

УДК 547.341

α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

В. А. Галишев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров

Рассмотрены реакции α,β -непредельных гетероатомных соединений с неподеленной электронной парой на гетероатоме, протекающие по схеме 1,3-дипольного присоединения. Развитые Хьюсеном представления об 1,3-дипольных соединениях распространены на соединения элементов больших периодов (фосфор, сера).

Библиография — 231 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1801
II. Кислород- и азотсодержащие π -системы	1803
III. Фосфор(P^{III})-содержащие π -системы	1807
IV. Серусодержащие π -системы	1816

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди методов синтеза соединений алициклических и гетероциклических рядов, играющих исключительную роль в современной органической химии и промышленности (главным образом, в синтезе полимеров, красителей, пестицидов, лекарственных препаратов и т. д.), видное место занимают реакции, в которых образование циклов происходит с разрывом только π -связей без отщепления каких-либо фрагментов. К числу таких процессов относятся реакции карбенов с непредельными соединениями, димеризация алленов, синтезы с алкадиенами (по типу $4+1=5$), диеновый синтез ($4+2=6$) и 1,3-дипольное циклоприсоединение ($3+2=5$ или $3+3=6$).

Термин 1,3-дипольное циклоприсоединение предложен Смитом в 1938 г.¹ Полная классификация 1,3-дипольных систем (1,3-ДС) дана Хьюсеном^{2,3}. По определению Хьюсена, 1,3-дипольной системой может быть любое соединение $a-b-c$, в котором атом a имеет электронный секстет и является положительным центром, атом c обладает свободной электронной парой и несет отрицательный заряд, атом b имеет неподеленную электронную пару. По Хьюсеному, с участием элементов второго периода может быть построено 6 октетстабилизированных 1,3-ДС с двойной связью и 12 октетстабилизированных диполей без двойной связи. Все 1,3-ДС с двойной связью известны. Типичные 1,3-ДС — это нитрилимиды, нитрилиды, N-окиси нитрилов, диазосоединения, азиды. Наиболее характерны для 1,3-ДС реакции присоединения к кратным связям по схеме $3+2=5$ реакции димеризации, протекающие как по схеме $3+2=5$, так и по схеме $3+3=6$.

Школой Хьюсена были широко изучены только реакции 1,3-ДС, включающих элементы второго периода. Авторы данного обзора попытались по литературным данным проанализировать возможность построения 1,3-ДС с участием элементов больших периодов, в частности фосфора и серы. При этом было обращено внимание на α,β -непредельные

соединения указанных элементов, которые соответствуют граничной карбеноидной структуре 1,3-ДС Хьюсена.

Реакционная способность непредельных соединений, содержащих в α -положении гетероатом с неподеленной электронной парой ($\ddot{Z}-X=Y$, $\ddot{Z}-X\equiv Y$), определяется степенью локализации неподеленной электронной пары элемента \ddot{Z} и наличием у него вакантных d -орбиталей. В соответствии с современными представлениями гетероатом с неподеленной электронной парой проявляет, как правило, по отношению к кратной связи электронодонорный эффект: происходит делокализация неподеленной электронной пары гетероатома (p , π -сопряжение) ⁴. Способность гетероатомов с неподеленной электронной парой к p , π -сопряжению определяется, по данным работы ⁵, в основном характером гибридизации этой пары. Поскольку способность гетероатомов к p , π -сопряжению увеличивается с ростом p -характера неподеленной электронной пары, атомы можно расположить в следующий ряд по способности к p , π -сопряжению: $N > O > S > P$. Правильность этого ряда подтверждается количественными данными по способности ароматических фосфинов, сульфидов, аминов к образованию полярных комплексов с сильными акцепторами (например, галогенидами металлов III группы периодической системы) ⁶⁻¹⁰.

Если в случае элементов II периода периодической системы (O , N) распределение электронной плотности в основном состоянии молекулы определяет только π -донорный эффект ^{11, 12}, то в случае элементов III периода S , P может также проявляться еще и эффект, обусловленный участием в сопряжении низко расположенных $3d$ -орбиталей ($d-p$) π -сопряжение. Взаимодействие $3d$ -орбиталей с π -электронами кратной связи обуславливает мезомерные электроноакцепторные свойства гетероатомов — элементов III периода: электронная плотность на гетероатоме увеличивается, а на кратной связи понижается. Как показано в ¹³, симметрия $3d$ -орбиталей допускает перекрывание с p -орбиталью типа (p, p) π -связи. Возможность $(d-p)$ π -сопряжения подтверждена также на примере арилфосфинов ¹⁴⁻¹⁶. Степень сопряжения зависит от электроотрицательности заместителей: более электроотрицательный заместитель уменьшает электронную плотность на фосфоре, способствуя сжатию $3d$ -орбиталей и более сильному $(d-p)$ π -взаимодействию ^{13, 17, 18}. Например, в связи с этим из-за большей электроотрицательности углерода в sp -гибридизованном состоянии, чем в sp^2 -состоянии, степень π -связывания в ацетиленовых соединениях трехвалентного фосфора выше, чем в этиленовых ^{19, 20}.

Таким образом, в системах $Z-X=Y$ или $Z-X\equiv Y$, где Z — гетероатом, имеющий неподеленные электронные пары и не обладающий вакантными d -орбиталями ($Z=O$, N), электронная плотность сильно сдвигается от гетероатома к кратной связи. Благодаря делокализации неподеленной электронной пары атомы азота и кислорода проявляют π -донорные свойства ²¹.

Если гетероатом $Z=S$ или P , то в распределении электронной плотности помимо неподеленных электронных пар могут принимать участие низко расположенные вакантные d -орбитали. У атома серы наличие отрицательного индукционного и слабого π -донорного эффектов, а также участие $3d$ -орбиталей в сопряжении приводит к проявлению электронных смещений, направленных навстречу друг другу ²¹. У атома фосфора эффект, обусловленный p , π -сопряжением или отсутствует или перекрывается $(d-p)$ π -сопряжением. Это связано, как указывалось выше, с уменьшением p -характера неподеленной электронной пары у атома фос-

фора и поэтому, несмотря на наличие электронной пары, трехвалентный фосфор в α, β-непредельных соединениях проявляет по отношению к кратной связи π-акцепторные свойства.

Распределение электронной плотности в π-системах, содержащих гетероатомы с неподеленными электронными парами, изучалось различными физическими методами: с помощью ЯМР.^{12, 21–30}, УФ.^{31–36} и ИК-спектроскопии^{37, 38}, определением дипольных моментов³⁹. Результаты этих работ указывают на различную роль эффектов *p*, *π*- и (*d*—*p*) π-сопряжений в распределении электронной плотности, а следовательно, и различие в химических свойствах изученных соединений.

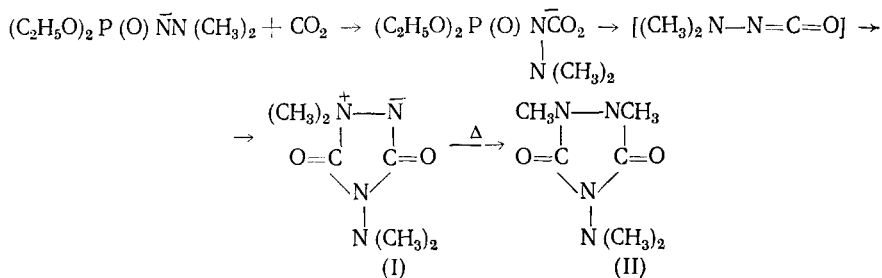
α, β-Непредельные гетероатомные соединения могут вступать в реакции 1,3-дипольного присоединения двояким образом. Если неподеленная электронная пара делокализована по всей системе, то такая система является дипольарофилом и взаимодействует с 1,3-ДС своей кратной связью по обычной схеме циклизации 3+2=5 с образованием пятичленных циклических соединений. Если же в исходной π-системе создались условия для локализации неподеленной электронной пары на гетероатоме, то возникают два реакционных центра (кратная связь и гетероатом). Такие α, β-непредельные гетероатомные соединения могут вступать в реакции циклизации с участием гетероатома как по схеме 3+3=6, т. е. по схеме «смешанной димеризации» 1,3-ДС, так и по схеме 3+2=5, выступая при этом в качестве 1,3-ДС. В последнем случае в роли дипольарофилов могут быть только электрофильные кратные связи.

II. КИСЛОРОД- И АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ π-СИСТЕМЫ

Как правило, кислород- и азотсодержащие π-системы выступают в реакциях 1,3-дипольного присоединения в качестве дипольарофилов. Направление реакций таких систем с 1,3-ДС не отличается от реакций незамещенных олефинов и ацетиленов: инамины^{40, 41}, енамины^{42–50}, ацетиленовые^{51–59} и виниловые эфиры^{60–62} образуют в таких условиях пятичленные циклические соединения без включения в цикл гетероатома.

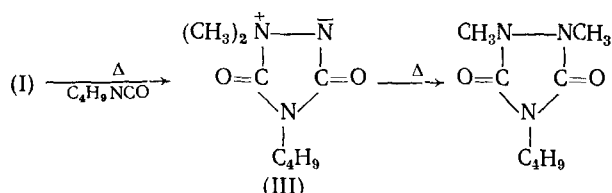
Реакций α, β-непредельных кислородсодержащих соединений, протекающих по типу 1,3-дипольного присоединения с включением в реакцию атома кислорода, до настоящего времени не обнаружено.

α, β-Непредельные азотсодержащие соединения могут реагировать по схеме 1,3-дипольного циклоприсоединения с участием атома азота только в случае сильной поляризации системы. Так, установлено⁶⁴, что при карбоксилировании фосфорамидатного иона⁶³ (производного N,N-диметилгидразина) образуется димер диметиламиноизоцианата (I), имеющий илдидную структуру. При пиролизе его образуется устойчивый 1-диметиламино-3,4-диметил-1,3,4-триаколидиндион-2,5 (II):



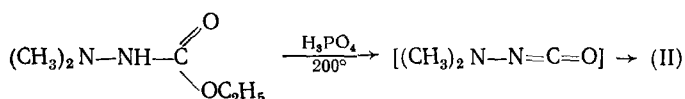
Взаимодействие димера (I) с избытком бутилизоцианата приводит к образованию нового илida (III), в котором также может происходить

миграция метильной группы.

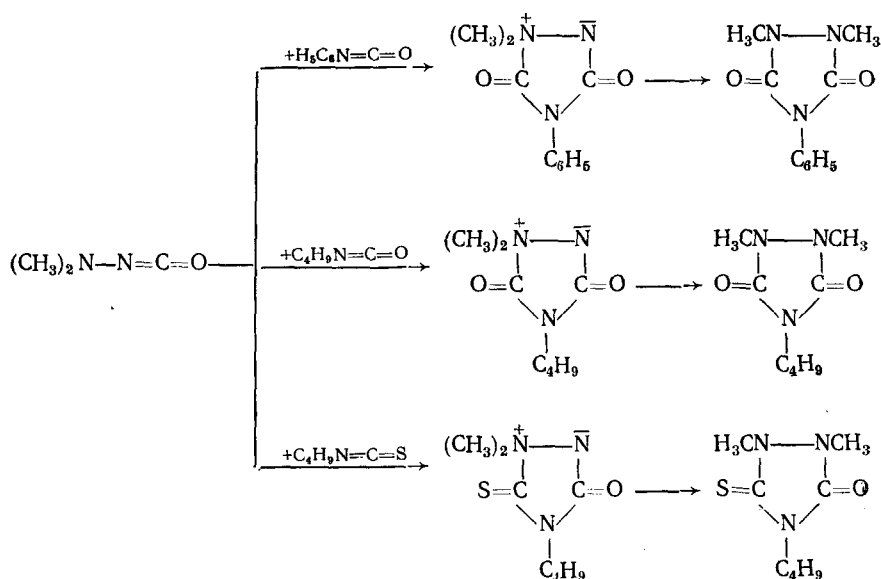


В случае трет-октилизотиоцианата подобная реакция обратима и при 90° равновесие полностью смещено в сторону исходных продуктов, по-видимому, из-за стерических затруднений.

Илидная структура соединения (I) и его аналогов доказана реакцией с HCl в бензоле с последующим отщеплением хлористого метила. Авторы⁶⁴ использовали и другой метод получения диметиламиноизоцианата с применением N-диметиламиноуретана:

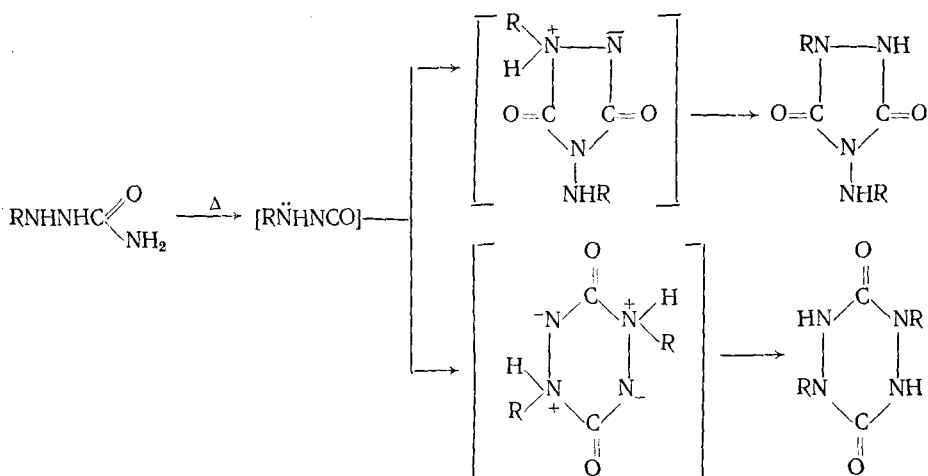


Если проводить эту реакцию в присутствии изоцианатов или изотиоцианатов, то можно «перехватить» промежуточный мономерный диметиламиноизоцианат:



Устойчивые производные триаколидинов образуются путем миграции метильной группы. Пиролиз N-диметиламиноуретана в присутствии изоцианатов или изотиоцианатов является удобным методом синтеза различных метилзамещенных триаколидинов.

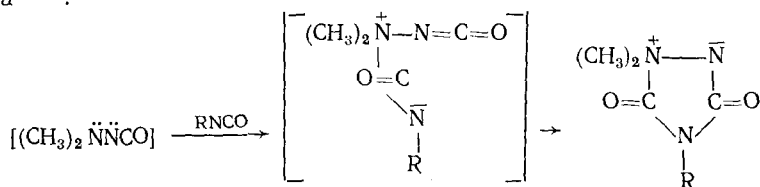
При пиролизе метиламиноомочевина также образуется триаколидиндион⁶⁵, причем может иметь место и димеризация по схеме 3+3=6, приводящая к производным триамина:



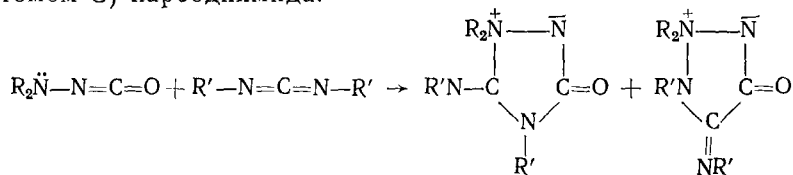
Все представленные выше реакции можно рассматривать как 1,3-диполярное циклоприсоединение по схеме $3+2=5$. В качестве 1,3-ДС выступает одна молекула диметиламиноизоцианата, а в качестве диполярофила — вторая молекула этого соединения, либо молекула изо- или изотиоцианата. Устойчивость образовавшегося продукта определяется устойчивостью илidianной связи. Диметиламиноизоцианаты можно отнести к редким азотсодержащим π -системам, в которых на находящемся рядом с кратной связью атоме азота локализована пара электронов. Локализация вызвана, по-видимому, наличием соседнего атома азота, также имеющего неподеленную пару электронов, что препятствует делокализации заряда по системе и вызывает резкое повышение нуклеофильности аминного азота:



Чрезвычайно реакционноспособная 1,3-ДС присоединяется к кратной связи исходной молекулы или алкилизоцианата в результате атаки нуклеофильного атома азота диметиламиногруппы на *sp*-гибридизованный атом углерода изоцианатной группы. Замыкание цикла происходит при взаимодействии атома азота NCO-группы с углеродом аминизоцианата^{64, 66}.

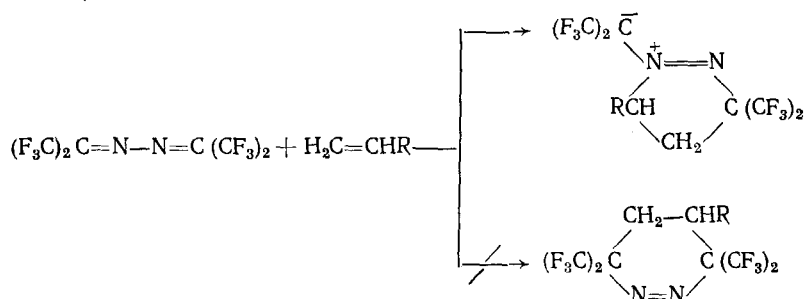


Известны также реакции диметиламиноизоцианатов с карбодиимидами. Из двух продуктов реакции один является структурным аналогом соединения (I), а другой содержит связь между аминным азотом диметиламиноизоцианата и одним из атомов азота (а не *sp*-гибридизованным атомом C) карбодиимида.



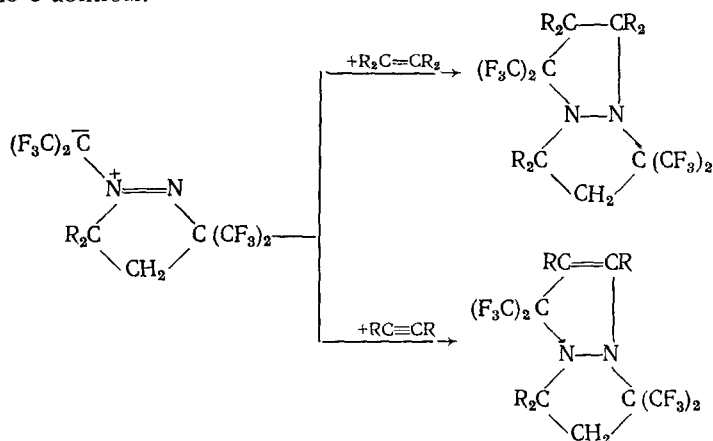
Вероятно, при этом происходит нуклеофильная атака на карбодимидный азот с переносом отрицательного заряда на *sp*-гибридизованный атом углерода^{67, 68}.

Взаимодействие гексафторацетоназина^{69, 70} с терминальными олефинами или диенами также может служить примером 1,3-диполярной активности азотсодержащей π -системы⁷¹⁻⁸³. Локализация неподеленной электронной пары на атоме азота делает подобные соединения 1,3-ДС. С олефинами типа $H_2C=CHR$, $H_2C=C(CH_3)R$ и с диенами гексафторацетоназин реагирует, образуя на первой стадии реакции продукт 1,3-диполярного циклоприсоединения по схеме $3+2=5$, а не по схеме диенового синтеза ($4+2=6$)⁷⁴.



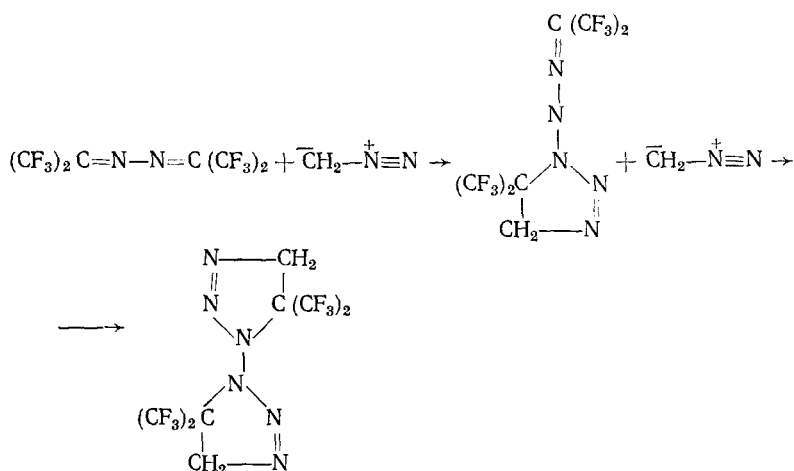
Полученный продукт является стабильным азометинимин^{2, 76, 81, 83-88}. Если R — объемная группа, то происходит последующее интрамолекулярное де- и репротонирование с образованием 3-пиразолинов^{74-76, 81, 89}.

Стабильный азометинимин способен далее реагировать с системами, содержащими кратные связи, по обычной схеме 1,3-диполярного циклоприсоединения^{74, 75, 80, 81} с образованием бициклического гетероцикла. Такой продукт может образоваться и сразу, если взять избыток олефина по сравнению с азином.



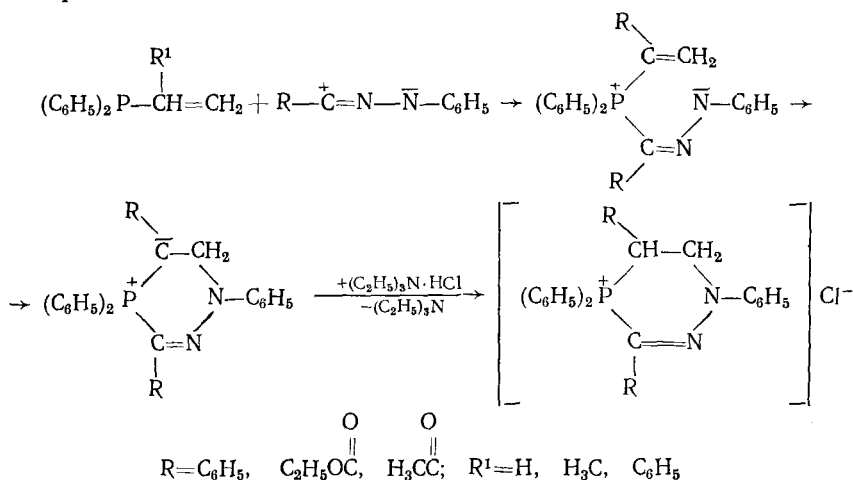
Такое смешанное циклоприсоединение двух различно замещенных систем с двойными связями (или одной системы с двойной, а другой с тройной) в положения 1,3:2,4 к гексафторацетоназину с промежуточным образованием стабильного азометинимина открывает новый путь к бициклическим гетероциклам типа 1,5-дiazобициклооктенов и 1,5-дiazобициклооктанов и их гетероаналогов. Следует отметить, что крестообразные реакции циклоприсоединения азинов с олефинами описывались и ранее⁹²⁻⁹⁷, однако им не придавали должного значения.

В реакциях с классическими 1,3-ДС гексафторацетоназин выступает в качестве диполарофила. Так, с диазометаном идет реакция по одной или по обеим C=N-связям исходного соединения⁹⁸



III. ФОСФОР(P^{III})-СОДЕРЖАЩИЕ π-СИСТЕМЫ

Взаимодействие α, β-непредельных соединений трехвалентного фосфора с 1,3-ДС может проходить по двум реакционным центрам: гетероатому и кратной связи. В общем случае фосфорсодержащие π-системы могут рассматриваться как реакционноспособные 1,3-ДС с отрицательным зарядом на атоме фосфора и положительным на крайнем атоме углерода кратной связи. Первая такая реакция α, β-непредельных соединений трехвалентного фосфора с 1,3-ДС, протекающая по схеме смешанной димеризации 1,3-ДС 3+3=6 с включением в реакцию атома фосфора и кратной связи и образованием шестичленных гетероциклов описана в⁹⁹. В этой работе при взаимодействии винилдифенилфосфина с C,N-дифенилнитрилимином в присутствии солянокислого триэтиламина была получена фосфониевая соль — производное 1,4,5,6-тетрагидрофосфониапиридазина.

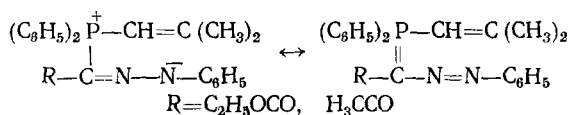


Таким образом реагируют с нитрилиминами алкенилфосфины, имеющие заместители в α-положении кратной связи или имеющие в β-поло-

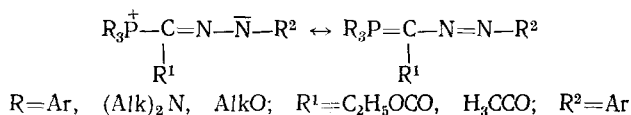
жении одну метильную группу¹⁰⁰⁻¹⁰³, независимо от строения нитрилиминов.

Нуклеофильная атака трехкоординированного атома фосфора на углеродный атом нитрилимина приводит, по-видимому, к первоначальному образованию биполярного иона, который благодаря сильной поляризации кратной связи под влиянием четырехкоординированного атома фосфора претерпевает циклизацию до фосфорана. Циклический фосфоран, являясь более сильным основанием, чем триэтиламин, реагирует с солянокислым триэтиламином с образованием стабильной фосфониевой соли. Ступенчатое течение реакции, вероятно, следует рассматривать как возможный крайний случай; не исключено, что подобные реакции могут проходить и синхронно, через циклическое переходное состояние. Различные аспекты механизма реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения рассматриваются в опубликованных ранее обзорах^{90, 91}.

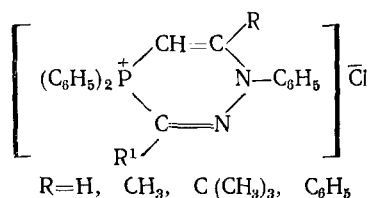
При наличии в β -положении алкенилфосфинов двух метильных или фенильного радикалов реакция в некоторых случаях останавливается на стадии образования биполярных ионов, стабилизации которых способствуют электрооакцепторные группы, находящиеся у углеродного атома нитрилимина. Следует учитывать и стерические препятствия, создаваемые заместителями у β -атома углерода кратной связи¹⁰¹.



Такие же азометиленфосфораны образуются при взаимодействии нитрилиминов с различными предельными производными трехвалентного фосфора¹⁰⁴⁻¹⁰⁷ и с α , β -этиленовыми соединениями с двойной связью, вовлеченной в сопряжение в цикле, например в случае пентафенилфосфора¹⁰⁸. Образование этих соединений служит подтверждением предложенного механизма взаимодействия α , β -непредельных производных трехвалентного фосфора с нитрилиминами.



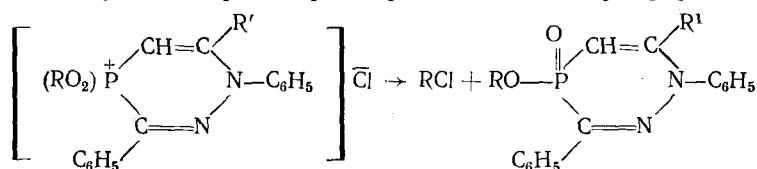
Алкилфосфины, в отличие от алкенилфосфинов, независимо от степени замещения у β -атома углерода кратной связи реагируют с нитрилиминами с образованием циклических квазифосфониевых солей^{103, 109, 110}, что указывает на меньшую чувствительность ацетиленовых производных трехвалентного фосфора к стерическим затруднениям по сравнению с этиленовыми.



Сопряжение $3d$ -орбиталей атома фосфора с тройной связью больше, чем с двойной^{19, 20} и, следовательно, активирование атома β -углерода в первом случае будет большим. Надо учитывать и то, что в реакциях с

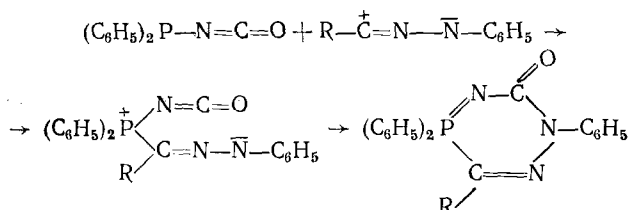
нуклеофильными реагентами *sp*-гибридизованный атом углерода более активен.

α, β -Непредельные этиленовые и ацетиленовые фосфониты реагируют с нитриллиминами независимо от характера замещения в β -положении кратной связи по схеме смешанной димеризации 1,3-ДС. Полученные квазифосфониевые соли претерпевают перегруппировку Арбузова с отщеплением алкилгалогенида и образованием циклического фосфината, содержащего уже четырехкоординированный атом фосфора¹¹⁰⁻¹¹³.

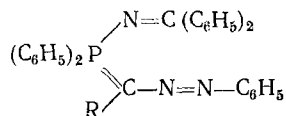


Амиды алкенил- и алкинилфосфонистых кислот образуют циклические соединения лишь с нитриллиминами, не содержащими у углеродного атома электроакцепторных заместителей. Во всех остальных случаях реакция останавливается на стадии образования азометиленфосфоранов с открытой цепью^{101, 114}.

В реакции 1,3-диполярного присоединения с 1,3-ДС Хьюсена могут вступать и гетероатомные α, β -непредельные соединения трехвалентного фосфора, такие как изоцианаты кислот фосфора и метиленаминофосфины. С изоцианатом дифенилфосфинистой кислоты реакция протекает также по схеме «смешанной димеризации» 1,3-ДС и останавливается на стадии образования циклического кетоиминофосфорана^{115, 116}. Выделение этого продукта можно рассматривать как подтверждение возможности образования циклических метиленфосфоранов в качестве промежуточных продуктов и в других описанных выше случаях



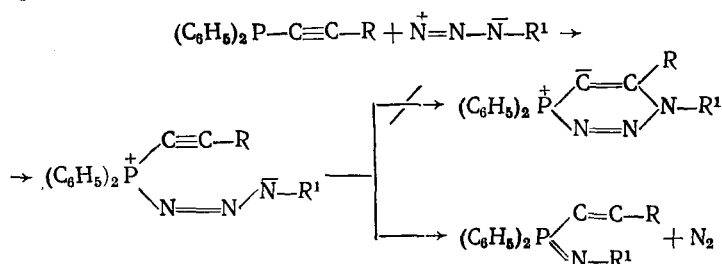
Продуктами взаимодействия дифенилметиленаминофосфинов с нитриллиминами являются ациклические азометиленфосфораны.



Циклизация не имеет места, по-видимому, из-за пространственных затруднений, вызываемых фенильными группами при замыкании цикла¹¹⁷.

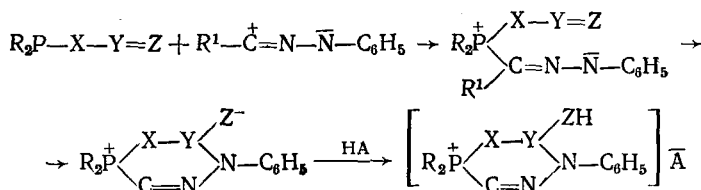
Выбор 1,3-ДС для проведения реакций с α, β -непредельными соединениями трехвалентного фосфора ограничен высокой восстановительной способностью последних. Это обстоятельство исключает возможность применения кислородсодержащих 1,3-ДС, таких как окиси нитрилов, нитроны и т. д. В качестве 1,3-ДС могут быть использованы наряду с нитриллиминами органические азиды. Взаимодействие α, β -непредельных ацетиленовых фосфинов с органическими азидами не приводит к циклическим продуктам. Первоначально образовавшийся биполярный ион (фосфатриазен) является неустойчивым и распадается с выделением

азота и образованием фосфинимина с непредельным радикалом у атома фосфора¹¹⁸.

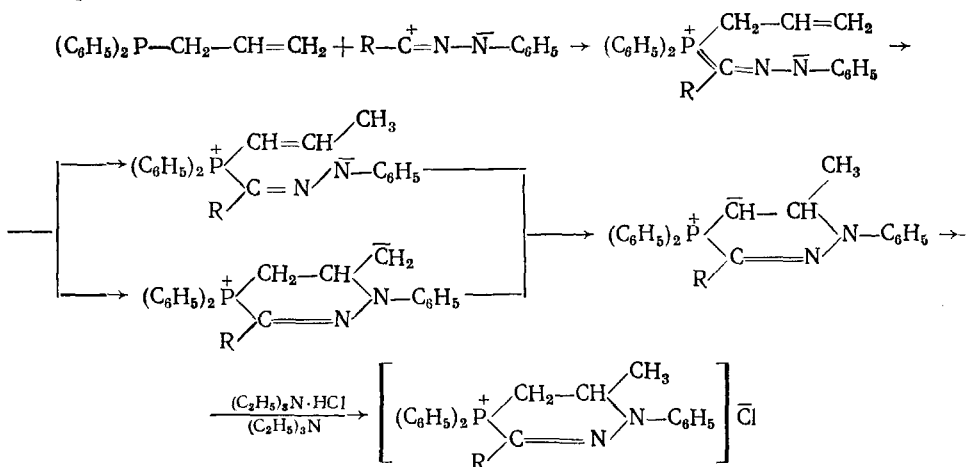


О нуклеофильном механизме реакции непредельных соединений трехвалентного фосфора с нитриллиминами свидетельствуют данные по относительным константам скоростей реакций различных фосфорсодержащих соединений с дифенилнитрилимином. Например, для $(C_2H_5O)_2P-C\equiv C-C_6H_5$, $(C_6H_5)_2P-C\equiv CH$ и $[(CH_3)_2N]_2P-C\equiv C-C(CH_3)_3$ значения $(k_2)_{отн}$ составляют 0,56; 1,00 и 2,72 соответственно¹¹⁴. Важное значение для понимания механизма данной реакции имеет и изучение дипольных моментов и спектров ПМР непредельных производных трехвалентного фосфора^{119, 120}.

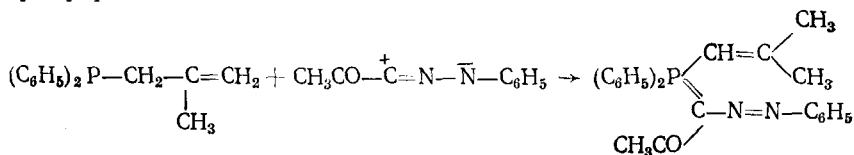
В случае β, γ -непредельных соединений трехвалентного фосфора можно ожидать проявления 1,3-диполярной активности при наличии в β -положении активного электрофильного центра.



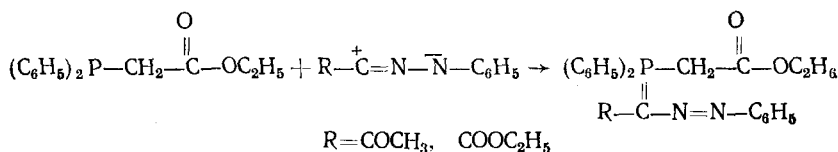
β, γ -Непредельные фосфины (исследование велось на примере аллилдифенилфосфина)¹⁰² в процессе реакции изомеризуются и образующийся фосфониапиридазин идентичен продукту реакции дифенилпропилфосфина (α, β -непредельное соединение трехвалентного фосфора) с нитрилиминами.



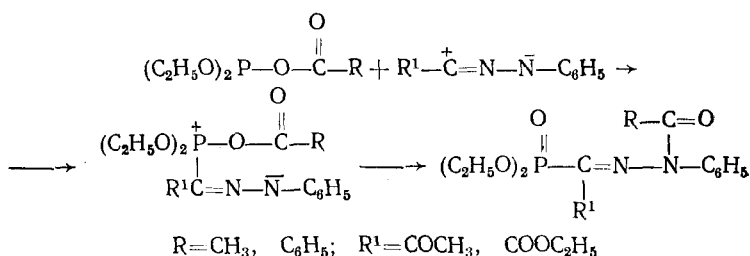
Изомеризация может осуществляться либо на стадии образования промежуточного биполярного иона, либо в промежуточном продукте, образовавшемся в результате атаки атомом азота β-положения кратной связи; затем происходит последующий перенос протона метиленовой группы. По-видимому, первое направление предпочтительно, так как положительно заряженный атом фосфора облегчает изомеризацию аллильного радикала ¹²¹. Кроме того, установлено, что металилдифенилфосфин с С-ацетил-N-фенилнитрилимином дает азометиленфосфоран как продукт изомеризации образовавшегося на первой стадии реакции фосфорана ¹⁰².



При взаимодействии нитрилиминов с карбэтоксиметилдифенилфосфином карбэтоксильная группа в реакции участия не принимает. Очевидно, в данном случае невозможен отрыв метиленового протона и замещение этоксигруппы, без чего не может образоваться стабильный продукт. Реакция останавливается на стадии образования азометиленфосфоранов ¹²².



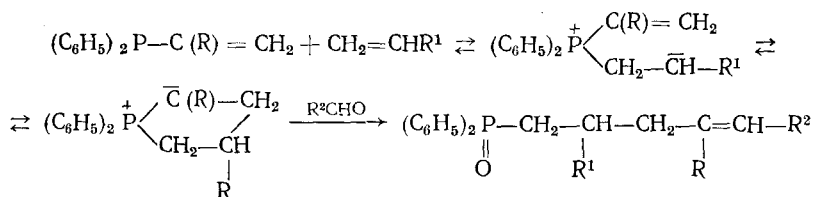
Только смешанные ангидриды диалкилфосфористых и карбоновых кислот (диэтилацетилфосфит и диэтилбензоилфосфит) реагируют с нитрилиминами с участием в реакции кроме атома фосфора также атома углерода карбонильной группы. В результате перегруппировки конечными продуктами реакции являются ациклические фосфонаты.



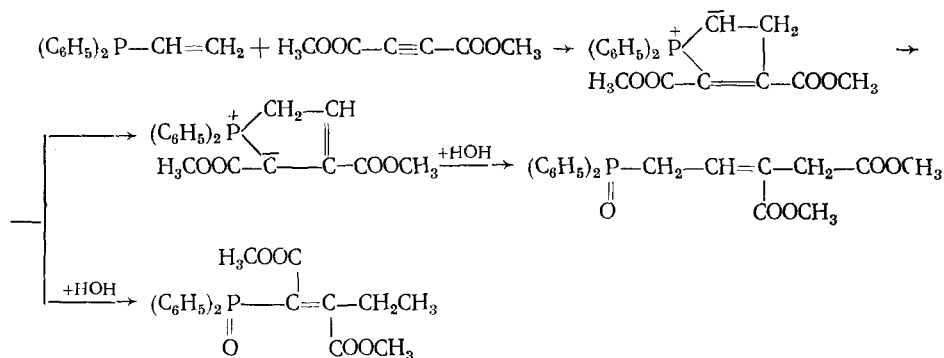
По аналогичной схеме смешанные ангидриды диалкилфосфорных и карбоновых кислот реагируют с нодистым метилом ¹²³, альдегидами и кетонами ¹²⁴⁻¹²⁶.

α,β-Ацетиленовые фосфины могут участвовать и в реакциях простой димеризации по схеме 3+3=6. Из дифенилалкинилфосфинов в ледяной уксусной кислоте в присутствии HBr образуются производные 1,1,4,4-тетрафенил-1,4-дифосфиниациклогексана-2,5 ^{127, 129}. По мнению авторов, в процессе реакции на первой стадии происходит протонирование исходного фосфина по атому фосфора и как следствие этого повышается электрофильность β-атома углерода кратной связи из-за сильного сопря-

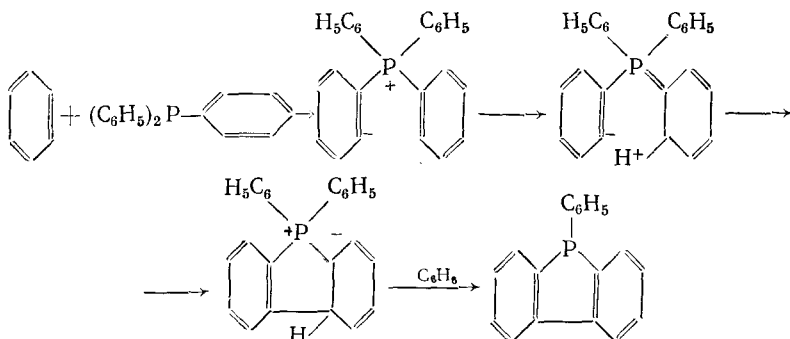
точным образованием биполярных ионов ¹³⁴. Если проводить реакцию в присутствии альдегидов, то пятичленный ирид вступает в реакцию Виттига с образованием соответствующей окиси фосфина ¹³⁵:



С диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты дифенилвинилфосфин образует циклическое соединение, которое может перегруппироваться в таутомер, также имеющий иридное строение; оба ирида при взаимодействии с водой распадаются с образованием окисей фосфинов ¹³⁶.

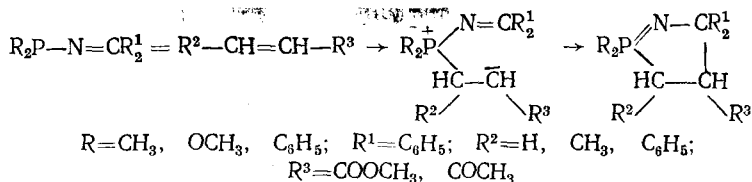


При взаимодействии трифенилфосфина с дегидробензолом в качестве одного из продуктов образуется фенилбифениленфосфин. По-видимому, происходит промежуточное образование бетаина с последующей циклизацией и отщеплением бензола ¹³⁷:

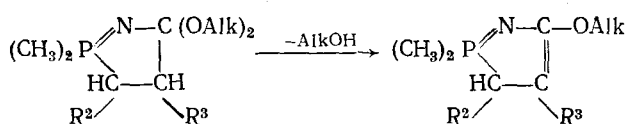


Фосфорсодержащие диполярные π-системы с гетерократными связями также могут вступать в реакции циклоприсоединения 3+2=5. Метиленаминофосфины ¹³⁸ реагируют с производными акриловой, кротоновой, коричной кислот и α, β-непредельными кетонами с образованием пятичленных продуктов путем присоединения по схеме 2+3=5 ^{139, 140},

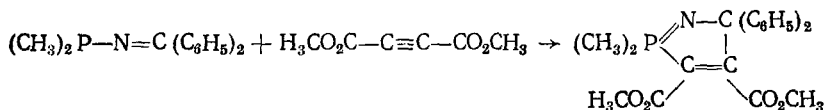
причем также предполагается промежуточное образование бетаина.



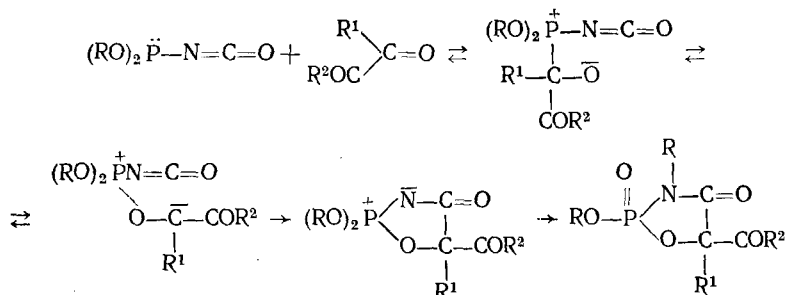
Если $R^1=OAlk$, то циклический продукт претерпевает превращение с отщеплением спирта, образуя более стабильный продукт ¹⁴⁰:



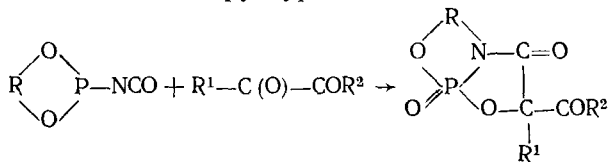
Диметилловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты дает с метилен-аминофосфинами циклический иминофосфоран.



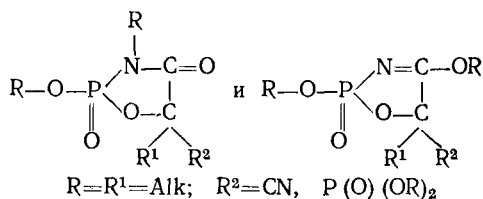
Моноизоцианаты диалкил- и алкиленфосфористых кислот реагируют с карбонильными соединениями, активированными электроноакцепторными заместителями, также по схеме 1,3-диполярного циклоприсоединения $3+2=5$; при этом в качестве 1,3-ДС выступает α, β -непредельное соединение трехвалентного фосфора с неподеленной электронной парой на атоме фосфора. В случаях, когда в качестве диполярофилов выступают эфиры α -кетокислот и α, β -дикетокислот или α -дикетоны, реакция начинается с нуклеофильной атаки атомом фосфора атома углерода карбонильной группы с образованием биполярного иона, который претерпевает быструю изомеризацию в термодинамически более устойчивый ион с $P-O-C$ -связями. Стабилизация последнего происходит с образованием пятичленного цикла в результате атаки карбаниона на атом углерода изоцианатной группы. Конечный продукт реакции получается после последующего N-алкилирования ¹⁴¹⁻¹⁴³.



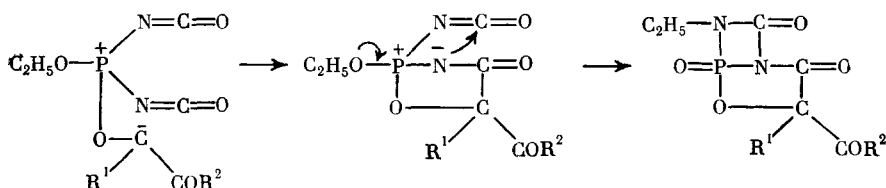
Изоцианаты алкиленфосфористых кислот образуют продукты присоединения бициклической структуры ^{143, 144}.



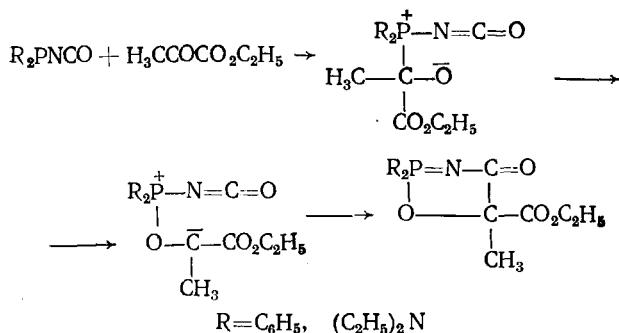
Если дипольярофилами являются нитрилы α -кетокислот, то конечной стадией реакции является не только N-, но и O-алкилирование, и образуется смесь двух продуктов^{145, 146}:



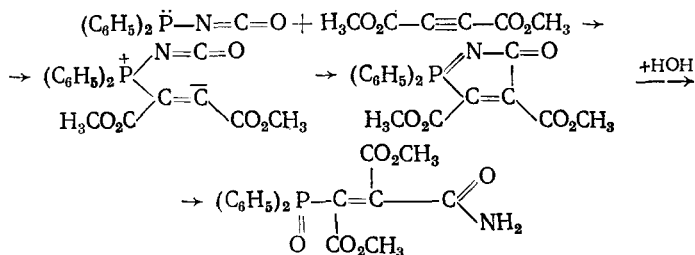
Диизоцианат этилфосфористой кислоты реагирует с карбонилсодержащими соединениями по общей для таких реакций схеме, но в процессе стабилизации принимает участие и вторая изоцианатная группа ¹⁴⁷.



Стабилизация промежуточных биполярных ионов может происходить не только путем переалкилирования, но и с образованием циклических фосфинимининов. По такому пути идет реакция между изоцианатом диэтилфосфористой кислоты и альдегидами¹⁴⁸, а также между изоцианатами дифенилфосфористой и тетраэтилдифосфористой кислот с этиловым эфиром пировиноградной кислоты¹⁴⁹.



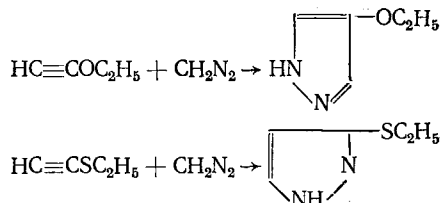
Изоцианат дифенилфосфинистой кислоты реагирует как 1,3-ДС и с таким дипольофилом как диметилловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты с образованием пятичленного гетероцикла, который, являясь нестабильным, распадается с образованием окиси фосфина. Реакция протекает, по-видимому, через стадию образования биполярного иона¹⁵⁰.



Приведенные данные показывают, что формально α , β -непредельные соединения трехвалентного фосфора не отличаются по характеру реакционной способности от классических 1,3-ДС.

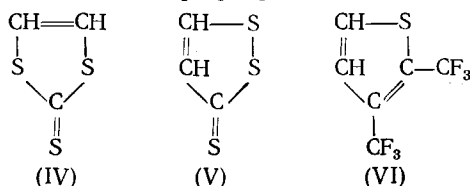
IV. СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ π -СИСТЕМЫ

Во многих случаях этиленовые и ацетиленовые соединения серы и ее аналогов селена и теллура присоединяют 1,3-ДС как диполярофилы по кратной связи¹⁵¹, хотя наличие у атома серы вакантных $3d$ -орбиталей влияет на ориентацию 1,3-диполярного циклоприсоединения⁵⁹. Так, например, взаимодействие диазометана с этоксиацетиленом и этилтиоацетиленом приводит к продуктам разного строения, что позволяет предположить возможность стабилизации первоначально образующегося карбаниона ($d-p$) π -сопряжением, которое определяет ориентацию присоединения в случае серусодержащего соединения.

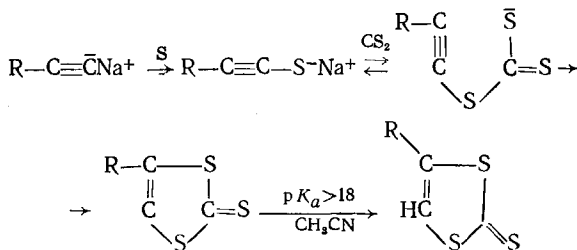


Однако реакционным центром остается все же кратная связь.

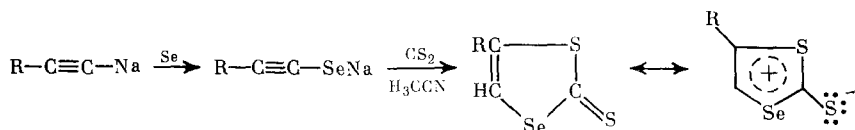
В последние годы описаны реакции соединения, содержащих серу рядом с кратной связью, которые протекают по типу 1,3-диполярного присоединения. Реакция ацетилена с серой и сероуглеродом дает наряду с другими соединениями изомерные друг другу 1,3-дитиолтион-2 (IV) и 1,2-дитиолтрион-3 (V)¹⁵². Аналогичная реакция в присутствии перфторбутена-2 дает 1,3-бис(трифторметил)тиофен (VI)^{153, 154}.



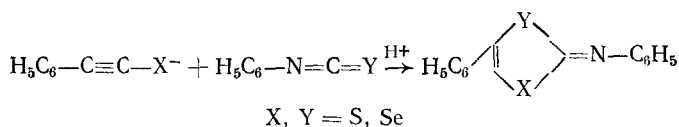
Реакция идет, по-видимому с образованием первичного продукта тиолирования. По такому же механизму, вероятно, происходит взаимодействие ацетиленов, серы и сероуглерода в полярных растворителях с образованием 1,3-дитиолтионов-2¹⁵⁵⁻¹⁵⁷. Если исходить из ацетиленида натрия, серы и сероуглерода, то в присутствии протонодонорного растворителя уже при комнатной температуре образуются производные 1,3-дитиолтионов-2¹⁵⁶⁻¹⁵⁸. Промежуточной стадией является скорее всего образование продукта тиолирования ацетиленида натрия¹⁵⁹.



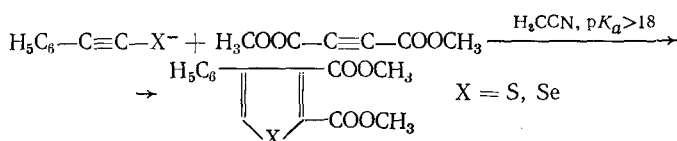
Продукт аналогичного строения образуют и аналоги серы: селен и теллур¹⁶⁰⁻¹⁶². При действии сероуглерода в протонодонорном растворителе на продукт селенирования ацетиленид натрия образуется 1-тиол-3-селенолтион-2¹⁶³, который, как и серный аналог, резонансно стабилизирован.



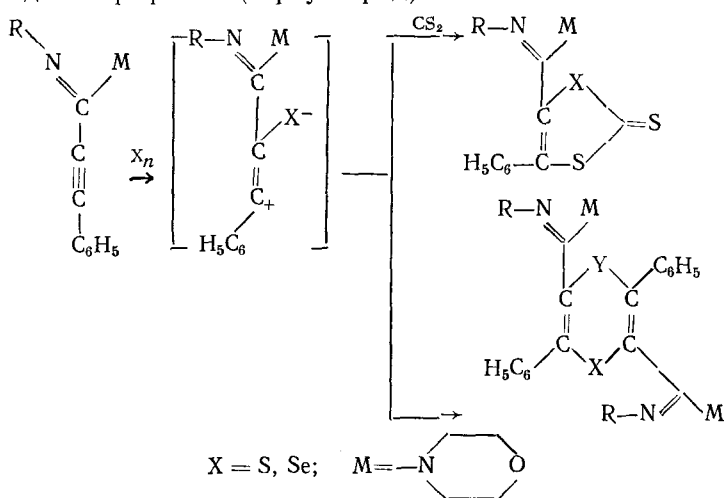
Использование в подобной реакции в качестве гетерокумулена фенилизотиоцианата и фенилизоселеноцианата не изменяет схемы реакции¹⁶⁴:



С диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты ацетиленовые тиоляты и селеноляты также реагируют по схеме 1,3-диполярного циклоприсоединения с образованием производных тиюфен- или селенофендикарбоновых кислот^{165, 166}.



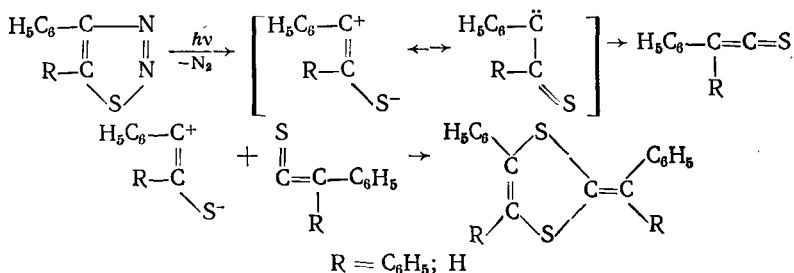
1,3-Дитиолтионы-2 получены не только из терминальных ацетиленов с промежуточным образованием тиолятов, но и из соединений, имеющих двузамещенную тройную связь. При взаимодействии амидинов фенилпропиоловой кислоты с серой или селеном в присутствии третичного амина образуются производные 1,3-дитиолтионов-2¹⁶⁷. На первой стадии, по-видимому, образуется серосодержащая 1,3-ДС, который реагирует с диполомфилом (сероуглерод).



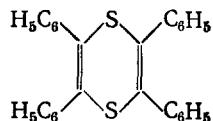
Если вместо сероуглерода в реакционную смесь ввести фенилизо(тио)-

цианат, то идет реакция димеризации серусодержащей 1,3-ДС, по-видимому, из-за меньшей активности кратной связи гетерокумулена.

Весьма реакционноспособные соединения образуются при распаде 1,2,3-тиадиазолов. Фотолиз производных 1,2,3-тиадиазолов проходит с выделением азота и образованием дитиафульвенов¹⁶⁸. Было высказано предположение¹⁶⁹, что при отщеплении молекулы азота происходит промежуточное образование тиокетокарбена, который в результате перегруппировки, аналогичной перегруппировке Вольфа, может превратиться в тиокетен. Далее реакция протекает, вероятно, по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения: тиокетокарбен (1,3-ДС) реагирует с тиокетеном (диполярофил) по схеме $3+2=5$.

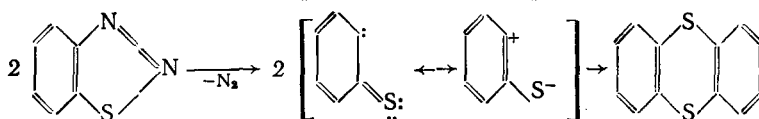


Если $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, то может идти конкурентная реакция димеризации 1,3-ДС (тиокетокарбен) по схеме $3+3=6$ с образованием дитиациклогексидиена¹⁶⁸.

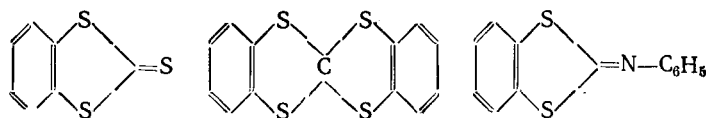


Следует отметить, что продукты циклоприсоединения по схеме $3+2=5$ (дитиафульвены) получают также и из ацетиленовых тиолятов и селенолятов^{157, 165, 166}, причем чем меньше pK_A растворителя, тем больше выход дитиафульвенов.

Образующиеся при термоллизе бензотиазолов ароматические тиокетокарбены димеризуются с образованием тиантрена¹⁷⁰.

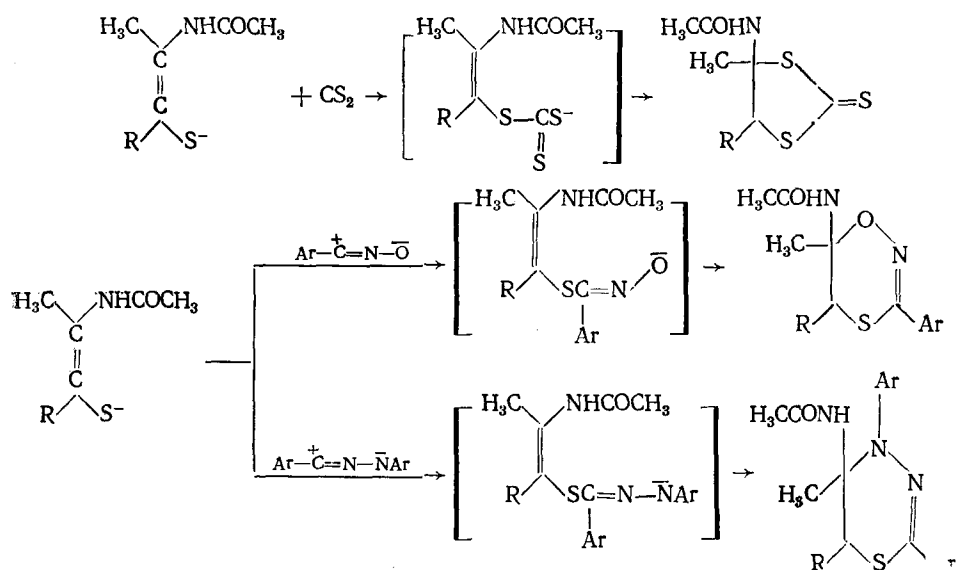


Тиокетокарбены настолько легко димеризуются, что даже проведение реакции в таких диполярофилах (взятых в качестве растворителей), как диэтиловый эфир фумаровой кислоты, α -нафтилизотиоцианат или бензонитрил не дает продуктов присоединения по схеме $2+3=5$; получается исключительно продукт реакции $3+3=6$ ^{2, 171}. Только некоторые соединения, содержащие двойную $\text{C}=\text{S}$ -связь, относительно гладко присоединяют тиокетокарбен. Сероуглерод реагирует как по одной, так и по обоим кратным связям, фенилизотиоцианат образует 2-фенилимино-1,3-бензодитиол¹⁷¹

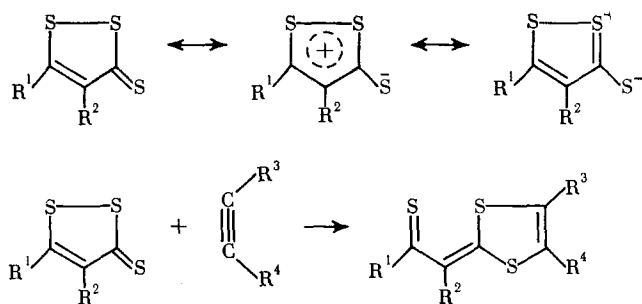


Распад незамещенного 1,2,3-тиадиазола в сероуглероде при 200° дает только 0,2% 1,3-дитиолтиона-2¹⁷¹, однако с перфторбутином-2 образуется 2,3-бис(трифторметил)тиофен; аналогично идет реакция и в случае для 5-метил-1,2,3-тиадиазола¹⁵³.

Недавно было показано, что алкентииолаты^{172, 173} также способны выступать в качестве 1,3-ДС и реагировать с диполярофилами (сероуглерод) по схеме циклизации $3+2=5$ ¹⁷⁴ и 1,3-ДС (окиси нитрилов, нитрилимины) по схеме циклизации $3+3=6$ ¹⁷⁵.



Большое количество работ, опубликованных в последнее время, посвящено еще одному виду серосодержащих π -систем, способных к реакциям 1,3-диполярного циклоприсоединения. В^{176, 177} показано, что 1,2-дитиолтионы-3 реагируют с активированными ацетиленами по схеме циклизации $3+2=5$ ^{176, 177}. Нуклеофильность экзоциклической серы в таких соединениях основана на стабильности квазиароматической дитиолиевой кольцевой системы, благодаря чему на тионовой сере локализована неподеленная пара электронов, а вся система в целом является своеобразной 1,3-ДС.



Кроме 1,2-дитиолтионов-3 в подобные реакции способны вступать и их изоэлектронные аналоги, все эти соединения могут быть объединены

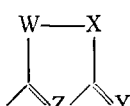
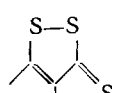
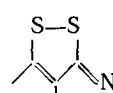
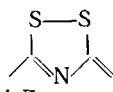
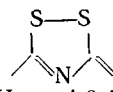
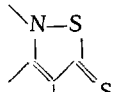
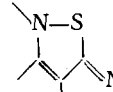
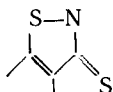
общей формулой. . Изученные примеры суммированы в табл. 1.

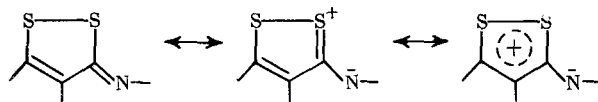
ТАБЛИЦА 1

Серусодержащие 1,3-ДС

Соединения	Ссылки	Соединение	Ссылки
 1,2-Дитиолтион-3	176—200	 3-Имино-1,2-дитиол	184, 189
 1,2,4-Дитиазолтион-3	180, 184—186, 189, 195, 199, 201—205	 3-Имино-1,2,4-дитиазол	180, 209
 Изоthiazолтион-5	206—208	 5-Иминоизотиазол	206
 Изоthiazолтион-3	208		

Как видно из табл. 1, кольцевая система может включать как серу, так и азот, причем в последнем случае электронная плотность кольца повышается, благодаря чему увеличивается нуклеофильность экзоциклического атома, а следовательно и 1,3-диполярная активность. 1,2,4-Дитиазолтионы-3 более энергично реагируют с активированными ацетиленами, чем 1,2-дитиолтионы-3.

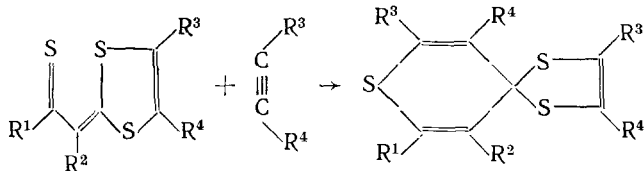
Реакция протекает в некоторых случаях с разрывом S—S-связи, в других с разрывом S—N-связи, что, впрочем, не меняет ее сущности. Вместо экзоциклического атома серы система может содержать экзоциклический атом азота; такая система также является 1,3-ДС и для нее также можно написать частично ионизированную структуру



Такие системы можно было бы рассматривать в разделе, посвященном азотсодержащим π -системам, однако в сравнении с тиолтионовыми системами особенно наглядно выглядит 1,3-диполярная активность имиотиолов.

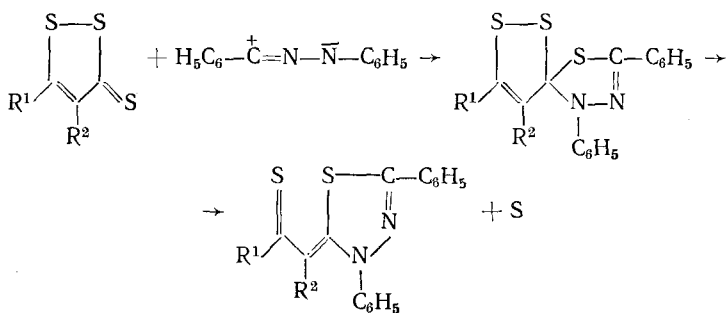
Первоначальный 1:1 продукт 1,3-диполярного циклоприсоединения во многих случаях может реагировать еще с одной молекулой диполя-

рофила с образованием спирановых соединений (1,4-присоединение).



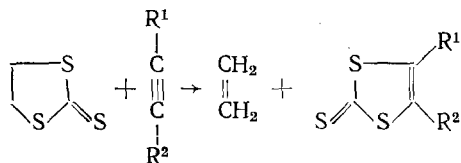
Такие спираны получены почти со всеми изученными системами^{177, 184, 185, 187, 191, 204}, причем в некоторых случаях продукты 1,3-диполярного циклоприсоединения выделить не удалось, так как быстро протекала дальнейшая реакция^{184, 208}.

В реакциях с классическими 1,3-ДС (окись бензонитрила, дифенилнитрилимин (1,2-дитиолтионы-3 и их аналоги участвуют только своей двойной C=S-связью; иначе говоря, серусодержащие гетероциклы выступают в такой реакции как диполярофилы^{203, 210-213}. Первоначально образовавшийся продукт претерпевает затем превращение, зависящее от природы исходных веществ. Например, в случае 1,2-дитиолтиона-3 и дифенилнитрилимина реакция идет по следующей схеме^{212, 213}:



Иногда реакция присоединения по C=S-связи (1,2-присоединение) идет и с замещенными ацетиленами^{178-181, 204}, тетрацианэтиленом²¹⁴, дифенилкетеном²¹⁵, следует также отметить, что под действием некоторых реагентов продукты 1,3-циклоприсоединения могут перегруппировываться в продукты 1,2-присоединения^{178, 193, 220}.

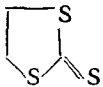
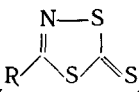
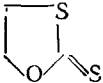
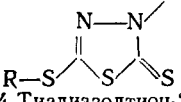
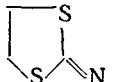
В реакции по типу 1,3-диполярного циклоприсоединения, кроме 1,2-дитиолтионов-3 и его аналогов, могут вступать 1,3-дитиолантионтион-2-овые системы и изоэлектронные им другие соединения. В процессе реакции происходит отщепление этиленовых углеводородов или других непредельных соединений. Например, для 1,3-дитиолан-2-тионов реакция протекает следующим образом:



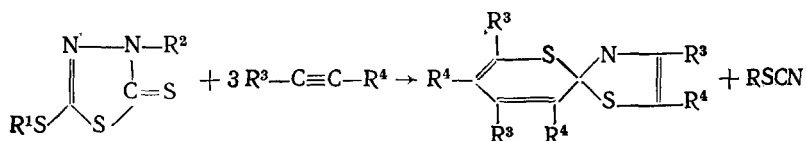
Исследованные соединения приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Азот- и серусодержащие 1,3-ДС

Соединение	Отщепляемые соединения	Ссылки
 1,3-Дитиолантион-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	177, 180, 191, 201, 217, 218
 1,3,4-Дитиазолтион-2	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{R}-\text{C} \end{array}$	181, 201, 203
 1,3-Оксатиолантион-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	217
 1,3,4-Тиадiazолтион-2	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{R}-\text{S}-\text{C} \end{array}$	199, 219
 2-Имино-1,3-дитиолан	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	199, 219

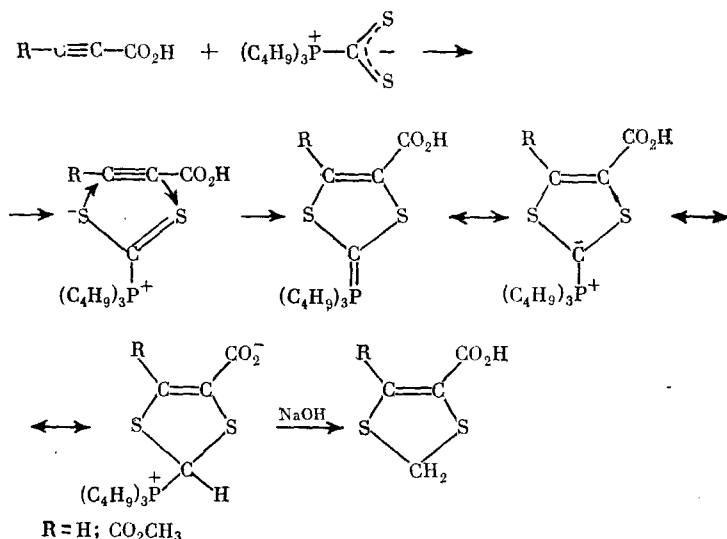
В некоторых случаях первоначально образовавшийся продукт может присоединять еще две молекулы ацетиленового углеводорода с образованием спира²¹⁹, например:



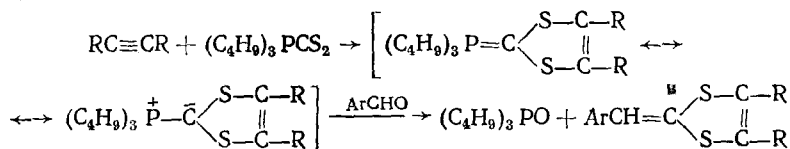
Имеются также другие примеры 1,3-диполярной активности серусодержащих π -систем. Известные очень давно комплексы фосфинов с сероуглеродом могут вступать в реакции с ацетиленовыми углеводородами по схеме, которую можно рассматривать как 1,3-диполярное циклоприсоединение.

Пропиловая и ацетилендикарбоновая кислоты реагируют с комплексом $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}\rightarrow\text{CS}_2$, образуя биполярный ион^{221, 222}. Авторы полагают, что реакция идет путем согласованного одноступенчатого присоединения, причем в качестве 1,3-ДС в данной реакции можно рассматривать биполярный комплекс с положительным зарядом на фосфоре и отрицательным на группе CS_2 ; в предельном случае можно предполагать наличие двойной $\text{C}=\text{S}$ -связи и отрицательного заряда на втором атоме серы.

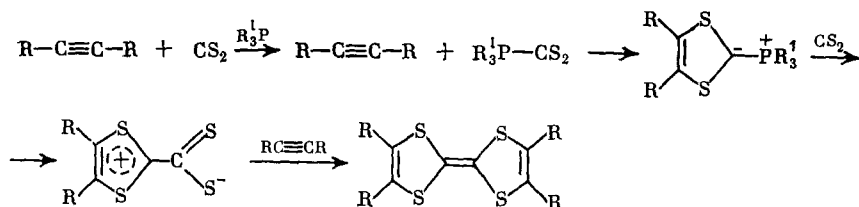
По аналогичной схеме протекает, по-видимому, реакция между $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}\rightarrow\text{CS}_2$ и замещенными ацетиленами в присутствии альдегидов^{223, 224}, приводящая к образованию производных дитиафульвенов.



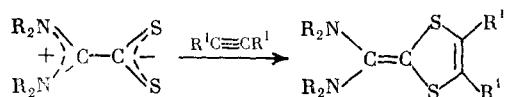
Авторы полагают, что промежуточное соединение реагирует с альдегидом с образованием продукта реакции Виттига.



Известно, что ацетиленовые углеводороды с сероуглеродом образуют тетраиафульлены^{222, 223, 225-230}. Как правило, подобная реакция протекает в присутствии третичных фосфинов. Образование фульвенов может быть объяснено, если предположить существование промежуточного фосфорана, который реагирует с сероуглеродом, давая 1,3-дипольное соединение^{228, 229}. Последующее взаимодействие со второй молекулой ацетилена дает конечный продукт.



По аналогичной схеме происходит, вероятно, и следующая реакция^{193, 220}.



Изучение реакций, в которых непредельные системы, содержащие гетероатом с неподеленной электронной парой в α -положении, способны реагировать как 1,3-ДС, позволило сформулировать новые принципы

построения 1,3-ДС²³¹. По-видимому, в качестве 1,3-ДС могут выступать любые системы $\ddot{Z}-X=Y$ и $\ddot{Z}-X\equiv Y$, где \ddot{Z} — элемент, имеющий неподеленную электронную пару, а X и Y — элементы, способные к образованию π -связей²³¹. 1,3-Диполярная активность соединений такого типа в каждом отдельном случае будет определяться природой элементов Z, X, Y.

Более активными 1,3-ДС должны быть анионы типа $\ddot{Z}-X=Y$ или $\ddot{Z}-X\equiv Y$, хотя к реакционной массе при этом необходимо добавление донора протонов для стабилизации аниона, образующегося в результате циклизации.

Предлагаемый принцип построения 1,3-ДС может быть распространен и на обычные 1,3-ДС Хьюсена. Аналогия особенно наглядна, если формулы этих 1,3-ДС писать в виде карбеноидных структур²³¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. J. Smith, Chem. Rev., 23, 193 (1938).
2. R. Huisgen, Angew. Chem., 75, 604 (1963).
3. Р. Хьюсен, Р. Грэнш, Дж. Соьер, в кн. Химия алкенов, «Химия», Л., 1969, стр. 481.
4. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973.
5. Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Успехи химии, 40, 177 (1971).
6. I. P. Romm, E. N. Guryanova, K. A. Kocheshkov, Tetrahedron, 25, 2455 (1969).
7. И. П. Ромм, Е. И. Гурьянова, Ж. общ. химии, 38, 1927 (1968).
8. И. П. Ромм, Э. М. Садыкова, Е. И. Гурьянова, И. Д. Колме, К. А. Кочешков, ДАН СССР, 195, 372 (1970).
9. И. П. Ромм, В. В. Копылов, Е. И. Гурьянова, Ж. структ. химии, 11, 672 (1970).
10. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Харламова, Е. И. Гурьянова, Ж. общ. химии, 38, 1984 (1968).
11. T. Yonezawa, J. Synth. Org. Chem. Japan, 28, 1197 (1970).
12. D. Rosenberg, J. W. De Haan, W. Drenth, Rec. trav. chim., 87, 1387 (1968).
13. D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgeel, L. E. Sutton, J. Chem. Soc., 1954, 332.
14. М. И. Кабачник, ДАН СССР, 110, 395 (1956).
15. M. I. Kabachnik, T. A. Mastrukowa, T. A. Melentyewa, A. E. Shipow, Tetrahedron, 9, 10 (1960).
16. M. I. Kabachnik, T. A. Melentyewa, T. A. Mastrukowa, Tetrahedron, 17, 239 (1962).
17. Б. И. Ионин, Докт. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, 1970.
18. Р. Хадсон, Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, «Мир», М., 1967.
19. Г. В. Быков, Электронные заряды связей в органических соединениях. Изв. АН СССР, М., 1960.
20. С. С. Бацанов, Электроотрицательность элементов и химическая связь, Изд. СО АН СССР, 1962.
21. W. Drenth, A. Loewenstein, Rec. trav. chim., 91, 635 (1962).
22. W. Drenth, O. Rosenberg, Там же, 86, 27 (1967).
23. C. Charrier, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, Bull. soc. chim. France, 1966, 1002.
24. М. Р. Симоннин, Там же, 1966, 1774.
25. М. Р. Симоннин, J. Organomet. Chem., 5, 155 (1966).
26. B. P. Dailey, J. N. Shooley, J. Am. Chem. Soc., 77, 3977 (1955).
27. J. P. Cavanaugh, B. P. Dailey, J. Chem. Phys., 34, 1099 (1961).
28. J. Ficini, C. Barbara, Bull. soc. chim. France, 1964, 871.
29. W. Drenth, Colloq. int. CNRS, № 182, 91 (1970); РЖХим., 1971, 6Б496.
30. A. Saika, C. P. Slichter, J. Chem. Phys., 22, 26 (1954).
31. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков, ДАН СССР, 138, 1099 (1961).
32. И. П. Ромм, Е. И. Гурьянова, Там же, 171, 877 (1966).
33. H. Sato, K. Hirota, S. Nagatsuma, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 962 (1965).
34. H. H. Jaffe, L. D. Freedman, J. Am. Chem. Soc., 74, 1069 (1952).
35. C. N. R. Rao, J. Ramachandran, S. Somasekhara, T. V. Kajakumar, Nature, 183, 1476 (1959).
36. A. Shaw, J. K. Becconsall, R. M. Canadine, R. Murray, Chem. Commun., 1966, 425.
37. Б. И. Ионин, А. А. Петров, Г. М. Боголюбов, Успехи химии, 36, 587 (1967).

38. M. I. Kabachnik, *Tetrahedron*, **20**, 655 (1964).
39. W. Drenth, G. L. Hekkert, B. Z. Zwanenberg, *Rec. trav. chim.*, **81**, 313 (1962).
40. R. Fuks, R. Buijle, H. G. Viehe, *Angew. Chem.*, **78**, 594 (1966).
41. H. G. Viehe, R. Fuks, M. Roinsteinn, Там же, **76**, 571 (1964).
42. R. Fusko, G. Bianchetti, D. Pocar, *Gazz. chim. Ital.*, **91**, 1233 (1961).
43. M. E. Kuchne, S. J. Wegver, *J. Org. Chem.*, **29**, 1582 (1964).
44. G. Bianchetti, D. Pocar, D. C. Piero, *Gazz. chim. Ital.*, **93**, 1714 (1963).
45. G. Bianchetti, D. Pocar, D. C. Piero, Там же, **93**, 1726 (1963).
46. P. Caramella, P. Bianchessi, *Tetrahedron*, **26**, 5773 (1970).
47. N. Yujuro, F. Fumio, T. Yoshita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1740 (1967).
48. N. Yujuro, F. Fumio, T. Yoshita, Там же, **43**, 3002 (1970).
49. O. Fsuje, M. Tashiro, Y. Nishihara, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 3769.
50. D. F. Bettenetti, A. Codoli, S. A. Omodoi, *Receca Scient.*, **38**, 806 (1968).
51. R. Huisgen, R. Knorr, L. Mobius, G. Sreimies, *Chem. Ber.*, **98**, 4014 (1965).
52. P. Grünanger, P. V. Finzi, E. Falburi, *Gazz. chim. Ital.*, **90**, 413 (1960).
53. P. V. Finzi, C. Skotti, A. Quilico, *Atti Accad. Nat. Len. Rend. Cl. Sci. Fiz. Mat. Nat.*, **41**, 204 (1966).
54. P. Grünanger, M. P. Langella, *Gazz. chim. Ital.*, **89**, 1784 (1959).
55. P. Bravo, G. Gaudiano, A. Quilico, A. Ricco, *Gazz. chim. Ital.*, **91**, 47 (1961).
56. G. Gaudiano, A. Ricco, R. Merlin, Там же, **89**, 2466 (1959).
57. P. Grünanger, *Atti Accad. Nat. Len. Rend. Cl. Sci. Fiz. Mat. Nat.*, **24**, 163 (1958).
58. P. Grünanger, P. V. Finzi, Там же, **31**, 128 (1961).
59. S. W. Groen, J. F. Arens, *Rec. trav. chim.*, **80**, 879 (1961).
60. P. Paul, S. Schiltchoff, *Bull. Soc. chim. France*, **1967**, 4179.
61. R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, *Chem. Ber.*, **100**, 1786 (1967).
62. R. Huisgen, R. Groshey, H. Seidl, H. Hanck, *Chem. Ber.*, **100**, 2559 (1967).
63. W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1316 (1962).
64. W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Org. Chem.*, **32**, 1279 (1967).
65. M. Busch, *Ber.*, **34**, 2311 (1901).
66. W. Lwowski, R. A. De Maurac, R. A. Murray, L. Lunow, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 425.
67. R. Huisgen, H. Seidl, J. Bruhning, *Chem. Ber.*, **102**, 1102 (1969).
68. R. Huisgen, *J. Org. Chem.*, **33**, 2291 (1968).
69. W. J. Middleton, C. G. Krespan, *J. Org. Chem.*, **30**, 1398 (1965).
70. K. Burger, J. Fehn, W. Thenn, *Angew. Chem.*, **85**, 541 (1973).
71. T. P. Forshaw, A. E. Tipping, *Chem. Commun.*, **1969**, 816.
72. T. P. Forshaw, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc., C*, **1971**, 2404.
73. T. P. Forshaw, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1972**, 1059.
74. S. E. Armstrong, A. E. Tipping, *J. Fluor. Chem.*, **3**, 119 (1973).
75. S. E. Armstrong, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1975**, 538.
76. S. E. Armstrong, A. E. Tipping, Там же, **1975**, 1411.
77. K. Burger, W. Thenn, A. Gieren, *Angew. Chem.*, **86**, 481 (1974).
78. A. Gieren, P. Narayanan, K. Burger, W. Thenn, Там же, **86**, 482 (1974).
79. K. Burger, W. Thenn, H. Schickaneder, H. Peuker, Там же, **86**, 483 (1974).
80. K. Burger, W. Thenn, R. Rauch, H. Schickaneder, Там же, **86**, 484 (1974).
81. K. Burger, W. Thenn, R. Rauch, H. Schickaneder, A. Gieren, *Chem. Ber.*, **108**, 1460 (1975).
82. K. Burger, H. Schickaneder, W. Thenn, *Tetrahedron Letters*, **1975**, 1125.
83. K. Burger, H. Schickaneder, Там же; **1975**, 2911.
84. K. Burger, W. Thenn, H. Schickaneder, *Chem. Ber.*, **108**, 1468 (1975).
85. K. Burger, H. Schickaneder, M. Pinzel, *Lieb. Ann. Chem.*, **1976**, 30.
86. R. Huisgen, R. Fleischmann, A. Eckell, *Tetrahedron Letters*, **1960**, 1.
87. R. Huisgen, A. Eckell, Там же, **1960**, 5.
88. H. Dorn, A. Otto, *Chem. Ber.*, **101**, 3287 (1968).
89. S. E. Armstrong, T. P. Forshaw, A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1975**, 1902.
90. K. Houk, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 361 (1975).
91. В. А. Тартаковский, И. Е. Членов, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **22**, 252 (1977).
92. T. Wagner-Jauregg, *Ber.*, **63**, 3219 (1930).
93. J. Van Alphen, *Rec. trav. chim.*, **61**, 892 (1942).
94. D. B. Dutt, P. C. Guha, *J. Ind. Chem. Soc.*, **27**, 151 (1950).
95. J. Kovacs, V. Bruckner, J. Kandel, *Acta chim. acad. Sci. Hung.*, **1**, 230 (1951).
96. M. Haring, T. Wagner-Jauregg, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 852 (1957).
97. H. Günther, S. W. Tam, Там же, **52**, 1672 (1969).
98. K. Burger, S. Tremmel, H. Schickaneder, *J. Fluor. Chem.*, **7**, 471 (1976).
99. И. Г. Колокольцева, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, *Ж. общ. химии*, **38**, 2819 (1968).
100. В. В. Косовцев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, **40**, 2570 (1970).
101. В. В. Косовцев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, **41**, 2463 (1971).

102. И. А. Степанов, В. И. Захаров, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 46, 2463 (1976).
103. И. Г. Колокольцева, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 40, 574 (1970).
104. В. В. Косовцев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 40, 2132 (1970).
105. С. П. Конотопова, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 41, 235 (1971).
106. С. П. Конотопова, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 42, 2412 (1971).
107. С. П. Конотопова, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 43, 987 (1973).
108. Н. П. Иванова, В. Н. Чистоклетов, Л. А. Тамм, А. А. Петров, Там же, 47, 763 (1977).
109. Л. А. Тамм, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 42, 1926 (1972).
110. В. В. Косовцев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 39, 223 (1969).
111. В. В. Косовцев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 41, 2649 (1971).
112. Л. А. Тамм, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 42, 1864 (1972).
113. Л. А. Тамм, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 43, 2178 (1973).
114. Л. А. Тамм, В. Н. Чистоклетов, Е. С. Турбанова, А. А. Петров, Там же, 44, 1468 (1974).
115. В. А. Галишев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 42, 1876 (1972).
116. В. А. Галишев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 43, 1473 (1973).
117. В. А. Галишев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 45, 1695 (1975).
118. В. А. Галишев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Л. А. Тамм, Там же, 43, 1470 (1973).
119. К. С. Мингалева, В. Н. Чистоклетов, В. В. Косовцев, А. А. Петров, Там же, 41, 862 (1971).
120. В. В. Косовцев, Т. Н. Тимофеева, Б. И. Ионин, В. Н. Чистоклетов, Там же, 41, 2638 (1971).
121. L. Horner, I. Ertel, H. D. Ruprecht, O. Belovsky, Chem. Ber., 103, 1582 (1970).
122. И. А. Степанов, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, ДАН СССР, 220, 127 (1975).
123. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, А. М. Пашинкин, Ж. общ. химии, сб. Химия органических соединений фосфора, 1967.
124. П. И. Алимов, Л. В. Чепланова, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 939.
125. А. Н. Пудовик, Т. Х. Газизов, Ж. общ. химии, 37, 706 (1967).
126. Л. В. Нестеров, Р. А. Сабинова, И. Е. Крепышева, Там же, 39, 1943 (1969).
127. A. M. Aguiar, K. C. Hansen, G. S. Reddy, J. Am. Chem. Soc., 89, 3067 (1967).
128. A. M. Aguiar, K. C. Hansen, Там же, 89, 4235 (1967).
129. M. S. Chatta, A. M. Aguiar, J. Org. Chem., 38, 1611 (1973).
130. A. M. Aguiar, J. R. S. Irelan, G. W. Prejean, J. P. John, G. J. Morrow, Там же, 34, 2681 (1939).
131. A. M. Aguiar, G. W. Prejean, J. R. S. Irelan, G. J. Morrow, Там же, 34, 4024 (1969).
132. R. D. Rieke, R. A. Copenhafer, A. M. Aguiar, M. S. Chatta, J. C. Williams, Chem. Commun., 1972, 1130.
133. R. D. Rieke, R. A. Copenhafer, A. M. Aguiar, M. S. Chatta, J. C. Williams, J. Electroanal. Chem., 42, 309 (1973).
134. E. E. Schweizer, L. D. Smucker, J. Org. Chem., 31, 3146 (1966).
135. M. E. Savage, S. Trippett, J. Chem. Soc., C, 1968, 591.
136. A. N. Hughes, M. Davies, Chem. Ind., 1969, 138.
137. G. Witting, E. Benz, Chem. Ber., 92, 1999 (1959).
138. A. Schmidpeter, W. Zeiss, Там же, 104, 1199 (1971).
139. A. Schmidpeter, W. Zeiss, Angew. Chem., 83, 397 (1971).
140. A. Schmidpeter, W. Zeiss, H. Eckert, Z. Naturforsch., B27, 769 (1972).
141. А. Н. Пудовик, И. В. Гурьянова, В. П. Какурина, Ж. общ. химии, 41, 1976 (1971).
142. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, В. П. Какурина, Л. А. Бурнаева, Т. А. Комиссарова, Там же, 43, 256 (1973).
143. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, А. Н. Пудовик, Там же, 44, 261 (1974).
144. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, В. П. Какурина, Л. А. Бурнаева, Там же, 43, 553 (1973).
145. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, Г. С. Темникова, А. Н. Пудовик, Там же, 45, 1003 (1975).
146. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, Л. С. Юлдашева, А. Н. Пудовик, Там же, 44, 2408 (1974).
147. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, А. Н. Пудовик, Там же, 45, 2558 (1975).
148. Р. И. Тарасова, Н. М. Кислицина, А. Н. Пудовик, Там же, 41, 1972 (1971).
149. И. В. Коновалова, Л. А. Бурнаева, А. Н. Пудовик, Там же, 44, 743 (1974).
150. Л. С. Родионова, В. А. Галишев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, 45, 1652 (1975).
151. С. И. Радченко, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Ж. орг. химии, 1, 51 (1965).
152. F. Challenger, E. A. Mason, E. C. Holdsworth, R. Emmett, J. Chem. Soc., 1953, 292.
153. O. P. Strausz, J. Fout, E. L. Dedio, P. Kebarle, U. E. Gummig, J. Am. Chem. Soc., 89, 4805 (1967).

154. C. G. Krespan, D. C. England, J. Org. Chem., 33, 1850 (1968).
155. R. Mayer, K. Gewald, Angew. Chem., 79, 298 (1967).
156. R. Mayer, B. Gebhardt, J. Fabian, A. K. Müller, Там же, 76, 143 (1964).
157. R. Mayer, B. Hunger, R. Prousa, A. K. Müller, J. prakt. Chem., 35, 294 (1967).
158. R. Mayer, B. Gebhardt, Chem. Ber., 97, 1298 (1964).
159. M. Schmidt, V. Potschka, Naturwiss., 50, 302 (1963).
160. L. Brandsma, H. Wijers, J. E. Arens, Rec. trav. chim., 81, 583 (1962).
161. L. Brandsma, H. Wijers, C. Jonker, Там же, 83, 208 (1964).
162. L. Brandsma, Там же, 83, 307 (1964).
163. R. Mayer, A. K. Müller, Z. Chem., 4, 384 (1964).
164. H. Spies, K. Gewald, R. Mayer, J. prakt. Chem., 313, 804 (1971).
165. М. Л. Петров, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Ж. орг. химии, 12, 2035 (1976).
166. М. Л. Петров, Л. С. Родионова, А. А. Петров, Там же, 13, 1564 (1977).
167. W. Ried, M. Wegwitz, Lieb. Ann. Chem., 1975, 89.
168. O. Kirmse, L. Horner, Там же, 614, 4 (1958).
169. V. Franzen, Там же, 602, 199 (1957).
170. P. Jacobson, H. Janssen, Там же, 277, 209 (1893).
171. R. Huisgen, V. Weberndorfer, Experientia, 17, 566 (1961).
172. S. Hoff, A. P. Blok, E. Zwanenberg, Rec. trav. chim., 92, 879 (1973).
173. S. Hoff, A. P. Blok, E. Zwanenberg, Там же, 92, 890 (1973).
174. S. Hoff, A. P. Blok, Там же, 93, 75 (1974).
175. S. Hoff, E. Zwanenberg, Там же, 92, 929 (1973).
176. H. Behringer, R. Wiedenmann, Tetrahedron Letters, 1965, 3705.
177. D. B. J. Easton, D. Leaver, Chem. Commun., 1965, 585.
178. H. Davy, M. Demuyneck, D. Paquer, A. Rouessag, J. Vialle, Bull. soc. chim. France, 1966, 1150.
179. C. Portail, J. Vialle, Там же, 1966, 3187.
180. H. Behringer, D. Bender, J. Falkenberg, R. Wiedenmann, Chem. Ber., 101, 1428 (1968).
181. H. Davy, M. Demuyneck, D. Paquer, A. Rouessag, J. Vialle, Bull. soc. chim. France, 1968, 2057.
182. M. Stavaux, N. Lozac'h, Там же, 1968, 4273.
183. M. Stavaux, N. Lozac'h, Там же, 1969, 4184.
184. J. M. Buchshriber, D. M. McKinnon, M. Ahmed, Canad. J. Chem., 47, 2039 (1969).
185. M. Ahmed, J. M. Buchshriber, D. M. McKinnon, Там же, 48, 1991 (1970).
186. N. Lozac'h, Adv. Heterocycl. Chem., 13, 161 (1971).
187. D. M. McKinnon, J. M. Buchshriber, Canad. J. Chem., 49, 3299 (1971).
188. G. Hervien, P. Rioult, J. Vialle, Bull. soc. chim. France, 1971, 4375.
189. G. Hervien, P. Rioult, J. Vialle, Там же, 1971, 4380.
190. M. Stavaux, Там же, 1971, 4426.
191. D. B. J. Easton, D. Leaver, T. J. Rawlings, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1972, 41.
192. K. T. Pedersen, N. L. Huaman, J. Moeller, Acta Chem. Scand., 26, 565 (1972).
193. H. Davy, J. Vialle, Compt. rend., C, 275, 625 (1972).
194. K. T. Pedersen, Acta Chem. Scand., B28, 367 (1974).
195. J.-M. Decrouen, D. Paquer, R. Pou, Compt. rend., C, 279, 259 (1974).
196. K. T. Pedersen, H. Davy, J. Moeller, J. Vialle, Acta Chem. Scand., B28, 964 (1974).
197. H. Davy, J. Vialle, Bull. soc. chim. France, 1975, 1435.
198. H. Davy, J.-M. Decrouen, Там же, 1976, 115.
199. D. Paquer, R. Pou, Там же, 1976, 120.
200. K. T. Pedersen, H. Davy, E. Wolff-Jensen, J. Moeller, J. Vialle, Acta Chem. Scand., B30, 471 (1976).
201. H. Behringer, D. Deichmann, Tetrahedron Letters, 1967, 1013.
202. A. Grandin, J. Vialle, Bull. soc. chim. France, 1967, 1851.
203. D. Noel, J. Vialle, Там же, 1967, 2239.
204. G. Long, J. Vialle, Там же, 1967, 2865.
205. J. W. McDonald, D. M. McKinnon, Canad. J. Chem., 45, 1225 (1967).
206. H. Behringer, J. Kilger, R. Wiedenmann, Tetrahedron Letters, 1968, 1185.
207. G. E. Bachers, D. M. McKinnon, J. M. Buchshriber, Canad. J. Chem., 50, 2568 (1972).
208. N. S. Chauhan, M. E. Hassan, D. M. McKinnon, Там же, 52, 1738 (1974).
209. H. Behringer, D. Weber, Chem. Ber., 97, 2567 (1964).
210. F. Boberg, J. Knoop, Lieb. Ann. Chem., 708, 148 (1967).
211. G. Le Coustumer, J. Moeller, Compt. rend., C, 270, 433 (1970).
212. J. Poirier, Bull. soc. chim. France, 1968, 1203.
213. M. Maquet, J. Poirier, J. Teste, Там же, 1970, 1503.
214. A. Rouessag, J. Vialle, Там же, 1968, 2054.
215. P. Rioult, J. Vialle, Там же, 1967, 2883.

216. S. Davidson, D. Leaver, Chem. Communs, 1972, 540.
217. B. R. O'Connor, F. N. Jones, J. Org. Chem., 35, 2002 (1970).
218. C. M. Pittman, M. Narita, J. E. Liang, Там же, 41, 2855 (1976).
219. C. Gueden, J. Vialle, Bull. soc. chim. France, 1973, 270.
220. H. Behringer, J. Falkenberg, Tetrahedron Letters, 1967, 1865.
221. C. U. Pittman, M. Narita, Chem. Communs, 1975, 960.
222. C. U. Pittman, M. Narita, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 1996 (1976).
223. H. D. Hartzler, J. Am. Chem. Soc., 93, 4961 (1971).
224. H. D. Hartzler, Пат. США 3781281 (1973); С. А., 80, 70796 (1974).
225. H. D. Hartzler, J. Am. Chem. Soc., 92, 1412 (1970).
226. H. D. Hartzler, Там же, 92, 1413 (1970).
227. A. Krebs, H. Kimling, Angew. Chem. Int. Ed., 10, 509 (1971).
228. H. D. Hartzler, J. Am. Chem. Soc., 95, 4379 (1973).
229. L. R. Melby, H. D. Hartzler, W. A. Sheppard, J. Org. Chem., 39, 2456 (1974).
230. H. D. Hartzler, Пат. США 3876662 (1974); 83, 58890 (1975).
231. В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 42, 1865 (1972).

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета
Ленинградский технологический институт
целлюлозно-бумажной промышленности