесные смеси описано^{105, 106} в ряду N-(3-оксоалкил)-S-метилизотиомочевин.

2-Уреидо-^{107, 108}, 2-тиоуреидо-^{109, 110} и 2-гуанидино-2-замещенные индандионы-1,3¹⁰⁸, 2-уреидо- и 2-тиоуреидобензофеноны¹¹¹⁻¹¹³ имеют кольчватое строение и нет доказательств кольчато-цепного равновесия в растворах.

Методами ИК- и ПМР-спектроскопии исследована кольчато-цепная таутомерия S-ацилалкилзамещенных 2-меркаптоимидазола (XXVIII) ¹¹⁴⁻¹¹⁹, 2-меркаптоимидазолина (XXIX) ^{114, 117, 119-121}, 2-меркапто-1-метилимидазолиния (XXX) ¹²², 3-меркапто-1,2,4-триазола (XXXI) ¹¹⁹, 2-меркапто-3,4,5,6-тетрагидропиримидина (XXXII) ¹¹⁹, 2-меркаптобензимидазола (XXXIII) ^{114, 120, 121, 123-129}, 2-меркаптонафт[1,2-*d*]имидазола (XXXIV) ^{114, 130, 131}, 8-меркаптопурина (XXXV) ^{114, 132}, 8-меркаптотеофиллина (XXXVI) ^{114, 132} и 4-нитро-5-меркаптоимидазола (XXXVII) ^{133, 134}, которые в большинстве случаев выделены в качестве промежуточных продуктов при синтезе имидаз[2,1-*b*]тиазолов и их конденсированных производных. При изучении влияния структуры и агрегатного состояния на устойчивость таутомерных форм и состояние равновесия установлено ^{114, 127}, что 2-формилметилмеркаптоимидазолы и их конденсированные производные как в кристаллическом состоянии, так и в растворах имеют кольчатую структуру. При переходе от альдегидов к кетонам жирного ($R^1=Me$) и

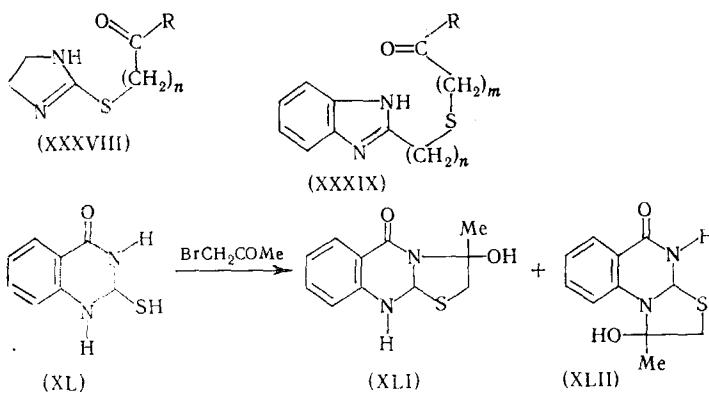
ароматического ($R^1=Ph$) рядов повышается устойчивость открытой формы.



В ряду 2-ацилметилмеркаптобензимидазолов (XXXIII, $R^2=R^5=H$) с широким набором заместителей R^1 показано¹²⁷, что открытую форму стабилизируют объемистые заместители R^1 , а также сопряжение карбонильной группы с ароматическим ядром, карбетокси- или циклопропильной группой. Соединения (XXXIII, $R^1=p\text{-}XC_6H_4$, COOEt, цикло-C₃H₅, $R^2=R^5=H$) в кристаллическом состоянии и в растворах существуют исключительно в открытой форме (А). Любопытно, что на устойчивость открытой формы не влияет¹²⁵ введение электроноакцепторных заместителей в пара-положении ароматического кольца ($R^1=p\text{-}NO_2C_6H_4$), хотя на примере трифторметильного производного (XXXIII, $R^1=CF_3$, $R^2=R^5=H$) показано^{126, 127}, что наличие сильного *I*-эффекта у заместителя R^1 полностью смещает равновесие в сторону кольчатой формы. Введение нитрогруппы в бензимидазольное кольцо (XXXIII, $R^1=Me$, $R^2=H$, $R^5=NO_2$) снижает нуклеофильность атома азота и по сравнению с незамещенным соединением (XXXIII, $R^5=H$) смещает равновесие в сторону открытой формы.

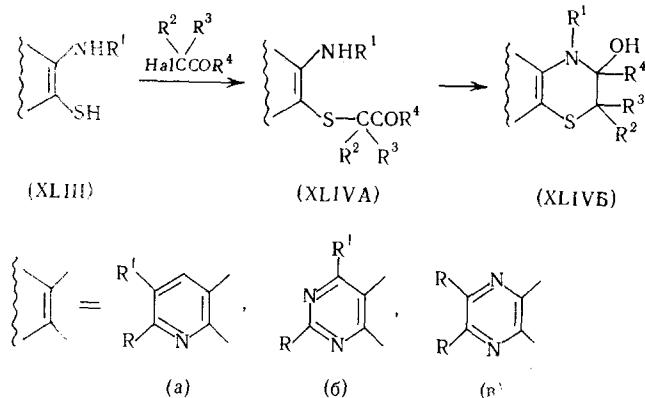
Кристаллическое состояние стабилизирует кольчатую форму¹¹⁴. Если соединение имеет открытую структуру (А) в кристаллическом состоянии, то в растворах равновесие полностью смещено в сторону (А). Кристаллические кольчатые изомеры (Б) в растворах либо имеют кольчатую структуру, либо образуют равновесные смеси А↔Б¹²⁷.

При изучении влияния размера образующегося цикла на устойчивость кольчатой формы в ряду оксопроизводных имидазолина (XXXVIII, $n=1,2$) и бензимидазола (XXXIX, $n=0,1$; $m=1,2$) установлено^{120, 121}, что кольчатая форма образуется только в случае замыкания пятичлененного цикла (XXXVIII, $n=1$; XXXIX, $n=0, m=1$).



В реакции 2-меркапто-4-оксотетрагидрохиназолина (XL) с бромацетоном образуется¹³⁵ смесь продуктов (XLI) и (XLII) в соотношении 9 : 1. Из этого авторы заключают, что образование кольчачной формы происходит предпочтительно с участием стерически менее затрудненного атома азота, даже если конкурирующий атом азота более основен.

Сафонова с сотр. в реакциях *o*-аминомеркаптопроизводных пиридина (XLIIIa)¹³⁶⁻¹⁴⁰, пиримидина (XLIIIb)^{88, 141-144} и пирацина (XLIIIc)^{145, 146} с α -галогенкарбонильными соединениями в большинстве случаев получали только один наиболее устойчивый изомер (либо XLIV A, либо XLIV B) и продукты их дегидратации. Электроноакцеп-



торные заместители R^4 и электронодонорные заместители в гетероцикле (R , R') стабилизируют кольчачную форму^{137, 142, 144-146}. Фенацилпроизводные проявляют меньшую склонность к образованию кольчачной формы (XLIV B), нежели продукты конденсации с алифатическими галогенкетонами. В реакциях 4-хлор-5-амино-6-меркаптопирамидина (XLIIIb, $R=R'=H$, $R'=Cl$) с фенацилбромидами ($R^4=C_6H_4X$, $X=H$, 4-Br, 3-NO₂, 4-NO₂)^{88, 141} и 2-меркапто-3-амино-6-хлорпиридины (XLIIIa, $R^1=R'=H$, $R=Cl$) с *o*-замещенными (F, Br, Me) фенацилгалогенидами¹⁴⁰ удалось выделить оба ряда изомеров. В среде, близкой к нейтральной, образуются 4-хлор-5-амино-6-фенацилмеркаптопирамиды (XLIVb-A). Изомеризация XLIVb-A \rightarrow XLIVb-B осуществляется в условиях щелочного катализа. Однако после введения метила в аминогруппу ($R^1=Me$) провести такую изомеризацию не удалось⁸⁸.

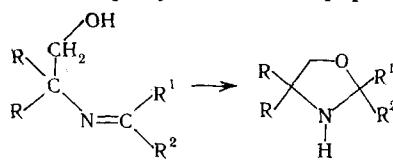
Методами ИК- и ПМР-спектроскопии не было обнаружено¹⁴⁴ таутомерное равновесие в растворах 4-хлор-6-окси-6-алкил-5,6-дигидропирамидо [4,5-*b*][1,4]тиазинов (XLIVb-B, $R=R^1=R^2=R^3=H$, $R'=Cl$, $R^4=Me$, CH₂Cl, CH₂COOEt). Их производные, имеющие метильную группу у атома азота ($R^1=Me$), в растворах образуют равновесные смеси.

В дейтерохлороформенном растворе 6-метилпроизводного (XLIVб, $R^1 = R^4 = Me$, $R' = Cl$) равновесие смещено в сторону открытой формы, а в растворах соединений (XLIVб, $R^1 = Me$, $R' = Cl$, $R^4 = CH_2Cl$ и CH_2COOEt) — в сторону кольччатой формы. Добавление к растворам протоноакцептора ($C_5H_5N \cdot d_5$) смещает равновесие в сторону кольччатой формы. На основании электронных представлений нельзя объяснить дестабилизирующее влияние метильной группы ($R^1 = Me$) у атома азота на кольччатую структуру, ибо она повышает нуклеофильность атома азота и, следовательно, должна действовать наоборот. Экспериментально наблюдаемое влияние метильной группы объясняется¹⁴⁴ стерическим взаимодействием *peri*-заместителей в кольччатой форме (XLIVб—Б, $R' = Cl$, $R^1 = Me$), дестабилизирующим 1,4-тиазиновое кольцо.

Кроме рассмотренных примеров имеются указания на кольчачто-цепную таутомерию ($\text{IA} \rightleftharpoons \text{IB}$, $\text{X} = \text{NR}$) в ряду моногидразонов 1,3-дикарбонильных соединений^{147, 148}, N-(2-оксоалкил)триазенов^{149, 150}, N-ацилмалондианилидов¹⁵¹, O-(3-оксоалкил)гидроксиламинов¹⁵², уретанов бензоина¹⁵³, 2-бензоил- и 2-феницилбензосульфамидов¹⁵⁴, N,N'-диметилгидразидов 2-ацилбензойных кислот¹⁵⁵, 6-оксикиринаминов¹⁵⁶.

III. ИМИНЫ И ГИДРАЗОНЫ

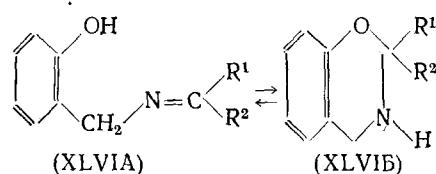
Оксипроизводные ($\text{IIA} \rightleftharpoons \text{IIB}$, $\text{III A} \rightleftharpoons \text{III B}$, $\text{X}=\text{O}$). В растворах оксазолидинов наблюдается таутомерное равновесие $\text{XLVA} \rightleftharpoons \text{XLVB}$ ^{1, 157-161}. Увеличение стерического объема заместителей R^1 и R^2 стабилизирует открытую форму. В ряду 2-(3'- или 4'-Х-фенил)-4,4-диметилоксазолидинов (XLV , $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=3'$ - или 4'- XC_6H_4) установлено¹⁶⁰, что увеличение электроноакцепторных свойств заместителей в ароматическом ядре (X) смещает равновесие в сторону кольчатой формы.



Обнаружена линейная корреляция между константами таутомерного равновесия ($K_t = [B]/[A]$) и σ - или лучше σ^+ -константами заместителей X в арильном кольце ($\lg K_t/K_0 = 0,86 \sigma$, $r = 0,973$; $\lg K_t/K_0 = 0,54 \sigma^+$, $r = -0,999$). Константы равновесия определялись по интенсивностям сигналов геминального протона по отношению к арильной группе ($R^1 = H$) в обеих таутомерных формах^{159, 160}.

Продукты конденсации 3-аминопропапола с карбонильными соединениями получены либо в открытой форме, либо в форме тетрагидро-1,3-оксазинов^{162, 163}. По сравнению с N-(2-оксиэтил)иминами они проявляют большую склонность к циклизации. 4-Аминобутанол образует гексагидро-1,3-оксазепин в реакции с формальдегидом, а продукты его конденсации с бензальдегидом и ацетофеноном имеют открытое строение¹⁶⁴.

N-(2-Оксибензил) имины ароматических альдегидов (*XLVI*, $R^1=H$, $R^2-4'-X\text{C}_6\text{H}_4$) в кристаллическом состоянии имеют открытую структуру (*XLVI A*), а в растворах быстро устанавливается равновесие (*XLVI A* \rightleftharpoons *XLVI B*).^{165, 166}



Константы таутомерного равновесия хорошо коррелируются с σ - или σ^+ -константами заместителей X ($\lg K_t/K_0 = 0,74 \sigma$, $r = 0,993$ и $\lg K_t/K_0 = -0,68 \sigma^+$, $r = 0,999$)^{160, 166}. N-(2-Оксибензил)имины алифатических альдегидов и кетонов имеют кольчатую структуру (XLVI Б) и в растворах равновесие практически нацело смещено в сторону кольчатой формы. Методом ПМР установлено¹⁶⁷, что при протонировании соединений (XLVI, R¹=H, R²=Alk, Ar; R¹=R²=Alk) в растворе трифтоторуксусной кислоты образуются иммониевые ионы открытого строения. Протонированные кольчатые формы получены только в случае иминов формальдегида и трихлорацетальдегида.

Таутомерия 1,3-оксазин-2-основание Шиффа наблюдалась также в растворах продуктов конденсации 2-оксибензиламина с α -дикарбонильными соединениями¹⁶⁸. 2,4-Диарил-2,3-дигидро-1Н-нафт [1,2-*e*] оксазины-1,3, полученные¹⁶⁹ в реакциях конденсации 1-(α -аминобензил)нафтола-2 с ароматическими альдегидами, в кристаллическом состоянии имеют кольчатую структуру, а в растворах образуют равновесные смеси, причем равновесие наблюдалось также между кольчатыми и открытыми протонированными формами в растворе трифтоторуксусной кислоты.

Под влиянием растворителей константы таутомерных равновесий XLV A \rightleftharpoons XLV Б и XLVI A \rightleftharpoons XLVI Б меняются в широком интервале, однако они не коррелируются ни с дипольными моментами, ни с диэлектрическими постоянными ни с Z-константами (по Косоверу) растворителей¹⁶⁶. Наблюдалась¹⁵⁹ удовлетворительная корреляция между смещениями частоты гидроксильной полосы ($\Delta\nu_{OH}$) в ИК-спектрах растворов ди-*тет*-бутилкарбинола при образовании межмолекулярных водородных связей с растворителем и энталпиями активации (ΔH°) таутомерных превращений XLV A \rightleftharpoons XLV Б (R=Me, R¹=H, R²=Ph) в этих же растворителях. Следовательно, основную роль при определении состояния равновесия играет способность растворителя образовывать межмолекулярные водородные связи с гидроксильной группой основания Шиффа. Повышение протоноакцепторных свойств растворителя смещает равновесие в сторону открытой формы (табл. 2)¹⁵⁹.

Потехин с сотр.¹⁷⁰⁻¹⁷⁵ систематически исследовал таутомерию N-(2-оксиалкил)гидразонов (XLVII A \rightleftharpoons XLVII Б). Таутомерный состав определялся путем измерения молекулярной рефракции и методом ПМР. Свежеприготовленные продукты конденсации N-алкил-N-(2-оксиалкил)гидразинов с альдегидами и кетонами в большинстве случаев имеют кольчатую структуру алкилзамещенных пергидро-1,3,4-оксадиазинов (XLVII Б). При хранении, а также в растворах они образуют равновесие

ТАБЛИЦА 2

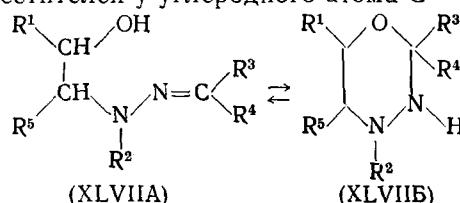
Влияние протоноакцепторных свойств растворителей на константы таутомерного равновесия XLV A \rightleftharpoons XLV Б (R=Me, R¹=H, R²=Ph)¹⁵⁹

Растворитель	$\Delta\nu_{OH}, \text{см}^{-1}$	$K=[\text{Б}]/[\text{А}]^{**}$	Растворитель	$\Delta\nu_{OH}, \text{см}^{-1}$	$K=[\text{Б}]/[\text{А}]^{**}$
Четыреххлористый углерод	0	1,89	Ацетон	110	0,42
Хлороформ	8	1,72	Тетрагидрофуран	156	0,51
Диметилкарбонат	69	0,80	Диметилацетамид	193	0,12
Ацетонитрил	87	0,62	Диметилсульфоксид	224	0,10

* Смещение частоты гидроксильной полосы в ИК-спектрах растворов ди-*тет*-бутилкарбинола как мера протоноакцепторных свойств растворителя.

** Определено методом ПМР при 38°.

ные смеси (XLVII А- \neq -XLVII Б). Равновесная концентрация открытой формы (XLVII А) возрастает при увеличении числа и стерического объема алкильных заместителей у углеродного атома C=N-связи (R^3 , R^4).

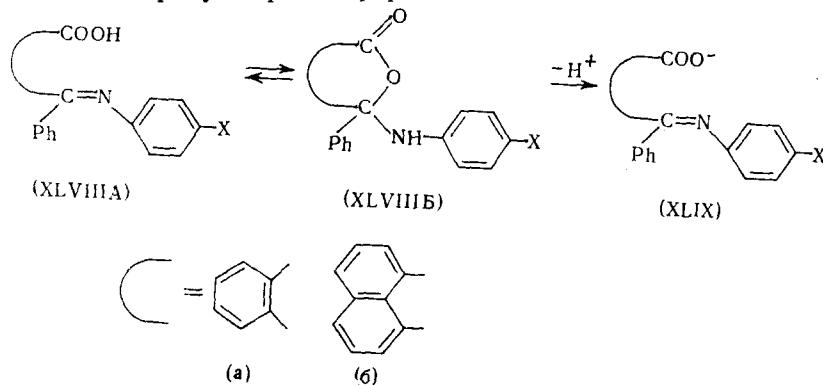


Введение метила в оксиэтильную группу ($R^1=Me$), введение алкильного заместителя у атома азота ($R^2=Alk$) и увеличение его стерического объема смещает равновесие в сторону кольчатой формы (XLVII Б). N-Незамещенные 2-оксиэтил- и 2-оксипропилгидразоны (XLVII А, $R^1=R^2=H$, Me , $R^2=H$)^{172, 173}, а также продукты конденсации гидразида молочной кислоты с карбонильными соединениями¹⁷⁶ не образуют кольчатую форму. В ряду N-арил-N-оксиэтилгидразонов (XLVII, $R^1=H$, $R^2=p-XC_6H_4$) наблюдалось¹⁷⁵ смещение равновесия в сторону кольчатой формы по мере усиления электроакцепторного характера заместителя (X) в ароматическом ядре.

Большая склонность гидразонов альдегидов по сравнению с гидразонами кетонов к образованию кольччатой формы (XLVII Б) объясняется тем, что пергидро-1,3,4-оксациазины с двумя алкильными заместителями у $C_{(2)}$, имеют повышенную конформационную энергию. Важным фактором, облегчающим внутримолекулярную циклизацию, является также большая электрофильность углеродного атома $C=N$ связи в производных альдегидов, нежели кетонов^{38, 177}.

Методом ПМР измерялись ¹⁷⁸ константы тautомерного равновесия продуктов конденсации N-амино-*l*-эфедрина с алифатическими альдегидами (XLVII, R¹=Ph, R²=R⁵=Me, R³=H, R⁴=Alk) при разных температурах в растворе тетрахлорэтилена в присутствии кислотного катализатора (0,1% CF₃COOH), повышающего скорость тautомеризации. Увеличение полярности растворителя, повышение температуры раствора (ср. ¹⁷³), а также увеличение стерического объема алкильного заместителя R⁴ смешает равновесие в сторону открытой формы.

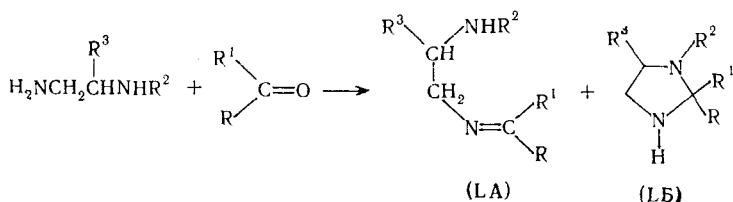
Анилы 2-бензоилбензойной кислоты^{179, 180} в кристаллическом состоянии имеют кольчатую структуру 3-ариламино-3-фенилфталидов (XLVIIIA—Б), а в растворах наблюдается равновесие XLVIIIA—А ⇌ XLVIIIA—Б, сильно смещенное вправо. Электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце стабилизируют кольчатую форму. Повышение полярности и протоноакцепторных свойств растворителя смещает равновесие в сторону открытой формы¹⁸⁰.



По сравнению с молекулой анила 2-бензоилбензойной кислоты (*XLVIIIA*—*А*) в молекуле (*XLVIIIB*—*А*) взаимоагирующие группы COOH и C=N являются стерически более сближенными и поэтому равновесие в растворах анилов 8-бензоилнафтоинной кислоты полностью смешено в сторону кольччатой формы (*XLVIIIB*—*Б*) ¹⁸¹.

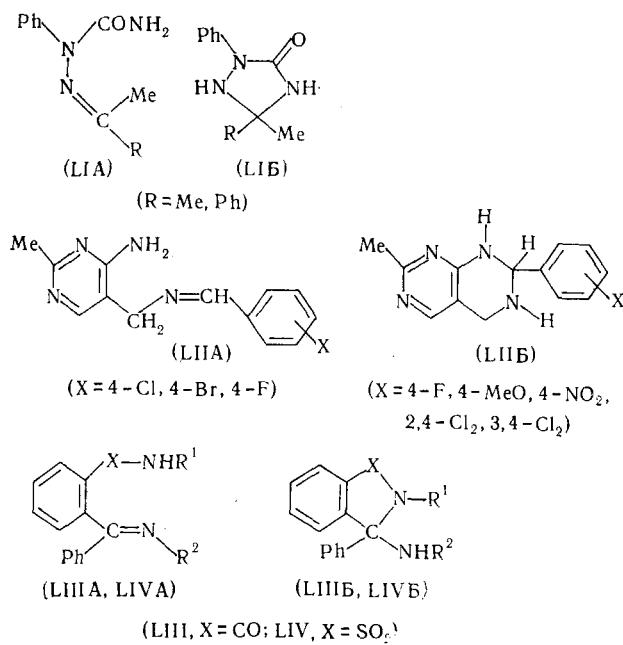
При действии оснований на (XLVIII a , b) образуются анионы открытого строения (XLIX).

Аминопроизводные ($\text{II A} \rightleftharpoons \text{II B}$, $\text{III A} \rightleftharpoons \text{III B}$, $\text{X}=\text{NR}$). В реакциях этилендiamинов с альдегидами и циклическими кетонами образуются смеси изомеров открытого (LA) и кольчатаого (LB) строения. Однако авторам¹⁸² не удалось подтвердить наличие таутомерного равновесия $\text{LA} \rightleftharpoons \text{LB}$ в растворах. Методом ПМР показано, что доля кольчатаого изомера в смеси продуктов реакций уменьшается при увеличении стericеского объема алкильного заместителя R^1 (при $\text{R}=\text{H}$) или его замене на фенил.



2-Фенилсемикарбазоны ацетона и ацетофенона получены¹⁸³ как в открытой (ЛИ А), так и в кольчатой (ЛИ Б) форме. Изомеризация ЛИ А → ЛИ Б осуществляется в присутствии кислоты.

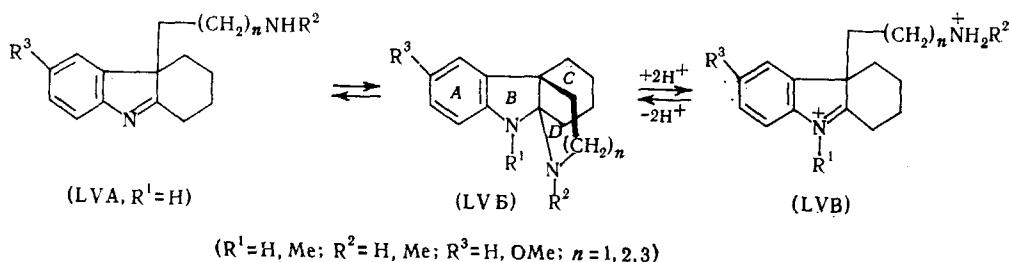
В реакциях 2-метил(или фенил)-4-амино-5-аминометилпиримидина с ароматическими альдегидами образуются продукты конденсации открытого (LII A) или кольччатого (LII B) строения или их смеси¹⁸⁴. Однако нельзя найти взаимосвязь между электронными свойствами заместителя в ароматическом кольце альдегида и структурой образующегося изомера.



Оба изомера получены в ряду иминов¹⁵⁴ и анилов¹⁸⁵ 2-бензоилбензамидов (LIII А и LIII Б). Имин N-метил-2-бензоилбензамид получен только в кольчатой форме (LIII Б, R¹=Me, R²=H). Анилид выделен в открытой форме (LIII А, R¹=Ph, R²=H). При хранении его раствора в дейтерохлороформе при комнатной температуре или при нагревании раствора в этаноле легко осуществляется изомеризация LIII А→LIII Б. Такая же изомеризация осуществляется в ряду анилов N-алкил-2-бензоилбензамидов (LIII, R¹=n-Pr, PhCH₂, i-Pr, t-Bu, R²=Ph₅), полученных при действии алкиламинов на 2,3-дифенил-3-хлоризондиндолинон¹⁸⁵. Увеличение стерического объема заместителя R¹ затрудняет изомеризацию LIII А→LIII Б: при комнатной температуре в растворе этанола N-бензиламид изомеризуется медленнее, нежели N-пропиламид, а N-изопропил- и N-*трит.-бутиламиды* в этих условиях устойчивы. Они изомеризуются при кипячении этанольных растворов с добавкой триэтиламина. В растворах в диоксане при комнатной температуре оба изомера (LIII А и LIII Б, R¹=Alk, R²=Ph) устойчивы и при хранении растворов в течение суток не образуют равновесные смеси.

Имин N-метил-2-бензоилбензосульфамида получен¹⁵⁴ в кольчатой форме (LIV Б, R¹=Me, R²=H), а N-фенилпроизводное — в виде смеси обоих изомеров с преобладанием открытой формы.

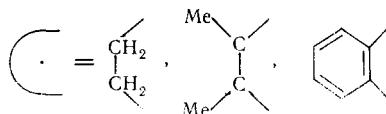
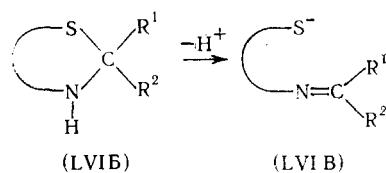
Кольчачно-цепная таутомерия наблюдалась¹⁸⁶ на примере эхиболина (LV Б, R¹=R²=R³=H, n=1) и его производных. Во всех случаях при протонировании образуется дикатион открытого строения (LV Б), а депротонирование сопровождается циклизацией.



(R¹=H, Me; R²=H, Me; R³=H, OMe; n=1, 2, 3)

Некоторые производные, эхиболина (LV, R¹=H, R²=H, Me, R³=MeO), в малополярных растворителях существуют в кольчатой форме, а в метанольном растворе образуют равновесные смеси с открытой формой. Раскрытие кольца облегчается при наличии незамещенных атомов азота (R¹=R²=H), при введении в ароматическое ядро метоксигруппы (R³=MeO), снижающей электрофильность углеродного атома C=N-связи в молекуле (LVA) и при увеличении размера кольца. Сам эхиболин (LVБ, R¹=R²=R³=H, n=1) в растворах существует в кольчатой форме, при n=2 наблюдается равновесие, а при дальнейшем увеличении размера кольца (n=3) кольчатая форма вообще не образуется.

Меркаптоизоциано- (II А↔II Б, X=S). Продукты конденсации 2-меркаптоэтиламина¹⁸⁷⁻¹⁸⁹, 2-меркаптобутил-3-амина¹⁸⁷ и 2-меркаптоанилина¹⁹⁰⁻¹⁹² с карбонильными соединениями имеют исключительно кольчатую структуру (LVI Б). Образование производных открытого строения при проведении реакций алкилирования в сильнощелочных средах является косвенным доказательством открытого строения анионной формы (LVI Б).



3-Меркаптопропиламин в реакциях с формальдегидом и циклогексаноном образует соответствующие тетрагидро-1,3-тиазины, а с бензальдегидом — смесь обоих изомеров с преобладанием основания Шиффа¹⁹³. 4-Меркаптутиламин с циклогексаноном образует гексагидро-1,3-тиазепин¹⁶⁴.

Представление о кольчато-цепном равновесии меркаптоалкилидинов использовалось¹⁹⁴ для объяснения механизма сужения цикла 5,6-дигидро-1,4-тиазинов под действием сероводорода и обратной реакции — расширения цикла тиазолидинов под действием элементарной серы.

Майер и Лауэрер¹⁹⁵ привели интересные примеры кольчачто-цепной таутомерии в ряду производных 1,3,4-тиадиазолидина и 1,3,4-тиадиазолита (схемы 2—4). Состояние равновесия зависит от pH среды. Анионные формы (схемы 2, 3) имеют открытое строение.

Схема 2

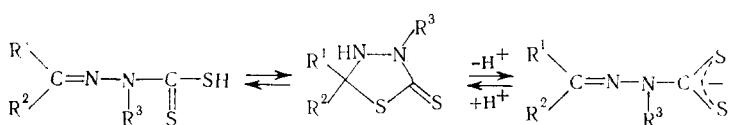


Схема 3

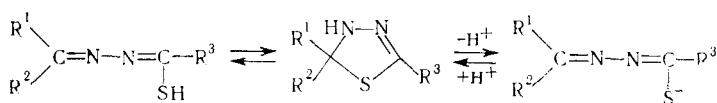
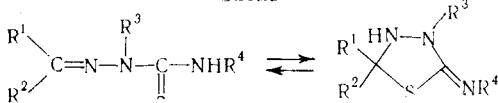


Схема 4



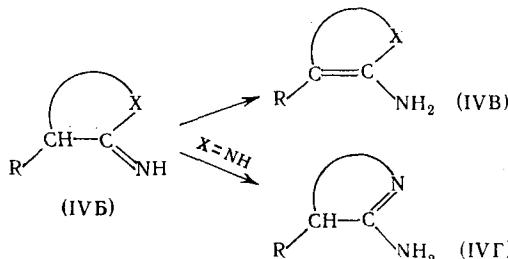
IV. НИТРИЛЫ

(IV A \rightarrow IV B, X=O, NR, S)

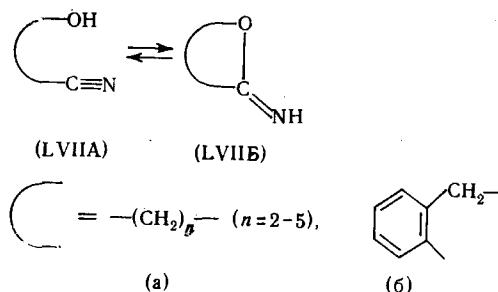
Разработаны многочисленные пути синтеза гетерилиминов или гетериламинов^{196, 197}, конечным этапом которых являются реакции внутримолекулярного нуклеофильного присоединения групп OH, NH и SH к связи C≡N. В ходе этих синтезов образующиеся промежуточные продукты —

окси-, амино- или меркаптонитрилы (IV A, X=O, NR, S) часто вообще не выделялись.

При рассмотрении тех работ, где соединения (IV A) выделены в индивидуальном виде, можно установить, что изомеризация IV A \rightarrow IV Б осуществляется легко и необратимо при нагревании в полярных растворителях¹⁹⁸⁻²⁰⁰, в присутствии кислот²⁰¹⁻²⁰⁶, оснований^{197, 207-218} или термически^{198, 200, 203, 218-220}. В связи с термической изомеризацией 2-цианбензамида²¹⁹ и 2-тиоуреидобензонитрил¹⁹⁸ имеют двойные температуры плавления, т. е. после расплавления вещество кристаллизуется и плавится повторно при температуре плавления кольччатого изомера. Образующиеся гетерилимины (IV Б) часто изомеризуются в гетериламины (IV В или IV Г) в результате перемещения двойной связи в цикл.

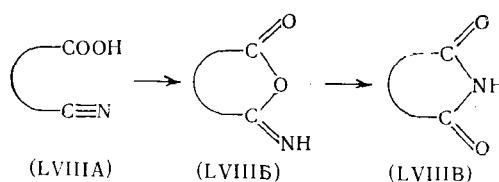


Мацуи, а также Ренсон в ИК-спектрах ω -цианспиртов (LVIIa)²²¹ и 2-оксиметилбензонитрила (LVIIБ)²²² обнаружили полосы $\nu_{C\equiv N}$ и $\nu_{C=N}$ и пришли к заключению о наличии кольччато-цепного таутомерного равновесия LVII A \rightleftharpoons LVII Б.



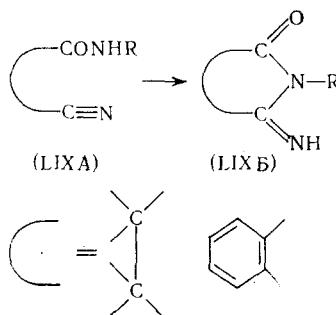
Этот вывод требует дополнительных подтверждений, которые можно получить путем спектроскопического исследования растворов (LVII а, б) в разных растворителях. Многочисленные данные по реакциям циклизации оксинитрилов^{196, 197, 201} заставляют предполагать, что изомеризация IV A \rightarrow IV Б (X=O) осуществляется необратимо. Не исключено, что авторы работ^{221, 222} имели дело не с равновесной системой LVII A \rightleftharpoons LVII Б, а со смесью изомеров (LVII A+LVII Б) (ср.²¹⁴).

Мононитрилы фталевой²¹⁹, гомофталевой²²³ и других γ - или δ -дикарбоновых кислот¹⁹⁷ легко изомеризуются в имиды (LVIII Б). Эта изомеризация протекает через стадию образования малоустойчивого иминолактона (LVIII Б)^{216, 223}. Исследование²¹⁸ ИК-спектров 2-цианбензойной кислоты в разных растворителях показало, что в растворах при комнатной температуре эта кислота устойчива и равновесия LVIII A \rightleftharpoons LVIII Б не наблюдается.

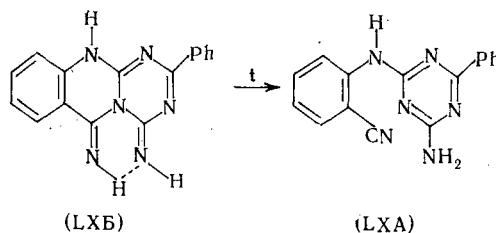


γ - и δ -Аминонитрилы^{202, 203, 209, 217, 224–226}, β -гидразинонитрилы^{213, 217, 227}, гидразоны цианкетонов²⁰⁰, гидразиды β -цианкарбоновых кислот¹⁹⁰ изомеризуются в соответствующие гетерилимины или гетериламины. Амиды β -цианпропионовых^{208, 210, 215} и 2-цианбензойной кислот (LIX A)^{218–220} в присутствии оснований (алкоголяты натрия или триэтиламин) или термически изомеризуются в иминолактамы (LIX Б).

В ряду 2-цианбензамидов показано²¹⁸, что увеличение пространственного объема заместителя у атома азота (R) затрудняет изомеризацию LIX A \rightarrow LIX Б, поэтому N-(трет.-бутил)- и N-(адамантил-1)-2-цианбензамиды не циклизуются. В растворах в диоксане 2-цианбензамиды и их кольчатые изомеры (LIX Б) устойчивы, и методом ИКС не обнаружено²¹⁸ таутомерное равновесие LIX A \rightleftharpoons LIX Б. Аналогично изомеризуются 2-уреидо- и 2-тиоуреидобензонитрилы^{198, 212, 228} и уретаны α -циангидринов²¹¹.

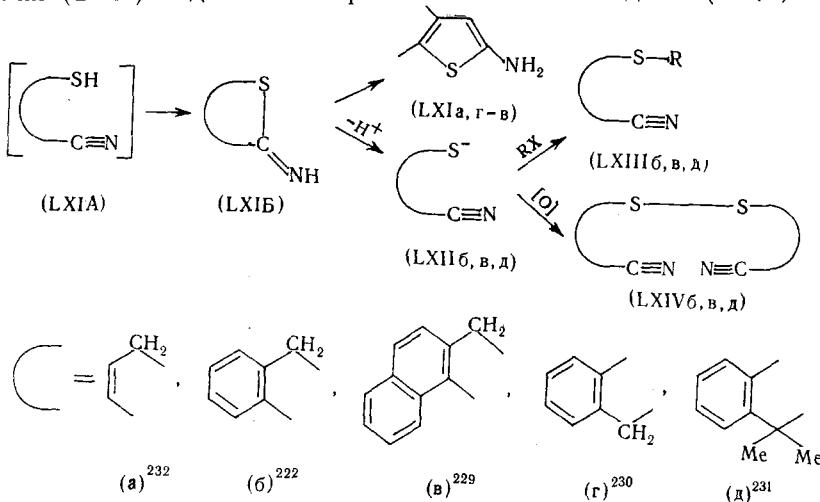


Среди аминопроизводных нитрилов известен лишь один своеобразный пример²²⁶, где кольчатая форма термически изомеризуется в открытую (LX Б \rightarrow LX А). Очевидно, здесь определенное значение имеет выигрыш энергии ароматизации при образовании *сумм*-триазинового кольца в открытом изомере (LX А).



γ -Меркаптонитрилы (LXI A) в момент образования циклизуются^{196, 222, 229–232} в производные иминотиофена (LXI Б). Последние при наличии атома водорода у α -углеродного атома относительно связи C=N спонтанно изомеризуются дальше в аминотиофены (LXI а, г—Б)^{230, 232}. Стеси^{229, 231} и Ренсон²²² говорят о кольчато-цепной таутомерии LXI A \rightleftharpoons LXI Б на основании того, что соединения (LXI б, в, д—Б) образуют производные как кольчатой, так и открытой структуры. Например, в щелочной среде при алкилировании получены S-алкилпроизводные откры-

того строения (LXIII б, в, д), а при окислении — открытые дисульфиды (LXIV б, в, д). Очевидно, в щелочной среде образуется анион открытого строения (LXII). Однако спектроскопическими методами (МКС, ПМР)



не удалось доказать присутствие открытой формы ни в кристаллическом состоянии, ни в растворах, т. е. в пределах чувствительности этих методов таутомерное равновесие $LXI\ A \rightleftharpoons LXI\ B$ отсутствует.

* * *

Использование методов ИК-, ПМР- и УФ-спектроскопии позволяет количественно охарактеризовать явления кольчачто-цепной таутомерии. Однако до сих пор таких исследований в этой области проведено немногого. Количественная оценка этих процессов, осуществленная при помощи по меньшей мере двух спектроскопических методов, представляет наибольший интерес и, очевидно, впредь такие исследования будут развиваться.

Общим недостатком большинства до сих пор выполненных экспериментальных работ в этой области является узкий набор объектов исследования. Если влияние заместителей на кольчачто-цепное равновесие весьма хорошо характеризуется^{160, 166, 233–237} корреляционными константами, то попытки количественно оценить влияние структуры звена, соединяющего обе взаимоагирующие группы, в литературе отсутствуют. Между тем исследование связи между количественными характеристиками внутримолекулярных обратимых реакций присоединения и пространственным расположением взаимоагирующих функциональных групп при наличии достаточно жесткого соединяющего звена представляет большой теоретический интерес.

Дополнение при корректуре. За время подготовки статьи к печати опубликован ряд работ по кольчачто-цепной таутомерии оксикетонов^{238–241}, оксиминокетонов^{242, 243}, 2-оксоалкилтриазенов^{244, 245} и N-(β-оксиалкил)гидразонов²⁴⁶.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Р. Джонс, Успехи химии, 35, 1589 (1966).
2. Р. Э. Валтер, Там же, 42, 1060 (1973).
3. Дж. Хэммонд, в сб. Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 1960, стр. 465.
4. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, «Химия», Л., 1968, стр. 770.

5. K. Райд, Курс физической органической химии, «Мир», М., 1972, стр. 526.
6. V. Balasubramanian, Chem. Revs., 66, 605 (1966).
7. A. Н. Несмиянов, М. И. Кабачник, ЖОХ, 25, 41 (1955).
8. Л. В. Павлова, Ф. Ю. Рачинский, Успехи химии, 37, 1369 (1968).
9. M. M. Shemyakin, V. K. Antonov, A. M. Shkrob, V. I. Shchelokov, Z. E. Agadzhanyan, Tetrahedron, 21, 3537 (1965).
10. R. C. Sheppard, Experientia, 19, 125 (1963).
11. V. K. Antonov, M. M. Shemyakin, G. A. Raedel, Chimia, 14, 374 (1960).
12. A. Гофманн, А. И. Фрей, Х. Отт, И. Рутштадт, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 466 (1962).
13. A. Hofmann, H. Ott, R. Griot, P. A. Stadler, A. J. Frey, Helv. chim. acta, 46, 2306 (1963).
14. R. G. Griot, A. J. Frey, Tetrahedron, 19, 1661 (1963).
15. H. Ott, A. J. Frey, A. Hofmann, Там же, 19, 1675 (1963).
16. В. К. Антонов, В. И. Шелоков, М. М. Шемякин, ЖОХ, 35, 2239 (1965).
17. M. M. Shemyakin, V. K. Antonov, A. M. Shkrob, Ya. N. Sheinker, L. B. Senyavina, Tetrahedron Letters, 1962, 701.
18. V. K. Antonov, A. M. Shkrob, M. M. Shemyakin, Там же, 1963, 439.
19. V. K. Antonov, A. M. Shkrob, V. I. Shchelokov, M. M. Shemyakin, Там же, 1963, 1353.
20. В. К. Антонов, А. М. Шкроб, М. М. Шемякин, ЖОХ, 35, 1380 (1965).
21. A. M. Шкроб, Ю. И. Крылова, В. К. Антонов, М. М. Шемякин, Там же, 35, 1389 (1965).
22. В. К. Антонов, А. М. Шкроб, М. М. Шемякин, Там же, 37, 2225 (1967).
23. K. Stich, H. G. Leemann, Helv. chim. acta, 46, 1151 (1963).
24. D. S. Jones, G. W. Kenner, R. C. Sheppard, Experientia, 19, 126 (1963).
25. G. I. Glover, H. Rapaport, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3397 (1964).
26. G. I. Glover, R. B. Smith, H. Rapaport, Там же, 87, 2003 (1965).
27. В. К. Антонов, Ц. Е. Агаджанян, Т. Р. Телеснина, М. М. Шемякин, ЖОХ, 35, 2231 (1965).
28. A. M. Shkrob, Yu. I. Krylova, V. K. Antonov, M. M. Shemyakin, Tetrahedron Letters, 1967, 2701.
29. A. M. Шкроб, Ю. И. Крылова, В. К. Антонов, М. М. Шемякин, ЖОХ, 38, 2030 (1968).
30. Ю. И. Крылова, А. М. Шкроб, В. К. Антонов, М. М. Шемякин, Там же, 38, 2046 (1968).
31. A. M. Шкроб, Ю. И. Крылова, В. К. Антонов, М. М. Шемякин, Там же, 38, 2051 (1968).
32. D. S. Kemp, J. M. Duclos, Z. Bernstein, W. M. Welch, J. Organ. Chem., 36, 157 (1971).
33. M. Rothe, T. Toth, D. Jacob, Angew. Chem., 83, 113 (1971).
34. M. Rothe, R. Steinberger, Там же, 80, 909 (1968).
35. M. Rothe, R. Steinberger, Tetrahedron Letters, 1970, 649.
36. L. Cottier, G. Descotes, Bull. soc. chim. France, 1971, 4557.
37. И. С. Трубников, Ю. А. Пентин, ЖОХ, 32, 3590 (1962).
38. J. E. Whitting, J. T. Edvard, Canad. J. Chem., 49, 3799 (1971).
39. H. Sterk, Monatsh. Chem., 99, 2107 (1968).
40. Ch. D. Hurd, W. H. Saunders, мл., J. Amer. Chem. Soc., 74, 5324 (1952).
41. R. Howe, B. S. Rao, H. Heineker, J. Chem. Soc. (C), 1967, 2511.
42. M. Moreau, R. Quaglioro, R. Longeray, J. Dreux, Bull. soc. chim. France, 1969, 1362.
43. H. Obara, J.-i. Onodera, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2798 (1968).
44. H. Obara, J.-i. Onodera, Там же, 42, 3345 (1969).
45. W. Schäfer, H. Schlude, Tetrahedron Letters, 1968, 2161.
46. W. Schäfer, H. Schlude, Tetrahedron, 27, 4721 (1971).
47. W. Schäfer, I. Geyer, H. Schlude, Там же, 28, 3811 (1972).
48. A. Butenandt, E. Biekert, W. Schäfer, Lieb. Ann., 632, 134 (1960).
49. И. Э. Лиелбриведис, Э. Ю. Гудринеце, Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1965, 738.
50. И. Э. Лиелбриведис, Э. Ю. Гудринеце, Там же, 1966, 684.
51. И. Э. Лиелбриведис, Канд. дис., Рига, 1968.
52. Я. К. Лемба, И. Э. Лиелбриведис, Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1973, 598.
53. R. Goto, Y. Miyagi, H. Inokawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 147 (1963).
54. Y. Miyagi, R. Goto, Там же, 36, 650 (1963).
55. Y. Miyagi, R. Goto, Там же, 36, 961 (1963).
56. Y. Miyagi, Там же, 37, 12 (1964).
57. S. Kimura, Y. Miyagi, R. Goto, Там же, 39, 1333 (1966).
58. Y. Miyagi, S. Kimura, R. Goto, Там же, 41, 2927 (1968).
59. L. Horner, F. Maurer, Chem. Ber., 101, 1783 (1968).
60. L. Horner, F. Maurer, Lieb. Ann., 736, 145 (1970).

61. M. S. Newman, C. Courduvelis, J. Organ. Chem., 30, 1795 (1965).
62. L. Christiaens, M. Renson, Bull. soc. chim. Belges, 78, 359 (1969).
63. Р. Э. Валтер, А. Э. Баце, Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1971, 335.
64. J. A. Schutyser, F. C. Deschryver, Chem. Ind., 1972, 465.
65. Э. Я. Озола, А. К. Арен, Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1970, 457.
66. A. Albert, W. L. F. Armarego, Advances in Heterocyclic Chemistry, Academic Press, New York — London, 1966, т. 4, стр. 1.
67. D. D. Perrin, Там же, стр. 43.
68. А. Альберт, в кн. Физические методы в химии гетероциклических соединений, «Химия», М.-Л., 1966, стр. 35.
69. A. Albert, Angew. Chem., 79, 913 (1967).
70. D. Beke, Advances in Heterocyclic Chemistry, Academic Press, New York — London, 1963, т. 1, стр. 167.
71. D. Beke, C. Szantay, Lieb. Ann., 640, 127 (1961).
72. Н. Е. Григорьева, М. М. Фетисова, Г. Я. Фетисов, ЖОрХ, 3, 2167 (1967).
73. W. L. F. Armarego, см. ⁷⁰, стр. 253.
74. A. Albert, W. L. F. Armarego, E. Spinner, J. Chem. Soc., 1961, 5267.
75. И. Я. Постовский, Н. Н. Верещагина, ХГС, 1967, 944.
76. Н. Н. Верещагина, И. Я. Постовский, С. Л. Мерцалов, Там же, 1967, 1096.
77. И. Я. Постовский, Б. В. Голомолзин, Там же, 1970, 100.
78. Б. В. Голомолзин, И. Я. Постовский, Там же, 1970, 855.
79. Б. В. Голомолзин, И. Я. Постовский, Там же, 1971, 133.
80. D. D. Perrin, J. Chem. Soc., 1962, 645.
81. Y. Inoue, D. D. Perrin, Там же, 1963, 2648.
82. W. L. F. Armarego, Там же, 1962, 4094.
83. Г. Я. Ванаг, Я. Я. Драгерис, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1964, 559.
84. Р. Э. Валтер, С. П. Валтер, Там же, 1969, 704.
85. Р. Э. Валтер, С. П. Валтер, А. Э. Кипиня, ЖОрХ, Сб. Биологически активные соединения, «Наука», Л., 1968, стр. 213.
86. Р. Э. Валтер, Г. А. Карливан, Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1974, № 5.
87. T. Eicher, I. L. Weber, Tetrahedron Letters, 1973, 1541.
88. М. П. Немерок, Т. С. Сафонова, ХГС, 1971, 73.
89. Б. М. Данилова, В. В. Перекалин, Т. Я. Паперно, ЖОрХ, 3, 1860 (1967).
90. S. J. Padegimas, P. Kovacic, J. Org. Chem., 37, 2672 (1972).
91. C. W. Rees, C. R. Sabet, J. Chem. Soc., 1965, 870.
92. J. Streith, H. K. Darrah, M. Weil, Tetrahedron Letters, 1966, 5555.
93. O. Buchardt, J. Becher, C. Lohse, Acta Chem. Scand., 20, 2467 (1966).
94. O. Buchardt, B. Jensen, I. K. Larsen, Там же, 21, 1841 (1967).
95. G. G. Spence, E. C. Taylor, O. Buchardt, Chem. Rev., 70, 231 (1970).
96. O. Buchardt, A. M. Duffield, C. Djerassi, Acta Chem. Scand., 22, 2329 (1968).
97. R. W. Lamon, W. J. Humphlett, W. P. Blum, J. Heterocyclic Chem., 4, 349 (1967).
98. Э. Илиел, Стереохимия соединений углерода, «Мир», М., 1965, стр. 192, 195.
99. C. M. Roussel, R. Gallo, J. Metzger, Bull. soc. chim. France, 1971, 1902.
100. J. Garraway, J. Chem. Soc., 1964, 4004.
101. Б. Унковский, Л. А. Игнатова, М. М. Донская, Л. В. Андреев, Л. Л. Хорошилова, ХГС, 1968, 991.
102. Б. Унковский, Л. А. Игнатова, М. М. Донская, М. Г. Зайцева, ЖОрХ, Сб. Проблемы органического синтеза, «Наука», М.—Л., 1965, стр. 202.
103. Б. Унковский, Л. А. Игнатова, М. М. Донская, М. Г. Зайцева, ХГС, 1965, 586.
104. Б. Унковский, Л. А. Игнатова, М. Г. Зайцева, Там же, 1969, 889.
105. Г. И. Овечкина, Л. А. Игнатова, М. А. Ратомская, Б. В. Унковский, Там же, 1971, 1258.
106. Г. И. Овечкина, Л. А. Игнатова, Б. В. Унковский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 16, 585 (1971).
107. А. К. Арен, И. К. Юрьевица, Ф. А. Грунсберг, И. П. Ленцберг, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1970, 323.
108. R. Shapiro, N. Chaterjee, J. Org. Chem., 35, 447 (1970).
109. Да. В. Бите, С. П. Валтер, А. К. Арен, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1969, 109.
110. Э. Э. Гринштейн, А. Э. Саусинь, С. П. Валтер, Там же, 1972, 441.
111. W. Metlesics, G. Silverman, V. Toome, L. S. Sternbach, J. Org. Chem., 31, 1007 (1966).
112. R. Y. Ning, J. Douvan, L. H. Sternbach, Там же, 35, 2243 (1970).
113. Y. Sato, T. Tanaka, T. Nagasaki, J. Pharm. Soc. Japan, 90, 629 (1970).
114. Л. М. Алексеева, Е. М. Переслени, Ю. Н. Шейнкер, П. М. Кочергин, А. Н. Красовский, Б. В. Курмаз, ХГС, 1972, 1125.
115. П. М. Кочергин, М. Н. Щукина, ЖОХ, 26, 2905 (1956).
116. П. М. Кочергин, Там же, 30, 1529 (1960).
117. И. А. Мазур, П. М. Кочергин, ХГС, 1970, 508.
118. И. А. Мазур, П. М. Кочергин, Там же, 1970, 512.

119. R. S. Schadbolt, J. Chem. Soc., (C), 1971, 1667.
120. H. Singh, S. Singh, Tetrahedron Letters, 1970, 585.
121. H. Singh, S. Singh, Indian. J. Chem., 9, 918 (1971).
122. R. S. Schadbolt, J. Chem. Soc. (C), 1971, 1669.
123. А. Н. Красовский, П. М. Кочергин, ХГС, 1967, 899.
124. A. E. Alper, A. Taurins, Canad. J. Chem., 45, 2903 (1967).
125. H. Alper, A. E. Alper, J. Org. Chem., 35, 835 (1970).
126. H. Alper, Chem. Commun., 1970, 383.
127. H. Alper, E. C. H. Keung, R. A. Partis, J. Org. Chem., 36, 1352 (1971).
128. H. Ogura, T. Itoh, J. Shimada, Chem. Pharm. Bull. Tokyo, 16, 2167 (1968).
129. H. Ogura, T. Itoh, K. Kikuchi, J. Heterocyclic Chem., 6, 797 (1969).
130. Е. Г. Кныш, А. Н. Красовский, П. М. Кочергин, ХГС, 1971, 1128.
131. Е. Г. Кныш, А. Н. Красовский, П. М. Кочергин, Там же, 1972, 25.
132. М. И. Юрченко, Б. В. Курмаз, П. М. Кочергин, Там же, 1972, 996.
133. П. М. Кочергин, А. М. Цыганова, Л. М. Викторова, ХГС, сб. 1, 1967, стр. 126.
134. П. М. Кочергин, А. М. Цыганова, Л. М. Викторова, ХГС, 1967, 93.
135. H. Singh, S. Singh, K. B. Lal, Chem. a. Ind., 1972, 255.
136. Т. С. Сафонова, Л. Г. Левковская, ХГС, 1968, 997.
137. Л. Г. Левковская, Т. С. Сафонова, Там же, 1969, 970.
138. Т. С. Сафонова, Л. Г. Левковская, Там же, 1970, 1096.
139. Т. С. Сафонова, Л. Г. Левковская, Там же, 1971, 78.
140. Т. С. Сафонова, Л. Г. Левковская, В. В. Макеева, Т. Ф. Власова, Там же, 1973, 1262.
141. М. П. Немерюк, Т. С. Сафонова, Там же, 1967, 486.
142. Т. С. Сафонова, М. П. Немерюк, Там же, 1968, 735.
143. Т. С. Сафонова, М. П. Немерюк, Г. П. Сиррова, Там же, 1970, 1423.
144. Т. С. Сафонова, J. N. Sheinker, M. P. Nemerjuk, E. M. Peresleni, G. P. Syrova, Tetrahedron, 27, 5453 (1971).
145. Т. С. Сафонова, Л. А. Мышикина, ХГС, 1970, 1092.
146. Л. А. Мышикина, Т. С. Сафонова, Там же, 1970, 1101.
147. R. Fusco, P. D. Croce, Tetrahedron Letters, 1970, 3061.
148. Ch. Hedbom, E. Helgstrand, Acta Chem. Scand., 24, 1744 (1970).
149. E. van Loock, G. L'abbe, G. Smets, J. Org. Chem., 36, 2520 (1971).
150. E. van Loock, G. L'abbe, G. Smets, Tetrahedron, 28, 3061 (1972).
151. K. T. Pots, M. Sorm, J. Org. Chem., 37, 1422 (1972).
152. A. Belly, F. Petrus, J. Verducci, Bull. soc. chim. France, 1973, 1395.
153. J. C. Sheehan, F. S. Guziec, мл., J. Org. Chem., 38, 3035 (1973).
154. H. Watanabe, Ch.-L. Mao, I. T. Barnish, Ch. R. Hauser, Там же, 34, 919 (1969).
155. Р. Э. Валтер, А. Э. Баце, С. П. Валтер, ХГС, 1973, 1124.
156. R. W. King, C. F. Murphy, W. C. Wildman, J. Am. Chem. Soc., 87, 4912 (1965).
157. E. D. Bergmann, Chem. Rev., 53, 309 (1953).
158. E. D. Bergmann, E. Gil-Av, S. Pinchas, J. Am. Chem. Soc., 75, 358 (1953).
159. J. V. Paukstelis, M. Hammaker, Tetrahedron Letters, 1968, 3557.
160. J. V. Paukstelis, L. L. Lambing, Там же, 1970, 299.
161. M. F. Rennekampf, J. V. Paukstelis, R. G. Cooks, Tetrahedron, 27, 4407 (1971).
162. E. D. Bergmann, A. Kaluszyn, Rec. trav. chim., 78, 315 (1959).
163. R. Cotani, T. Kuroda, T. Isozaki, S. Sumoto, Tetrahedron, 25, 4743 (1969).
164. E. D. Bergmann, A. Kaluszyn, Rec. trav. chim., 78, 331 (1959).
165. A. F. McDonagh, H. E. Smith, Chem. Commun., 1966, 374.
166. A. F. McDonagh, H. E. Smith, J. Org. Chem., 33, 1 (1968).
167. A. F. McDonagh, H. E. Smith, Там же, 33, 8 (1968).
168. H. Kanatomi, I. Murase, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 226 (1970).
169. H. E. Smith, N. E. Cooper, J. Org. Chem., 35, 2212 (1970).
170. B. V. Joffe, A. A. Потехин, Tetrahedron Letters, 1967, 3505.
171. А. А. Потехин, Б. В. Иоффе, ДАН, 179, 1120 (1968).
172. А. А. Потехин, ЖОрХ, 7, 16 (1971).
173. А. А. Потехин, Б. Д. Зайцев, ХГС, 1971, 301.
174. А. А. Потехин, М. Н. Викулина, Там же, 1971, 1167.
175. Б. Л. Мильман, А. А. Потехин, Там же, 1973, 902.
176. А. А. Потехин, В. М. Карельский, ЖОрХ, 7, 2100 (1971).
177. J. T. Edvard, P. F. Morand, I. Puskas, Canad. J. Chem., 39, 2069 (1961).
178. L. C. Dorman, J. Org. Chem., 32, 255 (1967).
179. Р. Э. Валтер, С. П. Валтер, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1969, 753.
180. Р. Э. Валтер, В. П. Цекуре, ХГС, 1972, 502.
181. Р. Э. Валтер, В. Р. Зиньковская, Там же, 1973, 1127.
182. C. Chapuis, A. Gauvreau, A. Klaebe, A. Lattes, J. J. Perie, Bull. soc. chim. France, 1973, 977.
183. H. Schildknecht, G. Hatzmann, Lieb. Ann., 724, 226 (1969).
184. R. E. Harmon, J. L. Parsons, S. K. Gupta, J. Org. Chem., 34, 2760 (1969).

185. Р. Э. Валтер, ХГС, 1973, 762.
186. H. Fritz, P. Losacker, Lieb. Ann., 709, 135 (1967).
187. E. D. Bergmann, A. Kaluszyner, Rec. trav. chim., 78, 289 (1959).
188. G. V. Stacy, P. L. Strong, J. Org. Chem., 32, 1487 (1967).
189. G. V. Stacy, P. L. Strong, J. Heterocyclic Chem., 5, 101 (1968).
190. F. J. Goetz, Там же, 4, 80 (1967).
191. F. J. Goetz, Там же, 5, 501 (1968).
192. F. J. Goetz, Там же, 5, 509 (1968).
193. E. D. Bergmann, A. Kaluszyner, Rec. trav. chim., 78, 327 (1959).
194. F. Asinger, A. Saus, D. Neuray, Lieb. Ann., 759, 121 (1972).
195. K. H. Mayer, D. Lauener, Там же, 731, 142 (1970).
196. A. I. Meyers, J. C. Sircar, in *The Chemistry of Cyano Group*. Interscience Publishers, London — New York — Sydney — Toronto, 1970, стр. 341.
197. Е. Н. Зильберман, Реакции нитрилов, «Химия», М., 1972.
198. E. C. Taylor, R. V. Ravindranathan, J. Org. Chem., 27, 2622 (1962).
199. Р. Г. Дубенко, Е. Ф. Горбенко, ХГС, 1967, 923.
200. H. Junek, H. Fischer-Colbrie, H. Aigner, A. M. Braun, Helv. chim. acta, 55, 1459 (1972).
201. H. Nohira, Y. Nishikawa, Y. Furuya, T. Mukayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 897 (1965).
202. R. Kwok, P. Pranc, J. Org. Chem., 32, 738 (1967).
203. M. Regitz, D. Stadler, Chem. Ber., 101, 2351 (1968).
204. G. Kille, J.-P. Fleury, Bull. soc. chim. France, 1967, 4619.
205. J.-P. Fleury, A. Baysang, Там же, 1969, 4102.
206. J.-P. Fleury, A. Baysang, D. Clerin, Там же, 1969, 4108.
207. С. И. Суминов, А. Н. Кост, ЖОХ, 33, 2208 (1963).
208. A. Foucaud, Bull. soc. chim. France, 1964, 123.
209. E. C. Taylor, R. W. Hendess, J. Am. Chem. Soc., 87, 1995 (1965).
210. J. LeLudec, D. Danion, R. Carrie, Bull. soc. chim. France, 1966, 3895.
211. T. L. Patton, J. Org. Chem., 32, 383 (1967).
212. E. C. Taylor, A. McKillop, Y. Shwo, G. H. Hawks, Tetrahedron, 23, 2081 (1967).
213. H. Hohn, Ztschr. Chem., 10, 386 (1970).
214. H. des Abbayes, Bull. soc. chim. France, 1970, 3661.
215. W. Klötzner, R. Franz, H. Bretschneider, Monatsh. Chem., 101, 1263 (1970).
216. J. N. Wells, W. J. Wheeler, L. M. Davison, J. Org. Chem., 36, 1503 (1971).
217. Т. С. Сафонова, М. П. Немерюк, Л. А. Мышикина, Н. И. Травень, ХГС, 1972, 944.
218. Р. Э. Валтер, А. Э. Баце, С. П. Валтер, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1972, 726.
219. A. Braun, J. Tcherniac, Chem. Ber., 40, 2709 (1907).
220. Р. Э. Валтер, С. П. Валтер, ХГС, 1972, 281.
221. H. Matsui, S. Ihimoto, Tetrahedron Letters, 1966, 1827.
222. M. Renson, R. Colienne, Bull. soc. chim. Belges, 73, 491 (1964).
223. G. Pangdon, G. Thuillier, P. Rumpf, Bull. soc. chim. France, 1970, 1991.
224. E. C. Taylor, P. K. Loeffler, J. Am. Chem. Soc., 82, 3147 (1960).
225. J. A. Settepani, A. B. Borkovec, J. Heterocyclic Chem., 3, 188 (1966).
226. J. T. Shaw, D. M. Taylor, F. J. Corbett, J. D. Ballantine, Там же, 9, 125 (1972).
227. G. Coispeau, J. Elguero, Bull. soc. chim. France, 1970, 2717.
228. K. W. Breukink, P. E. Verkade, Rec. trav. Chim., 79, 450 (1960).
229. G. W. Stacy, A. J. Papa, F. W. Villaescusa, S. C. Ray, J. Org. Chem., 29, 607 (1964).
230. G. W. Stacy, F. W. Villaescusa, T. E. Wollner, Там же, 30, 4074 (1965).
231. G. W. Stacy, T. E. Wollner, Там же, 32, 3028 (1967).
232. G. W. Stacy, D. L. Eck, Tetrahedron Letters, 1967, 5201.
233. M. V. Bhatt, K. M. Kamath, J. Chem. Soc. (B), 1968, 1036.
234. K. Bowden, G. R. Taylor, Там же (B), 1971, 1390.
235. K. Bowden, G. R. Taylor, Там же (B), 1971, 1395.
236. K. Bowden, M. P. Henry, J. Chem. Soc. Perkin II, 1972, 201.
237. K. Bowden, A. M. Last, Там же, 1973, 1144.
238. L. Cottier, G. Descotes, Bull. soc. chim. France, 1973, 2451.
239. В. И. Высоцкий, Н. В. Вершинина, М. Н. Тиличенко, В. В. Исаков, Т. М. Белоконь, ЖОрХ, 9, 2427 (1973).
240. B. C. Сорокина, Л. А. Паэлова, Там же, 9, 1970 (1973).
241. H. Glinka, A. Fabrycy, Roczn. Chem., 44, 1703 (1970).
242. F. Petrus, J. Verducci, Y. Vidal, Bull. soc. chim. France, 1973, 3079.
243. R. Jacquier, F. Petrus, J. Verducci, Y. Vidal, Tetrahedron Letters, 1974, 387.
244. C. E. Olsen, Acta chem. Scand., 27, 1987 (1973).
245. C. E. Olsen, Ch. Pedersen, Там же, 27, 2271, 2279 (1973).
246. А. А. Потехин, Е. А. Боганькова, ХГС, 1973, 1461.