

УДК 541.62 : 547.214;547.315.

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

*Р. Э. Валтер*

Рассмотрены кольчато-цепные изомерные (в том числе и таутомерные) превращения окси-, amino- и меркаптопроизводных альдегидов, кетонов и других карбонильных соединений, иминов, гидразонов и нитрилов. Проанализировано влияние структуры молекулы и строения заместителей у взаимодействующих 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 обзора<sup>1</sup>, посвященного кольчато-цепной таутомерии, в этой области опубликовано значительное число экспериментальных работ, выполненных с использованием современных спектроскопических методов исследования. Кольчато-цепная изомерия альдегидо- и кетокислот и их производных по карбоксильной группе обсуждалась в недавно опубликованном обзоре<sup>2</sup>.

В настоящей статье рассматриваются достижения последних десяти лет в области исследования кольчато-цепных изомерных (в том числе и таутомерных) превращений<sup>3-8</sup> окси-, amino- 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 (ОН, NH, SH) к электрофильному углеродному атому полярной связи C=O, C=N или C≡N (см. схему I).

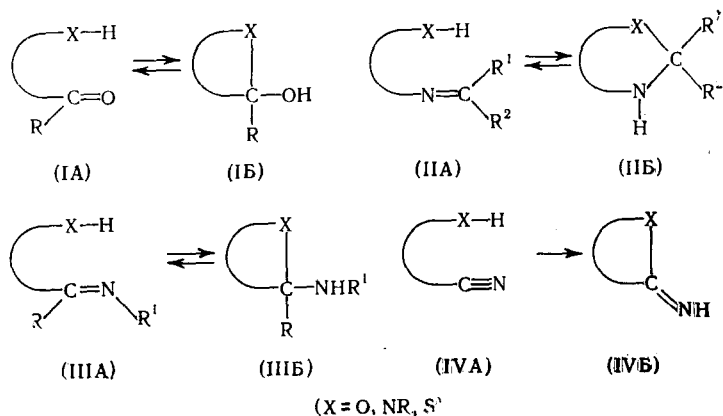
Можно различить три основных вида кольчато-цепных изомерных превращений<sup>2,4</sup>.

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 (А) и кольчатой (Б) формами в растворах при комнатной температуре.

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

\* За исключением моносахаридов.

Схема 1



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

2. *Обратимая изомерия.* Оба изомера получают в индивидуальном виде. В растворах при комнатной температуре они устойчивы и не образуют равновесные смеси. Изомеризации  $A \rightarrow B$  и  $B \rightarrow A$  осуществляются при действии специфических реагентов, кислотных или щелочных катализаторов или при нагревании.

3. *Необратимая изомерия.* Изомеризация осуществима только в одном направлении ( $A \rightarrow B$ ).

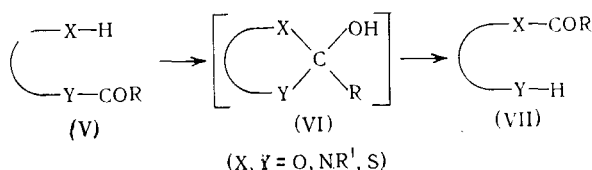
Рассмотрению подлежат также случаи, когда в зависимости от строения заместителей у взаимодействующих функциональных групп получают либо открытые (А), либо кольчатые (Б) изомеры, однако при одном и том же наборе заместителей взаимные изомерные превращения неосуществимы.

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<sup>1,7</sup>, не является строгим доказательством таутомерного равновесия.

Наибольший интерес представляют электронные и стерические эффекты заместителей у взаимодействующих 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 (ОН, NH, SH) или электрофильность углеродных атомов связей  $C=O$ ,  $C=N$  и  $C \equiv N$ , стабилизируют кольчатую форму и смещают равновесие в ее сторону. Еще более важное значение имеет пространственное сближение взаимодействующих групп. Открытую форму стабилизируют электронные эффекты противоположного направления (уменьшение нуклеофильности групп ХН или электрофильности атома углерода) и стерическое экранирование взаимодействующих групп объемистыми заместителями.

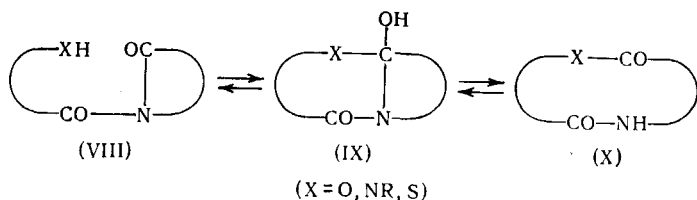
Нам не представляется возможным рассматривать те работы, в которых изомеры не выделены или равновесие не доказано спектроскопи-

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



Ввиду малой устойчивости выделить это соединение в индивидуальном виде или строго доказать его присутствие в растворе удастся редко<sup>4,8</sup>.

Интересным примером внутримолекулярного переацилирования также является реакция включения остатков окси- или аминокислот в циклы лактамов, пептидов или депептидов. 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 депептидам (X, X=O)<sup>9-16</sup>. Исследования N-окси-



ациллактамов (VIII, X=O), показали<sup>9, 14, 17-21</sup>, что в зависимости от величины цикла и структуры оксиацильной группы протекает либо спонтанная изомеризация  $VIII \rightarrow X$ , либо удастся выделить оксациклолы (IX, X=O), неспособные к изомеризации в макроциклы (X). В некоторых случаях (N-гликолилвалеро-<sup>14</sup> и N-гликолилкапролактамы<sup>20</sup>, N-оксиацилдикетопиперазины<sup>22</sup> и др.<sup>9, 23</sup>) спектроскопическими методами подтверждено таутомерное равновесие  $VIII \rightleftharpoons IX$  в растворах. N-Оксиацилбутиролактамы не образуют циклолы.

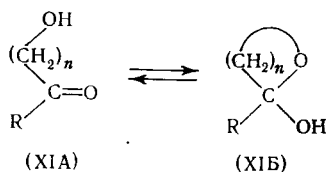
Изомерные превращения  $VIII \rightarrow IX \rightarrow X$  наблюдаются также в ряду азациклолов. Однако сами азациклолы (XI, X=NR) малоустойчивы и не поддаются выделению<sup>9, 24-32</sup>. В индивидуальном виде выделен<sup>33</sup> азациклом, образующийся из N-(2-метиламинобензоил)бутиролактама.

Таутомерное равновесие  $VIII \rightleftharpoons IX \rightleftharpoons X$  проявляется в растворах триацциклолов (IX, X=S), образующихся из N-(тиосалицилоил)лактамов<sup>34, 35</sup>. С увеличением размера лактамного кольца, а также с ростом диэлектрической постоянной растворителя равновесие смещается в сторону макроцикла (X).

## II. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

**Оксипроизводные** ( $IA \rightleftharpoons IB$ , X=O). Простейшими представителями оксикарбонильных соединений, которые могут образовывать кольчатую форму, являются оксикетоны и оксикальдегиды<sup>1, 4, 6, 36</sup>. В растворах 5-ок-

сипентанона-2 (XIa) и 6-оксигексана-2 (XIб) наблюдается<sup>36-38</sup> быстро устанавливающееся равновесие XI А  $\rightleftharpoons$  XI Б 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 определялось<sup>38</sup> 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, наблюдаемых в УФ-спектрах открытых изомеров (XI А).

Повышение температуры<sup>38, 39</sup> и полярности растворителя<sup>38</sup> 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-оксигексана-2 (XIб), определенные<sup>38</sup>  
методами ПМР- и УФ-спектроскопии

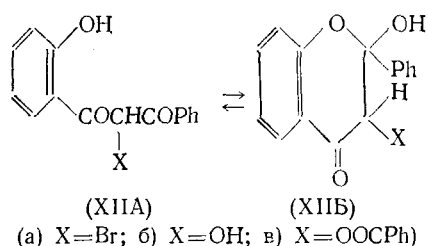
Растворитель	$K_T = [B]/[A]$			
	метод ПМР при 37°		метод УФС при 25,1°	
	(XIa)	(XIб)	(XIa)	(XIб)
Чистая жидкость	0,83	0,85	—	—
Циклогексан *	0,81	0,95	0,78	0,87
Диоксан	—	—	0,83	0,74
Четыреххлористый углерод	0,73	0,95	0,75	0,96
Хлороформ *	0,82	0,85	0,75	0,81
Ацетон *	0,82	0,82	—	—
Этанол *	0,83	0,62	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.

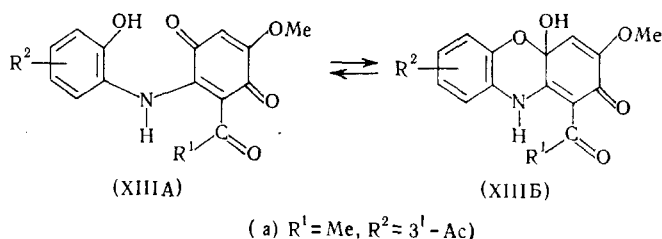
ление воды к растворам оксикетонов в диоксане, этаноле или диметилсульфоксиде резко смещает равновесие в сторону открытой формы. Определены<sup>38</sup> термодинамические характеристики ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) равновесия XI А  $\rightleftharpoons$  XI Б в разных растворителях.

По сравнению с оксикетонами в растворах оксиальдегидов (XIв, г) равновесие значительно больше смещено в сторону кольчатой формы (в 75%-ном водном диоксане при 25° XIв,  $K_T=7,8$ ; XIг,  $K_T=15,4$ )<sup>40</sup>.

Образование кольчатой формы за счет внутримолекулярного присоединения фенольного гидроксила к альдегидной или кетогруппе наблюдалось в случае *o*-оксифенилглиоксала<sup>41</sup>, 2-(*o*-оксифенил)циклогексана<sup>42</sup> и в ряду замещенных бензоил (*o*-оксифенил)метанов (XII а — в)<sup>43, 44</sup>. В кристаллическом состоянии соединения (XII а — в) имеют кольчатую структуру, а в хлороформном растворе наблюдается быстро устанавливающееся равновесие XII А  $\rightleftharpoons$  XII Б (XII а,  $K_T = 3,7$ ; XII б,  $K_T = 0,5$ ). Замещение гидроксильной группы бромом повышает электрофильность углеродного атома кетогруппы и смещает равновесие в сторону кольчатой формы.



В результате внутримолекулярного присоединения фенольного гидроксила к С=О-группе хинона образуются равновесные смеси XIII А  $\rightleftharpoons$  XIII Б в растворах замещенных 2-(*o*-оксифениламино)-бензохинонов-1,4<sup>45-47</sup>. Ранее такое таутомерное равновесие было обнаружено<sup>48</sup> в растворах 2-(*o*-оксифениламино)нафтохинонов-1,4. Содержание таутомерных форм определялось<sup>48</sup> методом УФС.



В спектрах модельных соединений с фиксированной открытой структурой длинноволновая полоса находится при 470 нм, а кольчатого строения — 394 нм<sup>45, 46</sup>. 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 допускают<sup>46</sup>, 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 приготовлялся раствор.

Лиелбриедис и Гудринице<sup>49-52</sup> наблюдали интересный вид таутомерии, где кольчатая форма образуется в результате внутримолекулярного присоединения енольного гидроксила к кетогруппе.



ма кетогруппы и стабилизирует открытую форму, в то время как электроноакцепторные заместители действуют в обратном направлении<sup>59</sup>. В случае *p*-бром- и *p*-хлорбензоил-<sup>58</sup> и  $\beta$ -нафтоилформоинон<sup>60</sup> 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.

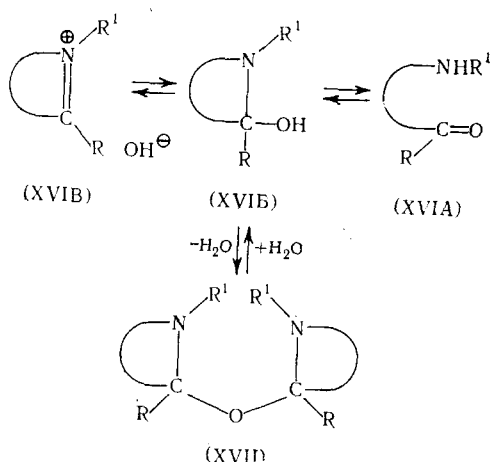
При плавлении кольчатых изомеров осуществляется изомеризация XV Б  $\rightarrow$  XV А<sup>54, 58</sup>.

В протоноакцепторных растворителях (этанол, тетрагидрофуран) ацилформоины существуют исключительно в кольчатой форме (XV Б). Эту форму стабилизируют водородные связи ( $\text{OH} \cdots \text{O} <$ ) между гидроксильной группой кольчатой формы и молекулой растворителя<sup>56</sup>. Исключение составляет мезитилоилформоин, который не образует кольчатую форму, очевидно из-за стерического экранирования карбонильной группы объемистым заместителем (ср.<sup>2, 61-63</sup>). В растворителях, не являющихся акцепторами протонов, преобладает открытая форма (XV А)<sup>58, 59</sup>.

Вышеприведенные примеры кольчато-цепной таутомерии (XIIIa, XIV, XV), где открытая форма стабилизирована одной или двумя внутримолекулярными водородными связями, характеризуются тем, что в полярных протоноакцепторных растворителях равновесие смещается в сторону кольчатой формы.

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

**Аминопроизводные** ( $\text{I A} \rightleftharpoons \text{I B}$ ,  $\text{X} = \text{NR}$ ). Кольчато-цепные таутомерные системы аминокальдегид или аминокетон  $\rightleftharpoons$  карбиноламин ( $\text{XVI A} \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{XVI B}$ ) могут образоваться при ковалентной гидратации<sup>66-69</sup> гетероциклов, содержащих иммониевый атом азота. Чаще всего исследовалось равновесие  $\text{XVI B} \rightleftharpoons \text{XVI B}$ . Беке<sup>70, 71</sup> при исследовании карбиноламинов, полученных из изохинолиниевых или 3,4-дигидроизохинолиниевых оснований, установил, что чем менее основан атом азота в молекуле (XVI Б), тем больше вероятность образования открытой формы (XVI А).



Рассматриваются<sup>70</sup> 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.

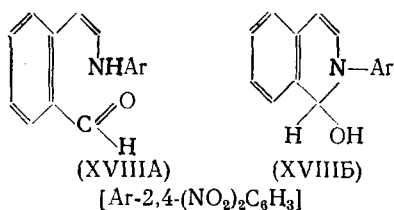
2. *Умеренно сильные основания.* В кристаллическом состоянии имеют структуру (XVI B). В водных растворах наблюдается равновесие  $\text{XVI B} \rightleftharpoons \text{XVI B} \rightleftharpoons \text{XVII}$ . Открытая форма (XVI A) отсутствует.

3. *Карбиноламины, неспособные образовывать ионную форму* (XVI B), изомеризуются в открытую форму (XVI A). Обе формы можно доказать в растворах или даже выделить в индивидуальном виде<sup>71</sup>.

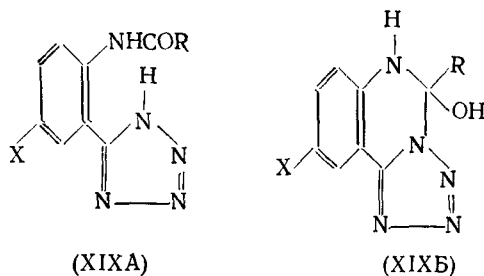
4. *Соединения, вообще не проявляющие псевдоосновные свойства,* существуют только в открытой форме (XVI A). Карбиноламин (XVI B), образующийся при подщелачивании раствора четвертичной соли азотсодержащего гетероцикла, неустойчив и спонтанно изомеризуется в (XVI A).

Из вышесказанного явствует, что равновесия  $\text{XVI B} \rightleftharpoons \text{XVI B}$  и  $\text{XVI B} \rightleftharpoons \text{XVI A}$  одновременно не наблюдаются. Карбиноламины, способные образовывать ионную форму (XVI B), не образуют открытую форму (XVI A) и наоборот.

Продукты ковалентной гидратации N-арилпиридиниев<sup>72</sup> имеют открытую структуру. При гидратации N-(2,4-динитрофенил)изохинолиния<sup>71</sup> получены оба изомера (XVIII A и XVIII B) и осуществлены их взаимные превращения. Путем исследования кинетики этерификации установлено, что в условиях реакции имеет место равновесие  $\text{XVIII A} \rightleftharpoons \text{XVIII B}$ . Методом ИКС доказано<sup>66, 73, 74</sup> отсутствие открытой формы в кристаллическом состоянии и в растворах ковалентных гидратов хиназолинов. Постовский показал<sup>75-79</sup>, что ковалентные гидраты 5-R-9-



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

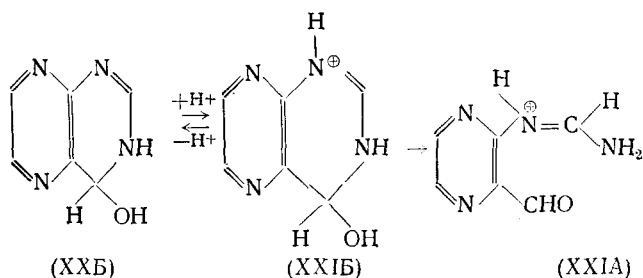


X=R=H (A и B)<sup>76</sup>; X=H, R=Me (B)<sup>75</sup>;  
X=COOH, R=Ph (B)<sup>78</sup>; X=Br, R=Me (A);  
X=Br, R=Ph (A)<sup>77, 79</sup>.

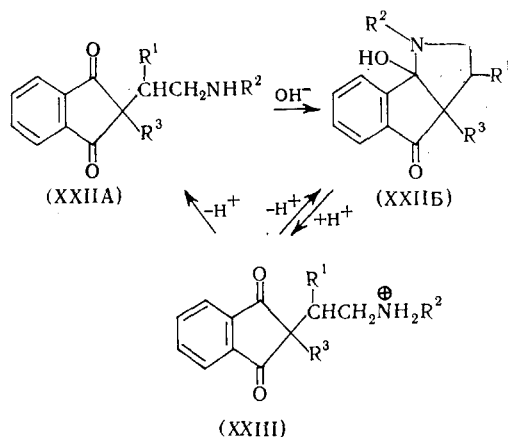
В случае незамещенного соединения (XIX, X=R=H) в индивидуальном виде выделены<sup>76</sup> оба изомера. На примере метилпроизводного (XIX, X=H, R=Me) показано<sup>75</sup>, что кислая среда стабилизирует кольчатую форму, а при растворении в пиридине осуществляется изомеризация XIX B → XIX A.



Ковалентные гидраты птеридинов<sup>66, 67, 80, 81</sup> (XX Б), а также 1,3,6-триазанафталинов<sup>82</sup> 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.



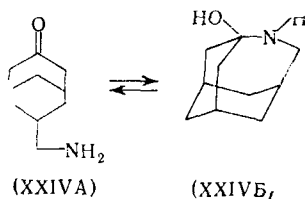
В зависимости от структуры молекулы, протонирование аминокарбонильных соединений может стабилизировать либо кольчатую, либо открытую форму. Ванг и Дрегерис получили<sup>83</sup> оба изомера 2-β-(N-циклогексил)аминоэтил-2-фенилиндандиона-1,3 (XXII а — А и XXII а — Б). Изомеризация XXII а — А→XXII а — Б осуществляется в присутствии оснований. Такая изомеризация, осуществляемая в условиях щелочного катализа, наблюдалась также в ряду амидов γ-кетокислот<sup>2, 84–86</sup> и других аминокарбонильных соединений<sup>87, 88</sup>.



( а )  $R^1 = H$ ,  $R^2 = \text{цикло-}C_6H_{11}$ ,  $R^3 = Ph$

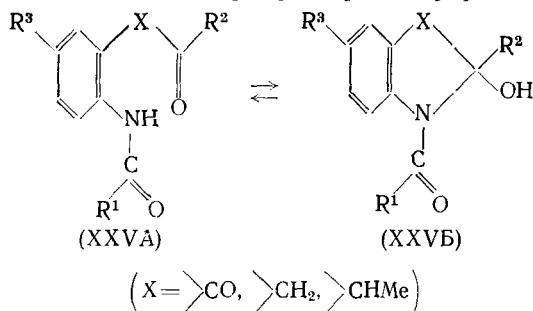
Протонирование кольчатого изомера сопровождается раскрытием кольца (XXII Б→XXIII), депротонирование — обратным процессом<sup>83, 89</sup>.

7-Амино-бицикло[3, 3, 1]нонанон-3 в растворе образует равновесную смесь XXIV А⇌XXIV Б<sup>90</sup>. Полное отсутствие С=О-поглощения в спектре



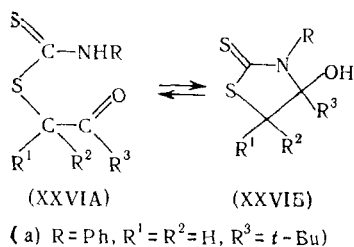
гидрохлорида заставляет предполагать, что протонированная форма имеет кольчатую структуру.

о-Ацетиламинобензил (XXV,  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{Ph}$ ,  $R^3 = \text{H}$ ,  $X = \text{CO}$ ) в кристаллическом состоянии имеет кольчатую структуру (XXV Б), а в растворе наблюдается медленно устанавливающееся равновесие<sup>91</sup>. Такое же равновесие обнаружено<sup>92-95</sup> в ряду N-ацил-2-(2'-оксоалкил)анилинов (XXV,  $X = \text{CH}_2$ ,  $\text{CHMe}$ ), причем у альдегидпроизводных ( $R^2 = \text{H}$ ) преобладает кольчатая, а у кетопроизводных ( $R^2 = \text{Me}$ ) открытая форма. При анализе масс-спектров установлено<sup>96</sup>, что в газовой фазе равновесие полностью смещено в сторону открытой формы (XXV А).



Много примеров кольчато-цепной таутомерии имеется в ряду аминокарбонильных соединений более сложного строения, где образующийся кольчатый изомер является гетероциклом с двумя или более гетероатомами.

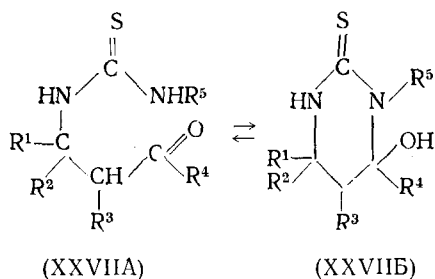
Методом ИКС определено<sup>97</sup> содержание таутомерных форм в растворах S-(2-оксоалкил)дитиокарбаматов (XXVI). Открытый изомер (XXVI а — А) выделен при кристаллизации из хлористого метилена, кольчатый (XXVI а — Б) — из смеси метанол — вода.



Введение алкильных заместителей  $R^1$  и  $R^2$  смещает равновесие в сторону кольчатой формы (gem-диметильный эффект<sup>3, 98</sup>). Повышение электронодонорных свойств заместителя  $R^3$  и увеличение стерического объема заместителей R и  $R^3$  стабилизирует открытую форму<sup>97, 99</sup>.

S-(3-Оксоалкил)дитиокарбаматы<sup>100, 101</sup> проявляют меньшую склонность к образованию кольчатой формы. Однако соединения этого ряда, содержащие gem-диметильный фрагмент, в кристаллическом состоянии имеют кольчатую структуру, а в растворах равновесие смещено в сторону открытой формы<sup>101</sup>.

Унковский с сотр. показали<sup>102-104</sup>, что N-(3-оксо-алкил)-N'-замещенные тиомочевины в кристаллическом состоянии имеют, за одним исключением<sup>103</sup>, кольчатую структуру, а в растворах образуют равновесные смеси (XXVII А  $\rightleftharpoons$  XXVII Б), причем равновесие устанавливается медленно (в течение 6—15 суток).



Равновесные концентрации таутомерных форм определялись<sup>104</sup> по интенсивностям C=O-полосы в ИК-спектрах растворов. Введение метильных групп в качестве заместителей R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> (везде R<sup>4</sup>=Me) стабилизирует кольчатую форму следующим образом (стрелкой указано направление роста стабильности кольчатой формы):

R <sup>1</sup>	H	H	Me	Me	Me
R <sup>2</sup>	H	H	H	H	Me
R <sup>3</sup>	Me	H	Me	H	H

→

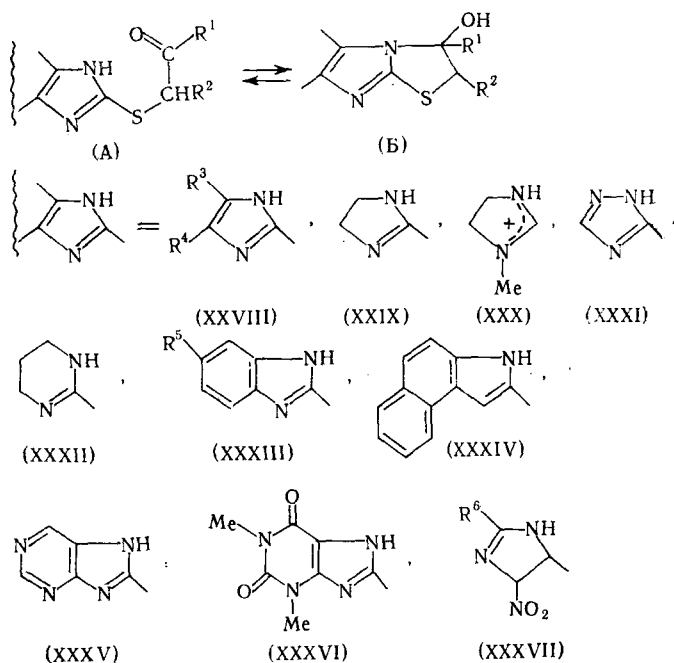
Увеличение эффективного объема заместителя R<sup>5</sup> сопровождается возрастанием скорости размыкания цикла и смещением равновесия в сторону открытой формы (XXVII A). Нельзя согласиться с утверждением<sup>104</sup>, что увеличение электронодонорных свойств заместителя R<sup>5</sup> действует в таком же направлении. В отличие от кетопроизводных, альдегиды (XXVII, R<sup>4</sup>=H) в растворах полностью находятся в кольчатой форме.

Аналогичное явление, когда кристаллические соединения имеют кольчатую структуру, а в растворах образуются равновесные смеси описано<sup>105, 108</sup> в ряду N-(3-оксоалкил)-S-метилизотиомочевин.

2-Уреидо-<sup>107, 108</sup>, 2-тиоуреидо-<sup>109, 110</sup> и 2-гуанидино-2-замещенные индандионы-1,3<sup>108</sup>, 2-уреидо- и 2-тиоуреидобензофеноны<sup>111-113</sup> имеют кольчатое строение и нет доказательств кольчато-цепного равновесия в растворах.

Методами ИК- и ПМР-спектроскопии исследована кольчато-цепная таутомерия S-ацилалкилзамещенных 2-меркаптоимидазола (XXVIII)<sup>114-119</sup>, 2-меркаптоимидазолина (XXIX)<sup>114, 117, 119-121</sup>, 2-меркапто-1-метил-имидазолина (XXX)<sup>122</sup>, 3-меркапто-1,2,4-триазола (XXXI)<sup>119</sup>, 2-меркапто-3,4,5,6-тетрагидропиримидина (XXXII)<sup>119</sup>, 2-меркаптобензимидазола (XXXIII)<sup>114, 120, 121, 123-129</sup>, 2-меркаптонафт[1,2-d]имидазола (XXXIV)<sup>114, 130, 131</sup>, 8-меркаптопурина (XXXV)<sup>114, 132</sup>, 8-меркаптотеофиллина (XXXVI)<sup>114, 132</sup> и 4-нитро-5-меркаптоимидазола (XXXVII)<sup>133, 134</sup>, которые в большинстве случаев выделены в качестве промежуточных продуктов при синтезе имидазо[2,1-b]тиазолов и их конденсированных производных. При изучении влияния структуры и агрегатного состояния на устойчивость таутомерных форм и состояние равновесия установлено<sup>114, 127</sup>, 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<sup>1</sup>=Me) и

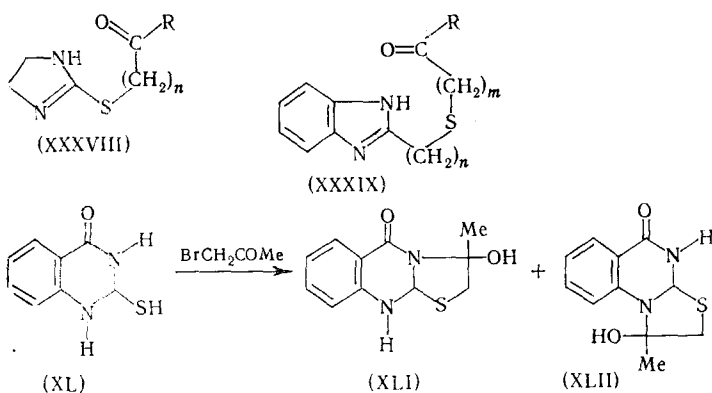
ароматического ( $R^1 = \text{Ph}$ ) рядов повышается устойчивость открытой формы.



В ряду 2-ацилметилмеркаптобензимидазолов (XXXIII,  $R^2 = R^5 = \text{H}$ ) с широким набором заместителей  $R^1$  показано<sup>127</sup>, что открытую форму стабилизируют объемистые заместители  $R^1$ , а также сопряжение карбонильной группы с ароматическим ядром, карбэтокси- или циклопропильной группой. Соединения (XXXIII,  $R^1 = p\text{-XC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{COOEt}$ , цикло- $\text{C}_3\text{H}_5$ ,  $R^2 = R^5 = \text{H}$ ) в кристаллическом состоянии и в растворах существуют исключительно в открытой форме (A). Любопытно, что на устойчивость открытой формы не влияет<sup>125</sup> введение электроноакцепторных заместителей в пара-положении ароматического кольца ( $R^1 = p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ), хотя на примере трифторметильного производного (XXXIII,  $R^1 = \text{CF}_3$ ,  $R^2 = R^5 = \text{H}$ ) показано<sup>126, 127</sup>, что наличие сильного *I*-эффекта у заместителя  $R^1$  полностью смещает равновесие в сторону кольчатой формы. Введение нитрогруппы в бензимидазольное кольцо (XXXIII,  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^5 = \text{NO}_2$ ) снижает нуклеофильность атома азота и по сравнению с незамещенным соединением (XXXIII,  $R^5 = \text{H}$ ) смещает равновесие в сторону открытой формы.

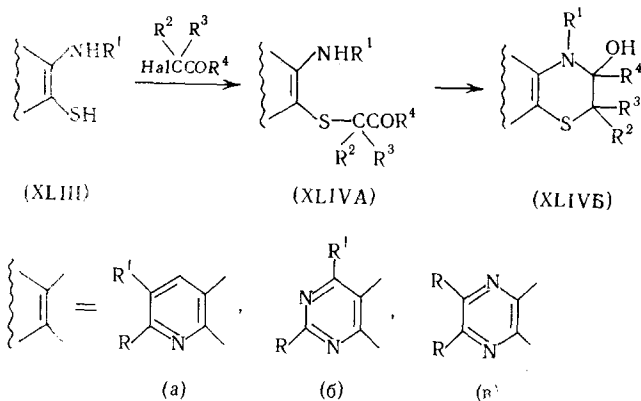
Кристаллическое состояние стабилизирует кольчатую форму<sup>114</sup>. Если соединение имеет открытую структуру (A) в кристаллическом состоянии, то в растворах равновесие полностью смещено в сторону (A). Кристаллические кольчатые изомеры (B) в растворах либо имеют кольчатую структуру, либо образуют равновесные смеси  $A \rightleftharpoons B$ <sup>127</sup>.

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<sup>120, 121</sup>, что кольчатая форма образуется только в случае замыкания пятичленного цикла (XXXVIII,  $n=1$ ; XXXIX,  $n=0$ ,  $m=1$ ).



В реакции 2-мерkapто-4-оксотетрагидрохинола (XL) с бромацетоном образуется<sup>135</sup> смесь продуктов (XLI) и (XLII) в соотношении 9 : 1. Из этого авторы заключают, что образование кольчатой 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)<sup>136-140</sup>, пиримидина (XLIIIб)<sup>88, 141-144</sup> и пиазина (XLIIIв)<sup>145, 146</sup> с  $\alpha$ -галогенкарбонильными соединениями в большинстве случаев получали только один наиболее устойчивый изомер (либо XLIV А, либо XLIV Б) и продукты их дегидратации. Электроноакцеп-



торные заместители  $R^4$  и электронодонорные заместители в гетероцикле ( $R, R^1$ ) стабилизируют кольчатую форму<sup>137, 142, 144-146</sup>. Фенацилпроизводные проявляют меньшую склонность к образованию кольчатой формы (XLIV Б), нежели продукты конденсации с алифатическими галогенкетонами. В реакциях 4-хлор-5-амино-6-меркаптопиримидина (XLIIIб,  $R=R^1=H, R^4=Cl$ ) с фенацилбромидом ( $R^4=C_6H_4X, X=H, 4-Br, 3-NO_2, 4-NO_2$ )<sup>88, 141</sup> и 2-меркапто-3-амино-6-хлорпиридина (XLIIIа,  $R^1=R^4=H, R=Cl$ ) с *o*-замещенными (F, Br, Me) фенацилгалогенидами<sup>140</sup> удалось выделить оба ряда изомеров. В среде, близкой к нейтральной, образуются 4-хлор-5-амино-6-фенацилмеркаптопиримидины (XLIVб—А). Изомеризация XLIVб—А  $\rightarrow$  XLIVб—Б осуществляется в условиях щелочного катализа. Однако после введения метила в аминогруппу ( $R^1=Me$ ) провести такую изомеризацию не удалось<sup>88</sup>.

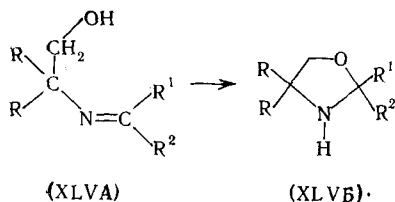
Методами ИК- и ПМР-спектроскопии не было обнаружено<sup>144</sup> таутомерное равновесие в растворах 4-хлор-6-окси-6-алкил-5,6-дигидропиримидо [4,5-*b*] [1,4] тиазинов (XLIVб—Б,  $R=R^1=R^2=R^3=H, R^4=Cl, R^4=Me, CH_2Cl, CH_2COOEt$ ). Их производные, имеющие метильную группу у атома азота ( $R^1=Me$ ), в растворах образуют равновесные смеси.

В дейтерохлороформенном растворе 6-метилпроизводного (XLIVб,  $R^1 = R^4 = \text{Me}$ ,  $R' = \text{Cl}$ ) равновесие смещено в сторону открытой формы, а в растворах соединений (XLIVб,  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R' = \text{Cl}$ ,  $R^4 = \text{CH}_2\text{Cl}$  и  $\text{CH}_2\text{COOEt}$ ) — в сторону кольчатой формы. Добавление к растворам протонакцептора ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot d_5$ ) смещает равновесие в сторону кольчатой формы. На основании электронных представлений нельзя объяснить дестабилизирующее влияние метильной группы ( $R^1 = \text{Me}$ ) у атома азота на кольчатую структуру, ибо она повышает нуклеофильность атома азота и, следовательно, должна действовать наоборот. Экспериментально наблюдаемое влияние метильной группы объясняется <sup>144</sup> стерическим взаимодействием *пери*-заместителей в кольчатой форме (XLIVб—Б,  $R' = \text{Cl}$ ,  $R^1 = \text{Me}$ ), дестабилизирующим 1,4-тиазиновое кольцо.

Кроме рассмотренных примеров имеются указания на кольчато-цепную таутомерию ( $\text{IA} \rightleftharpoons \text{IB}$ ,  $\text{X} = \text{NR}$ ) в ряду моногидразонов 1,3-дикарбонильных соединений <sup>147, 148</sup>, N-(2-оксоалкил)триазенов <sup>149, 150</sup>, N-ацилмалондианилидов <sup>151</sup>, O-(3-оксоалкил)гидроксиламинов <sup>152</sup>, уретанов бензона <sup>153</sup>, 2-бензоил- и 2-фенацилбензосульфамидов <sup>154</sup>, N,N'-диметилгидразидов 2-ацилбензойных кислот <sup>155</sup>, 6-оксикринаминов <sup>156</sup>.

### III. ИМИНЫ И ГИДРАЗОНЫ

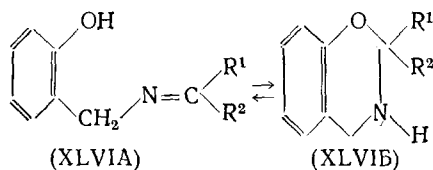
Оксипроизводные ( $\text{IIA} \rightleftharpoons \text{IIB}$ ,  $\text{IIIA} \rightleftharpoons \text{IIIB}$ ,  $\text{X} = \text{O}$ ). В растворах оксазолидинов наблюдается таутомерное равновесие  $\text{XLVA} \rightleftharpoons \text{XLVB}$  <sup>4, 157–161</sup>. Увеличение стерического объема заместителей  $R^1$  и  $R^2$  стабилизирует открытую форму. В ряду 2-(3'- или 4'-X-фенил)-4,4-диметилоксазолидинов (XLV,  $R = \text{Me}$ ,  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = 3'$ - или 4'- $\text{XC}_6\text{H}_4$ ) установлено <sup>160</sup>, что увеличение электроноакцепторных свойств заместителей в ароматическом ядре (X) смещает равновесие в сторону кольчатой формы.



Обнаружена линейная корреляция между константами таутомерного равновесия ( $K_T = [\text{B}]/[\text{A}]$ ) и  $\sigma$ - или лучше  $\sigma^+$ -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 ( $R^1 = \text{H}$ ) в обеих таутомерных формах <sup>159, 160</sup>.

Продукты конденсации 3-аминопропанола с карбонильными соединениями получены либо в открытой форме, либо в форме тетрагидро-1,3-оксазинов <sup>162, 163</sup>. По сравнению с N-(2-оксиэтил)имины 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 строение <sup>164</sup>.

N-(2-Оксибензил)имины ароматических альдегидов (XLVI,  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = 4' \text{--} \text{XC}_6\text{H}_4$ ) в кристаллическом состоянии имеют открытую структуру (XLVI A), а в растворах быстро устанавливается равновесие ( $\text{XLVIA} \rightleftharpoons \text{XLVIB}$ ) <sup>165, 166</sup>.



Константы таутомерного равновесия хорошо коррелируются с  $\sigma^-$  или  $\sigma^+$ -константами заместителей X ( $\lg K_T/K_0 = 0,74$   $\sigma$ ,  $r = 0,993$  и  $\lg K_T/K_0 = 0,68$   $\sigma^+$ ,  $r = 0,999$ )<sup>160, 166</sup>. 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 установлено<sup>167</sup>, что при протонировании соединений (XLVI,  $R^1 = H$ ,  $R^2 = Alk$ , Ar;  $R^1 = R^2 = Alk$ ) в растворе трифторуксусной кислоты образуются иммониевые ионы открытого строения. Протонированные кольчатые формы получены только в случае иминов формальдегида и трихлорацетальдегида.

Таутомерия 1,3-оксазин $\rightleftharpoons$ основание Шиффа наблюдалась также в растворах продуктов конденсации 2-оксибензиламина с  $\alpha$ -дикарбонильными соединениями<sup>168</sup>. 2,4-Диарил-2,3-дигидро-1Н-нафт [1,2-е] оксазины-1,3, полученные<sup>169</sup> в реакциях конденсации 1-( $\alpha$ -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 трифторуксусной кислоты.

Под влиянием растворителей константы таутомерных равновесий XLV А $\rightleftharpoons$ XLV Б и XLVI А $\rightleftharpoons$ XLVI Б меняются в широком интервале, однако они не коррелируются ни с дипольными моментами, ни с диэлектрическими постоянными ни с Z-константами (по Косоверу) растворителей<sup>166</sup>. Наблюдалась<sup>159</sup> удовлетворительная корреляция между смещениями частоты гидроксильной полосы ( $\Delta\nu_{OH}$ ) в ИК-спектрах растворов ди-трет.-бутилкарбинола при образовании межмолекулярных водородных связей с растворителем и энтальпиями активации ( $\Delta H^0$ ) таутомерных превращений XLV А $\rightleftharpoons$ XLV Б ( $R = Me$ ,  $R^1 = H$ ,  $R^2 = Ph$ ) 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)<sup>159</sup>.

Потехин с сотр.<sup>170-175</sup> систематически исследовал таутомерию N-(2-оксиалкил)гидразонов (XLVII А $\rightleftharpoons$ 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-оксадиазинон (XLVII Б). При хранении, а также в растворах они образуют равновес-

ТАБЛИЦА 2

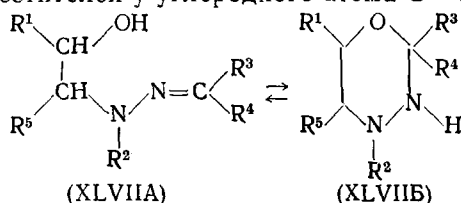
Влияние протоноакцепторных свойств растворителей на константы таутомерного равновесия XLV А $\rightleftharpoons$ XLV Б ( $R = Me$ ,  $R^1 = H$ ,  $R^2 = Ph$ )<sup>159</sup>

Растворитель	$\Delta\nu_{OH}^*, \text{ см}^{-1}$	$K = [B]/[A]^{**}$	Растворитель	$\Delta\nu_{OH}^*, \text{ см}^{-1}$	$K = [B]/[A]^{**}$
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-трет.-бутилкарбинола как мера протоноакцепторных свойств растворителя.

\*\* Определено методом ПМР при 38°.

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

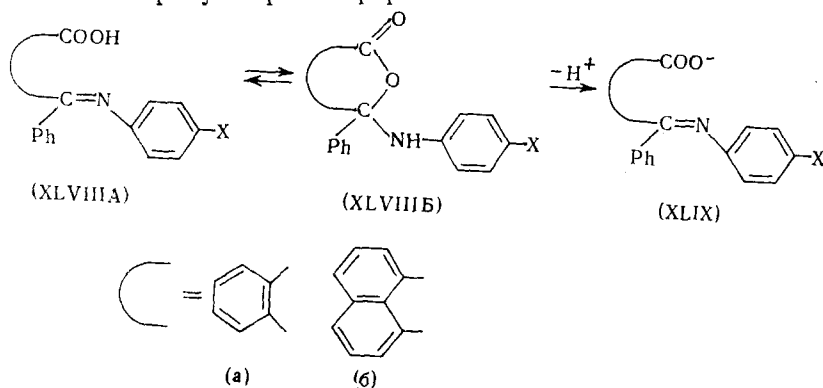


Введение метила в оксиэтильную группу ( $R^1 = \text{Me}$ ), введение алкильного заместителя у атома азота ( $R^2 = \text{Alk}$ ) и увеличение его стерического объема смещает равновесие в сторону кольчатой формы (XLVII B). N-Незамещенные 2-оксиэтил- и 2-оксипропилгидразоны (XLVII A,  $R^1 = \text{H, Me}$ ,  $R^2 = \text{H}$ )<sup>172, 173</sup>, а также продукты конденсации гидразида молочной кислоты с карбонильными соединениями<sup>176</sup> не образуют кольчатую форму. В ряду N-арил-N-оксиэтилгидразонов (XLVII,  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = p\text{-XC}_6\text{H}_4$ ) наблюдалось<sup>175</sup> 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 кольчатой формы (XLVII B) объясняется<sup>172</sup> тем, что пергидро-1,3,4-оксадиазины с двумя алкильными заместителями у C<sub>(2)</sub> имеют повышенную конформационную энергию. Важным фактором, облегчающим внутримолекулярную циклизацию, является также большая электрофильность углеродного атома C=N связи в производных альдегидов, нежели кетонов<sup>38, 177</sup>.

Методом ПМР измерялись<sup>178</sup> константы таутомерного равновесия продуктов конденсации N-амино-*l*-эфедрина с алифатическими альдегидами (XLVII,  $R^1 = \text{Ph}$ ,  $R^2 = R^3 = \text{Me}$ ,  $R^4 = \text{H}$ ,  $R^4 = \text{Alk}$ ) при разных температурах в растворе тетрахлорэтилена в присутствии кислотного катализатора (0,1% CF<sub>3</sub>COOH), повышающего скорость таутомеризации. Увеличение полярности растворителя, повышение температуры раствора (ср.<sup>173</sup>), а также увеличение стерического объема алкильного заместителя  $R^4$  смещает равновесие в сторону открытой формы.

Анилы 2-бензоилбензойной кислоты<sup>179, 180</sup> в кристаллическом состоянии имеют кольчатую структуру 3-ариламино-3-фенилфталидов (XLVIIIa—Б), а в растворах наблюдается равновесие XLVIIIa—A  $\rightleftharpoons$  XLVIIIa—Б, сильно смещенное вправо. Электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце стабилизируют кольчатую форму. Повышение полярности и протонакцепторных свойств растворителя смещает равновесие в сторону открытой формы<sup>180</sup>.

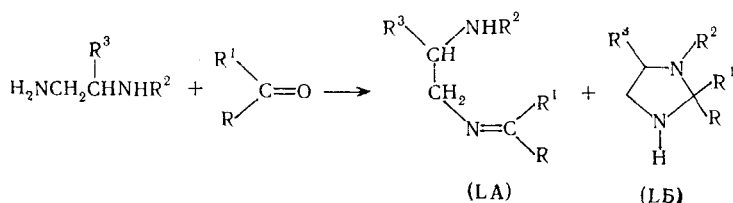




По сравнению с молекулой анила 2-бензоилбензойной кислоты (XLVIIIa—A) в молекуле (XLVIIIb—A) взаимодействующие группы  $\text{COOH}$  и  $\text{C}=\text{N}$  являются стерически более сближенными и поэтому равновесие в растворах анилов 8-бензоилнафтойной кислоты полностью смещено в сторону кольчатой формы (XLVIIIb—B) <sup>181</sup>.

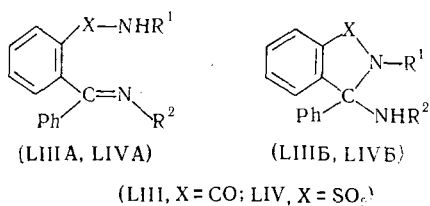
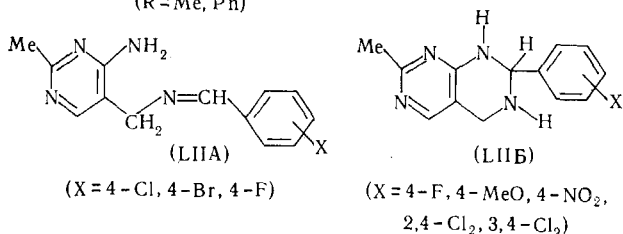
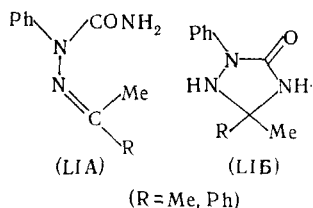
При действии оснований на (XLVIIIa, б) образуются анионы открытого строения (XLIX).

*Аминопроизводные* (II A  $\rightleftharpoons$  II Б, III A  $\rightleftharpoons$  III Б, X=NR). В реакциях этилендиаминов с альдегидами и циклическими кетонами образуются смеси изомеров открытого (L A) и кольчатого (L Б) строения. Однако авторам <sup>182</sup> не удалось подтвердить наличие таутомерного равновесия L A  $\rightleftharpoons$  L Б в растворах. Методом ПМР показано, что доля кольчатого изомера в смеси продуктов реакций уменьшается при увеличении стерического объема алкильного заместителя R<sup>1</sup> (при R=H) или его замене на фенил.



2-Фенилсемикарбазоны ацетона и ацетофенона получены <sup>183</sup> как в открытой (LI A), так и в кольчатой (LI Б) форме. Изомеризация LI A  $\rightarrow$  LI Б осуществляется в присутствии кислоты.

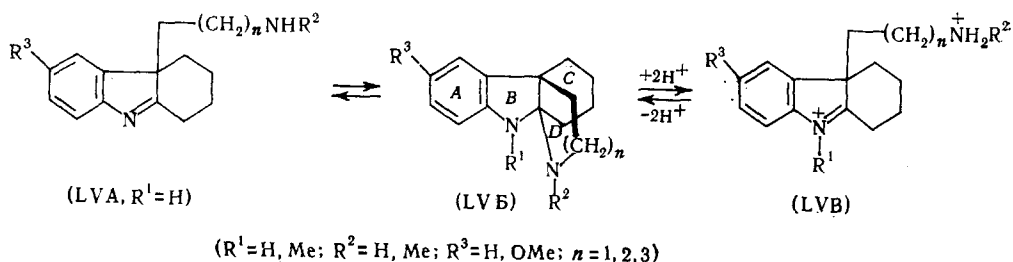
В реакциях 2-метил(или фенил)-4-амино-5-аминометилпиримидина с ароматическими альдегидами образуются продукты конденсации открытого (LII A) или кольчатого (LII Б) строения или их смеси <sup>184</sup>. Однако нельзя найти взаимосвязь между электронными свойствами заместителя в ароматическом кольце альдегида и структурой образующегося изомера.



Оба изомера получены в ряду иминов<sup>154</sup> и анилов<sup>185</sup> 2-бензоилбензамидов (LIII A и LIII Б). Имин N-метил-2-бензоилбензамида получен только в кольчатой форме (LIII Б,  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ). Аниlid выделен в открытой форме (LIII A,  $R^1 = \text{Ph}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ). При хранении его раствора в дейтерохлороформе при комнатной температуре или при нагревании раствора в этаноле легко осуществляется изомеризация LIII A  $\rightarrow$  LIII Б. Такая же изомеризация осуществляется в ряду анилов N-алкил-2-бензоилбензамидов (LIII,  $R^1 = n\text{-Pr}$ ,  $\text{PhCH}_2$ ,  $i\text{-Pr}$ ,  $t\text{-Bu}$ ,  $R^2 = \text{Ph}$ ), полученных при действии алкиламинов на 2,3-дифенил-3-хлоризоиндолин<sup>185</sup>. Увеличение стерического объема заместителя  $R^1$  затрудняет изомеризацию LIII A  $\rightarrow$  LIII Б: при комнатной температуре в растворе этанола N-бензиламид изомеризуется медленнее, нежели N-пропиламид, а N-изо-пропил- и N-трет.-бутиламиды в этих условиях устойчивы. Они изомеризуются при кипячении этанольных растворов с добавкой триэтиламина. В растворах в диоксане при комнатной температуре оба изомера (LIII A и LIII Б,  $R^1 = \text{Alk}$ ,  $R^2 = \text{Ph}$ ) устойчивы и при хранении растворов в течение суток не образуют равновесные смеси.

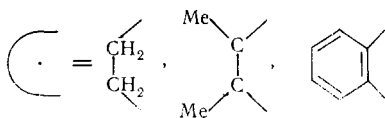
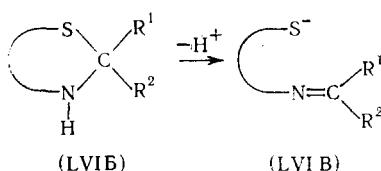
Имин N-метил-2-бензоилбензосульфида получен<sup>154</sup> в кольчатой форме (LIV Б,  $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ), а N-фенилпроизводное — в виде смеси обоих изомеров с преобладанием открытой формы.

Кольчато-цепная таутомерия наблюдалась<sup>186</sup> на примере эхиболина (LV Б,  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$ ,  $n = 1$ ) и его производных. Во всех случаях при протонировании образуется дикатион открытого строения (LV Б), а депротонирование сопровождается циклизацией.



Некоторые производные, эхиболина (LV,  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{H, Me}$ ,  $R^3 = \text{MeO}$ ), 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 ( $R^1 = R^2 = \text{H}$ ), при введении в ароматическое ядро метоксигруппы ( $R^3 = \text{MeO}$ ), снижающей электрофильность углеродного атома  $\text{C}=\text{N}$ -связи в молекуле (LVA) и при увеличении размера кольца. Сам эхиболин (LV Б,  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$ ,  $n = 1$ ) в растворах существует в кольчатой форме, при  $n = 2$  наблюдается равновесие, а при дальнейшем увеличении размера кольца ( $n = 3$ ) кольчатая форма вообще не образуется.

**Меркаптопроизводные** (II A  $\rightleftharpoons$  II Б,  $\text{X} = \text{S}$ ). Продукты конденсации 2-меркаптоэтиламина<sup>187-189</sup>, 2-меркаптобутил-3-амин<sup>187</sup> и 2-меркапто-анилина<sup>190-192</sup> 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 Шиффа<sup>193</sup>, 4-Меркаптобутиламин с циклогексаноном образует гексагидро-1,3-тиазепин<sup>164</sup>.

Представление о кольчато-цепном равновесии меркаптоалкилиминов использовалось<sup>194</sup> 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 Лауерер<sup>195</sup> привели интересные примеры кольчато-цепной таутомерии в ряду производных 1,3,4-тиадиазолидина и 1,3,4-тиадиазолина (схемы 2—4). Состояние равновесия зависит от pH среды. Анионные формы (схемы 2, 3) имеют открытое строение.

Схема 2

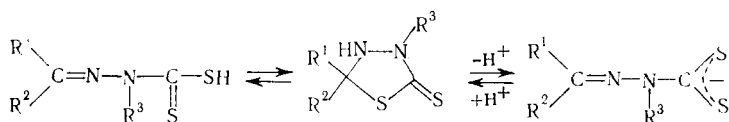


Схема 3

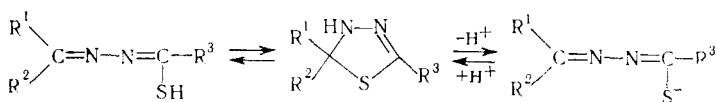
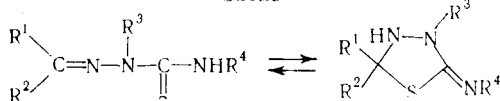


Схема 4



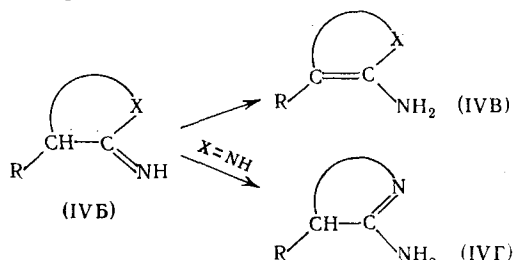
#### IV. НИТРИЛЫ

(IV A → IV Б, X=O, NR, S)

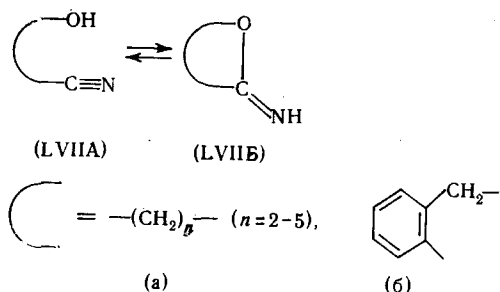
Разработаны многочисленные пути синтеза гетерилиминов или гетериламинов<sup>196, 197</sup>, конечным этапом которых являются реакции внутримолекулярного нуклеофильного присоединения групп OH, NH и SH к связи C≡N. В ходе этих синтезов образующиеся промежуточные продукты —

окси-, amino- или меркаптонитрилы (IV А,  $X=O, NR, S$ ) часто вообще не выделялись.

При рассмотрении тех работ, где соединения (IV А) выделены в индивидуальном виде, можно установить, что изомеризация  $IV А \rightarrow IV Б$  осуществляется легко и необратимо при нагревании в полярных растворителях<sup>198–200</sup>, в присутствии кислот<sup>201–206</sup>, оснований<sup>197, 207–218</sup> или термически<sup>198, 200, 203, 218–220</sup>. В связи с термической изомеризацией 2-цианбензамид<sup>219</sup> и 2-тиоурендобензонитрил<sup>198</sup> имеют двойные температуры плавления, т. е. после расплавления вещество кристаллизуется и плавится повторно при температуре плавления кольчатого изомера. Образующиеся гетерилимины (IV Б) часто изомеризуются в гетериламины (IV В или IV Г) в результате перемещения двойной связи в цикл.

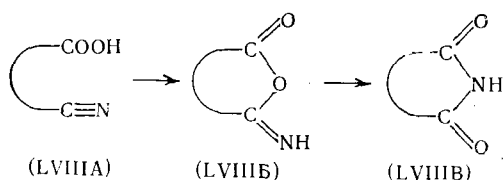


Мацуи, а также Ренсон в ИК-спектрах  $\omega$ -цианспиртов (LVII а)<sup>221</sup> и 2-оксиметилбензонитрила (LVII б)<sup>222</sup> обнаружили полосы  $\nu_{C\equiv N}$  и  $\nu_{C=N}$  и пришли к заключению о наличии кольчато-цепного таутомерного равновесия  $LVII А \rightleftharpoons LVII Б$ .



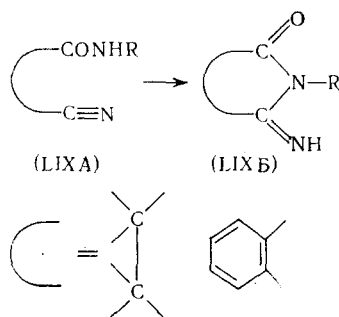
Этот вывод требует дополнительных подтверждений, которые можно получить путем спектроскопического исследования растворов (LVII а, б) в разных растворителях. Многочисленные данные по реакциям циклизации оксинитрилов<sup>196, 197, 201</sup> заставляют предполагать, что изомеризация  $IV А \rightarrow IV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

Мононитрилы фталевой<sup>219</sup>, гомотфалевой<sup>223</sup> и других  $\gamma$ - или  $\delta$ -дикарбоновых кислот<sup>197</sup> легко изомеризуются в имиды (LVIII В). Эта изомеризация протекает через стадию образования малоустойчивого иминолактона (LVIII Б)<sup>216, 223</sup>. Исследование<sup>218</sup> ИК-спектров 2-цианбензойной кислоты в разных растворителях показало, что в растворах при комнатной температуре эта кислота устойчива и равновесия  $LVIII А \rightleftharpoons LVIII Б$  не наблюдается.

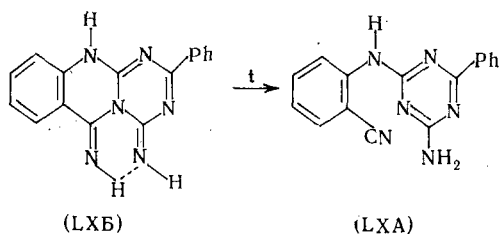


$\gamma$ - и  $\delta$ -Аминонитрилы<sup>202, 203, 209, 217, 224–226</sup>,  $\beta$ -гидразионитрилы<sup>213, 217, 227</sup>, гидразоны цианкетон<sup>200</sup>, гидразиды  $\beta$ -цианкарбоновых кислот<sup>190</sup> изомеризуются в соответствующие гетерилимины или гетериламины. Амиды  $\beta$ -цианпропионовых<sup>208, 210, 215</sup> и 2-цианбензойной кислот (LIX A)<sup>218–220</sup> в присутствии оснований (алкоголяты натрия или триэтиламин) или термически изомеризуются в иминолактамы (LIX B).

В ряду 2-цианбензамидов показано<sup>218</sup>, что увеличение пространственного объема заместителя у атома азота (R) затрудняет изомеризацию LIX A  $\rightarrow$  LIX B, поэтому N-(*трет.*-бутил)- и N-(адамантил-1)-2-цианбензамиды не циклизуются. В растворах в диоксане 2-цианбензамиды и их кольчатые изомеры (LIX B) устойчивы, и методом ИКС не обнаружено<sup>218</sup> таутомерное равновесие LIX A  $\rightleftharpoons$  LIX B. Аналогично изомеризуются 2-уреидо- и 2-тиоуреидобензонитрилы<sup>198, 212, 228</sup> и уретаны  $\alpha$ -циангидринов<sup>211</sup>.

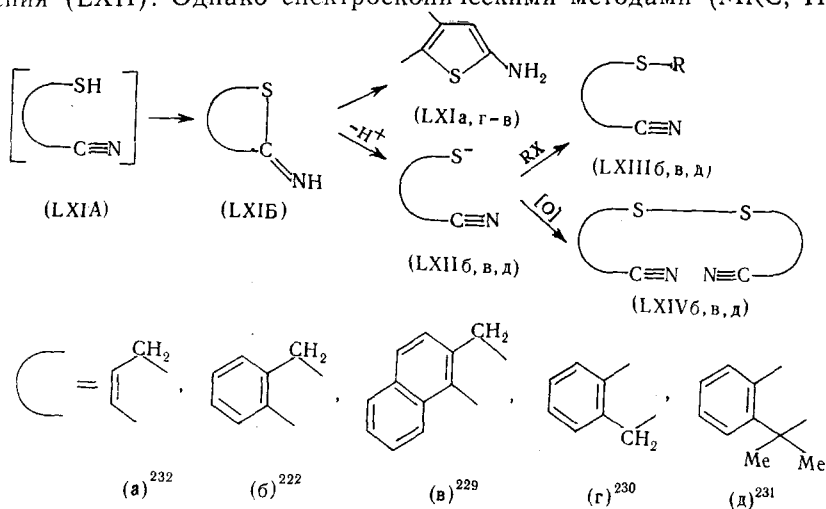


Среди аминопроизводных нитрилов известен лишь один своеобразный пример<sup>226</sup>, где кольчатая форма термически изомеризуется в открытую (LX B  $\rightarrow$  LX A). Очевидно, здесь определенное значение имеет выигрыш энергии ароматизации при образовании *симм*-триазинового кольца в открытом изомере (LX A).



$\gamma$ -Меркаптонитрилы (LXI A) в момент образования циклизуются<sup>196, 222, 229–232</sup> в производные иминотиофена (LXI B). Последние при наличии атома водорода у  $\alpha$ -углеродного атома относительно связи C=N спонтанно изомеризуются дальше в аминотиофены (LXI a, г—B)<sup>230, 232</sup>. Стеси<sup>229, 231</sup> и Ренсон<sup>222</sup> говорят о кольчато-цепной таутомерии LXI A  $\rightleftharpoons$  LXI B на основании того, что соединения (LXI б, в, д—B) 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  $\text{LXI A} \rightleftharpoons \text{LXI B}$  отсутствует.

\* \* \*

Использование методов ИК-, ПМР- и УФ-спектроскопии позволяет количественно охарактеризовать явления кольчато-цепной таутомерии. Однако до сих пор таких исследований в этой области проведено немного. 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 кольчато-цепное равновесие весьма хорошо характеризуется <sup>160, 166, 233-237</sup> корреляционными константами, то попытки количественно оценить влияние структуры звена, соединяющего обе взаимореагирующие группы, в литературе отсутствуют. Между тем исследование связи между количественными характеристиками внутримолекулярных обратимых реакций присоединения и пространственным расположением взаимореагирующих 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 кольчато-цепной таутомерии оксикетонов <sup>238-241</sup>, оксиминокетонов <sup>242, 243</sup>, 2-оксоалкилтриазенов <sup>244, 245</sup> и N-(β-оксиалкил)гидразонов <sup>246</sup>.

#### 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. К. Райд, Курс физической органической химии, «Мир», М., 1972, стр. 526.
6. V. Balasubramanian, Chem. Revs., 66, 605 (1966).
7. А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, ЖОХ, 25, 41 (1955).
8. Л. В. Павлова, Ф. Ю. Рачинский, Успехи химии, 37, 1369 (1968).
9. М. М. 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. Ravdel, Chimia, 14, 374 (1960).
12. А. Гофманн, А. И. Фрей, Х. Отт, И. Рутиманн, 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. М. М. 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. А. М. 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. Rapoport, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3397 (1964).
26. G. I. Glover, R. B. Smith, H. Rapoport, Там же, 87, 2003 (1965).
27. В. К. Антонов, Ц. Е. Агаджанян, Т. Р. Телескина, М. М. Шемякин, ЖОХ, 35, 2231 (1965).
28. А. М. Shkrob, Yu. I. Krylova, V. K. Antonov, M. M. Shemyakin, Tetrahedron Letters, 1967, 2701.
29. А. М. 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. А. М. 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. Edward, 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. Quagliaro, 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. Лиелбриедис, Э. Ю. Гудринице, Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1965, 738.
50. И. Э. Лиелбриедис, Э. Ю. Гудринице, Там же, 1966, 684.
51. И. Э. Лиелбриедис, Канд. дис., Рига, 1968.
52. Я. К. Лемба, И. Э. Лиелбриедис, 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. <sup>70</sup>, 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. Ванас, Я. Я. Дрегерис, 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. Немерюк, 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. Илье, 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. В. Унковский, Л. А. Игнатова, М. М. Донская, Л. В. Андреев, Л. Л. Хорошилова, ХГС, 1968, 991.
102. Б. В. Унковский, Л. А. Игнатова, М. М. Донская, М. Г. Зайцева, ЖОрХ, Сб. Проблемы органического синтеза, «Наука», М.—Л., 1965, стр. 202.
103. Б. В. Унковский, Л. А. Игнатова, М. М. Донская, М. Г. Зайцева, ХГС, 1965, 586.
104. Б. В. 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. Юргевича, Ф. А. Грунсберг, И. П. Ленцберг, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1970, 323.
108. R. Shapiro, N. Chatterjee, J. Org. Chem., 35, 447 (1970).
109. Дэ. 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. Перселени, Ю. Н. Шейнкер, П. М. Кочергин, А. Н. Красовский, Б. В. Курмаз, ХГС, 1972, 1125.
115. П. М. Кочергин, М. Н. Шукина, 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, 1093.
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. Сырова, Там же, 1970, 1423.
144. T. S. Safoнова, J. N. Sheinker, M. P. Nemerjuk, E. M. Peresleni, G. P. Syrova, Tetrahedron, 27, 5453 (1971).
145. Т. С. Сафонова, Л. А. Мышкина, ХГС, 1970, 1092.
146. Л. А. Мышкина, 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. Potts, 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. Kaluszyner, Rec. trav. chim., 78, 315 (1959).
163. R. Cotani, T. Kuroda, T. Isozaki, S. Sumoto, Tetrahedron, 25, 4743 (1969).
164. E. D. Bergmann, A. Kaluszyner, 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. Potekhin, 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. Видулина, 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. Циекуре, ХГС, 1972, 502.
181. Р. Э. Валтер, В. Р. Зиньковская, Там же, 1973, 1127.
182. C. Chapuis, A. Gauvreau, A. Klæbe, 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. Lauerer, 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. Franc, 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. Davisson, J. Org. Chem., 36, 1503 (1971).
217. Т. С. Сафонова, М. П. Немерюк, Л. А. Мышкина, 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. Renon, 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. Ballentine, 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. Висоцкий, Н. В. Вершинина, М. Н. Тиличенко, В. В. Исаков, Т. М. Белоконь, ЖОРХ, 9, 2427 (1973).
240. В. С. Сорокина, Л. А. Павлова, 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.