

УДК 546.24.07.

ДВАЖДЫ СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ХАЛЬКОГЕНОНИЕВЫЕ ИЛИДЫ

Садеков И. Д., Минкин В. И., Семенов В. В., Шевелев С. А.

Систематизированы и обобщены данные по методам синтеза, строению и реакционной способности илидов серы, селена и теллура, содержащих при илидном атоме углерода два сильных электроноакцепторных заместителя.

Библиография — 166 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	813
II. Методы синтеза	814
III. Строение и физико-химические свойства	829
IV. Химические свойства	838

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительно возрос интерес к илидам — соединениям, у которых положительный заряд ониевой группировки стабилизирован соседним карбанионом. Этот класс соединений интересен как с теоретической (особенности пространственного и электронного строения, реакционная способность), так и с практической точки зрения. Общеизвестно значение реакции Виттига [1] (взаимодействие фосфониевых илидов с карбонильными соединениями), позволяющей получать самые различные по строению олефины. Сульфониевые илиды различных типов, рассмотренные в монографии [2], наряду с илидами других элементов широко применяются для синтеза оксиранов, циклопропанов, пяти- и шестичленных гетероциклических соединений.

Однако резко возросшее за последние годы число публикаций по сульфониевым илидам, наряду с работами по синтезу и изучению свойств их аналогов по таблице Менделеева — селенониевых и теллурониевых илидов — приводит к необходимости систематизации и более детального рассмотрения данных, полученных для отдельных классов халькогенониевых илидов. Прежде всего нужно выделить илиды, стабилизированные за счет двух электроноакцепторных группировок, способных к делокализации отрицательного заряда карбаниона; в дальнейшем такие илиды для краткости мы будем называть дважды стабилизированными (дистабилизированными) илидами (ДСИ). Илиды подобного типа, счиавшиеся ранее химически инертными, впоследствии стали привлекать внимание химиков, ибо оказалось, что они довольно легко реагируют с различными электрофильными реагентами, вступают в реакции термополиэзи и переилидирования, претерпевают различные перегруппировки и т. д., причем по реакционной способности они нередко существенно отличаются от других типов илидов. В целом ряде случаев направление реакций дистабилизированных халькогенониевых илидов весьма своеобразно и характерно только для этих илидов, что открывает новые возможности для синтеза на их основе. Своеобразие методов синтеза и реак-

ционной способности требует отдельного рассмотрения этого типа илидов.

В данном обзоре не обсуждаются карбонилилиды, т. е. илиды кислорода. Это обусловлено как тем, что в отличие от халькогенониевых илидов илиды этого типа являются лишь короткоживущими весьма реакционными интермедиатами, так и тем, что эти и другие родственные илиды были недавно рассмотрены в обзоре [3].

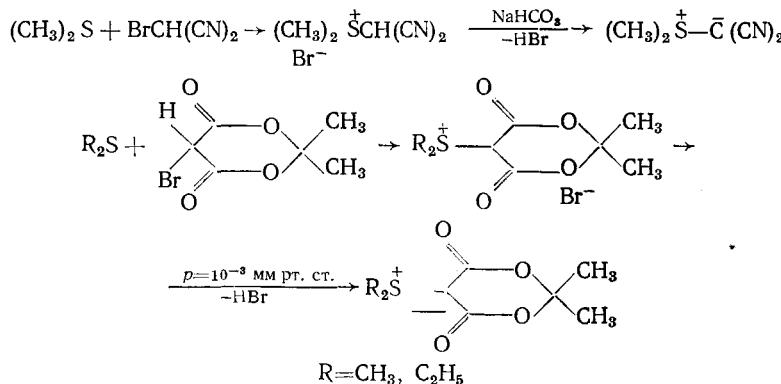
II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Методы синтеза ДСИ элементов VI группы, известные к настоящему времени, во многом аналогичны найденным ранее способам получения илидов элементов V группы. Вместе с тем в последнее время для синтеза ДСИ серы разработаны специфичные методы, которые могут, очевидно, найти применение для получения селенониевых и теллурониевых илидов. Основную проблему при получении ДСИ элементов VI группы составляет синтез халькогенониевого компонента; поэтому при классификации методов получения ДСИ мы взяли за основу именно природу халькогенониевого компонента.

1. Илиды из диорганихалькогенидов R^1R^2M ($M = S, Se, Te$)

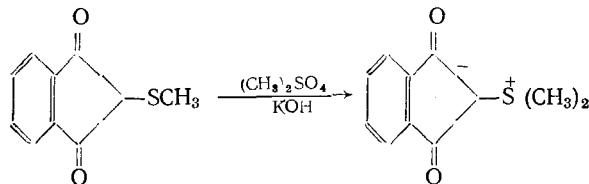
a) Солевой метод

Солевой метод — один из основных способов получения нестабилизованных и моностабилизованных илидов элементов V [1] и VI [2] групп; он основан на взаимодействии с основаниями ониевых солей, содержащих при атоме α -углерода по крайней мере один атом водорода. Этот метод мало применялся для синтеза ДСИ элементов VI группы, что обусловлено низкими выходами илидов (из-за неустойчивости соответствующих халькогенониевых солей), а также нередко малой доступностью исходных солей. Однако с помощью такого метода были получены диметилсульфонийдицианмелид [4] и диалкилсульфоний-2,2-диметил-4,6-диоксо-1,3-диоксанилиды [5, 6]:

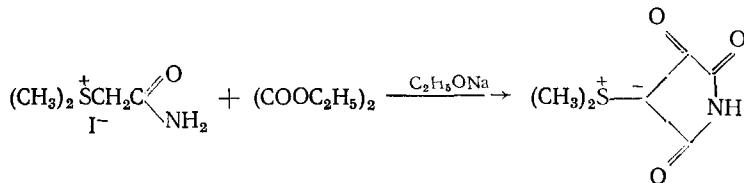


Вероятно, неустойчивость солей типа $R_2S^+ CH_3X^- Hal^-$ связана с высокой электрофильностью ониевых катионов, что приводит к их легкому расщеплению противоионами (Hal^-). Необходимо также отметить, что при получении таких солей алкилированием сульфидов галогенпроизводными активных метиленовых соединений реакция, по-видимому, идет неоднозначно. В то же время авторы работы [7] успешно синтезировали ДСИ, алкилируя сульфид с двумя электроноакцепторными группировка-

ми диметилсульфатом в щелочной среде:



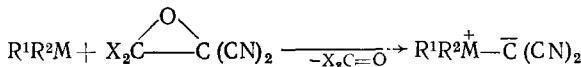
Известен случай синтеза ДСИ путем введения электроноакцепторных группировок в готовую сульфониевую соль при конденсации сульфоний-ацетамидов с эфирами щавелевой кислоты в присутствии алкоголятов [8]:



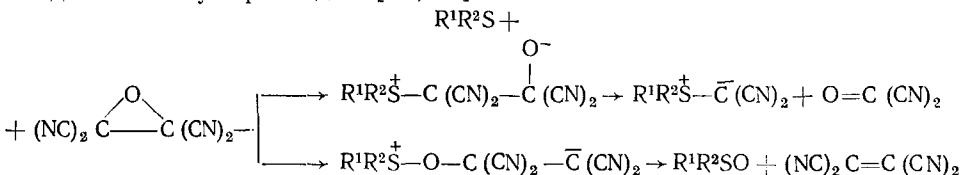
Для синтеза сульфониевых динитрометилидов в [9] использован специфический вариант солевого метода: взаимодействие дибромдинитрометана с большим избытком диметилсульфида или тиомочевины приводит к образованию малостабильных кристаллических соединений, которые при обработке водой дают илиды $(CH_3)_2S^+-C(\bar{O}NO_2)_2$ и $(H_2N)_2C=S^+-C(\bar{O}NO_2)_2$.

б) Получение илидов из активированных оксиранов

Один из наиболее важных методов синтеза дицианметилидов — взаимодействие диорганосульфидов [4, 10—13] и диорганоселенидов [14] с активированными оксиранами — тетрацианэтиленоксидом [4, 10—11, 13] или 1,1-дициан-2,2-бис(трифторметил)этиленоксидом [4, 12] (табл. 1):



Данная реакция может протекать по двум различным направлениям и приводить, в зависимости от природы радикалов при атоме серы, к илидам или к сульфоксидам [11, 13]:



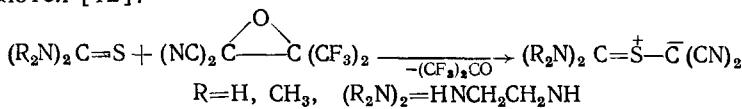
Какой путь будет преобладать, зависит от стерических факторов — для объемистых сульфидов возможность реакции с атомами углерода, экранированными нитрильными группами, затрудняется, вследствие чего взаимодействие происходит по атому кислорода. В ряду $Alk_2S > AlkSAr > Ar_2S$ уменьшается легкость образования илидов и, как правило, увеличиваются выходы сульфоксидов.

1,1-Дициан-2,2-бис(трифторметил)этиленоксид является более удобным донором дицианметиленовой группы, чем тетрацианэтиленоксид, так как при реакциях с ним отщепляется гексафторацетон, менее реак-

ТАБЛИЦА 1

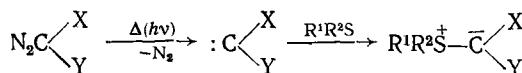
R ¹	R ²	Ссылки	R ¹	R ²	Ссылки
M = S, X = CN					
CH ₃	CH ₃	[4, 10]	(CH ₂) ₄		[4]
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	[4]	(CH ₂) ₅		[11]
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	[10]	CH ₂ CH=CHCH ₂		[11]
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	[4]	CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂		[11]
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	[11]	o-CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂		[11]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	[10]	o-CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₄		[11]
4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	[11]	o-CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂		[11]
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	[11]	(H ₂ N) ₂ C=		[13]
CH ₃	C ₆ H ₅	[11]	M = Se, X = CN		
CH ₃	C ₃ H ₇	[11]	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	[14]
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	[11]	4-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	4-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	[14]
CH ₃	C ₁₂ H ₂₅	[4]	M = S, X = CF₃		
CH ₃	C ₆ H ₅	[4, 11]	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	[4]
CH ₃	1-C ₁₀ H ₇	[4]	CH ₃	C ₁₂ H ₂₅	[4]
CH ₃	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	[4]	CH ₃	C ₆ H ₅	[4]
CH ₃	4-BrC ₆ H ₄	[4]	CH ₃	4-CH ₃ SC ₆ H ₄	[4]
CH ₃	4-CH ₃ SC ₆ H ₄	[4]	(CH ₂) ₄		[4]
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	[4, 11]	(H ₂ N) ₂ C=		[12]
C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	[4]	[CH ₃] ₂ N ₂ C=		[12]
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	[11]	HNCH ₂ CH ₂ NHC=		[12]

ционноспособный по сравнению с динитрилом мезоксалевой кислоты. Поэтому при исследовании 1,1-дициан-2,2-бис(трифторметил) этиленоксида побочные реакции сводятся к минимуму, а выход и чистота получаемых илидов (особенно из тиомочевины и ее производных) заметно повышаются [12]:



в) Карбеновый метод

Один из сравнительно новых методов синтеза ДСИ основан на реакции высокоэлектрофильных карбенов, получаемых из соответствующих диазосоединений термически или фотохимически, с соединениями двухвалентного халькогена. Применяемый в основном для получения сульфониевых илидов, этот способ недавно рассмотрен в обзоре [15] (табл. 2):



Лучшие выходы илидов достигаются обычно при термическом генерировании карбенов в присутствии безводного сульфата меди или медного порошка, понижающих температуру разложения диазосоединений [18, 21]. Так, при фотохимическом разложении диметилдиазомалоната в дифенилсульфидае соответствующий дифенилсульфоний дикарбометоксиметилид получается с выходом 12%, а при термическом разложении — с выходом 85% [18, 21]. Кроме того, при фотохимическом получении карбенов выходы илидов сильно снижаются в случае использования в реакции разветвленных сульфидов [18, 21]. Интересно также отметить, что по данным [29] циклические диазокетоны при фотолизе их в алкилсульфирах вовсе не образуют сульфониевых илидов — возникающий карбен лишь претерпевает перегруппировку Вольфа. Причина заключается, ве-

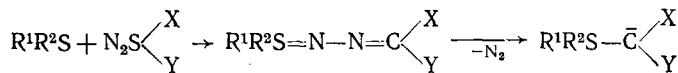
ТАБЛИЦА 2

R ¹	R ²	Ссылки	R ¹	R ²	Ссылки
X = Y = SO ₂ C ₆ H ₅			CBr=CHCH=CH		[27]
CH ₃	CH ₃	[16]	o-C ₆ H ₄ —CH ₂ CH ₃		[15, 21]
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	[16]	X=Y=COOC ₂ H ₅		
CH ₃	C ₆ H ₅	[17]	CH ₃ CH ₃	[18, 20, 21]	
X = Y = COOCH ₃			C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	[22]	
CH ₃	CH ₃	[18—25]	CH ₃ C ₄ H ₉	[21]	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	[18, 19, 21—23]	CH ₃ C ₆ H ₅ CH ₂	[21]	
uзо-C ₃ H ₇	uзо-C ₃ H ₇	[18, 21]	X = Y = COCH ₃		
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	[18, 21]	CH ₃ CH ₃	[18, 20, 21, 24, 29]	
CH ₃	C ₂ H ₅	[18, 19, 21, 22, 24, 25]	CH ₃ C ₆ H ₅	[24]	
CH ₃	uзо-C ₃ H ₇	[24, 25]	X=Y=COC ₃ H ₇ -uзо		
CH ₃	u- ₄ H ₉	[18, 19, 21, 24, 25]	CH ₃ CH ₃	[29]	
CH ₃	трет-C ₄ H ₉	[18, 19, 21]	X=COCH ₃ ,		
CH ₃	втор-C ₈ H ₁₇	[25]	Y=COOCH ₃		
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	[18, 19, 21, 23—25]	CH ₃ C ₆ H ₅	[24]	
CH ₃	C ₆ H ₅	[18, 19, 21, 24, 25]	X=Y=CN		
CH ₃	4-CH ₃ C ₆ H ₄	[17]	C ₈ H ₇ C ₃ H ₇	[11]	
CH ₃	CH ₂ COOCH ₃	[21]	C ₆ H ₅ CH ₂ C ₆ H ₅ CH ₂	[11]	
CH ₃	CH ₃ SCH ₂	[25]	4-CH ₃ C ₆ H ₄ 4-CH ₃ C ₆ H ₄	[11]	
CH ₃	CH ₂ COOC ₂ H ₅	[23]	(CH ₂) ₅	[11]	
C ₂ H ₅	CH ₂ COOCH ₃	[23]	CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂	[11]	
C ₂ H ₅	u-C ₄ H ₉	[21]	o-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	[11]	
C ₆ H ₅ CH ₂	4-CH ₃ C ₆ H ₄	[17]	o-C ₆ H ₄ CH ₂ CH ₂	[11]	
(CH ₂) ₄		[21]			
(CH ₂) ₅		[21]			
(CH ₂) ₆		[21]			
CH ₂ CH=CHCH ₂ CH ₂		[15]			
CH=CHCH=CH		[15, 26—28]	XY=		
CCl=CHCH=CCl		[27]	=COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO		
C(CH ₂ OH)=CHCH=CH		[27]	CH ₃ CH ₃	[30]	
CBr=C(CH ₃)CH=CH		[27]	XY=C(O)OC(CH ₃) ₂ OC(O)		
C(CH ₃)=CHCH=CH		[27]	CH ₃ CH ₃	[29]	

роятно, в том, что в молекулах этих диазокетонов фиксированное *транс*-расположение диазогрупп и соседних радикалов обеспечивает более высокую (по сравнению с нециклическими диазокетонами) способность алкильных радикалов к миграции (перегруппировка Вольфа). В случае фотолиза ациклических 2-диазо-1,3-дикетонов наряду с соответствующими ДСИ серы образуются и продукты перегруппировки Вольфа, причем соотношение продуктов зависит от объема алкильных заместителей в кетоне: увеличение объема заместителей приводит к снижению выхода илидов [29].

При термическом и несенсибилизированном фотохимическом процессах распада диазосоединений предполагается присоединение синглетного карбена к атому серы [21]. В то же время факт легкого образования сульфониевых илидов при сенсибилизированном бензофеноном фотолизе диметилдиазомалоната в алкилсульфидах свидетельствует, по мнению авторов [21], об участии в реакции триплетного карбена. Образование илида может протекать или путем атаки триплетным карбеном атома серы с последующей инверсией спинов, или через предварительный переход триплетного карбена в синглетный в присутствии диалкилсульфидов с последующим присоединением к атому серы [21]. Не исключено также, что синтез илидов протекает через промежуточное образование

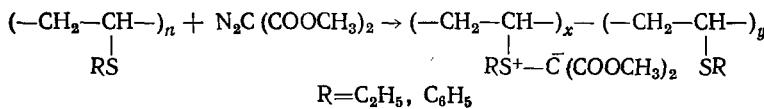
сульфуразинов [11], аналогично образованию фосфиназинов при взаимодействии фосфинов с диазосоединениями [31]:



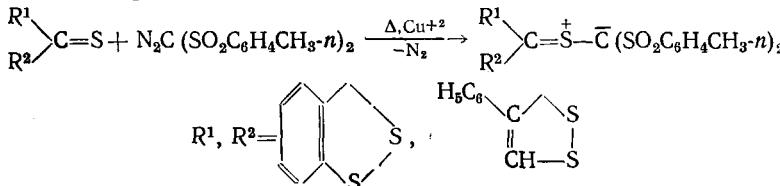
Применение диалкоксидисульфидов [22] в качестве катализаторов позволяет получать илиды из диазосоединений при комнатной температуре без облучения. Однако особых преимуществ перед фотохимическим и тем более термическим способом генерирования илидов этот метод не имеет, ибо ряд илидов получить таким образом вообще не удается.

Ненасыщенные сульфиды (аллил-, винил- и ацетиленилзамещенные) также способны образовывать при реакции с карбенами сульфониевые илиды [15, 26, 32]. Однако ДСИ из аллилсульфидов легко претерпевают аллильную перегруппировку [32—35] (см. гл. III), а в винил- и ацетиленилсульфидах сера менее активна, чем в алкилсульфидах из-за сопряжения с двойной или тройной связью, и поэтому не всегда удается получить сульфониевые ДСИ [26]. Кроме того, наблюдается присоединение карбена по двойной связи. Тем не менее карбен, генерированный из диметилязомалоната, «захватывается» низкоосновной серой тиофена (и его производных) или дibenзтиофена, давая соответствующие S-илиды [15, 26, 27, 28, 21]. Сульфониевые илиды, образующиеся из карбенов и четырех или пятичлененных неароматических циклических сульфидов, выделить не удается, так как они перегруппировываются по Стивенсу с расширением цикла; в случае же шестичленных сульфидов илиды вполне устойчивы [15, 21, 32].

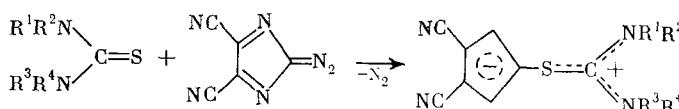
Следует упомянуть синтез поливинилсульфониевых илидов [36]:



Объектами для «захвата» карбенов могут служить и тиокарбонильные соединения [37]:



Следует отметить также высокую стабильность тиокарбонильных илидов, полученных на основе 4,5-дициан-1,3-диазацикlopентадиена [38, 39]:



2. Синтез из диорганоалькогеноксидов R^1R^2MO ($M = S, Se, Te$)

Один из наиболее разработанных методов синтеза ДСИ элементов VI группы — взаимодействие диорганоалькогеноксидов с соединениями, содержащими активные метиленовые группы (табл. 3):

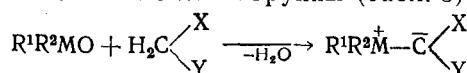


ТАБЛИЦА 3

R ¹	R ²	Ссылки	R ¹	R ²	Ссылки
$M=S$			$X=Y=SO_2OC_6H_5$		
$X=Y=CONHCONHCO$			$CH_3 CH_3$		[47]
$CH_3 CH_3$	[40]	[6, 40—42]	$X=Y=NO_2$		
$C_2H_5 C_2H_5$	[40]		$CH_3 CH_3$		[43, 48, 49]
$C_6H_5CH_2 C_6H_5CH_2$	[43]		$C_2H_5 C_2H_5$		[49]
$CH_3 C_2H_5$	[40]		$C_6H_5CH_2 C_6H_5CH_2$		[48]
$(CH_2)_4$	[40]		$C_6H_5 C_6H_5$		[48]
$X=Y=CONHCON(CH_3)CO$			$X=Y=CN$		
$CH_3 CH_3$	[40]		$CH_3 CH_3$		[6, 41, 42,
$C_2H_5 C_2H_5$	[40]		$C_2H_5 C_2H_5$		44—46]
$CH_3 C_2H_5$	[40]		$CH_3 C_6H_5$		
$(CH_2)_4$	[40]		$CH_3 4-CH_3OC_6H_4$		[44]
$X=Y=$			$CH_3 4-CIC_6H_4$		[44]
$=CON(CH_3)CON(CH_3)CO$			$CH_3 4-BrC_6H_4$		[44]
$CH_3 CH_3$	[40]		$CH_3 4-CH_3COC_6H_4$		[44]
$C_2H_5 C_2H_5$	[40]		$X=Y=COCH_3$		
$X=Y=o-COC_6H_4CO$			$CH_3 CH_3$		[44, 45, 46]
$CH_3 CH_3$	[41]	[6, 41, 43, 44]	$C_6H_7 C_6H_7$		[44]
$C_2H_5 C_2H_5$	[41]		$CH_3 C_6H_5$		[45, 46]
$C_6H_5 C_6H_5$	[44]		$X=Y=COOC_2H_5$		
$CH_3 C_6H_5$	[44]		$CH_3 CH_3$		[44]
$CH_3 4-CH_3OC_6H_4$	[44]		$X=SO_2C_6H_5, Y=COC_6H_5$		
$CH_3 4-BrC_6H_4$	[44]		$CH_3 CH_3$		
$CH_3 4-CIC_6H_4$	[44]		$X=SO_2CH=CH_2, Y=SO_2C_6H_5$		
$(CH_2)_4$	[41]		$CH_3 CH_3$		
$X=Y=o-COC_6H_4COCO$			$X=NO_2, Y=CN$		
$CH_3 CH_3$	[40]		$CH_3 CH_3$		[30]
$X=Y=1,8-COC_{10}H_8CO$			$X=NO_2, Y=COCH_3$		[30]
$CH_3 CH_3$	[6]		$CH_3 CH_3$		
$X=Y=COOC(CH_3)_2OCO$			$X=NO_2, Y=COC_6H_5$		
$CH_3 CH_3$	[6]		$CH_3 CH_3$		
$C_2H_5 C_2H_5$	[6]		$X=NO_2, Y=COCH_3$		
$C_6H_5CH_2 C_6H_5CH_2$	[6]		$CH_3 CH_3$		
$C_6H_5 C_6H_5$	[43]		$X=CN, Y=COCH_3$		
$CH_3 C_6H_5CH_2$	[43]		$CH_3 CH_3$		
$X=Y=$			$CH_3 C_3H_7$		
$=COCH_2C(CH_3)_2CH_2CO$			$X=CN, Y=COOC_2H_5$		
$CH_3 CH_3$	[43]	[30, 41, 42, 45, 46]	$CH_3 CH_3$		[45, 46]
$C_6H_5CH_2 C_6H_5CH_2$	[30]		$CH_3 C_6H_5$		[45, 46]
$CH_3 C_6H_5$	[30, 45, 46]		$X=CN, Y=PO(OC_2H_5)_2$		
$(CH_2)_4$	[41]		$CH_3 CH_3$		
$X=Y=COCONHCO$			$X=COCH_3, Y=COC_6H_5$		
$CH_3 CH_3$	[41]		$CH_3 CH_3$		
$X=Y=SO_2C_6H_5$			$CH_3 C_6H_5$		
$CH_3 CH_3$	[40]				

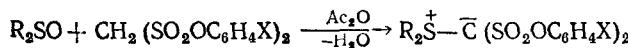
ТАБЛИЦА 3 (окончание)

R ¹	R ²	Ссылки	R ¹	R ²	Ссылки
X=COCH ₃ , Y=COOC ₂ H ₅			X=NO ₂ , Y=COC ₆ H ₅		
CH ₃ CH ₃	CH ₃ C ₆ H ₅	[41, 45, 46]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	[52, 53]
X=COCH ₃ , Y=CONHC ₆ H ₅			X=CN, Y=COOCH ₃		
CH ₃	CH ₃	[41]	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	[54]
M=Se			C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	[54]
XY=COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO			X=CF ₃ , Y=COC ₆ H ₅		
CH ₃	C ₆ H ₅	[51]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	[56]
CH ₃	2-CH ₃ OC ₆ H ₄	[51]	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	[56]
CH ₃	1-C ₁₀ H ₇	[51]	X=SCH=CHCH=CCO,		
CH ₃	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	[51]	Y=COCF ₃		
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	[51, 55]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	[56]
X=Y=NO ₂			X=COOCH ₃ , Y=COCOOCH ₃		
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	[52, 53]	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	[14]
X=Y=CN			M=Te		
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	[54]	X=Y=COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO		
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	[54]	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ 4-CH ₃ OC ₆ H ₄	[57]	
(CH ₂) ₄		[54]	X=Y=o-COC ₆ H ₄ CO		
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	[54]	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ 4-CH ₃ OC ₆ H ₄	[57]	
X=Y=COC ₆ H ₅			X=Y=COOC ₂ H ₅		
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	[55]	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ 4-CH ₃ OC ₆ H ₄	[57]	
X=NO ₂ , Y=COOCH ₃			X=NO ₂ , Y=COOC ₂ H ₅		
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	[52, 53]	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ 4-CH ₃ OC ₆ H ₄	[57]	

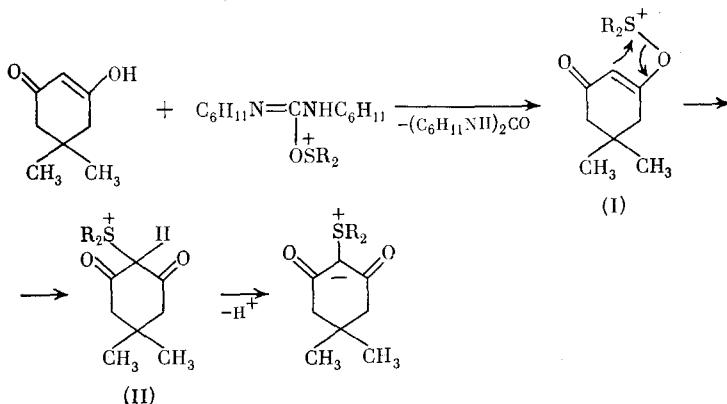
На протекание реакций и выходы илидов существенное влияние оказывает основность халькогеноксидов. Действительно, если в случае сульфоксидов требуется применение различных дегидратирующих агентов, часто в относительно жестких условиях (действие уксусного ангидрида при нагревании [7], P₂O₅ в триэтиламине [45, 46], арилцианатов [42], хлористого тионила [4], серного ангидрида [49], дициклогексилкарбодиимида (ДЦГК) в присутствии безводной фосфорной кислоты [41], то более основные диарилселеноксиды [58] легко дают соответствующие илиды при использовании уксусного ангидрида при комнатной температуре [52, 53], ДЦГК [55, 56], безводного сульфата натрия в хлороформе [51, 54] и (как и диарилтетлуроксиды [57]) даже в отсутствие дегидратирующих агентов [54]. Реакция несимметричных селеноксидов с димедоном в присутствии безводного сульфата натрия и 10-*d*-камфорсульфоновой кислоты использована для получения оптически активных селенониевых илидов [51].

Большое значение имеет также С—Н-кислотность активных метиленовых соединений. Так, если достаточно кислые метилен-активные соединения образуют илиды, то менее кислые (фенилацетонитрил, флуорен, тетраэтилметиленбисфосфонат) инертны в обычных условиях реакции [41]. Однако при синтезе илидов из ариловых эфиров метионовой кислоты электронодонорные заместители X в ароматическом кольце, понижающие кислотность, способствуют образованию илидов, в электроно-

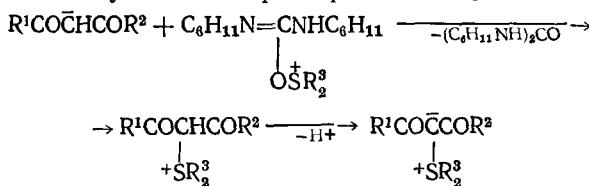
акцепторные — затрудняют (при $X=n\text{-NO}_2$ реакция вообще не идет [47]):



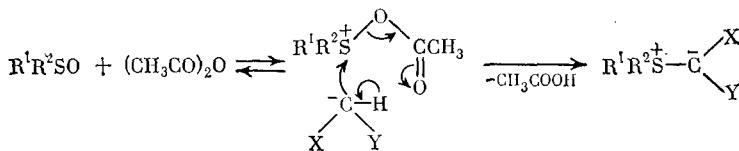
Предполагается, что в случае применения ДЦГК реакция сульфоксида с метилен-активными соединениями протекает через промежуточное образование аддукта сульфоксида с ДЦГК; нуклеофильная атака аддукта енолом дает енолсульфониевое производное (I). Последнее, перегруппировываясь в дикетосульфониевое производное (II) и теряя протон в полярной среде, превращается в соответствующий илайд [41]:



Другая возможная схема реакции — нуклеофильная атака аддукта карбанионом с последующей потерей протона [41]:



По аналогичной схеме происходит образование илайдов из сульфоксидов и активных метиленовых соединений в среде уксусного ангидрида [6, 46]:

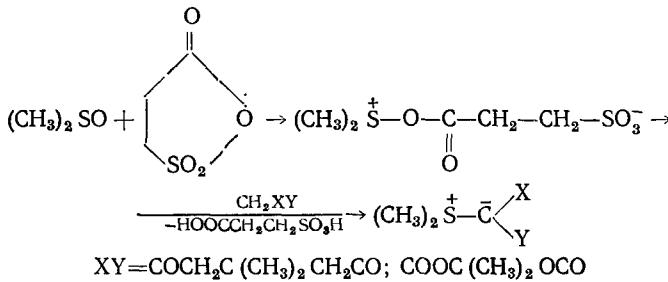


Интересно отметить, что диарилтетлуроксиды в отличие от диарилсульфоксидов взаимодействуют с уксусным и другими ангидридами, давая соответствующие диациллаты с количественным выходом [59, 60].

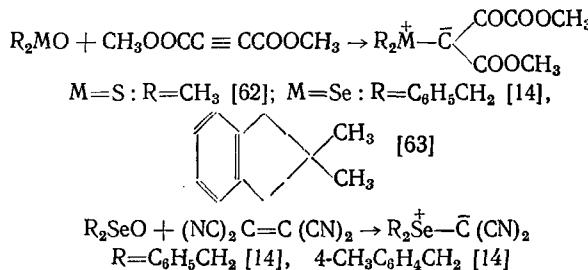
Применение уксусного ангидрида в качестве дегидратирующего агента несколько снижает выходы сульфониевых илайдов, вследствие протекания побочного процесса — реакции Пуммерера. Поэтому, особенно в случае диметилсульфоксида, наилучшие результаты получаются при использовании ДЦГК. На самом деле, если в присутствии уксусного ангидрида малоновый эфир не образует илайда с диметилсульфоксидом, а циануксусный приводит к илайду с выходом всего 2%, то при использовании

ДЦГК выходы илидов значительно возрастают и составляют 40 и 62% соответственно [41] (в работе [41] приведены и другие примеры).

Недавно в качестве конденсирующего агента для синтеза сульфониевых илидов предложен внутренний ангидрид γ -сульфопропионовой кислоты, который, по-видимому, лишен присущих уксусному ангидриду недостатков [61]. Образующийся при взаимодействии с сульфоксидом бетаин вводят в реакцию с активными метиленовыми соединениями:

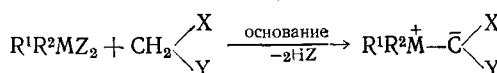


Своеборазным методом получения ДСИ элементов VI группы из диоргanoхалькогеноксидов является взаимодействие последних с диметил-ацетилендикарбоксилатом [14, 62, 63] или тетрацианэтиленом [14]:



3. Получение илидов из σ -халькогенуранов $R^1R^2M Z_2$ ($Z = \text{Hal}$)

В последнее время для синтеза селенониевых и теллурониевых иллюдов стала широко применяться реакция, основанная на взаимодействии σ -селенуранов и σ -тELLУРУранов с активными метиленовыми соединениями в присутствии оснований [55, 64—69] (табл. 4):



Данная реакция, по-видимому, неприменима к синтезу сульфониевых илидов — возможно, потому что соответствующие σ -сульфураны существуют не в форме ковалентных структур с бисфеноидной конфигурацией связей, как соединения селена и теллура, а в виде комплексов с переносом заряда [70, 71]. В качестве оснований при получении селенониевых и теллурониевых илидов из σ -халькогенуранов применялись KOH в метаноле [66], пиридин [66, 67], триэтиламин [64, 68, 69], этилат натрия [55].

Другой вариант использования σ -халькогенуранов в синтезе ДСИ — взаимодействие их с двумя эквивалентами натриевых солей метилен-активных соединений [72]. Эта реакция, изученная пока на единственном примере, может быть, очевидно, описана следующей схемой:

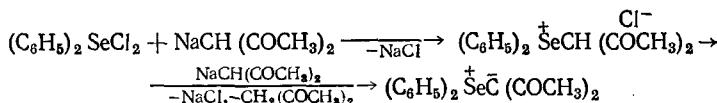
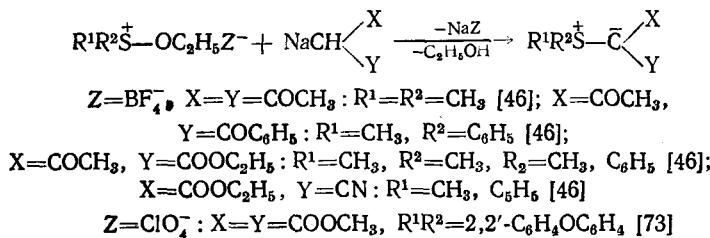


ТАБЛИЦА 4

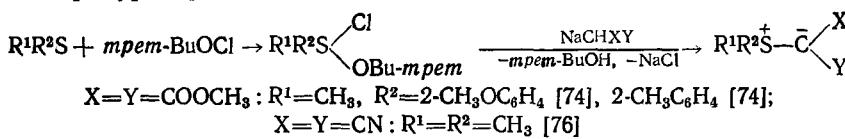
R ¹	R ²	Ссылки
<u>M = Se, Z = Cl</u> [55, 65–67], Br [64]		
X = Y = COOC(CH ₃) ₂ OCO		
CH ₃	CH ₃	[64]
X = Y = COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO		
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	[66]
(CH ₂) ₄		[66]
X = Y = COCH ₃		
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	[66]
CH ₃	C ₆ H ₅	[66]
(CH ₂) ₄		[66]
X = Y = COC ₆ H ₅		
CH ₃	C ₆ H ₅	[66]
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	[55]
(CH ₂) ₄		[66]
X = Y = CN		
CH ₃	CH ₃	[67]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	[66]
CH ₃	C ₆ H ₅	[66]
(CH ₂) ₄		[66]
X = COCH ₃ , Y = COC ₆ H ₅		
C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	[55]
X = COCH ₃ , Y = COOC ₂ H ₅		
(CH ₂) ₄		[66]
X = CN, Y = COOCH ₃		
(CH ₂) ₄		[66]
X = CN, Y = COOC ₂ H ₅		
(CH ₂) ₄		[66]
<u>M = Te, Z = Cl, Br</u> [68, 69]		
X = Y = COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO		
CH ₃	CH ₃	[68, 69]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	[68, 69]
4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	[69]
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	[68, 69]
4-C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄	4-C ₆ H ₅ OC ₆ H ₄	[69]
4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	[68, 69]
4-FC ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	[69]
4-BrC ₆ H ₄	4-BrC ₆ H ₄	[69]
CH ₃	C ₆ H ₅	[69]
CH ₃	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	[69]
CH ₃	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	[69]
CH ₃	4-CH ₃ C ₆ H ₄	[69]
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-(CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄	[69]
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CH ₂	[69]

4. Илиды из алкокси- и азасульфониевых солей

Ряд ДСИ серы синтезирован при взаимодействии алкоксиоргано-сульфониевых борфторидов [46] или перхлоратов [73] с натриевыми солями активных метиленовых соединений:

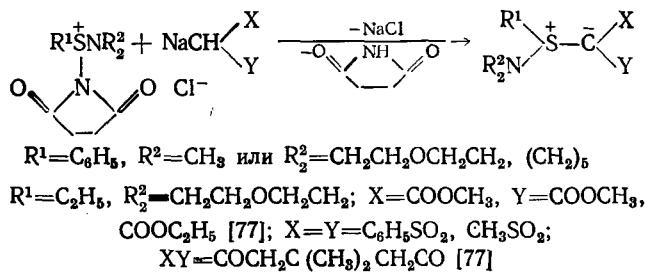


Более удобной модификацией этого метода, не требующей применения заранее приготовленных алcoxисульфониевых солей, является использование в данной реакции *трет*-бутоксициорганосульфонийхлоридов, получаемых при обработке сульфидов *трет*-бутилгипохлоритом при низких температурах [74–77]:

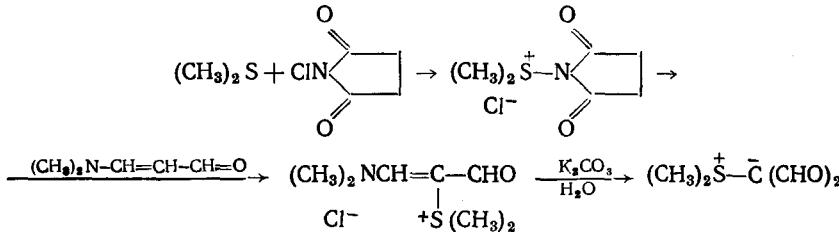


При проведении реакции в присутствии ментола имеет место асимметрическая индукция и получаются оптически активные сульфониевые илиды [74, 75].

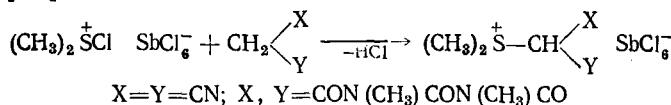
Подобно алcoxисульфониевым солям ведут себя азосульфониевые соли. Обработка алкил- или арил(диалкиламино)(сукининимидо)сульфонийхлоридов [77, 78] натрийпроизводными метиленактивных соединений приводит к соответствующим илидам [77]:



Другой вариант использования азасульфониевых солей, как интермедиатов при синтезе ДСИ, продемонстрирован в [79]:

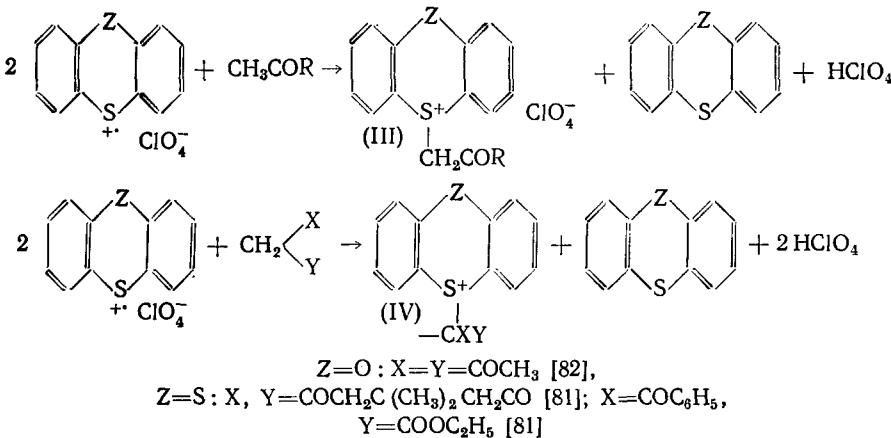


Описано также превращение диорганохлорсульфониевых солей в соединения типа $\overset{+}{\text{R}_2\text{SCHXYZ}}$, из которых, по-видимому, можно получать ДСИ серы [80]:



5. Синтез через S-катион-радикалы

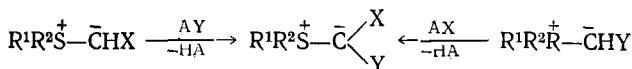
Специфическим методом получения ДСИ серы является взаимодействие перхлоратов катион-радикалов тиантрена и феноксатиана с различными кетосодержащими соединениями, приводящее в зависимости от природы последних либо к β -кетосульфониевым солям (III), либо к ДСИ серы (IV):



Следует отметить, что в случае дibenзоилметана получается не илид (IV), образования которого можно ожидать по аналогии с реакциями ацетилацетона и димедона, а сульфониевая соль (III). Можно надеяться, что рассмотренная реакция будет полезна для синтеза таких халькогенониевых илидов, предшественники которых способны к образованию катион-радикалов.

6. Получение дистабилизированных илидов из моностабилизированных

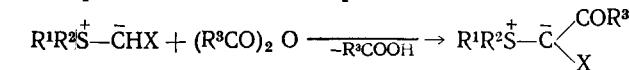
Дистабилизированные илиды элементов VI группы можно получить при обработке различных моностабилизированных илидов такими электрофилами, как ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот, сульфонилгалогениды, изоцианаты, бензоилизоцианаты по следующей схеме:



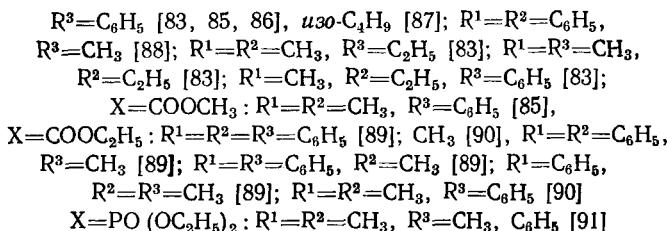
(здесь X и Y — различные электроноакцепторные группы).

По этим реакциям один и тот же ДСИ можно получать двумя путями, исходя из различных моностабилизированных илидов и электрофилов. Правда, до сих пор таким методом получали в основном сульфониевые илиды.

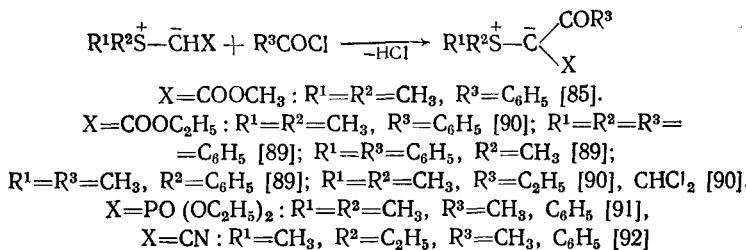
Ацилирование илидов. Моностабилизированные сульфокиевые илиды, содержащие при илидном атоме углерода заместителя $-COOR$, $-COR$, $-PO(OR)_2$ гладко ацилируются ангидридами карбоновых кислот с образованием ДСИ серы:



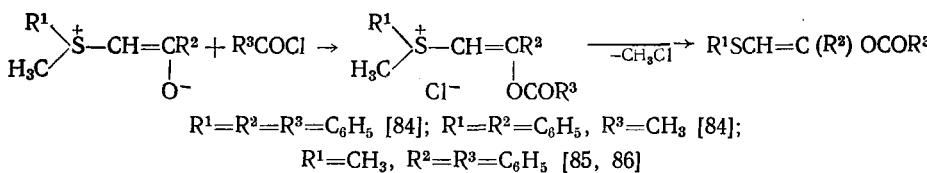
$X=COC_6H_5 : R^1=R^2=R^3=CH_3$ [83]; $R^1=C_6H_5, R^2=R^3=CH_3$ [84]; $R^1=R^3=C_6H_5, R^2=CH_3$ [84]; $R^1=R^2=CH_3$,



Аналогично с моностабилизованными илидами, содержащими карб-алкоксильную [85, 89, 90], диэтоксифосфорильную [91] и циангруппу [92], взаимодействуют хлорангидриды [85, 90—92] и эфиры карбоновых кислот [92]:

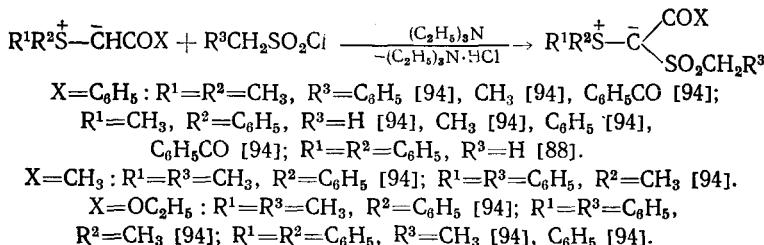


Своеобразно ведут себя при взаимодействии с ацилхлоридами сульфоневые кетоилиды. Вследствие значительного вклада резонансных структур типа $R_2S^+CH=C(R)O^-$, они обычно дают при действии ацилхлоридов продукты не C-, а O-ацилирования. При наличии по крайней мере одной метильной группы при ониевом атоме серы в большинстве случаев происходит элиминирование хлористого метила из образующейся сульфониевой соли, и получаются енолацилаты соответствующих α -меркаптокетонов [84—86]:



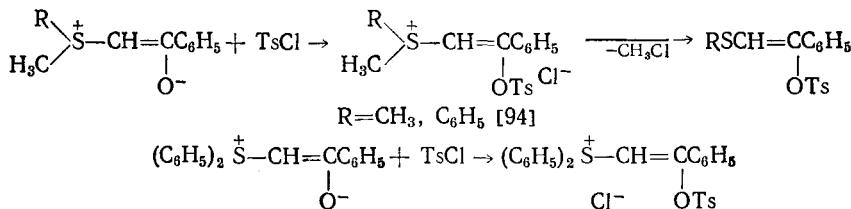
В случае же дифенилсульфонийфенацилида реакция останавливается на стадии образования сульфониевой соли [88].

Сульфонилирование и цианирование моностабилизированных илидов. При действии алкилсульфонилхлоридов в присутствии триэтиламина на карбалькокси- или кетосульфониевые илиды происходит C-сульфонилирование исходных илидов и образуются ДСИ серы [88, 93, 94]:

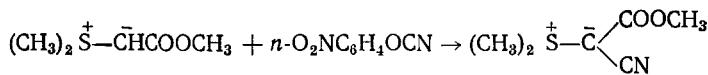


Выходы дистабилизированных илидов иногда весьма низки вследствие протекания ряда побочных реакций [94].

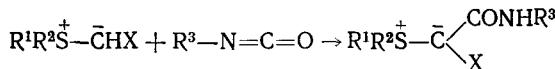
В отличие от алифатических ароматические сульфохлориды, в частности тозилхлорид, при взаимодействии с сульфонийфенацилидами дают не С-, а О-производные. В случае диалкил(аралкил)сульфониевых илидов получаются енолсульфонаты α -меркаптокетонов в результате элиминирования хлористого метила из промежуточно образующейся сульфониевой соли [94], а в случае дифенилсульфонийфенацилида — соответствующие сульфониевые соли [88]:



Цианметилиды можно синтезировать путем прямого введения цианогруппы в моностабилизированные илиды [95]:



Реакции моностабилизованных илидов с изоцианатами. Взаимодействие моностабилизованных илидов с изоцианатами широко применяется для синтеза ДСИ, так как в него легко вступают моностабилизованные илиды, содержащие при карбанионном атоме углерода различные электроноакцепторные заместители (табл. 5):

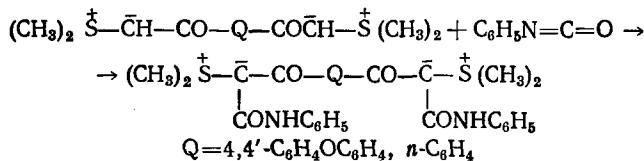


Эта реакция применяется иногда для идентификации сравнительно малоустойчивых или с трудом поддающихся очистке моностабилизированных илидов [94]. С помощью этого метода синтезированы хиальные суль-

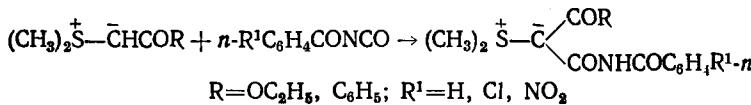
ТАБЛИЦА 5

X	R ⁸	R ¹	R ²	Ссылки
CO ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	[83]
COC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	[83]
COC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	[46]
COC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	[46]
COC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	[84]
COC ₆ H ₅	C ₆ H ₅		CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₂	[96]
COC ₆ H ₅	C ₆ H ₅		CH ₃ SCH ₂ CH ₂ CH ₂	[96]
4-BrC ₆ H ₄ CO	C ₆ H ₅		CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₂	[96]
4-BrC ₆ H ₄ CO	C ₆ H ₅		CH ₃ SCH ₂ CH ₂ CH ₂	[96]
4-O ₂ NC ₆ H ₄ CO	C ₆ H ₅		CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂	[96]
4-O ₂ NC ₆ H ₄ CO	C ₆ H ₅		CH ₂ SCH ₂ CH ₂ CH ₂	[96]
COCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	[94]
COCH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	[94]
COOC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	[90]
COOC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	[89]
PO(OC ₂ H ₅) ₂	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	[94]
PO(OC ₂ H ₅) ₂	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	[91], 971
COOC ₂ H ₅	C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	[90]
COOC ₂ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂	CH ₃	CH ₃	[90]
4-O ₂ NC ₆ H ₄	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	[98]
4-O ₂ NC ₆ H ₄	C ₂ H ₅ OCO	CH ₃	CH ₃	[98]

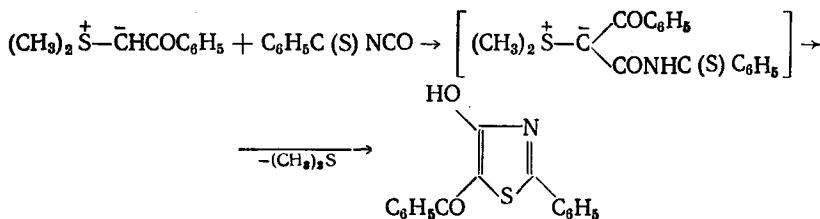
фониевые ДСИ из хиральных моностабилизированных [83]. Реакция с изоцианатами пригодна для получения стабильных бис-ДСИ [99]:



Моностабилизированные илиды легко реагируют также с бензоилизоцианатами, давая стабильные бензоилкарбамоилсульфониевые илиды [100]; пиролиз последних в декалине приводит к получению замещенных оксазолов [100]:

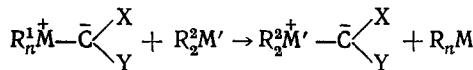


В то же время при взаимодействии диметилсульфонийфенацилида с тиобензоилизоцианатом уже при комнатной температуре сразу получается замещенный тиазол — путем разложения промежуточно образующегося илида [100]:



7. Переилидирование

Реакция переилидирования — обмен гетероатомными группировками между ДСИ любых элементов и органохалькогенидами:

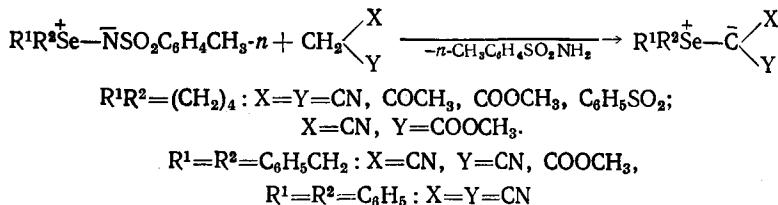


M — гетероатом, M' — халькоген (S , Se , Te).

Эти реакции нашли довольно ограниченное применение в синтезе ДСИ элементов VI группы, и поэтому их целесообразнее рассматривать при обсуждении химических свойств ДСИ.

8. Синтез из имидов

Недавно предложен новый метод синтеза ДСИ — реакция активных метиленовых соединений со сравнительно легко доступными селенимидами [54]:



Авторы работы (54) отмечают отсутствие линейной корреляции между pK_a активных метиленовых соединений и скоростями их реакции с селенимидами. Очевидно, здесь существенную роль играет стабильность образующихся селенониевых илидов.

III. СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Молекулярная и кристаллическая структура

К настоящему времени методом рентгеноструктурного анализа исследованы структуры шести дистабилизированных халькогенониевых илидов серы [27, 41, 101, 102], селена [72, 103, 104] и теллура [105], полученные данные приведены на рис. 1—6. Из полученных данных можно сделать ряд выводов.

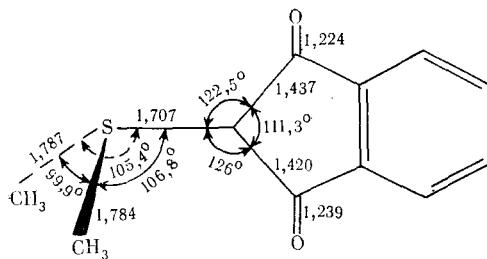


Рис. 1. 2-Диметилсульфуанилиден-1,3-индандион (V) [102]

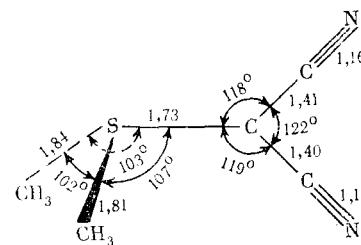


Рис. 2. Диметилсульфонийдициан-
метилид (VI) [41, 101]

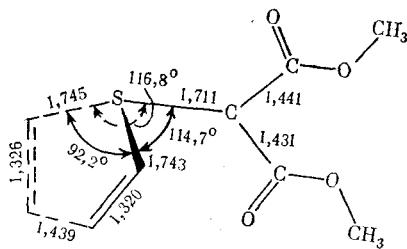


Рис. 3. Тиофенилдикарбметоксиметилен (VII) [27]

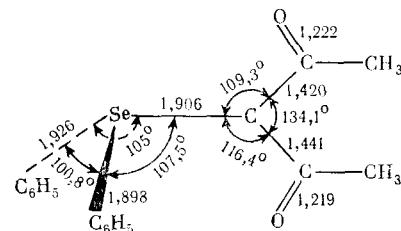


Рис. 4. Дифенилсelenонийдиацетилметилид (VIII) [72]

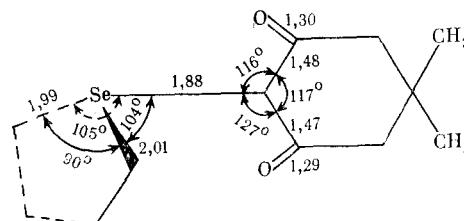


Рис. 5. Тетраметиленселеноний-4,4-диметил-2,6-диоксоциклогексанилд (IX) [103, 104]

А. Как и следовало ожидать, ДСИ элементов VI группы имеют строение тригональной пирамиды, в вершине которой находится атом халькогена. По мере перехода от илидов серы к илидам теллура расстояние от центрального атома до плоскости, проходящей через три соседних ато-

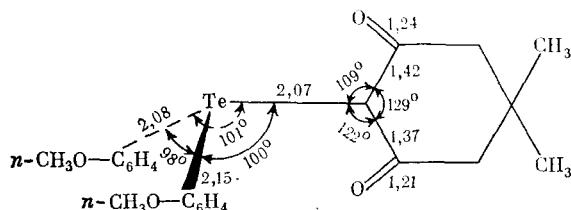
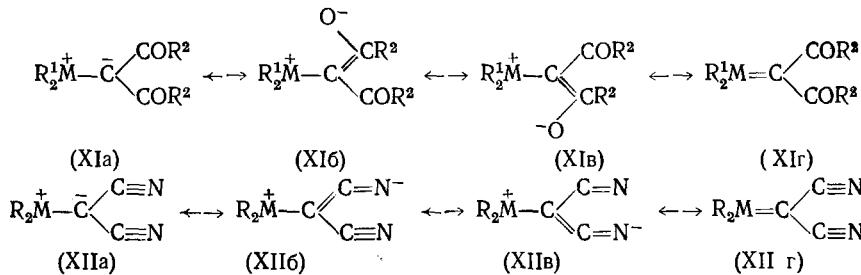


Рис. 6. Ди(*n*-анизил)теллуроний-4,4-диметил-2,6-диоксоциклогексанилд (X) [105]

ма, возрастает; это расстояние равно: 0,73 Å для (V), 0,74 Å для (VI), 0,78 Å для (VIII), 0,91 Å для (IX) и 0,98 Å для (X).

Б. Анализ длин связей между халькогеном и илидным атомом углерода и длин связей в электроотрицательных заместителях $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ (см. рис. 1—6) свидетельствует о том, что в делокализации отрицательного заряда карбаниона важная роль принадлежит электроотрицательным группировкам. Иными словами, для дикето- и дицианметилидов весьма важен вклад резонансных структур (XIб, в) и (XIIб, в) в основное состояние молекул илидов.



Ряд авторов считает, что илидная связь имеет в определенной мере двойсвязный характер вследствие использования вакантных d - [101, 102, 104] либо π^* -орбиталей серы и селена [106].

В. В случае димедоновых илидов селена [104] и теллура [105] атомы кислорода димедонового фрагмента выходят из плоскости кольца в одну и ту же сторону на 0,15 и 0,24 Å (селен) или 0,11 и 0,16 Å (теллур) из-за пространственных затруднений. Обращает на себя внимание некоторая неравноценность арильных колец в илиде (X). Это проявляется в том, что один из метоксильных атомов кислорода выходит из плоскости фенильного кольца на 0,16 Å, в то время как другой лежит в плоскости соответствующего кольца. Это является, очевидно, следствием изгиба димедонового цикла, отмеченного и для соответствующего селенониевого илида, и особенностей кристаллической упаковки (тем более что в растворе оба фенильных кольца и метоксигруппы, судя по спектрам ПМР [69], совершенно равнозначны).

2. УФ-спектры

УФ-спектры дистабилизированных халькогенониевых илидов исследованы в ряде работ [6, 9, 11, 12, 30, 41, 46, 48, 50, 52, 55, 64, 66, 69, 73, 79, 84, 89, 94]. Однако обычно эти данные не интерпретировались, и лишь в работе [30] УФ-спектры сульфониевых илидов — производных димедона и фенилсульфонилацетофенона были рассмотрены более подробно. Авторы [30] считают, что существенное смещение максимума в спект-

ТАБЛИЦА 6
УФ-спектры илидов $R^1R^2M^+X^-Y$

R^1	R^2	M	X	Y	λ_{max} , нм (растворитель)
CH_3	CH_3	S	$-COCH_2C(CH_3)_2CH_2CO-$		261 [30, 41] (CH_3OH), 258 [46] (C_2H_5OH)
CH_3	CH_3	Te	$-COCH_2C(CH_3)_2CH_2CO-$		270 [69] (CH_3OH)
CH_3	CH_3	S	$-COOC(CH_3)_2OCO-$		247 [6, 64] (CH_3OH)
CH_3	CH_3	Se	$-COOC(CH_3)_2OCO-$		241 [64] (CH_3OH)
C_6H_5	CH_3	S	$-COCH_2C(CH_3)_2CH_2CO-$		230, 259 [30] (CH_3OH); 230, 257 [46] (C_2H_5OH)
C_6H_5	CH_3	Se	$-COCH_2C(CH_3)_2CH_2CO-$		261 [66]
C_6H_5	CH_3	Te	$-COCH_2C(CH_3)_2CH_2CO-$		268 [69] (CH_3OH)
C_6H_5	C_6H_5	S	$-COCH_2C(CH_3)_2CH_2CO-$		225, 250 [30] (CH_3OH)
C_6H_5	C_6H_5	Se	$-COCH_2C(CH_3)_2CH_2CO-$		257 [68]
C_6H_5	C_6H_5	Te	$-COCH_2C(CH_3)_2CH_2CO-$		262 [69] (CH_3OH)
CH_3	CH_3	S	$COCH_3$	$COCH_3$	233, 270 [46] (CH_3OH); 228, 271 [41] (H_2O)
C_6H_5	CH_3	S	$COCH_3$	$COCH_3$	226, 265 [46] (C_2H_5OH)
C_6H_5	CH_3	Se	$COCH_3$	$COCH_3$	268 [66]
C_6H_5	C_6H_5	Se	$COCH_3$	$COCH_3$	265 [66]
C_6H_5	CH_3	S	COC_6H_5	COC_6H_5	288, 317 [84] (C_2H_5OH)
C_6H_5	CH_3	Se	COC_6H_5	COC_6H_5	287, 317 [66]
CH_3	CH_3	S	COC_6H_5	$SO_2C_6H_5$	218, 266 [30] (CH_3OH); 218, 258 [94] (C_2H_5OH)
C_6H_5	CH_3	S	COC_6H_5	$SO_2C_6H_5$	218, 263 [30] (CH_3OH); 254 [94] (C_2H_5OH)
CH_3	CH_3	S	$COCH_3$	$COOC_2H_5$	227, 258 [46] (CH_3OH); 225, 247 [41] (C_2H_5OH)
C_6H_5	CH_3	S	$COCH_3$	$COOC_2H_5$	223, 247 [46] (C_2H_5OH)
CH_3	CH_3	S	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$	233 [41] (C_2H_5OH)
CH_3	CH_3	S	$COOC_2H_5$	CN	223 [41] (CH_3OH)
C_6H_5	CH_3	Se	CN	CN	277 [66]
C_6H_5	CH_3	Se	CN	CN	257, 287 [66]
CH_3	CH_3	S	NO_2	NO_2	329 [9, 48] (CH_3CN)
C_6H_5	CH_3	Se	NO_2	NO_2	340 [53] (CH_3CN)

рах илидов по сравнению со спектрами натриевых солей исходных карбонильных соединений обусловлено сдвигом электронной плотности в карбанионной части илида под влиянием сульфуранилиденового заместителя. Аналогичный сдвиг наблюдается в УФ-спектрах динитрометилидов [48].

Некоторые данные по УФ-спектрам дистабилизованных халькогенониевых илидов приведены в табл. 6. Замена фенильной группы на метильную приводит к батохромному смещению полосы поглощения карбанионного фрагмента для всех халькогенониевых илидов — очевидно, вследствие более сильной компенсации положительного заряда халькогенониевого атома алкильными заместителями по сравнению с фенильным. Следует также отметить, что при переходе от илидов серы к однотипно построенным илидам селена и теллура происходит батохромное смещение полосы длинноволнового поглощения илидов, вероятно, вследствие ослабления акцепторных свойств группировок R_2M^+ в последовательности: $R_2S^+ > R_2Se^+ > R_2Te^+$.

3. ИК-спектры

ИК-спектры дистабилизованных халькогенониевых илидов дают одно из наиболее убедительных доказательств значительного участия электроотрицательных заместителей в делокализации отрицательного заряда илидного атома углерода [4, 6, 12, 21, 24, 25, 27, 30, 41, 43, 46, 48, 49, 53, 56, 65, 66, 69, 72, 73, 77, 79, 84, 89, 91, 94].

Частоты поглощения электроотрицательных заместителей при карбанионном углероде илидов (COR , COOR , CN , NO_2 , SO_2R) значительно ниже, чем в соответствующих метиленовых соединениях. При этом, если в молекуле илида имеется два различных электроноакцепторных заместителя, то обычно легко различаются колебания обеих групп. Некоторые данные по частотам колебаний электроотрицательных заместителей в илидах приведены в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

Частоты колебаний заместителей X , Y в илидах $\text{R}^1\text{R}^2\text{M}^+ - \tilde{\text{C}}(\text{X})\text{Y}$

R^1	R^2	M	X	Y	$\nu_{\text{X}, \text{Y}}, \text{см}^{-1}$
CH_3	CH_3	S	$-\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}-$		1560, 1602 [41], 1539 [46]
CH_3	CH_3	Te	$-\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}-$		1535, 1590 [69]
C_6H_5	CH_3	S	$-\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}-$		1570, 1610 [30]; 1572 [46]
C_6H_5	C_6H_5	S	$-\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}-$		1567, 1582 [30]
C_6H_5	C_6H_5	Te	$-\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}-$		1520, 1530, 1570 [69]
C_6H_5	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	S	$-\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}-$		1580 [77]
C_6H_5	CH_3	Se	$-\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}-$		1557, 1612 [66]
C_6H_5	C_6H_5	Se	$-\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}-$		1563 [65, 66]
CH_3	CH_3	S	COCH_3	COCH_3	1560, 1605 [41]; 1570 [46]
C_6H_5	CH_3	S	COCH_3	COCH_3	1582 [46]
C_6H_5	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	S	COCH_3	COCH_3	1650 [77]
C_6H_5	CH_3	Se	COCH_3	COCH_3	1585, 1610 [66]
C_6H_5	C_6H_5	Se	COCH_3	COCH_3	1520 [72]; 1577, 1592, 1617 [66]
CH_3	CH_3	S	COCH_3	COOC_2H_5	1550, 1685 [41]; 1548, 1667 [46]
C_6H_5	CH_3	S	COCH_3	COOC_2H_5	1595, 1665 [46]
C_6H_5	C_6H_5	S	COCH_3	COOC_2H_5	1578, 1580 [89]
CH_3	CH_3	S	COOC_2H_5	COOC_2H_5	1635, 1670 [41]
CH_3	CH_3	S	COOC_2H_5	CN	1660, 2175 [41]
C_6H_5	CH_3	S	COOC_2H_5	CN	1660, 2180 [46]
CH_3	CH_3	S	CN	CN	2155, 2190 [41]
C_6H_5	CH_3	Se	CN	CN	2140, 2175 [66]
C_6H_5	C_6H_5	Se	CN	CN	2157, 2190 [66]
CH_3	CH_3	S	COC_6H_5	COC_6H_5	1545, 1577 [30]
C_6H_5	CH_3	S	COC_6H_5	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1560, 1583 [30]
C_6H_5	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	S	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	1133, 1300 [77]
C_6H_5	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	S	SO_2CH_3	SO_2CH_3	1116, 1283 [77]
CH_3	CH_3	S	NO_2	NO_2	1260, 1590 [43]; 1052, 1255, 1273, 1502 [48]
C_6H_5	C_6H_5	S	NO_2	NO_2	1062, 1280, 1505 [48]
C_6H_5	C_6H_5	Se	NO_2	NO_2	1270, 1490 [53]

Следует отметить, что значения частот поглощения для одних и тех же соединений, приводимые разными авторами, зачастую весьма различны. Этот факт в работе [108] объясняется существованием кетоилидов в нескольких устойчивых конформациях, что сильно отражается на ИК-спектрах (исчезновение отдельных полос поглощения СО или появление новых при изменении растворителя или агрегатного состояния вещества).

4. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C

Спектры ЯМР ^1H [6, 30, 41, 43, 46, 54—56, 69, 94] и ^{13}C [24, 29, 48, 111] дистабилизированных халькогенониевых илидов дают возможность установить особенности пространственного и электронного строения илидов. В частности, спектры ПМР и ЯМР ^{13}C ряда илидов, содержащих при халькогенониевом атоме бензильную, этильную и изопропильную группы, имеют АВ-спектр для метиленовых или метильных протонов, а в спектре ЯМР ^{13}C метилизопропилсульфонийкарбометоксиметида ме-

тильные группы изопропила проявляются в виде дублета вследствие тригонально-пирамидального строения молекул илидов. Магнитная неэквивалентность химически одинаковых метиленовых протонов и метилов изопропильного радикала обусловлена влиянием растворителя [41, 69, 94]. Действительно, *n*-анизилбензилтеллуронийдиметонилид в хлористом метилене дает сигнал метиленовой группы бензила в виде узкого синглета, а в нитробензоле — в виде ожидаемого АВ-спектра [69]. Различие в химических сдвигах магнитно неэквивалентных протонов обычно уменьшается при увеличении числа связей между халькогенониевым атомом и наблюдаемыми протонами [41, 69, 94, 109].

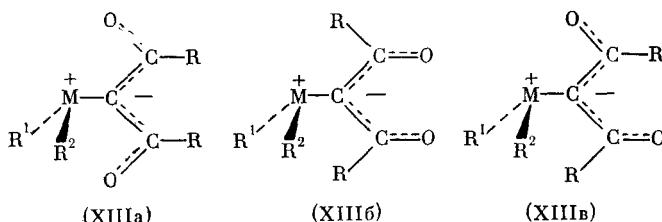
Интересно проследить за изменением химических сдвигов сигналов метильных групп в однотипно построенных диметил- и фенилметилхалькогенониевых илидах. Имеющиеся по этому вопросу данные относятся только к димедоновым илидам и сведены в табл. 8. Приведенные в табл. 8

ТАБЛИЦА 8
Химические сдвиги протонов метильной группы в спектрах

ПМР илидов	М	δ_{CH_3} , м. д.
C_6H_5	S	3,34 [30]
C_6H_5	Se	3,40 [66]
C_6H_5	Te	2,65 [69]

данные свидетельствуют о том, что при переходе от серы к теллуре дезэкранирующий эффект группировок $\text{RM}^+—\text{C}^-$ падает. Это обстоятельство можно, очевидно, связать с ослаблением акцепторных свойств приведенных выше группировок при переходе сверху вниз в пределах одной группы таблицы Менделеева.

В ряде работ поднят вопрос о конформациях нециклических дикетоилидов, которые в растворе могут существовать в виде одного или смеси трех возможных конформеров (XIIIa—в), образующихся при вращении вокруг связей $\text{C}—\text{C}$.



На основании данных по температурной зависимости спектра ПМР диметилсульфонийдиацетилметилида (синглет ацетильных метилов при комнатной температуре и дублет с соотношением интегральных интенсивностей 1:1 при -60°) авторы работы [46] приписали этому илиду в растворе *цис-цис*-конформацию (XIIIa). Причина стабилизации этого конформера, несмотря на отталкивание двух метильных групп, заключается, по мнению авторов, в сильном кулоновском взаимодействии раз-

ТАБЛИЦА 9

Спектры ЯМР ^{13}C иллидов $\text{R}^1\text{R}^2\text{M}^+ - \text{C}^-(\text{X})\text{Y}$

R^1	R^2	M	X	Y	δ , м. д. (по сравнению с TMCl)		Ссылки
					$\delta_{\text{C}-}$	$\delta_{\text{C}=\text{O}}$	
CH ₃	CH ₃	S	COC ₆ H ₅	COCH ₃	88,2 ^a	190,9	26,9
CH ₃	CH ₃	S	COCH ₃	COOCH ₃	87,6 ^a	190,3	26,7
CH ₃	CH ₃	S	COCH ₃	COOCH ₃	73,5 ^a	166,4; 191,8	[24]
CH ₃	CH ₃	S	COCH ₃	COOCH ₃	73,4 ^a	166,0; 189,9	[24]
CH ₃	CH ₃	S	COOCH ₃	COOCH ₃	58,6 ^a	166,6	26,0
CH ₃	CH ₃	S	COOCH ₃	COOCH ₃	58,6 ^a	166,6	27,6
CH ₃	CH ₃	S	COOCH ₃	COOCH ₃	58,6 ^a	165,6	[24]
CH ₃	CH ₃	S	COOCH ₃	COOCH ₃	55,7 ^a	—	27,7
CH ₃	CH ₃	S	COOCH ₃	COOCH ₃	56,2 ^a	167,1	[24]
CH ₃	CH ₃	S	COOCH ₃	COOCH ₃	53,5 ^a	167,2	25,9
CH ₃	CH ₃	S	COOCH ₃	COOCH ₃	57,4 ^a	167,4	24,4
CH ₃	CH ₃	S	COOCH ₃	COOCH ₃	59,1 ^a	167,1	27,7
CH ₃	CH ₃	Te	-COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	-COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	51,3 ^b	190,9	[111]
CH ₃	CH ₃	Te	-COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	-COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	51,4 ^b	191,3	[111]
CH ₃	CH ₃	Te	-COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	-COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	52,7 ^b	191,8	[111]
CH ₃	CH ₃	Te	-COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	-COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	51,3 ^b	190,8	[111]
CH ₃	CH ₃	Te	-COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	-COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	51,2 ^b	190,7	[111]
CH ₃	CH ₃	Te	-COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	-COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	51,3 ^b	191,2	[111]
CH ₃	CH ₃	Te	-COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	-COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	51,3 ^b	191,6	[111]
CH ₃	CH ₃	Te	-COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	-COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	51,2 ^b	191,4	[111]
CH ₃	CH ₃	Se	-COCH ₂ (CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	-COCH ₂ (CH ₃) ₂ CH ₂ CO-	52,6 ^a	192,3	2,0
CH ₃	CH ₃	Se	NO ₂	NO ₂	86,1 ^a	191,9	1,2
CH ₃	CH ₃	Se			124,7 ^a	—	25,5
							[48]

* Паспортины: ^a CDCl_3 ; ^b $\text{DMCO-}d_6$; ^c CHCl_3 ; ^g ацетон.

ноименных зарядов на атомах кислорода и серы. При замене же одного из ацетильных метилов на объемистый мезитильный остаток соответствующий илид существует в растворе как смесь двух конформеров — *циклоцикло*-(ХІІа) и *цикло-транс*-(ХІІв) в отношении 1 : 1 при температурах от -50° до $+50^{\circ}$.

Уширение сигналов ацетильных метилов в спектре ПМР диметилсульфонийдиацетилметилида при -25° позволило оценить энергетический барьер вращения вокруг связей $S^+—C^-$ 50 кДж/моль [72]. В дифенилсelenониевом аналоге этого илида уширения сигналов метильных групп не наблюдалось даже при -60° ; это свидетельствует о том, что высота барьера вращения вокруг связи $Se^+—C^-$ составляет менее 41,9 кДж/моль [72]. Приведенные данные (барьер вращения в случае сelenониевых илидов меньше, чем в сульфониевых) согласуются с данными квантовохимических расчетов различных π -халькогенуранов (оксиды, имиды, илиды) о том, что в ряде сера — сelen — теллур барьеры вращения вокруг связи $M^+—C^-$ или $M^+—N^-$ поникаются, а барьеры инверсии пирамиды при ониевом атоме возрастают [110].

Спектры ЯМР ^{13}C дистабилизированных халькогенониевых илидов исследованы крайне мало [24, 29, 48, 111]. Некоторые данные по этим спектрам сведены в табл. 9, из которой вытекает несколько интересных для химии илидов результатов.

А. Сигнал от илидного атома углерода в дикарбаллоксиметилидах смещается в сильное поле по сравнению с дикетоилидами. Это свидетельствует о большем вкладе бетаиновых структур в основное состояние дикетоилидов по сравнению с дикарбаллоксиметилидами.

Б. Если в случае сульфониевых илидов химический сдвиг илидного углеродного атома не зависит от природы растворителя, то в случае теллурониевых илидов он изменяется примерно на 1,5 м. д. при переходе от хлороформа к ацетону. Это может быть показателем большей основности теллурониевых илидов в сравнении с сульфониевыми.

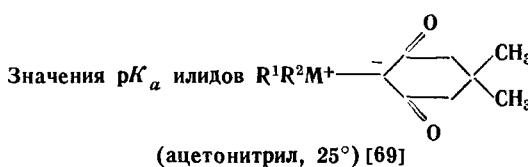
В. В халькогенониевых илидах, содержащих при илидном атоме углерода однотипные электроотрицательные заместители, химический сдвиг илидного атома углерода смещается в сильное поле при переходе от серы к теллну.

Г. Обращает на себя внимание величина химического сдвига атома углерода метильной группы в метилфенилтеллурониевых илидах (1—3 м. д.), что можно объяснить влиянием тяжелого атома, а также сильный парамагнитный сдвиг сигнала илидного атома углерода у *S*-динитрометилида, лежащий в области сигнала углерода динитрокарбаниона [48].

5. Основность илидов

В отличие от моностабилизированных илидов серы [112—114] систематических исследований основности в ряду дистабилизированных сульфониевых и сelenониевых илидов не проводилось. Имеются лишь разрозненные данные по pK_a сульфониевых [7, 55, 115—119] и сelenониевых [48, 120] илидов. При этом на основании спектральных данных показано, что сульфониевые дикарбметоксиметилиды протонируются по углеродному [115], а сульфониевые димедонилиды — по кислородному атомам [118]; сульфониевые дифенацилметилиды [116] и ацетилкарбетоксиметилиды [117] протонируются как по кислородному, так и по углеродному атомам. Сelenониевые дикетоилиды протонируются по атому кислорода [120], а сульфониевые и сelenониевые динитрометилиды — по атому углерода [48].

ТАБЛИЦА 10



R^1	R^2	M	pK_a^T
4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	Te	11,48 ^a
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	Te	10,74
4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	Te	10,86
4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	Te	10,69
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Te	10,59
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Se	9,59
4-FC ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	Te	10,22
4-BrC ₆ H ₄	4-BrC ₆ H ₄	Te	10,07
4-(CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	Te	10,69
C ₆ H ₅	CH ₃	Te	11,22
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	Te	11,40
4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	CH ₃	Te	11,25
CH ₃	CH ₃	Te	12,07
CH ₃	CH ₃	S	9,67

^a Вторая pK_a^T равна 6,61.

В работе [69] определена основность систематической серии диорганических илидов (табл. 10) и изучена корреляция констант основности диарилтлурониевых илидов с полярным влиянием заместителей при использовании различных типов σ -констант.

Данные табл. 10 указывают на то, что тлуронийдимедоновые илиды являются относительно сильными основаниями, сравнимыми по силе с ароматическими аминами. Действительно, значение pK_a дифенилтлуронийдимедонилда (10,59) практически совпадает с величиной pK_a анилина, определенной в идентичных условиях [122]. Интересно сравнить основности ДСИ элементов VI группы, отличающиеся друг от друга только ониевым атомом. Из табл. 10 видно, что основность илидов растет в последовательности S < Se < Te, т. е. по мере понижения электроотрицательности ониевого атома и увеличения его размеров. Эти данные согласуются с результатами определения основности однотипно построенных илидов элементов V группы (илиды мышьяка более основны, чем илиды фосфора [113].

Наилучшая корреляция в случае симметричных диарилтлуронийдимедонилдов достигается при использовании σ^0 -констант [69] (констант заместителей, свободных от полярного сопряжения), хотя обычно при взаимодействии заместителей с электронодефицитным центром лучшая корреляция наблюдается при применении электрофильных констант заместителей [123]. Из этого можно сделать вывод, что *n*-заместители в арильных ядрах взаимодействуют с ониевым атомом тллутра в основном по индуктивному механизму [69]. Следует отметить, что ряд авторов на основе данных по pK_a моностабилизированных сульфониевых илидов пришли к аналогичному заключению. Поэтому данные работы [44], в которой на основе сопоставления вычисленных и измеренных значений дипольных моментов ряда дициан- и индандионсульфониевых илидов делается вывод о заметном мезомерном взаимодействии фенильных колец с ониевым атомом тллутра, представляются сомнительными.

6. Дипольные моменты

Изучению дипольных моментов дистабилизированных халькогенониевых илидов посвящено сравнительно мало работ [4, 44, 69, 120]. Имеющиеся в литературе данные по дипольным моментам ДСИ элементов VI группы представлены в табл. 11. Обращают на себя внимание

ТАБЛИЦА 11

Дипольные моменты илидов $R^1R^2M^+-C^-(X)Y$

R^1	R^2	M	X	Y	$\mu, \text{Д}$	Ссылки
4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	Te	—COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO—		5,49	[69]
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	Te	—COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO—		4,16	[69]
4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	Te	—COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO—		4,26	[69]
4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	Te	—COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO—		3,58	[69]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Te	—COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO—		3,16	[69]
4-BrC ₆ H ₄	4-BrC ₆ H ₄	Te	—COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO—		1,74	[69]
4-FC ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	Te	—COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO—		2,06	[69]
CH ₃	C ₆ H ₅	Te	—COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO—		2,90	[69]
CH ₃	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	Te	—COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO—		3,28	[69]
CH ₃	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	Te	—COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO—		3,42	[69]
CH ₃	CH ₃	Te	—COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO—		3,18	[69]
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-(CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₅	Te	—COCH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ CO—		4,05	[69]
CH ₃	CH ₃	S	CN	CN	7,40	[44]
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	S	CN	CN	7,7	[4]
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	S	CN	CN	7,6	[4]
CH ₃	1-C ₁₀ H ₇	S	CN	CN	8,1	[4]
CH ₃	C ₆ H ₅	S	CN	CN	8,24	[44]
CH ₃	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	S	CN	CN	8,38	[44]
CH ₃	4-C ₂ H ₅ C ₆ H ₄	S	CN	CN	7,38	[44]
CH ₃	4-BrC ₆ H ₆	S	CN	CN	7,30	[44]
CH ₃	4-CH ₃ COC ₆ H ₄	S	CN	CN	6,94	[44]
CH ₃	CH ₃	S	o-COC ₆ H ₄ CO—		3,96	[44]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	S	o-COC ₆ H ₄ CO—		4,09	[44]
CH ₃	C ₆ H ₅	S	o-COC ₆ H ₄ CO—		4,32	[44]
CH ₃	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	S	o-COC ₆ H ₄ CO—		4,79	[44]
CH ₃	4-C ₂ H ₅ C ₆ H ₄	S	o-COC ₆ H ₄ CO—		4,48	[44]
CH ₃	4-BrC ₆ H ₄	S	o-COC ₆ H ₄ CO—		3,45	[44]
CH ₃	C ₆ H ₅	Se	COC ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	3,38	[120]
	—(CH ₂) ₄	Se	COC ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	3,27	[120]

относительно низкие значения дипольных моментов дикетохалькогенониевых илидов [69, 120], лежащие в пределах 2—5 Д. Авторы работы [69] объясняют это тем, что в илидах подобного типа моменты связей M^+-C^- и $C\equiv N$ направлены в разные стороны и в значительной степени компенсируют друг друга. Действительно, сульфониевые дицианметилиды, в которых моменты полярных связей S^+-C^- и $C\equiv N$ направлены в одну сторону и, следовательно, векторно складываются друг с другом, имеют более высокие значения дипольных моментов (7—8 Д [4, 44]). Квантовохимические расчеты некоторых диметилсульфониевых и диметилселенониевых илидов [111] подтверждают эти предположения.

В ряде работ [44, 120], исходя из экспериментальных значений дипольных моментов илидов, вычислялись моменты илидных связей. Однако при этом делались весьма грубые допущения, что сильно уменьшает достоверность полученных данных. На самом деле, моменты илидных связей авторы этих работ получали путем вычитания из экспериментального значения дипольного момента илида $R^1R^2M^+-C^-(X)Y$ суммы моментов соответствующего диорганиохалькогенида R^1R^2M и предшественника карбанионного фрагмента илида $H_2C(X)Y$, игнорируя тем самым

существенные изменения моментов связей $M-C$ и $C-X$, $C-Y$ при переходе от изолированных молекул к илидам, в которых на атомах халькогена и углерода появляются значительные по величине заряды.

7. Масс-спектры

В отличие от масс-спектров дестабилизированных сульфониевых илидов, масс-спектры дикетоселенониевых [124] и теллуронийдимедоновых илидов [111] исследованы достаточно подробно. Не останавливаясь в деталях на направлениях фрагментации этих илидов, которые во многом совпадают друг с другом, отметим следующие особенности масс-спектрометрического поведения селенониевых и теллурониевых илидов.

А. Стабильность молекулярных ионов илидов зависит от строения карбанионного фрагмента. Из дикетоилидов (диацетил- и дифенилмелитилиды, димедонилиды) наиболее стабильны к электронному удару димедоновые производные [124].

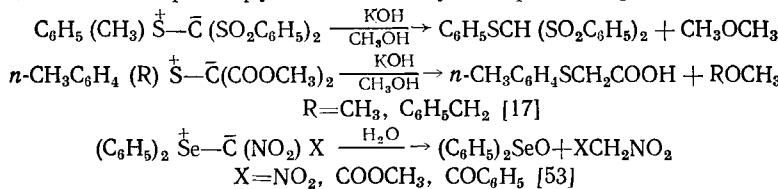
Б. Интенсивность пиков молекулярных ионов в полном ионном токе молекул во многом зависит от природы халькогенониевого атома. Если в случае дифенил- и метилфенилтллуронийдимедонилида интенсивность пика молекулярного иона составляет 0,1%, то в случае их селенониевых аналогов — 25,9 и 14,8% соответственно.

В. Масс-спектры селенониевых илидов характеризуются наличием перегруппировочных ионов, которые образуются путем миграции радикала, связанного с атомом селена, на атом кислорода карбанионного фрагмента. В масс-спектрах теллуронийдимедоновых илидов ионы такого типа практически не наблюдаются [69, 111]. Такое отличие в поведении селенониевых и теллурониевых илидов сопоставимо с их отношением к термолизу (см. ниже).

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

По реакционной способности дистабилизированные илиды элементов VI группы заметно отличаются от моностабилизированных илидов. Существенное падение нуклеофильных свойств ДСИ по сравнению с моностабилизированными приводит к тому, что ДСИ элементов VI группы не вступают в такие характерные для моностабилизированных илидов реакции, как взаимодействие с альдегидами, кетонами, нитрозобензолом и т. п. [1, 2]. В то же время они вступают в целый ряд других превращений, характеризующих своеобразие этого класса илидов.

Некоторые ДСИ, например диорганосульфонийдициан- [4] и диоргансульфонийдинитрометилиды [48], органодиалкиламиносульфониевые илиды [77] и диорганиотеллуронийдимедонилиды [69], являются высокостабильными соединениями, устойчивыми к действию спиртов [4], воды [4, 69, 77], водных растворов щелочей [69]. В то же время некоторые другие ДСИ легко реагируют с этими нуклеофилами [17, 53]:



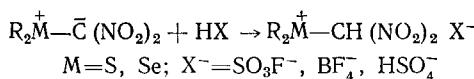
Наиболее характерны для дистабилизированных халькогенониевых илидов реакции с достаточно сильными электрофилами и с соединениями, содержащими кратные связи, термолиз, перегруппировки (Стивенса, Пуммерера, аллильная), переилидирование и некоторые другие реакции.

1. Реакции с электрофильными реагентами

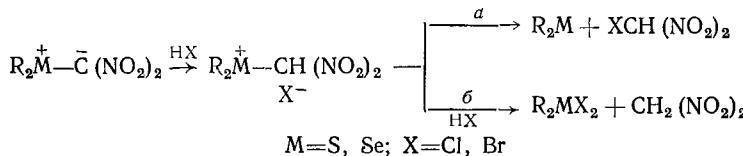
а) Взаимодействие с кислотами

Слабые минеральные кислоты в большинстве случаев не действуют на ДСИ, а сильные минеральные кислоты легко реагируют с ними, при чем характер этого взаимодействия зависит как от природы заместителей при илидном атоме углерода, так и от условий реакции. Так, если сульфонидицианметилиды [4] серной кислотой на холду расщепляются на сульфиды и неидентифицированные продукты, то при действии на эти же илиды в бензолье газообразных HX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) образуются соли состава $\text{R}_2\text{S}^+-\bar{\text{C}}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}$ [119].

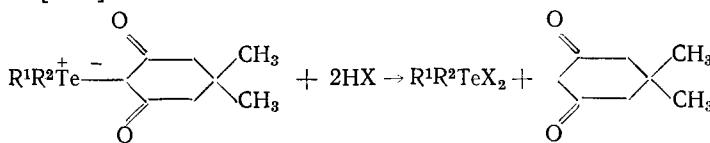
Сульфониевые [48, 125, 126] и селенониевые [53] динитрометилиды протонируются сильными кислотами, содержащими малонуклеофильные анионы, давая соответствующие соли:



Однако при действии на сульфониевые и селенониевые динитрометилиды кислот с высоко нуклеофильными анионами разрывается связь M^+-C^- . При этом промежуточно образующаяся ониевая соль способна расщепляться как противоионом (путь а), так и еще одной молекулой электрофила (путь б) [63, 107, 125, 126]:

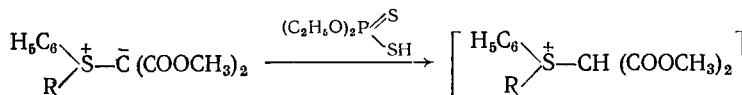


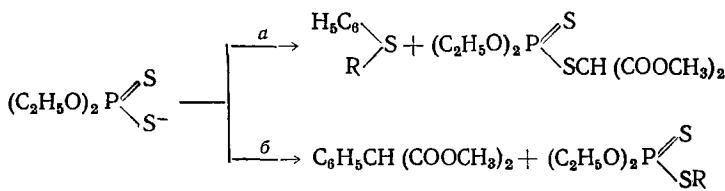
В случае сульфониевых динитрометилидов реакция почти целиком идет по пути а, а в случае селенониевых — примерно в равной степени по обоим направлениям. Повышение нуклеофильных свойств противоиона (при переходе от HCl к HBr) способствует увеличению выхода продуктов нуклеофильного расщепления (путь а). В то же время теллурийдимедоновые илиды, независимо от природы радикалов при атоме теллура, при действии HX ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) всегда дают соответствующие σ -теллураны и димедон [127]:



Способность расщепляться по пути б до сих пор наблюдалась лишь для ДСИ. Легкость этого процесса растет в ряду $\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$, что связано, вероятно, с большей устойчивостью тетракоординированных производных теллура и селена по сравнению с аналогичными соединениями серы [70, 71].

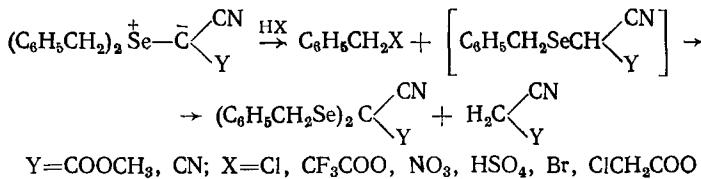
При действии HBr [25] или диэтилдитиофосфорной кислоты [128] на сульфониевые дикарбметоксиметилиды, в зависимости от характера заместителей R при ониевой сере, реакция идет с разрывом либо связи S^+-C^- , либо связи $\text{R}-\text{S}^+$:





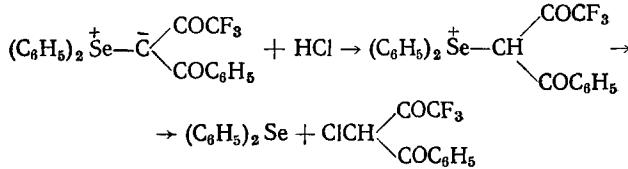
При $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ реализуется исключительно путь *a*, при $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ — только путь *b*, а при $\text{R}=\text{CH}_3$ — в равной мере оба направления.

Дибензилселенонийдицианметилиды расщепляются различными кислотами лишь по связи $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Se}^+$ [129]:

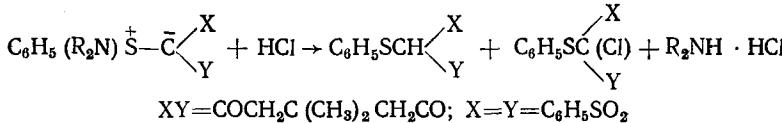


$\text{Y}=\text{COOCH}_3, \text{CN}; \text{X}=\text{Cl}, \text{CF}_3\text{COO}, \text{NO}_3, \text{HSO}_4, \text{Br}, \text{ClCH}_2\text{COO}$

Однако дифенилзамещенный трифторацетилбензоилселенонийевый илид расщепляется при действии HCl по связи $\text{Se}^+—\text{C}^-$ [56]:



Своеобразно реагируют с HCl арилдиалкиламиносульфониевые илиды, у которых разрывается не связь $\text{S}^+—\text{C}^-$, а связь $\text{S}^+—\text{N}$ [77]:



Таким образом, направление расщепления ДСИ элементов VI группы кислотами (и другими сильными электрофилами, см. ниже) зависит как от характера карбанионной части, так и от природы заместителей при ониевом атоме. Несомненно, сказывается и природа самого ониевого центра (ср. выше, расщепление илидов теллура).

Известен единственный пример нитрования ДСИ по илидному углероду [130]:



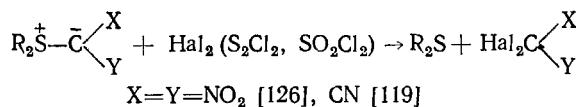
При действии N_2O_4 образуется тетранитрометан [130]. В случае селено-ниевого динитрометида под действием борфторида нитрония образуется только тетранитрометан [53].

Недавно было показано [79], что диметилсульфонийдiformилмети-лид легко дает аддукты состава 1:1 с некоторыми неорганическими со-лями, например с ZnI_2 .

б) Реакции с галогенами с другими галогенирующими агентами

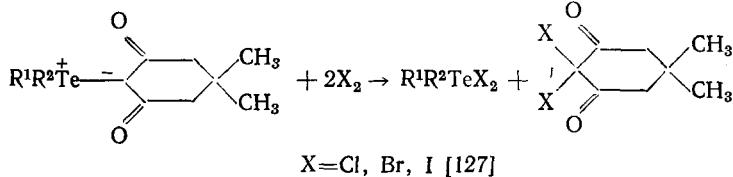
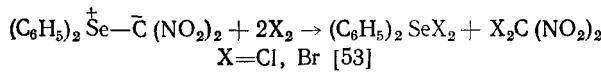
В мягких условиях илидная связь в дистабилизированных сульфони-евых дициан- [119] и динитрометидах [126] расщепляется при дейст-вии галогенов: Cl_2, Br_2 , смешанных галогенов BrCl и их производных —

S_2Cl_2 , SO_2Cl_2 , что приводит к диорганосульфидам и дигалогендинитрометанам или дигалогенмалононитрилам:



Из реакционной смеси выделяют также α -хлорметилсульфид, образующийся, очевидно, при хлорировании метильной группы сульфида или илида, и некоторое количество побочных продуктов, строение которых зависит от природы карбанионного фрагмента. В то же время сульфониевые дикарбметоксиметилиды расщепляются галогенами не только по илидной связи, но часто и по связям других заместителей с ониевой серой [25]. Направление этих реакций зависит от природы органических радикалов при атоме серы.

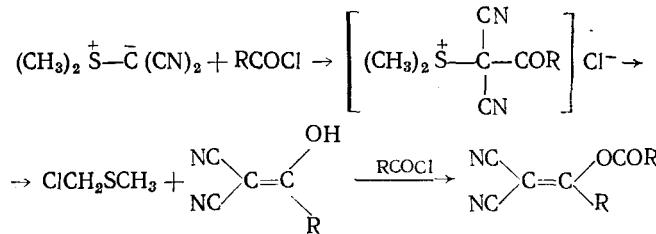
Селенониевые [53] и теллурониевые [127] ДСИ при действии на них галогенами [53, 127] или SO_2Cl_2 [53] в инертных растворителях дают соответствующие σ -халькогенураны [53, 127]:



Необычно реагируют с сульфониевыми и селенониевыми динитрометилидами соединения с «положительным» галогеном: N-хлор- и N-бром-сукцинимиды, SO_2ClF и другие [53, 107, 126]. В данном случае продуктами реакции являются соответствующие дигалогендинитрометаны, т. е. расщепление этих динитрометилидов идет таким образом, что с карбанионным фрагментом соединяются две «электрофильные» части реагента, как это происходит при взаимодействии ДСИ с HX (см. выше).

в) Реакции с ацилхлоридами

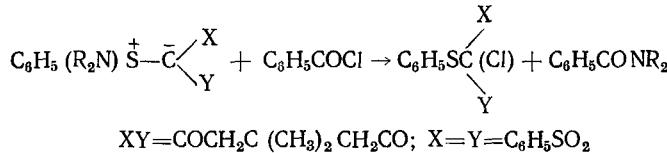
Взаимодействие ДСИ элементов VI группы с ацилхлоридами исследовано в ряде работ [77, 119, 126, 131]. При этом найдено, что сульфониевые динитрометилиды с хлорангидридами карбоновых кислот не реагируют [126], а дицианметилиды наряду с солью $(CH_3)_2S^+-\overset{\cdot}{C}(CN)_2^- \cdot 2HCl$ и хлордиметилсульфидом дают дициановиниловый эфир карбоновой кислоты [119]:



Взаимодействие диорганосульфонийдикарбметоксиметилидов с ацетилхлоридом протекает по-разному в зависимости от природы радикалов

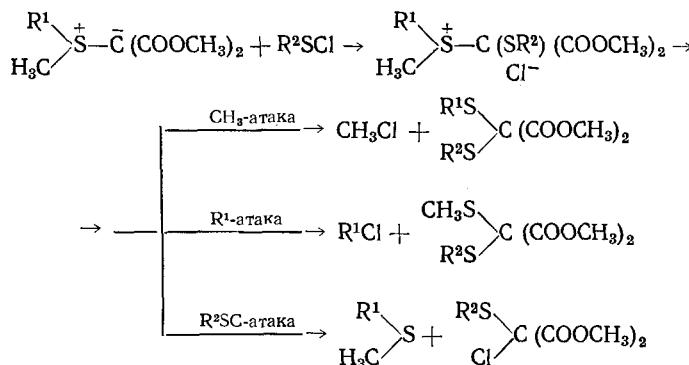
при сере [131]. Если дифенильное производное дает дифенилсульфид (второй продукт реакции не указан), то в метилфенильных и бензилфенильных аналогах расщепляется связь S^+-Alk , причем образуются $C_6H_5SC(COCH_3)(COOCH_3)_2$ и алкилхлориды.

В арил(диалкиламино)сульфониевых илидах, как и при реакциях с HX , разрывается связь S^+-N [77]:

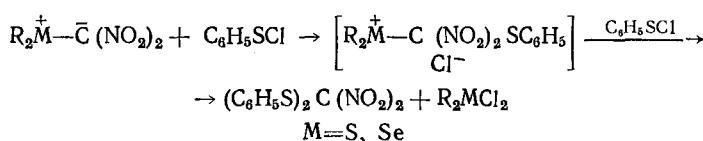


г) Взаимодействие с сульфенилгалогенидами и сульфенилтиоцианатами

Взаимодействие илидов элементов VI группы с электрофилами типа RSX ($X=Cl, Br$) изучено на примере ряда сульфониевых [25, 125, 126] и селенониевых илидов [53]. Сульфониевые дикарбометоксиметилиды под действием сульфенилгалогенидов вначале сульфенируются по карбанионному центру, а полученная таким образом соль может расщепляться противоионом X^- по трем направлениям; преимущественное протекание той или иной реакции зависит от природы радикала при атоме серы и нуклеофильности X^- [25]:



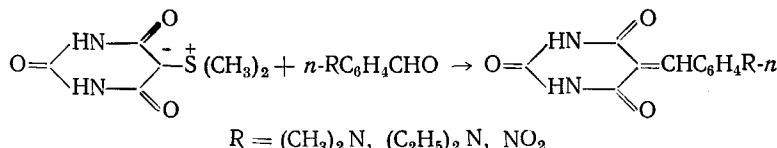
Такие электрофилы, как HBr и галогены, реагируют по аналогичной схеме [25]. Сульфониевые [125, 126] и селенониевые [53] динитрометилиды при действии на них фенилсульфенилхлоридом дают ди(фенилтио)-динитрометан и соответствующие халькогендихлориды. Причина такого действия C_6H_5SCl заключается в том, что образующаяся на первой стадии халькогенониевая соль не успевает расщепиться противоионом Cl^- , а расщепляется второй молекулой электрофила по связи M^+-C^- [53, 126]:



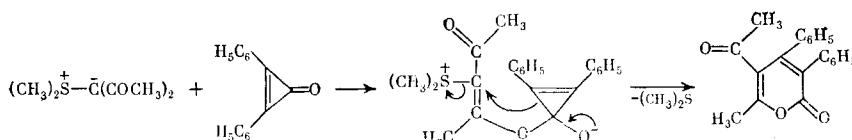
Сульфенилтиоцианаты $RSSCN$ реагируют с сульфонийдикарбометоксиметилидами по той же схеме, что и сульфенилгалогениды; реакция идет лишь в случае $R=Ar$ [132].

2. Взаимодействие с соединениями, содержащими кратные связи

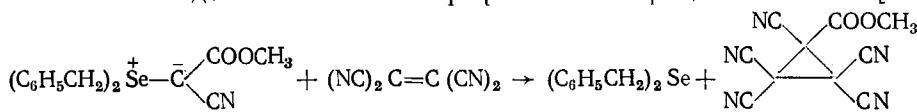
Вследствие значительной делокализации отрицательного заряда карбаниона двумя электроотрицательными заместителями, нуклеофильность дистабилизованных халькогенониевых илидов настолько понижается, что они, в отличие от моностабилизованных илидов, обычно не взаимодействуют с карбонильными соединениями. По существу известен только один пример такой реакции [133]:



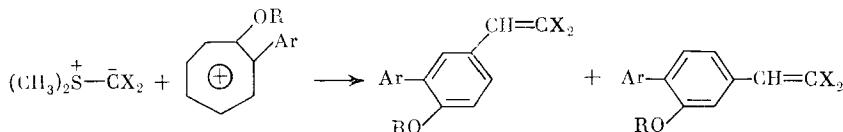
Реакция диметилсульфониевого илида с высокоеэлектрофильным дифенилциклогепеноном протекает в весьма жестких условиях и не по классической схеме, поскольку фактически карбонильная группа кетона сохраняется [134]:



Низкая нуклеофильность дистабилизированных халькогенониевых илидов проявляется и в том, что в отличие от моностабилизированных илидов, дающих при реакции с активированными олефинами (дibenzo-илэтилен, диметилфумарат, акрилонитрил) циклопропаны [1, 2], ДСИ с этими соединениями обычно не реагируют. Однако замещенные циклопропаны были получены с высокими выходами при реакции дibenзилсelenониевых илидов с высокоэлектрофильным тетрацианэтиленом [14]:

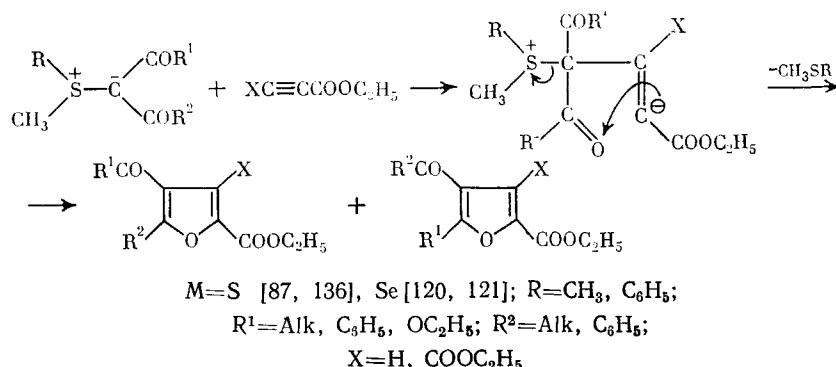


Интересен также факт довольно легкого алкилирования диметилсульфониевых и дициан- и дикарбэтоксиметилидов катионами тропилия, которое сопровождается сужением тропилиевого цикла [135]:



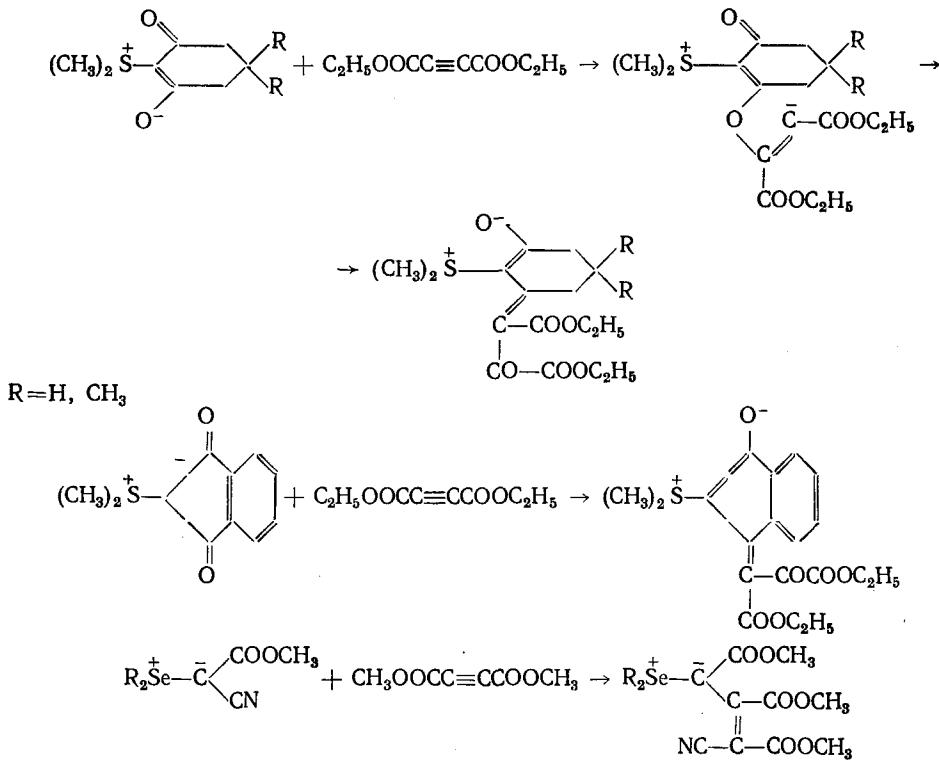
Соотношение продуктов реакции зависит от природы R и X. Например, для $X = CN$ получается исключительно изомер, в котором дицианвинильная группа находится в *пара*-положении по отношению к группе RO .

В отличие от соединений с двойной связью, карбэтооксизамещенные ацетилены реагируют с различными ДСИ серы [87, 136] и селена [120, 121], содержащими по меньшей мере одну кетогруппу; при этом получаются фураны:



Илиды с двумя различными кетогруппами ($R^1 \neq R^2$) дают смеси двух изомерных фуранов в различных соотношениях, в то время как кето(карбаллокси)сульфониевые илиды ($R^1 = OC_2H_5$, $R^2 = Alk$, C_6H_5) дают только один замещенный фуран — карбаллоксигруппа в циклизации не участвует [87, 136].

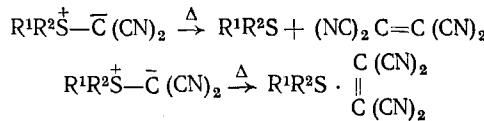
Весьма своеобразно реагируют с диэтилацетиленкарбоксилатом сульфониевые дикетоилиды циклической структуры — производные индандиона и димедона [87, 136], а также илиды селена, содержащие прикарбанионном углероде заменители, отличные от карбонилов [14]:



3. Термолиз и катализитическое разложение илидов

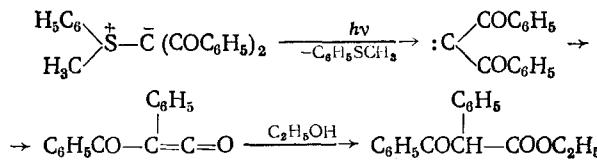
Хотя ДСИ элементов VI группы за редкими исключениями (некоторые селенониевые нитроилиды [53, 107]) являются при обычных условиях высокостабильными веществами, тем не менее при высоких темпера-

ратурах они нередко распадаются на диорганихалькогениды и продукты димеризации карбанионного фрагмента (термолиз). Так, сульфонийдицианметилиды [4, 119] расщепляются при температурах, на 30—50° более высоких, чем их температуры плавления, на сульфиды (если они относительно летучи) и тетрацианэтилен [4, 119]; если сульфиды малолетучи, образуются комплексы с переносом заряда между сульфидаами и тетрацианэтиленом [119]:

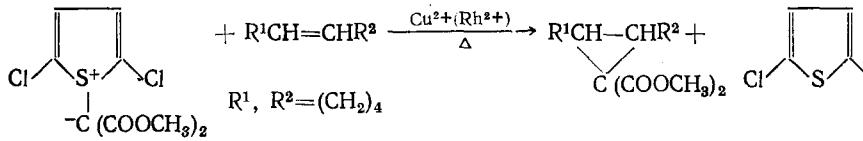


Кроме того, получается еще от четырех до восьми неидентифицированных продуктов [4].

Авторы [119] предполагают, что термолиз указанных илидов протекает через стадию образования карбена. На возможность образования карбенов при разрыве илидной связи указывают и данные по фотолизу сульфониевого декарбонилстабилизированного илида, так как обнаружен продукт перегруппировки Вольфа [137] (см. также [138]):

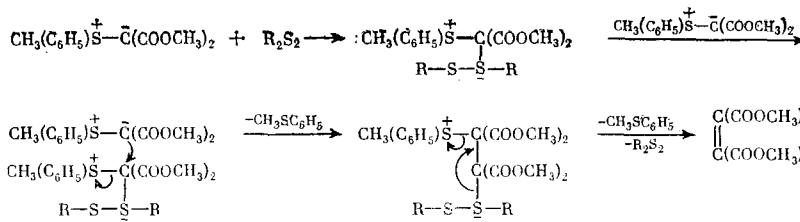


Более веским доказательством образования карбенов при термолизе ДСИ является циклопропанирование олефинов под действием 2,5-дихлортиофенийдикарбметоксиметиля в присутствии медного или родиевого катализаторов [139]:

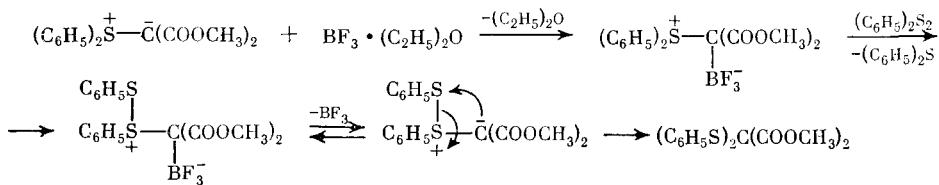


В аналогичных условиях при взаимодействии с активированными (по отношению к электрофильному замещению) ароматическими соединениями этот илид дает продукты, формально являющиеся результатом внедрения дикарбметоксикиарбена в связь C—H ароматического ядра [139, 140].

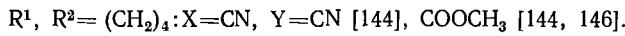
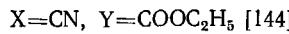
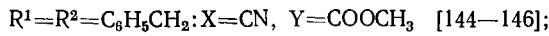
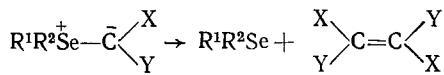
Однако возможен и катализический распад ДСИ по илидной связи в более мягких условиях. Так, фенилметилсульфонийдикарбметоксиметиляд легко разлагается при 35° на сульфид и тетракарбметоксиэтилен [141] в присутствии некоторых дисульфидов, содержащих электроноакцепторные заместители: $(\text{AlkO})_2\text{S}_2$ [142], $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{S}_2$ [142], $(\text{CF}_3)_2\text{S}_2$ [141], в то время как при нагревании в отсутствие катализатора этот илид претерпевает перегруппировку Стивенса [20, 21] (см. ниже):



Следует отметить, что указанный выше илид в присутствии эфирата трехфтористого бора реагирует с дисульфидами, не содержащими при сере сильных электроноакцепторных заместителей (например, с дифенилдисульфидом) совершенно по-иному [143];

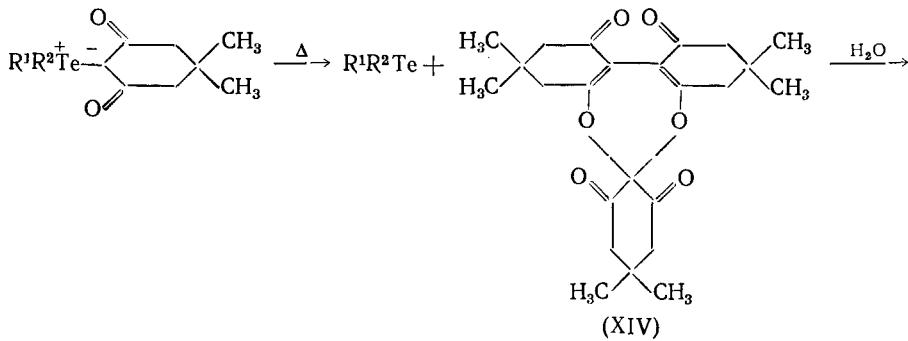


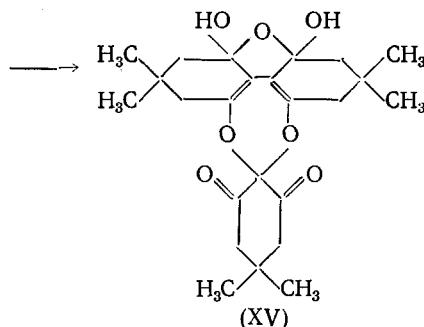
Различные ДСИ легко разлагаются на соответствующие селениды и продукты димеризации карбанионного фрагмента при действии катализитических количеств тетраметилтиомочевин [144], тиоамидов [145], эписульфидов [146]:



Схемы всех последних реакций включают первоначальное присоединение тиопроизводных по илдной связи с последующим их элиминированием [144—146].

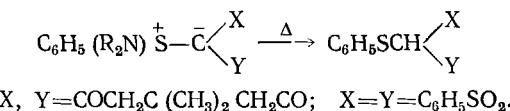
Аномальное протекание реакции термолиза с точки зрения строения продукта превращения карбанионного фрагмента обнаружено для диорганотеллуридимедоновых илидов [147]. При кипячении этих илидов в *n*-ксилоле с практически количественными выходами выделены соответствующие теллуриды и соединение, которому на основании спектральных данных приписано строение продукта тримеризации карбанионного фрагмента (XV). Вероятно, реакция протекает по карбеновому механизму, причем соединение (XV) образуется, очевидно, в результате гидратации (в процессе реакции или при последующей обработке реакционной смеси) первоначально образующегося соединения (XIV):





Примеры подобного рода гидратации хорошо известны в химии углеводов [148].

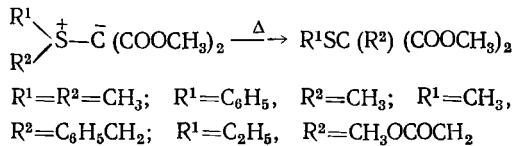
Ранее уже отмечалось своеобразное поведение арил(диалкиламино)сульфониевых илидов в различных реакциях [77]. Отлично от рассмотренных выше случаев протекает и их термолиз, при котором происходит разрыв не илидной связи, а связи $S^+—N$ [77]:



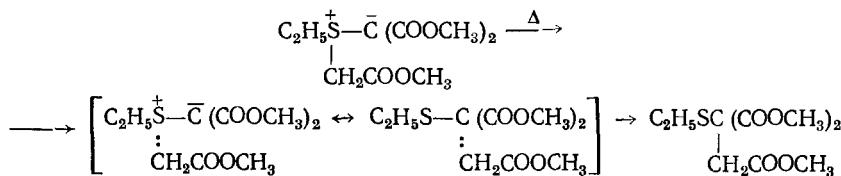
4. Перегруппировки

a) Перегруппировка Стивенса

Одна из характерных особенностей сульфониевых ДСИ — их способность образовывать продукты миграции соответствующих радикалов от сульфониевого центра к соседнему карбанионному углероду [19, 21]. Реакция протекает в весьма жестких условиях — нагревание (5—20 ч) при 160—200° в запаянных трубках:

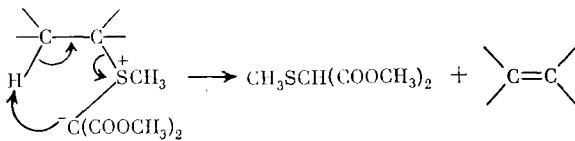


Наблюдение сигнала ХПЯ (в области, характерной для метиленовых протонов) при перегруппировке этилкарбметоксиметиленсульфоний-карбметоксиметида [21] позволило предположить, что реакция протекает через гомолитическое расщепление илида с образованием промежуточной радикальной пары, которая далее рекомбинирует в продукт перегруппировки:

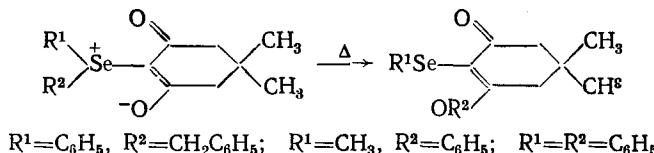


Подтверждением этого механизма служит тот факт, что наиболее легко мигрируют те радикалы, которые способны к резонансной делокализации неспаренного электрона ($C_6H_5\dot{C}H_2, \dot{C}H_2COOCH_3$).

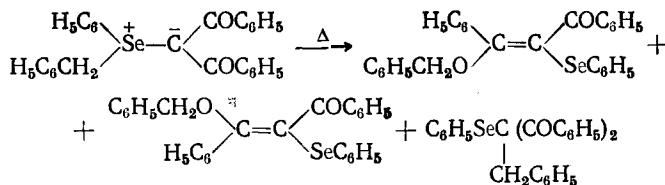
Метилалкилсульфонийдикарбометоксиметилиды, в которых алкилы имеют у β -атома углерода по крайней мере один атом водорода (C_2H_5 , $\mu\text{-}C_4H_9$, *трет*- C_4H_9), при нагревании подвергаются не перегруппировке Стивенса, а гофмановскому элиминированию, приводящему к образованию диметилметилмеркаптомалоната и соответствующих олефинов [19, 21]. Эта реакция протекает, вероятно, через пятичленное циклическое переходное состояние:



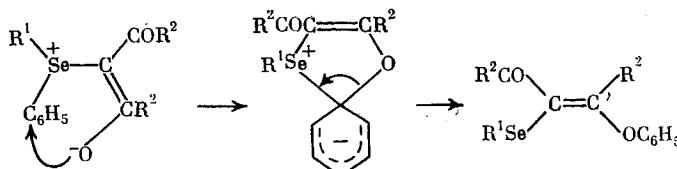
По-иному происходит миграция радикалов в селенониевых дикетоилидах [149] и диметилсульфонийформилметилиде [79]. В относительно мягких (по сравнению с сульфониевыми илидами) условиях (кипение в бензole или ксилоле) в фенилбензил- и фенилметилселенонийдимедонилидах бензильная и, соответственно, фенильная группы мигрируют не к илидному углероду (перегруппировка Стивенса), а к атому кислорода (O-миграция):



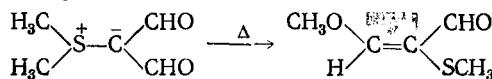
При перегруппировке метилфенилселенонийдибензоилметилида (мigрирует фенильная группа) и дифенилселенонийдибензоилметилида происходит также O-миграция, и лишь в случае фенилбензилселенонийдибензоилметилида наряду с продуктами O-миграции бензильной группы (смесь бензиловых эфиров *цис*- и *транс*-енолов 1,3-дифенил-2-фенилселено-1,3-пропандиона) образуется продукт C-миграции (перегруппировка Стивенса) [149]:



Авторы [149] считают, что перегруппировка фенилбензилселенониевых илидов идет по схеме, аналогичной для илидов серы, а миграция фенильной группы в метилфенил- и дифенилселенониевых илидах проходит по механизму внутримолекулярного нуклеофильного замещения в фенильном ядре:



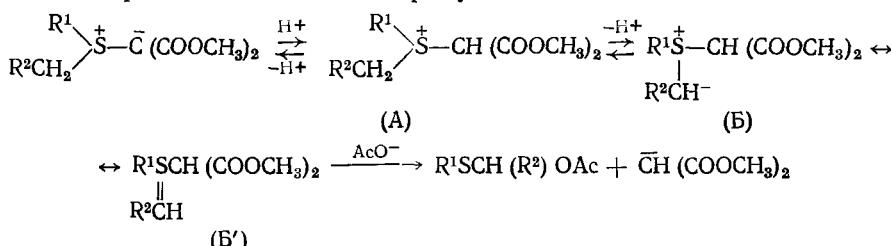
О-Миграция в случае диметилсульфонийдiformилметиля протекает в очень жестких условиях [79]:



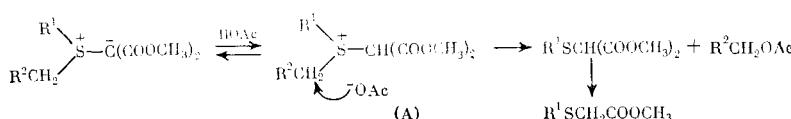
Необходимо еще раз отметить, что теллурийдимедоновые илиды, независимо от природы радикалов при атоме теллура, подвергаются при нагревании только термолизу [47].

б) Перегруппировка Пуммерера

Аналогия в строении илидов и сульфоксидов, содержащих семиполярные связи S^+-C^- и S^+-O^- , предполагает аналогию химических свойств, и, в частности, способность илидов претерпевать перегруппировку Пуммерера. Действительно, сульфониевые дикарбметоксиметилиды, содержащие достаточно кислые метиленовые группы ($R^2=COOR$) при нагревании с уксусной кислотой подвергаются перегруппировке Пуммерера, давая карбалкокси(алкилтио)метилацетаты и диметилмалонат [23]. В присутствии кислот илиды находятся в равновесии с сульфониевыми солями (А) и менее стабильными, но более нуклеофильными, чем исходные, илидами (Б, Б'), нуклеофильная атака которых ацетат-ионом приводит к конечным продуктам:



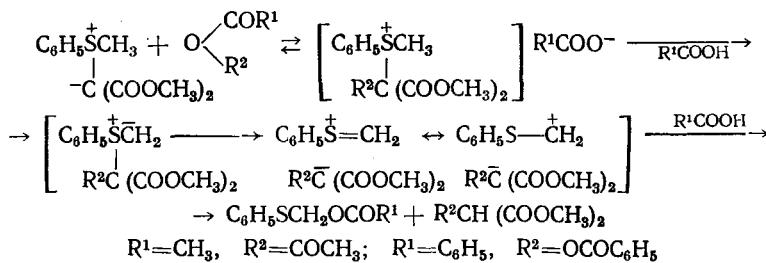
Илиды с менее кислыми CH_2 -группами ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk, Ph}$) при нагревании в уксусной кислоте дают не продукты реакции Пуммерера, а карбометоксиметилсульфиды и алкилacetаты [23]:



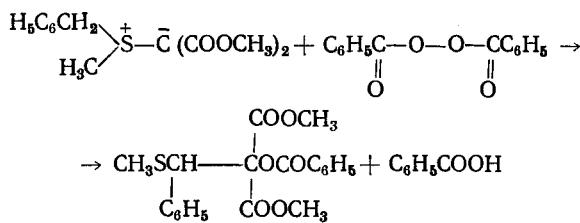
Причина такого направления реакции — меньшая кислотность CH_2 -групп исходных илидов, что приводит к резкому снижению концентрации более нуклеофильных илидов (Б) и протеканию реакции путем нуклеофильного замещения в сульфониевой соли (А), присутствующей в значительных количествах. Направление реакций Пуммерера или замещения, как было показано в [23], зависит от силы используемых кислот: в сильных кислотах (CF_3COOH , $\text{CHCl}_2\text{—COOH}$) илиды первого типа (карбалкоксильные заместители при ониевом атоме серы) вступают в реакцию замещения, а в более слабых, чем уксусная, кислотах ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) илиды второго типа могут наряду с замещением подвергаться перегруппировке Пуммерера.

Изучены [150, 151] перегруппировки Пуммерера для арилметилсульфониевых дикарбметоксиметилидов с уксусным ангидридом и перекисью бензоила. Эти реакции включают первоначальное образование

сульфониевой соли за счет нуклеофильной атаки иридного карбаниона, депротонирование этой соли, гетеролиз связи S^+-C^- (скорость-определяющая стадия) и взаимодействие образующегося интермедиата с анионом [150, 151]:

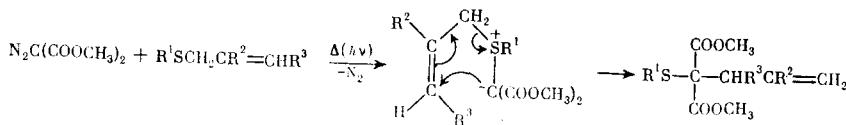


Отметим, что метилбензилсульфонийдикарбметоксиметилид в отличие от фенилметилсульфониевого аналога при взаимодействии с перекисью бензоила претерпевает необычную перегруппировку, идущую по следующей схеме [151]:

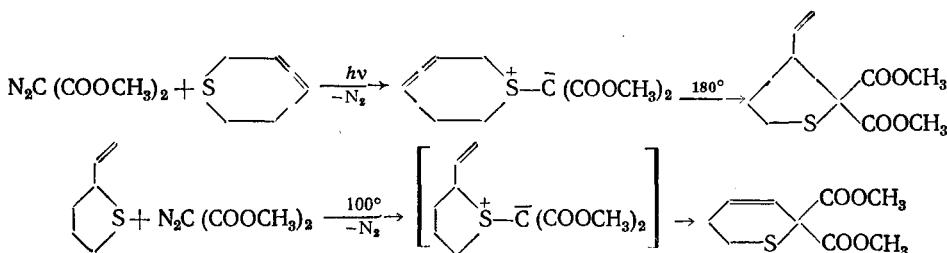


в) Аллильная перегруппировка

Характерной особенностью дистабилизированных илидов — интермедиатов, образующихся при термическом и фотохимическом взаимодействиях карбенов и аллилсульфидов — является способность вступать в аллильную перегруппировку, по продуктам которой и судят о промежуточном образовании илидов [32—34]:



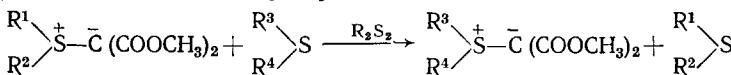
Подтверждением этого механизма является выделение стабильного илида из циклического аллилсульфида и последующая его аллильная перегруппировка в иных условиях [32, 35]:



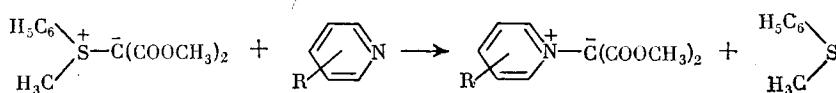
5. Переилидирование

Переилидирование — это реакция замены одной ониевой группы в илидах на другую. На протекание таких реакций существенное влияние оказывают природа ониевой группы в илиде и элемента в реагенте, характер заместителей при илидном атоме углерода и условия проведения реакции (растворитель и катализатор).

Детальное изучение влияния различных факторов на переилидирование сульфониевых илидов сульфидами и пиридином проведено в работах [142, 141]. Фенилметилсульфонийдикарбметоксиметилид в присутствии катализитических количеств некоторых дисульфидов гладко переилидируется различными сульфидами:



В отсутствие катализатора переилидирование метилфенилсульфониевого илида диметилсульфидом (15-тикратный избыток) протекает очень медленно и не до конца. В присутствии же катализатора переилидирование легко идет между фенилалкилсульфониевыми илидами и диалкилсульфидами, гораздо труднее между диалкильными илидами и диалкилсульфидами и практически не идет между диалкилсульфониевыми илидами и фенилалкилсульфидами (и, вероятно, дифенилсульфидом) [142]. Иными словами, по мере снижения нуклеофильных свойств сульфидов ($\text{Alk}_2\text{S} < \text{AlkSPh} < \text{Ph}_2\text{S}$) способность их осуществлять переилидирование резко снижается. Заметное влияние нуклеофильности элементоорганического компонента на переилидирование вытекает также из результатов изучения реакции фенилметилсульфонийдикарбметоксиметилида с пиридином и его производными [142]:

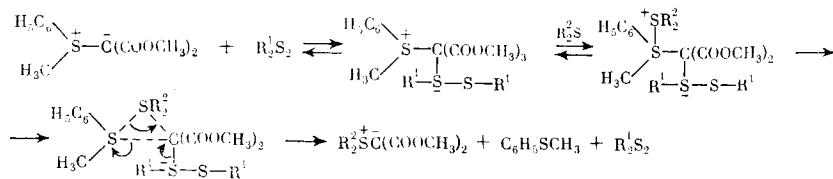


Если при реакции с 3- и 4-пиколинами и с пиридином выходы пиридиниевых илидов составляют 96—100%, то с низкоосновным 4-цианпиридином — всего 7%.

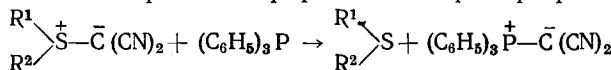
Существенную роль при переилидировании играет природа электротрицательных заместителей при карбанионном углероде. Чем более нуклеофилен илидный углерод, тем легче осуществляется переилидирование. Поэтому дикетоилиды, для которых относительно важен вклад бетаиновой структуры, переилидируются в гораздо меньшей степени, чем дикарбметоксиметилиды с более нуклеофильным карбанионным углеродом (из-за меньшего вклада бетаиновых структур). Следует также отметить, что выходы илидов зависят от устойчивости самих илидов к термодестабилизации. Действительно, при реакции диметилсульфонийдицианметилида с диэтилсульфидом нового илида обнаружено не было, в то время как выход диметилсульфida составил 95%.

Приведенные выше реакции переилидирования протекают достаточно легко только в присутствии катализаторов — дисульфидов, несущих при атоме серы сильные электроноакцепторные заместители (OR , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ [142], CF_3 [141]). Поэтому авторы работ [142, 141] предлагают следующий катализитический механизм переилидирования: в результате нуклеофильной атаки электронодефицитного атома серы дисульфида илидным углеродом образуется нестойкий промежуточный комплекс. Нуклеофильная атака этого комплекса сульфидом или пири-

дином приводит к тримолекулярному комплексу, который далее уже распадается на конечный илид и дисульфид [142]:

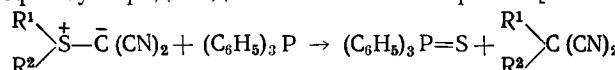


Влияние внешних условий (растворителя и катализатора) на перекисьдирование можно проиллюстрировать на примере реакции [152]:

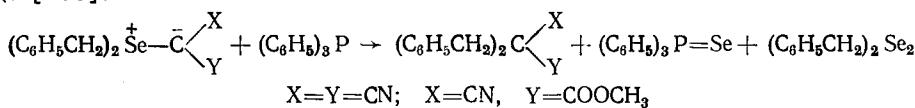


Эта реакция не идет ни в бензole, ни в четыреххлористом углероде, ни в уксусной кислоте. И лишь в присутствии катализатора (BF_3) в уксусной кислоте переилидирование протекает довольно легко [152].

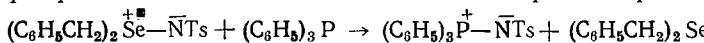
В ряде случаев переалкилирование сопровождается побочными реакциями — переалкилированием и дехалькогенированием. Так, при взаимодействии сульфонийцианметилядов с трифенилfosфином наряду с трифенилfosфонийцианметилядом и сульфидами получаются продукты конкурирующего десульфурирования илидов, главным образом трифенилfosфинсульфид и диалкилмалононитрилы [153—155]:



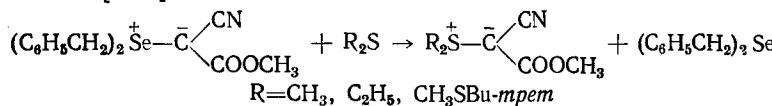
В некоторых случаях дехалькогенирование является основным направлением взаимодействия илидов с элементоорганическими соединениями. При реакции дibenзилселенониевых илидов, несущих два электроноакцепторных заместителя, с трифенилфосфином в CH_2Cl_2 образуются в основном трифенилфосфинселенид, продукт алкилирования карбанионного фрагмента и небольшое количество дibenзилдиселенида [156]:



Следует отметить, что между дибензилселеноний-*N*-тозилимидом и трифенилфосфином идет в основном обычное переилидирование [156]:

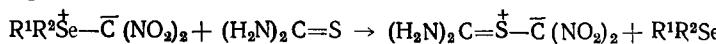


В то же время селенониевые илиды, причем только в присутствии CS_2 , переилидируются сульфидами и совсем не образуют продуктов переалкилирования [157]:



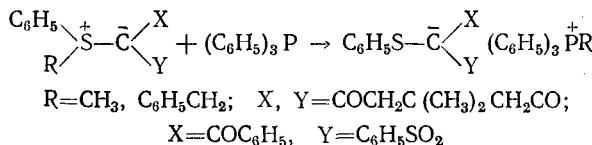
Реакция облегчается с уменьшением разветвленности радикала в сульфиде.

Влияние радикалов при гетероатоме илида можно проследить на примере взаимодействия селенониевых динитрометилидов с тиомочевиной [107]:

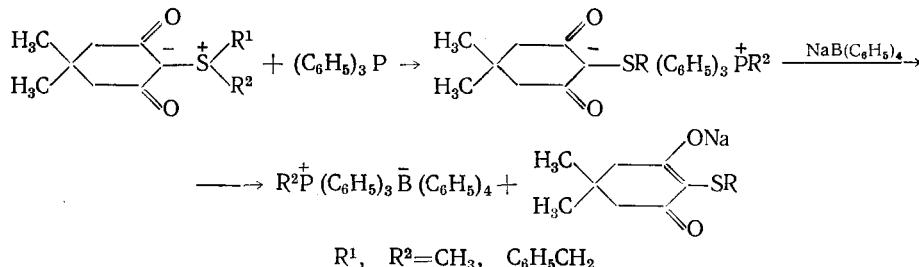


Так, тетраметилселенонийдинитрометилид дает соответствующий тиурониевый илид с высоким выходом и без катализатора. В случае $R = C_6H_5CH_2$ образуется комплекс с тиомочевиной состава 1:1, а в случае $R = C_6H_5$ реакция не идет вовсе.

При изучении взаимодействия сульфониевых илидов — производных димедона и фенилсульфонилацетофенона с трифенилфосфином было обнаружено третье возможное направление реакции илидов с элементоорганическими соединениями [157, 158]. Эта реакция, которую можно рассматривать как частичное дезалкилирование сульфониевых илидов, приводит к образованию соответствующих фосфониевых солей.

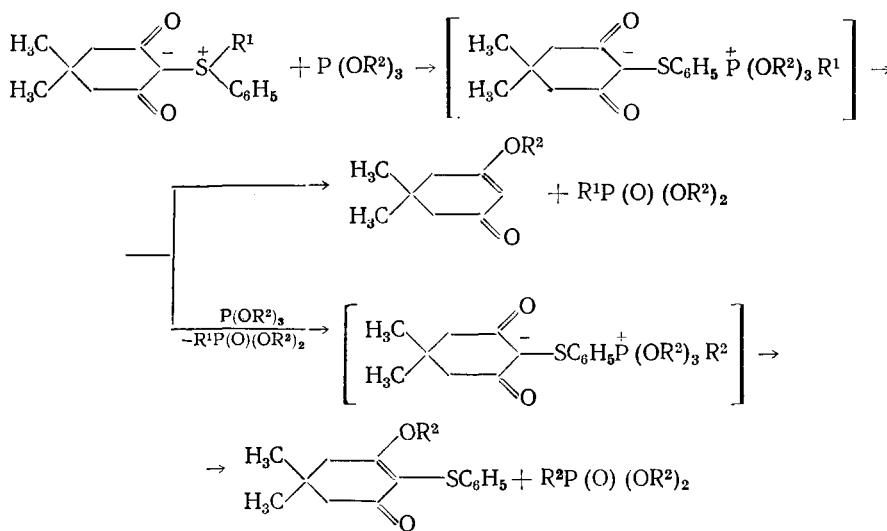


При взаимодействии диалкилсульфониевых илидов димедона с трифенилфосфином фосфониевые соли выделить не удалось — вероятно, вследствие их лабильности, но образование этих солей доказывалось путем проведения реакции в присутствии тетрафенилбората натрия:



Аналогично взаимодействует с ДСИ серы *трист(диметиламино)fosфин* [159, 160].

Реакция сульфониевых дикетоилидов с триалкилфосфитами протекает через промежуточное образование квазифосфониевых солей и приводит в конечном итоге к алкилфосфинатам и 2-фенилсульфенил-3-алкокси-5,5-диметилциклогексен-2-ону [161].

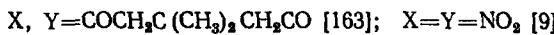
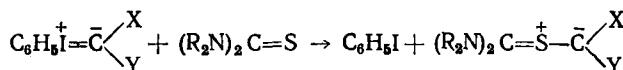


Данная реакция представляет собой новый пример неклассической перегруппировки Арбузова.

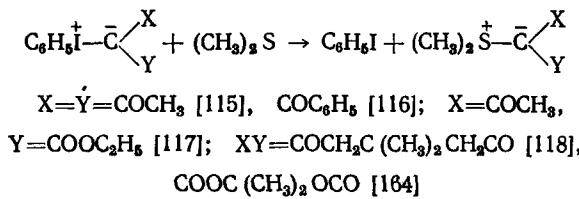
Таким образом, реакцию переилидирования можно рассматривать как частный случай взаимодействия ДСИ элементов VI группы с элементоорганическими соединениями.

Рассмотренные выше реакции переилидирования представляют интерес с точки зрения химических свойств илидов, но не имеют достаточно широкого синтетического применения. Очевидно, однако, что для синтеза некоторых типов халькогенониевых илидов может найти применение реакция переилидирования сравнительно легкодоступных арилиодониевых илидов.

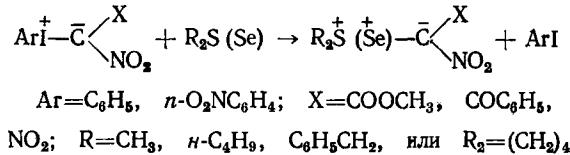
Таким способом, например, легко и в отсутствие катализатора можно получить труднодоступные другими путями тиурониевые илиды [9, 162, 163]:



Получены через иодониевые илиды различные диметилсульфониевые илиды β -дикарбонильных соединений в присутствии катализаторов — солей меди [115—118] и *n*-толуолсульфокислоты [164]:



Кроме того, иодониевые нитрометилиды могут служить реагентами для синтеза различных илидов серы и селена [9, 107, 162]:

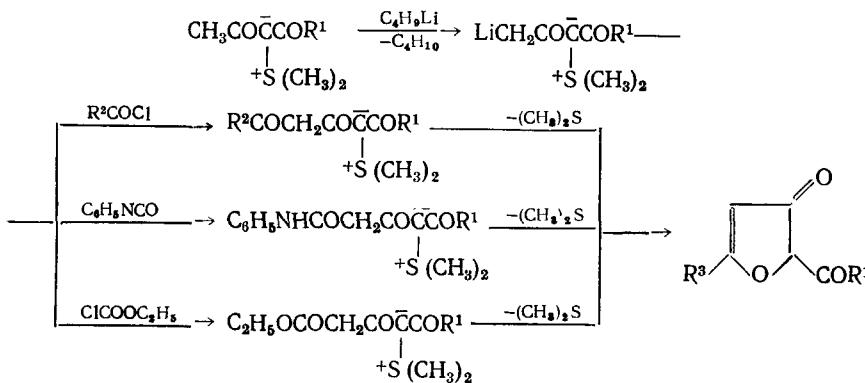


Следует отметить, что дифенилхалькогениды в эту реакцию не вступают.

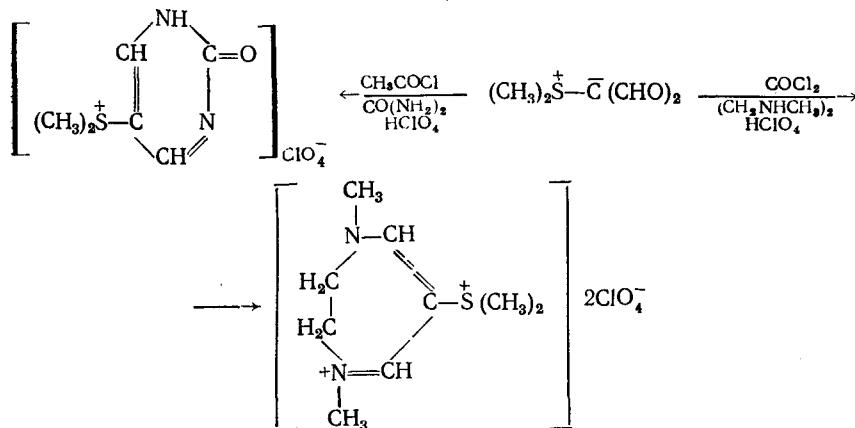
6. Некоторые другие реакции ДСИ

Рассмотренные выше реакции (за исключением солеобразования и взаимодействия некоторых типов ДСИ с соединениями, содержащими кратные связи) протекают с разрывом связи M^+-C . Недавно обнаружены новые реакции ДСИ, при которых превращению подвергаются радикалы, связанные с ониевым атомом, без разрыва связей M^+-C . Так, различные сульфонийдиацетилметилиды при температурах от -10 до -15° легко литируются по метильной группе ацетильного остатка бутиллитием или изопропиламидом лития в ТГФ, давая монолитиевые производные [165, 166]. Обработка этих соединений различными реагентами приводит к новым ДСИ серы; некоторые из этих соединений

гладко циклизуются в фураны [165, 166]:



На основе диметилсульфонийдiformилметида могут быть получены некоторые гетероциклические соединения [79]:



За время пребывания рукописи в печати вышел ряд работ по дважды стабилизованным илидам серы и селена [167—179]. Конденсацией диметилсульфоксида с метандисульфофтормидом получен новый тип илидов серы с двумя сульфофтормидными группировками при илидном углероде [167]. Разработан необычный способ синтеза аминосульфонийметилялов путем взаимодействия аренилсульфиновых кислот с активными метиленовыми соединениями [168], показано также, что эти илиды вступают в перегруппировку типа Стивенса [168]. Для дикарбонилстабилизованных сульфониевых илидов изучена реакция с сульфидами [169], синтез илидов тиоксантина и их перегруппировка, катализируемая основаниями [170], описан еще один пример синтеза илида серы из иодониевого илида [171]. На примере сульфониевых динитрометилялов методами рентгено-структурного анализа, дипольных моментов и квантово-химических расчетов подтверждено ионное строение халькогенониевых дистабилизованных илидов с полным рассредоточением отрицательного заряда по карбанионному фрагменту и ординарной связью атома халькогена с илидным углеродом [172]. Полярографическое окисление нитрометилялов серы идет с отрывом одного электрона от карбанионного фрагмента с образованием соответствующих катион-радикалов [173]. При полярографическом восстановлении дикарбонилстабилизованных илидов селена происходит двухэлектронное рас-

щепление связи селен — илидный углерод с образованием селенида и дикарбонильного соединения [174]. Аналогичные продукты получаются при химическом восстановлении илидов селена меркаптанами и меркаптокислотами [175]. Термолиз сelenониевых илидов на основе димедона и 1,3-индандиона в присутствии сульфата меди, судя по продуктам реакции, идет через соответствующие карбены [176]. В последнее время стал систематически изучаться необычный класс дистабилизированных илидов серы и селена с ониевой группировкой при карбанионном атоме углерода — илид — соли [177—179]. Описано получение их при взаимодействии сульфоксидов и сelenоксидов с фосфониевыми и сульфониевыми солями, имеющими активную метиленовую группу [177], протонирование, расщепление кислотами [178], перегруппировка [179]. Илид — соли расщепляются хлористым водородом с образованием исходных активных метиленовых соединений и дихлорселенида [178], т. е. по такой же схеме, как динитрометилиды серы и селена и дистабилизированные илиды теллура и в этом отношении отличаются от подавляющего большинства халькогенониевых илидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джонсон А. Химия илидов, М.: Мир, 1969.
2. Trost B. M., Melvin L. S. Sulphur Ylides: Emerging Synthetic Intermediates. N. Y.—London: Acad. Press, 1975.
3. Kelllogg R. M. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 2165.
4. Middleton W. J., Buhle E. L., McNally J. C., Zanger M. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 2384.
5. Hochrainer A., Wessely F. Tetrahedron Letters, 1965, p. 721.
6. Hochrainer A., Wessely F. Monatsh. Ch., 1966, b. 97, s. 1.
7. Нейланд О. Я., Калнинь С. В., Битте Д. В. Изв. АН ЛатвССР, 1970, с. 739.
8. Howard E. G., Hotch A., Lindsey R. V., Putnum R. E. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 3924.
9. Семенов В. В., Шевелев С. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 2355.
10. Linn W. J., Webster O. W., Benson R. E. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 3651.
11. Friedrich K., Rieser J. Lieb. Ann. Chem., 1976, S 641.
12. Middleton W. J. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 3731.
13. Linn W. J., Ciganek E. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 2146.
14. Tamagaki S., Akatsuka R., Kozuka S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 1641.
15. Ando W. Acc. Chem. Res., 1977, v. 10, p. 179.
16. Diekmann J. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 2272.
17. Furukawa N., Masuda T., Yakushji M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 2247.
18. Ando W., Yagihara T., Tozune S., Nakaido S., Migita T. Tetrahedron Letters, 1969, p. 1979.
19. Ando W., Yagihara T., Migita T. Ibid., 1969, p. 1983.
20. Ando W., Yagihara T., Tozune S., Migita T. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 2786.
21. Ando W., Yagihara T., Tozune S., Imai I., Suzuki I., Toyama T., Nakaido S., Migita T. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 1721.
22. Matsuyama H., Minato H., Kobayashi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 1512.
23. Ando Y., Toyama T., Migita T. Chem. Commun., 1971, p. 756.
24. Matsuyama H., Minato H., Kobayashi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 3393.
25. Matsuyama H., Minato H., Kobayashi M. Ibid., 1975, v. 48, p. 3287.
26. Ando W., Higuchi H., Migita T. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 3365.
27. Gillespie R. J., Murray-Rast J., Murray-Rast P., Porter A. E. A. Chem. Commun., 1978, p. 83.
28. Gillespie R. J., Porter A. E. A., Willmott W. E. Ibid., 1978, p. 85.
29. Николаев А. В., Френх Ю., Коробицына И. К. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 1433.
30. Белкин Ю. В., Полежаева Н. А., Юдина Т. В. ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 606.
31. Ciganek E. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 4198.
32. Ando W., Kondo S., Nakayama K., Ichibori K., Kohoda H., Yamato H., Imai I., Nakaido S., Migita T. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 3870.
33. Ando W., Yagihara T., Kondo S., Nakayama K., Yamato H., Nakaido S., Migita T. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 1732.
34. Ando W., Nakayama K., Ichibori K., Migita T. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5146.
35. Vedejs E., Hayen J. P., Roach B. L., Spear K. L. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 1185.

36. Kondo S., Tsuda K. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edit., 1977, v. 15, p. 2797.
37. Tamagaki S., Oae S. Tetrahedron Letters, 1972, p. 1159.
38. Gronski P., Hartke K. Ibid., 1976, p. 4139.
39. Gronski P., Klaus H. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 272.
40. Gompper R., Eucher H. Ibid., 1966, B. 99, S. 727.
41. Cook A. P., Moffatt J. C. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 740.
42. Martin D., Niclas H. J. Chem. Ber., 1969, B. 102, S. 31.
43. Hochrainer A. Monatsh. Chem., 1966, B. 97, S. 823.
44. Goetz H., Klabuhn B., Marschner F., Honberg H., Scuballa W. Tetrahedron, 1971, v. 27, p. 999.
45. Nozaki H., Morita Z., Kondo K. Tetrahedron Letters, 1966, p. 2913.
46. Nozaki H., Tunemoto D., Morita Z., Nakamura K., Watanabe K., Takaku M., Kondo K. Tetrahedron, 1967, v. 23, p. 4279.
47. Луценко Л. Н., Болдырев Б. Г. Ж. орг. химии, 1969, т. 5, с. 1246.
48. Шевелев С. А., Семенов В. В., Файнзильберг А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 2032.
49. Шитов О. П., Кондратьев В. Н., Селезнев А. П., Тартаковский В. А. Там же, 1976, с. 479.
50. Doenfenback H., Ringsdorf H., Wilhelms R. E. Chem. Ber., 1970, B. 103, S. 183.
51. Sakaki K., Oae S. Tetrahedron Letters, 1976, p. 3703.
52. Шевелев С. А., Семенов В. В., Файнзильберг А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 711.
53. Шевелев С. А., Семенов В. В., Файнзильберг А. А. Там же, 1978, с. 1091.
54. Tamagaki S., Sakaki K. Chem. Letters, 1975, p. 503.
55. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А., Ракитин О. А. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 36.
56. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А., Астафуров В. М. Там же, 1975, т. 11, с. 508.
57. Садеков И. Д., Усачев А. И., Максименко А. А., Минкин В. И. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 935.
58. Бучихин Е. П., Кнышевич Р. П. Там же, 1977, т. 47, с. 1300.
59. Садеков И. Д., Максименко А. А., Усачев А. И., Минкин В. И. Там же, 1975, т. 45, с. 2562.
60. Садеков И. Д., Максименко А. А. Там же, 1977, т. 47, с. 2536.
61. Schnank K., Schuhknecht C. Synthesis, 1978, p. 678.
62. Winterfeldt E. Chem. Ber., 1965, B. 98, S. 1581.
63. Reich H., Trend J. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 2503.
64. Ernstbrunner E., Lloyd D. Lieb. Ann. Chem., 1971, B. 753, S. 196.
65. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А. Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 2228.
66. Magdesieva N. N., Kiandjetchian R. A., Ibragimov A. A. J. Organomet. Chem., 1972, v. 42, p. 399.
67. Магдесиева Н. Н., Ленгунен Нги, Колоскова Н. М. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 609.
68. Садеков И. Д., Усачев А. И., Максименко А. А., Минкин В. И. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2563.
69. Садеков И. Д., Усачев А. И., Бренъ В. А., Коробов М. С., Цейман И. Д., Минкин В. И. Там же, 1977, т. 47, с. 2232.
70. Hayward G. C., Hendra P. I. J. Chem. Soc., A, 1969, p. 1760.
71. Lambert G. B., Johnson D. H., Keske R. G., Mixan C. E. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 1872.
72. Wei K. T. H., Paul I. C., Chana M. M. Y., Musher J. I. Ibid., 1974, v. 96, p. 4099.
73. Acheson R. M., Stubbs J. L. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1972, p. 899.
74. Morijama M., Oae S., Numata T., Furukawa N. Chem. and Ind., 1976, p. 163.
75. Morijama M., Yoshimura T. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 3003.
76. Swern D., Ikeda J., Whitfield G. F. Tetrahedron Letters, 1972, p. 2635.
77. Haake M., Benack H. Synthesis, 1976, p. 310.
78. Haake M., Benack H. Ibid., 1976, p. 308.
79. Kral V., Arnold Z. Coll. Czech. Chem. Commun., 1978, v. 43, p. 1248.
80. Neidlein R., Strackebrandt B. Lieb. Ann. Chem., 1977, S. 914.
81. Kim K., Shine H. J. Tetrahedron Letters, 1974, p. 4413.
82. Kim K., Mani S. R., Shine H. J. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 3857.
83. Campbell S. J., Darwisch D. Canad. J. Chem., 1974, p. 52, p. 2953.
84. Nozaki H., Takaku M., Kondo K. Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 2145.
85. Johnson A. W., Amel R. T. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 1240.
86. Johnson A. W., Amel R. T. Tetrahedron Letters, 1966, p. 819.
87. Hayashi Y., Kobayashi M., Nozaki H. Tetrahedron, 1970, v. 26, p. 4353.
88. Takaku M., Hayasi Y., Nozaki H. Ibid., 1970, v. 26, p. 1263.
89. Nozaki H., Tunemoto D., Matubara S., Kondo K. Ibid., 1967, v. 23, p. 545.
90. Payne G. B. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 3517.
91. Kondo K., Lui Y., Tunemoto D. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, p. 1279.

92. Jeckel D., Gosselck J. *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 2101.
93. Nozaki H., Takaku M., Hayasi Y. *Ibid.*, 1967, p. 2303.
94. Nozaki H., Takaku M., Hayasi Y., Kondo K. *Tetrahedron*, 1968, v. 24, p. 6563.
95. Koenig H. Пат. ФРГ 1 643 677 (1967); С. А., 1976, v. 84, p. 58626 ј.
96. Shah J., Gosselck J. *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 989.
97. Kondo K., Tunemoto D. *Chem. Commun.*, 1972, p. 952.
98. Ratts K. W., Yao A. N. *J. Org. Chem.*, 1966, v. 31, p. 1689.
99. Nakajima Y., Muroi M., Oda J., Inouge Y. *Agr. Biol. Chem.*, 1973, v. 37, p. 277.
100. Tsuge O., Sakai K., Tashiro M. *Tetrahedron*, 1973, v. 29, p. 1983.
101. Christensen A. T., Witmore W. G. *Acta Cryst.*, 1969, v. 25B, p. 73.
102. Christensen A. T., Thom E. *Ibid.*, 1971, v. 27B, p. 581.
103. Саатсазов В. В., Кянджециан Р. А., Кузнецов С. И., Магдесиева Н. Н., Хоцянова Т. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 671.
104. Саатсазов В. В., Кянджециан Р. А., Кузнецов С. И., Магдесиева Н. Н., Хоцянова Т. Л. ДАН СССР, 1972, т. 206, с. 1130.
105. Ткачев В. В., Атовян Л. О., Садеков И. Д., Усачев А. И., Минкин В. И. Ж. структ. химии, 1978, т. 19, с. 679.
106. Bernarde F., Schlegel H., Whagbo M., Wolfe S. J. *Am. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 5633.
107. Семенов В. В., Мельникова Л. Г., Шевелев С. А., Файнзильберг А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 138.
108. Болдескул И. Е., Локтионова Р. А., Репина Л. А., Лысенко В. П. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2735.
109. Hochrainer A., Silhan W. *Monatsch. Chem.*, 1966, B. 97, S. 1477.
110. Миняев Р. М., Минкин В. И., Садеков И. Д., Наддака В. И. Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2019.
111. Шарбатян П. А., Терентьев П. Б., Садеков И. Д., Усачев А. И., Ниворожкин Л. Е., Константиновский Л. Е. Там же, 1980, т. 50, с. 1836.
112. Ratts K. W., Yao A. N. *J. Org. Chem.*, 1966, v. 31, p. 1185.
113. Johnson A. W., Amel R. T. *Canad. J. Chem.*, 1968, v. 46, p. 461.
114. Ratts K. W. *J. Org. Chem.*, 1972, v. 37, p. 848.
115. Нейланд О. Я., Калнинь С. В. Ж. орг. химии, 1968, т. 4, с. 140.
116. Калнинь С. В., Нейланд О. Я. Изв. АН ЛатвССР, 1971, с. 302.
117. Калнинь С. В., Нейланд О. Я. Там же, 1972, с. 43.
118. Калнинь С. В., Нейланд О. Я. Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 1606.
119. Friedrich K., Rieser J. *Lieb. Ann.*, 1976, S. 648.
120. Кянджециан Р. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1975.
121. Магдесиева Н. Н., Кянджециан Р. А., Даниленко В. А. Химия гетероциклических соединений, 1973, с. 1447.
122. Бренъ В. А., Малышева Е. Н., Минкин В. И. Реакц. способн. орг. соед., 1967, т. 4, с. 523.
123. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-на-Дону: Ростовский гос. университет, 1966.
124. Терентьев П. Б., Кянджециан Р. А., Магдесиева Н. Н. Ж. орг. химии, 1977, т. 12, с. 2504.
125. Шевелев С. А., Семенов В. В., Файнзильберг А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 2621.
126. Шевелев С. А., Семенов В. В., Файнзильберг А. А. Там же, 1977, с. 139.
127. Садеков И. Д., Усачев А. И., Минкин В. И. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 475.
128. Oae S., Nakaniishi A., Tsujimoto N. *Tetrahedron*, 1972, v. 28, p. 2981.
129. Tamagaki S., Tamura K., Kozuka S. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1978, v. 51, p. 333.
130. Шевелев С. А., Семенов В. В., Файнзильберг А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 2530.
131. Numato T., Oae S. *Chem. and Ind.*, 1973, p. 277.
132. Matsuyama H., Minato H., Kobayashi M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1978, v. 51, p. 563.
133. Владзимирская Е. В., Туркевич Н. М., Шевчук Р. Ф. Фарм. журнал (Киев), 1972, т. 27, с. 30.
134. Hayasi Y., Nozaki H. *Tetrahedron*, 1971, v. 27, p. 3085.
135. Sugimura Y., Isono K., Yamamoto J., Kishida Y. *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4985.
136. Takaku M., Hayasi Y., Nozaki H. *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2053.
137. Nozaki H., Takaku M., Tunemoto D., Yamamoto Y., Kondo K. *Nippon Kagaku Zasshi*, 1967, v. 88, p. 1; С. А., 1968, v. 69, p. 96078.
138. Trost B. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, p. 1587.
139. Cuffe J., Gillespie R. J., Porter A. E. *Chem. Commun.*, 1978, p. 641.
140. Gillespie R. J., Porter A. E. *Ibid.*, 1979, p. 50.
141. Matsuyama H., Minato H., Kobayashi M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, v. 46, p. 3828.
142. Matsuyama H., Minato H., Kobayashi M. *Ibid.*, 1973, v. 46, p. 2845.

143. *Field L., Chu H. K.* J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 1768.
144. *Tamagaki S., Hatanaka I.* Chem. Letters, 1976, p. 301.
145. *Tamagaki S., Hatanaka I.* Ibid., 1976, p. 1303.
146. *Tamagaki S., Tamara K., Kozuka S.* Ibid., 1977, p. 375.
147. *Садеков И. Д., Усачев А. И., Минкин В. И.* Ж. общ. химии, в печати.
148. *Guthrie R. D.* Adv. Carbohyd. Chem., 1961, v. 16, p. 105.
149. *Магдесиева Н. Н., Кянджецан Р. А., Ракитин О. А.* Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 2562.
150. *Yagihara T., Oae S.* Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 2759.
151. *Yagihara T., Oae S.* Int. J. Sulfur Chem., pt 1A, 1971, p. 159.
152. *Friedrich K., Rieser J.* Lieb. Ann. Chem., 1976, S. 656.
153. *Friedrich K., Rieser J.* Synthesis, 1970, p. 479.
154. *Wallenfels K., Friedrich K., Rieser J., Ertel W., Thieme H. K.* Angew. Chem., 1976, B. 88, S. 311.
155. *Tamagaki S., Hatanaka I., Tamura K.* Chem. Letters, 1976, p. 81.
156. *Tamagaki S., Tamura K., Kozuka S.* Ibid., 1977, p. 725.
157. *Арбузов Б. А., Белкин Ю. В., Полежаева Н. А., Юдина Т. В.* ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 1098.
158. *Арбузов Б. А., Белкин Ю. В., Полежаева Н. А., Юдина Т. В.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 1086.
159. *Арбузов Б. А., Белкин Ю. В., Полежаева Н. А., Юдина Т. В.* ДАН СССР, 1976, т. 230, с. 597.
160. *Белкин Ю. В., Полежаева Н. А., Арбузов Б. А.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 2617.
161. *Белкин Ю. В., Полежаева Н. А., Арбузов Б. А.* ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 95.
162. *Семенов В. В., Шевелев С. А., Файнзильберг А. А.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 2640.
163. *Koser G. F., Yu S. M.* J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 125.
164. *Нейланд О. Я., Кареле Б. Я.* Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 1611.
165. *Yamatoto M.* Chem. Commun., 1975, p. 289.
166. *Yamatoto M.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1976, p. 1688.
167. *Малетина И. И., Миронова А. А., Савина Т. И., Ягупольский Ю. Л.* Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 2416.
168. *Марковский Л. Н., Шермолович Ю. Г., Васильев В. В., Болдескул И. Е., Трач С. С., Зефиров Н. С.* Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 1659.
169. *Арбузов Б. А., Белкин Ю. В., Полежаева Н. А.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 1893.
170. *Yasumitsu T., Chisato M., Msazumi J.* Heterocycles, 1979, v. 12, p. 1179.
171. *Нейланд О. Я., Адамсоне Б. Я.* Хим. гетероц. соед., 1979, т. 12, с. 1695.
172. *Семенов В. В., Атовян Л. О., Головина Н. И., Мухина Г. А., Бурштейн К. Я., Шевелев С. А.* Изв. АН СССР, сер. хим. 1981, с. 801.
173. *Ниязымбетов М. Е., Петросян В. А., Семенов В. В., Шевелев С. А., Файнзильберг А. А.* Изв. АН СССР, сер. хим. 1979, с. 2654.
174. *Бутин К. П., Слободкин Г. М., Магдесиева Н. Н.* Вестник МГУ, Сер. 2: Хим., 1978, т. 19, с. 343.
175. *Tamagaki S., Hatanaka I., Kozuka S.* Mem. Fac. Eng., Osaka City Univ. 1977, v. 18, p. 81; C. A. 1978, v. 90, p. 22481t.
176. *Магдесиева Н. Н., Ле Нгуен Нги, Колоскова Н. М.* Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 124.
177. *Магдесиева Н. Н., Кянджецан Р. А.* Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 2396.
178. *Магдесиева Н. Н., Даниленко В. А.* Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 2428.
179. *Магдесиева Н. Н., Даниленко В. А.* Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 654.

Институт органической химии
АН СССР им. Н. Д. Зелинского,
Москва