

УДК 542.91 : 547.379.2

ХИМИЯ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СУЛЬФОНИЕВЫХ ИЛИДОВ

Белкин Ю. В., Полежаева Н. А.

Обзор посвящен химии стабилизированных сульфониевых илидов, т. е. илидов, несущих на карбанионном атоме углерода заместители, способные делокализовать имеющийся на нем отрицательный заряд. Рассмотрены физические свойства этого класса соединений. Описаны методы получения стабилизированных сульфониевых илидов, их перегруппировки и реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами. Рассмотрено строение и реакционная способность комплексов стабилизированных сульфониевых илидов с переходными металлами и их металлорганические производные. Указаны области практического использования стабилизированных сульфониевых илидов.

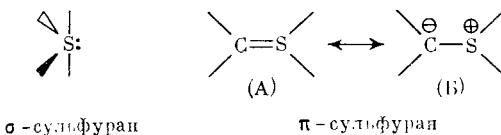
Библиография — 272 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	909
II. Физические свойства	910
III. Методы синтеза	915
IV. Химическая стабильность. Перегруппировки	917
V. Реакции с электрофильными реагентами	923
VI. Реакции с нуклеофильными реагентами	932
VII. Металлорганические производные и комплексы	936
VIII. Практическое применение	937

I. ВВЕДЕНИЕ

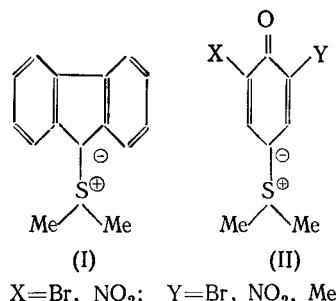
Органическая химия илидов серы является одной из бурно развивающихся областей органической химии. Илидами называются соединения, в которых отрицательно заряженный атом углерода соединен непосредственно с гетероатомом, несущим положительный заряд [1]. Систематизированная номенклатура илидов серы до сих пор отсутствует, однако большинство исследователей, по предложению Джонсона [1], считают их производными гипотетического сульфурана SH_4 . Отсюда могут быть рассмотрены два класса сульфуранов: σ -сульфураны, имеющие четыре σ -связи и неподеленную пару электронов, и π -сульфураны (илиды), имеющие две σ -связи, одну π -связь и неподеленную пару электронов. Структуру π -сульфуранов можно описать резонансом иленовой (A) и илидной (B) структур.



Для того чтобы избежать неоднозначности в названиях производных σ - и π -сульфуранов, в настоящем обзоре в названиях первых будет использован суффикс «ил», а в названиях последних — суффикс «илиден». Таким образом заместитель, содержащий тетракоординированную серу,

будет назван сульфуранильным, а трехкоординированную серу — сульфуранилиденовым.

Первые представители стабильных σ -сульфуранов, имеющие у атома серы электроотрицательные заместители, недавно получены Мартином с сотр. [2—4]. Первым стабильным π -сульфураном считается диметилсульфуранилиденфлуорен (I) [1, 5], который был синтезирован [6] около пятидесяти лет назад. Однако несомненно, что к этому классу соединений относятся синтезированные значительно раньше тионийхиноны (II) [7, 8].



До начала 60-х годов химия π -сульфуранов практически не изучалась, и только после блестящих работ Кори [9] и Францена [10, 11], вызванных стремлением расширить реакцию Виттига применительно к илидам серы, этот класс соединений стал предметом пристального внимания исследователей.

К настоящему времени в литературе имеется ряд обзоров по химии илидов серы [1, 4, 5, 12—25], из которых лишь один переведен на русский язык [1]. Однако они посвящены не только сульфониевым илидам, среди которых основное внимание уделено нестабилизованным, а многим родственным соединениям, например, сульфоксидам, сульфилиминам, оксосульфониевым илидам, сульфенам, сульфинам и т. д., что не позволяет достаточно полно охватить химию сульфониевых илидов.

Данный обзор посвящен химии стабилизированных сульфониевых илидов, т. е. илидов, у карбанионного атома углерода которых расположены электроноакцепторные заместители, способные делокализовать имеющийся на нем отрицательный заряд. Понижение нуклеофильности карбанионного атома углерода илидов приводит к заметному изменению их химических свойств по сравнению с нестабилизованными сульфониевыми илидами, что дает возможность считать химию стабилизированных илидов сульфонания вполне самостоятельной областью органической химии.

II. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

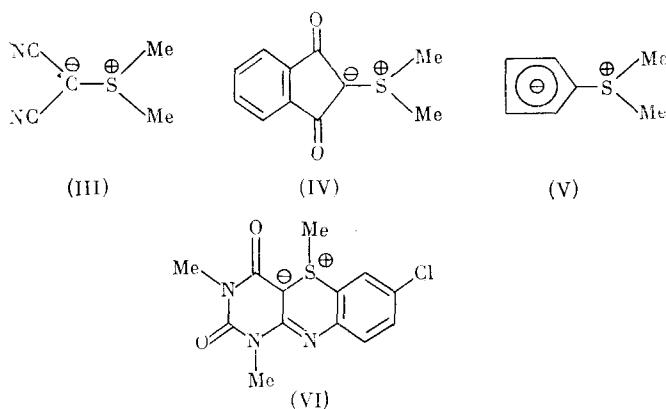
Главным вопросом, на который было обращено внимание исследователей при изучении физических свойств сульфониевых илидов, был вопрос о природе илидной связи. Первоначально большинство исследователей принимало, что d -орбитали серы эффективно участвуют в стабилизации отрицательного заряда на карбанионе посредством $p_{\pi}-d_{\pi}$ -связывания [1, 18, 19]. При этом считалось, что $p_{\pi}-d_{\pi}$ -связыванию благоприятствует наличие на атоме серы илида положительного заряда или связанных с серой или с α -атомом углерода сильных электроноакцепторных заместителей [26—28]. Недавно на примере простейшего сульфониевого илида SH_2CH_2 авторы работы [29] рассмотрели вопрос об участии $3d$ -орбиталей серы в образовании $\text{C}-\text{S}$ -илидной связи. Используя

метод МО Хартри—Фока, они пришли к выводу, что использование d -орбиталей для ВЗМО илида дает заметный выигрыш энергии. Кроме того, участие d -орбиталей в образовании С—S-илидной связи подтверждается, по мнению авторов [29], распределением зарядов в молекуле илида. Эти данные аналогичны полученным ранее для илидов фосфора [30].

В последние годы появились работы [5, 31—34], в которых участие в связывании d -орбиталей элементов третьего периода (P, S, Si) подвергается сомнению или отрицается. В этих работах отличия свойств соединений фосфора, серы и кремния от свойств их аналогов второго периода объяснены различием в эффективных размерах их s - и p -орбиталей [31], доступностью низколежащих π^* -орбиталей фосфониевого и сульфониевого катионов [32] или возможностью расширения валентной оболочки гетероатома только за счет комбинации орбиталей s - и p -типа [33, 34].

Таким образом, вопрос об участии d -орбиталей гетероатомов элементов третьего периода в образовании связей и, в частности, C—S-илидной связи, в настоящее время остается открытым.

Физические свойства стабилизированных сульфониевых илидов изучены достаточно хорошо. Так, по данным рентгеноструктурного анализа установлена молекулярная структура диметилсульфурилидендицианометана (III) [35, 36], 2-диметилсульфурилиденциандиона-1,3 (IV) [37], диметилсульфурилиденцикlopентадиена (V) [38] и 7-хлор-1,3,5- trimetil-5Н-пиrimido[5,4-*b*][1,4]бензотиазин-2,4-[1Н, 3Н]диона (VI) [39].

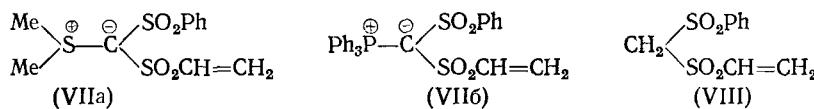


Атом серы в илидах пирамидален, длина C—S-илидной связи (1,71—1,72 Å) меньше длины простой C—S-связи (1,809 Å) [19] и близка к длине C—S-связи в этилентиомочевине (1,708 Å), для которой вклад двоесвязанности оценен в ~20% [39]. Следует отметить, что в сульфо-ниевых солях, где отрицательный заряд сосредоточен на анионе, длины всех C—S-связей близки к длине стандартной ординарной связи [38]. Связи карбанионного атома углерода с соседними атомами углерода укорочены (1,40—1,43 Å), а C—O-связи присоединенных к карбанионному углероду карбонильных групп удлинены (1,23—1,24 Å) по сравнению с обычными значениями для C—C- и C—O-связей [19, 39, 40]. В случае илида (V) распределение длин связей в циклопентадиеновом цикле приближается к выровненному и напоминает структуру аналогичного илида фосфора, для которого было оценено соотношение илидной (~80%) и иленовой (~20%) структур [38]. Соотношение последних в

сульфониевом илиде примерно то же, что подтверждается данными спектров ЯМР ^{13}C , полученными недавно для соответствующих сульфониевого и фосфониевого илидов [41].

Из рентгеноструктурных данных следует, что и сульфониевая, и электроноакцепторные группы у карбанионного атома углерода участвуют в делокализации имеющегося на нем отрицательного заряда. Это находит свое отражение и в ИК-спектрах сульфониевых илидов, где в случае карбонил- [35, 42, 43], циан- [35, 44], сульфонил- [45], фосфорил- [46] и нитро- [47] стабилизированных сульфониевых илидов наблюдается смещение полос валентных колебаний этих групп в сторону меньших частот по сравнению с соответствующими сульфониевыми со-лями [35, 42, 44, 45] и другими карбонильными, нитрильными, сульфонильными, фосфорильными и нитросоединениями [48], аналогично наблюдавшемуся для илидов фосфора [1].

В УФ-спектрах диметилсульфуриналиденового (VIIа) и трифенилфосфоранилиденового (VIIб) производных винилсульфонилфенилсульфонилметана [44] наблюдается уширение фенильной полосы илидов и сглаживание ее тонкой структуры по сравнению с исходным метиленовым соединением (VIII).

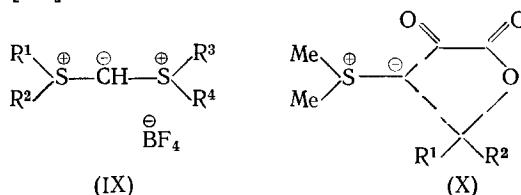


Это свидетельствует об относительно высокой электронной плотности на карбанионе в илидах, т. е. илиды существуют преимущественно в илидной форме (Б). Анализ УФ-спектра и расчет энергии переходов диметилсульфурианилиденцикlopентадиена (V) показал [49, 50], что илидная структура (Б) дает 83% вклада в основное состояние, причем последнее стабилизировано относительно иленовой структуры (А) на 1,038 эВ (24 ккал). Аналогичные данные были получены в работах [51—53]. В УФ-спектрах карбонилстабилизированных сульфониевых илидов наблюдается поглощение, которое по интенсивности и положению полос близко к поглощению енольной формы соответствующего метиленового соединения, но заметно отличается от поглощения соответствующих натриевых солей енольных форм [43].

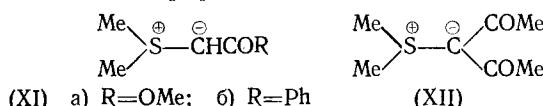
О распределении зарядов в сульфониевых илидах можно судить по данным метода дипольных моментов, имеющимся для сульфуранилиденовых производных дицианометана [35, 54], индандион-1,3 [54], флуорена [1] и производных циклопентадиена [53, 55]. Высокая величина их дипольного момента (4—8 Д) говорит о том, что заряды в сульфониевых илидах заметно разделены. Однако дипольные моменты илидов меньше величины, рассчитанной для илидной структуры (Б) [1], т. е. иленовая структура (А) вносит заметный вклад в илид-иленовый резонанс. Величина дипольного момента илида зависит от природы заместителей у атома серы. Так, замещение алкильной группы у серы на фенильную приводит к увеличению дипольного момента илида на 0,4—0,8 Д [54]. Введение в пара-положение S-фенильной группы метилфенилсульфуранилиденовых производных индандиона-1,3 и дицианометана метоксигруппы приводит к увеличению дипольного момента илида по сравнению с дипольным моментом незамещенного аналога, а введение галогена или ацетильной группы понижает дипольный момент илида [54], что указывает на полярность и легкую поляризуемость илидной связи. В противоположность приведенным выше данным. Люмброзо и др. [55] при изучении дипольных моментов сульфониевых, фосфониевых и

арсониевых илидов производных циклопентадиена пришли к выводу о преобладании в них иленовой структуры (A).

Для понимания геометрии и электронных взаимодействий в сульфониевых илидах важны данные ЯМР-спектроскопии. Наличие на сере положительного заряда приводит к дезэкранированию связанных с ней заместителей [42, 43, 56—58]. Асимметрия тетраэдрического атома серы обуславливает зависящую от природы растворителя неэквивалентность метиленовых протонов бензильных или этильных заместителей [43, 59—61], аналогично отмеченному для сульфониевых солей и ряда других серусодержащих соединений [62]. В случае диметилсульфурунилиденовых производных ацетофенона и β -дикарбонильных соединений неэквивалентность протонов S-метильных групп не наблюдается даже при -60°C [59], что, вероятно, объясняется легкостью инверсии на атоме серы. Затруднение пирамидальной инверсии у серы должно приводить к неэквивалентности S-метильных групп, что и было недавно показано для ряда 1,3-бис-сульфониевых илидов (IX) в интервале температур 40— 80°C [63]. Было установлено, что энергия активации этого процесса при 80°C равна 19,8 ккал/моль, причем барьер инверсии понижается на ~ 5 ккал/моль при переходе от соли к илиду. Неэквивалентность протонов S-метильных групп может быть обусловлена наличием у карбанионного атома углерода хирального центра, что наблюдалось для производных 4-диметилсульфурунилиден-2,3-диоксотетрагидрофурана (X) ($\Delta\delta \approx 0,16$ м. д.), причем неэквивалентность не исчезает в интервале температур 30— 100°C [64].



Как было показано при изучении молекулярной структуры стабилизированных сульфониевых илидов (см. выше), связи карбанионного атома углерода с соседними заместителями укорочены, поэтому для стабилизированных сульфониевых илидов можно ожидать существования поворотных изомеров. Возможность этого показана при изучении ПМР-спектров диметилсульфурунилиденметилкарбоксилата (XIa) [58] и диметилсульфурунилиденациетилацетона (XII) [59], где при изменении температуры наблюдали неэквивалентность протонов метиновой и С-метильных групп. Наличие подобных изомеров у диметилсульфурунилиденациетофенона (XIb) было доказано химически, так как метилирование его триметилоксонийтетрафторборатом привело к образованию смеси *цикло*- и *транс*-виниловых эфиров в соотношении 94 : 6 [65].



Весьма ценную информацию о реакционной способности стабилизированных сульфониевых илидов дают спектры ЯМР ^{13}C , изучение которых позволяет судить об электронном состоянии атомов углерода в молекуле илида [41, 66—69]. Величина константы спин-спинового взаимодействия карбанионного атома углерода с метиновым протоном в илиде (XIb) ($J_{^{13}\text{C}-\text{H}_2} = 179,7$ Гц) подтверждает, что этот атом sp^2 -гибризован. Сдвиг сигнала ядер карбонильного атома углерода в сторону

более сильного поля, в карбонилстабилизированных сульфониевых илидах по сравнению с сигналом этого атома углерода в соответствующих сульфониевых солях ($-9,5 \div -11,8$ м. д.) позволяет сделать вывод о важности вклада илидной структуры (Б) в илен-илидный резонанс [66]. Замещение метинового атома водорода в илиде на акцепторный заместитель ведет к сдвигу сигнала карбанионного атома углерода в низкие поля, и нуклеофильность подобных илидов понижается [66, 67].

Важные данные об электронных взаимодействиях в сульфониевых илидах дает изучение основности илидов или кислотности соответствующих сульфониевых солей. Так, основность сульфурилиденовых производных ацетофенона понижается при введении в *пара*-положение S-фенильной или фенацильной группы электроноакцепторных заместителей [70, 71]. Сходные данные получены для фосфониевых аналогов [72]. Основность сульфониевых илидов уменьшается в ряду заместителей у серы: $\text{Me} > \text{Et} > \text{изо-Pr} > \text{Ph}$, т. е. диалкилсульфониевая группа в меньшей степени, чем дифенилсульфониевая, участвует в делокализации отрицательного заряда на карбанионе [73—75]. Таким образом, введение групп, стабилизирующих илид, ведет к понижению его основности из-за большей делокализации отрицательного заряда на карбанионе.

Основность сульфониевых илидов ниже, чем у соответствующих фосфониевых и аммониевых аналогов и повышается в ряду: $\text{S} < \text{P} < \text{N}$ [70, 71], зависящем от степени участия ониевой группы в стабилизации карбанионной системы илида. Зависимость стабилизирующего действия ониевой группы от природы гетероатома ($\text{S} \approx \text{Se} \gg \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$) была определена при изучении ПМР-, УФ-спектров и основности соответствующих илидов циклопентадиена [55, 75—77]; аналогичный ряд $\text{S} > \text{P} > \text{As} > \text{N}$ получен при изучении скоростей изотопного обмена ониевых солей с D_2O [78]. Эти данные часто приводят как доказательство делокализации отрицательного заряда карбаниона на *d*-орбитали серы [1, 55, 70], однако авторы работы [71] считают это сомнительным, так как свойства рассмотренных илидов можно объяснить и без привлечения «концепции *d*-орбиталей».

Большой интерес представляет получение оптически активных стабилизированных сульфониевых илидов. Первая попытка их синтеза была безуспешной [59], очевидно, из-за легкой их рацемизации. Теоретический расчет барьеров пирамидальной инверсии и внутреннего вращения относительно формально двойной C—S-илидной связи показал, что аутомеризация илидов протекает как двустадийный процесс [79]. Инверсия пирамиды серы предшествует поворот по C—S-илидной связи, причем переходным состоянием служит *goos*-конформация. Рассчитанный барьер инверсии пирамиды у серы (35,3 ккал/моль) отвечает условию ее конфигурационной устойчивости; барьер вращения по C—S-илидной связи составляет 8,7 ккал/моль [79]. В [80] получен оптически активный (—)-метилэтилсульфурилиденакетофенон и показано, что он рацемизуется при 90°C в 200 раз быстрее соответствующей сульфониевой соли и в $\sim 10^{11}$ раз быстрее метил-*n*-толилсульфоксида. Энталпия активации для илида равна 23,3 ккал, тогда как для сульфониевых солей она составляет $25 \div 29$ ккал, а для сульфоксидов — $35 \div 43$ ккал [80, 81]. Большая легкость рацемизации илида объясняется тем, что взаимодействие сульфониевого центра с карбанионной частью илида стабилизирует переходное состояние для его инверсии [80, 81]. То, что рацемизация илида происходит по механизму пирамидальной инверсии, было подтверждено авторами работы [82]. Они нашли, что объем активации этого процесса близок к нулю ($\Delta V^* \sim 0$) в отличие от метил-

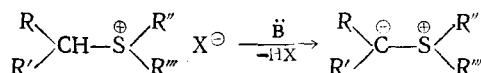
этил-*трет*-бутилсульфониевого иона ($\Delta V^\ddagger = +6,4$), для которого значение более соответствует переходному состоянию, включающему частичную диссоциацию. Позднее был получен ряд оптически активных сульфониевых илидов, стабилизированных двумя карбонильными группами [83, 84].

Таким образом, стабилизированные сульфониевые илиды являются весьма своеобразным классом органических соединений. Они высокополярны и их стабильность обусловлена степенью делокализации электронной плотности в молекуле.

III. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

К настоящему времени известно несколько методов получения стабилизированных сульфониевых илидов: «солевой метод», «иодониевый метод», реакция сульфидов с диазосоединениями и другие, менее общие методы.

Солевой метод заключается в депротонировании готовых или полученных *in situ* сульфониевых солей подходящим основанием.



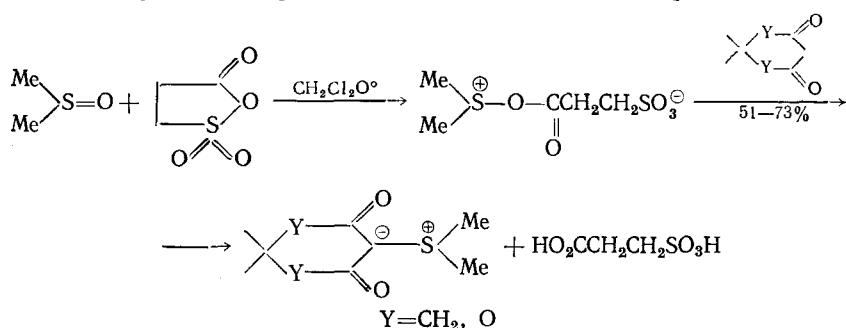
Выбор основания, в качестве которого могут выступать поташ, амины, алкоголяты, гидрид нагрия в ДМСО и т. д. [5, 85], определяется кислотностью протона у α -углеродного атома соли. Этот метод был успешно применен для синтеза ряда карбонилстабилизированных сульфониевых илидов [42, 86—89]. Применимость «солевого метода» для синтеза стабилизированных сульфониевых илидов ограничена доступностью сульфониевых солей и протеканием побочных реакций β -элиминирования и образования σ -сульфуранов [5].

Разновидностью «солевого метода» является способ, основанный на замещении протона у карбанионного атома углерода илида. Попытки алкилирования сульфурилиденовых производных ацетофенона иодистым метилом, бромистым бензилом [42, 56, 57], α -галогенкетонами [90, 91] были безуспешны, так как сопровождались дезалкилированием образующейся сульфониевой соли. Более успешными оказались реакции подобных илидов с пикрилхлоридом [92], окисями ароматических аминов (С-арилирование) [93], виниловыми эфирами (С-алкенилирование) [94], фенилсульфенилхлоридом [95] и фенилсульфенилдиэтиламином [96] (сульфенилирование), которые привели к новым, стабилизованным илидам сульфония.

Карбонилстабилизированные сульфониевые илиды можно получить ацилированием илидов, несущих протон на карбанионном атоме углерода. В качестве ацилирующих агентов используются ангидриды кислот [42, 97—99], изоцианаты [59, 90, 99, 100], азиды кислот [101, 102], альдегиды, α -дикетоны, эфиры α -кетокарбоновых кислот [63] и ацилгалогениды [42, 64, 95, 98, 99, 103—107]. Использование ацилгалогенидов для ацилирования монокарбонилстабилизированных сульфониевых илидов ограничено образованием побочных продуктов О-ацилирования, что, очевидно, связано с енолятной стабилизацией илидов [42].

К солевому методу относится и конденсация сульфоксидов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, протекающая

через промежуточное образование солей [5, 18, 19, 108]:

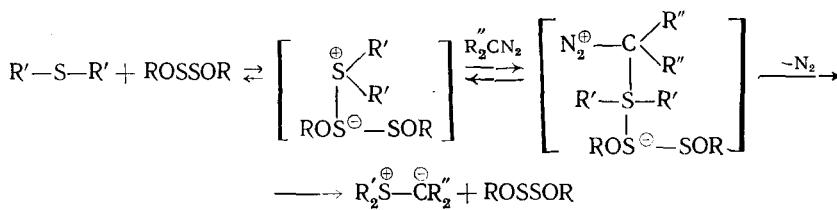


Эта реакция идет в типичных условиях реакций дегидратации, в присутствии таких дегидратирующих агентов как сульфопропионовый ангидрид [108], уксусный ангидрид [5, 14, 18, 19] (хотя при использовании последнего выход илида низок из-за конкурирующей реакции Пуммерера [109]), пятиокись фосфора [59], хлористый тионил [59, 100], арилцианаты [111—113], серный ангидрид [114—115] и дициклогексилкарбодиимид [35, 52, 116, 117]. Все эти реагенты образуют с сульфоксидами сульфониевые соли или комплексы, которые легко реагируют с соединениями, содержащими активную метиленовую группу. Это подтверждено реакциями устойчивого бетамина, образующегося при взаимодействии ДМСО с сульфопропионовым ангидридом [108] и стабильных сульфониевых солей [59, 118] с соединениями, содержащими активную метиленовую группу, или их натриевыми солями, в результате которых получены соответствующие сульфониевые илиды. Выход илида и скорость его образования при проведении конденсации в уксусном ангидриде можно повысить добавлением к реакционной смеси перхлоратов щелочных металлов, облегчающих образование ацилоксисульфониевой соли [119]. Недавно для синтеза стабилизированных сelenониевых илидов была успешно использована реакция органических селениддигалогенидов с соединениями, содержащими активную метиленовую группу [120]. Попытки использовать этот метод для синтеза сульфониевых илидов оказались безуспешными, так как промежуточные сульфониевые соли легко разлагались с образованием олефина и α -галогенкарбонильного соединения [121].

Прямым методом получения стабилизированных сульфониевых илидов является термическое, фотолитическое [17, 25, 67, 122—126] или катализитическое разложение [127] диазосоединений в присутствии сульфидов. Реакция, очевидно, идет посредством нуклеофильной атаки сульфида на образующийся при распаде диазосоединения синглетный карбен; показана высокая стереоселективность этого процесса [128]. Термическое разложение диазосоединений обычно проводят в присутствии безводного сульфата меди или порошка металлической меди. Этот метод применим к получению илидов из таких слабонуклеофильных сульфидов, как диарилсульфиды или дibenзотиофен [129]. Следует отметить, что диалкилсульфиды в этой реакции примерно в 4—6 раз более реакционноспособны по отношению к карбену, чем олефины [126, 129].

Катализитическое разложение диазосоединений в присутствии сульфидов легко протекает при комнатной температуре в отсутствие света, если к реакционной смеси добавлены диалкоксидисульфиды [127]; вероятно,

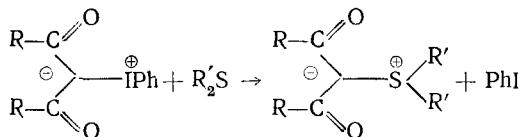
процесс проходит по следующей схеме:



Образование комплекса сульфида с диалкоксидисульфидом зафиксировано в реакции тетраметиленсульфида с диметоксидисульфидом [127].

Во всех случаях выход илида понижается с уменьшением нуклеофильности сульфида и увеличением разветвленности его углеводородных радикалов. Кроме того, понижение выхода илида может быть обусловлено протеканием в условиях проведения реакций перегруппировок и процессов расщепления илида [17, 25, 129, 130] (см. гл. IV).

«Иодониевый метод» синтеза стабилизированных сульфониевых илидов заключается в переилидировании иодониевых бетаинов сульфидами [131—138].



Катализаторами этих реакций являются соли одно- или двухвалентной меди [131—135, 138] и *n*-толуолсульфокислота [136, 137]. Хотя механизм этой реакции не изучен, вероятно, при использовании солей меди она идет через промежуточное образование карбена, а в присутствии *n*-толуолсульфокислоты промежуточная иодониевая соль расщепляется нуклеофильным сульфидом по связи С—I и образующийся тозилат сульфония депротонируется далее противоионом, что приводит к соответствующему илиду.

Для синтеза стабилизированных сульфониевых илидов применим также ряд менее общих методов. Так, илиды могут быть получены переилидированием других сульфониевых илидов в присутствии дисульфидов, активированных электроноакцепторными группами (диалкоксидисульфиды, тиоцианоген и др.) [139], или электрофильных моносульфидов (арилтиоцианаты, *n*-оксифенилтрифторметилсульфид и др.) [69], а также переилидированием селенониевых илидов сульфидами в присутствии сероуглерода [140]. Стабилизированные сульфониевые илиды можно получить присоединением ДМСО к ацетилендикарбоновому эфиру [103] или, в случае сульфуанилиденовых производных дицианометана, взаимодействием сульфидов с окисью тетрацианэтилена [44, 110].

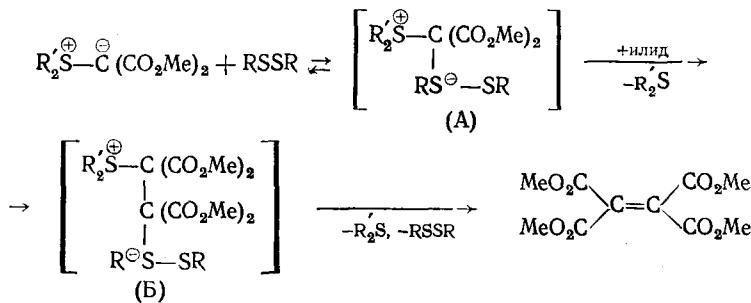
IV. ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ. ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Выше указывалось, что стабильность сульфониевых илидов обусловлена главным образом, степенью делокализации электронной плотности в их молекулах под действием электроноакцепторных заместителей.

О действии окислителей на стабилизированные сульфониевые илиды до сих пор ничего не известно. В небольшом числе работ [103, 141—143] исследованы реакции восстановления. При гидрировании илидов или

действии на них гидрида натрия происходит расщепление илидной связи с образованием сульфида и углеводородного остатка. И лишь в одном случае отмечено восстановление карбонильной группы без затрагивания илидной связи [143]. Более подробно изучена гидролитическая устойчивость стабилизированных сульфониевых илидов; она будет рассмотрена ниже в гл. VI.

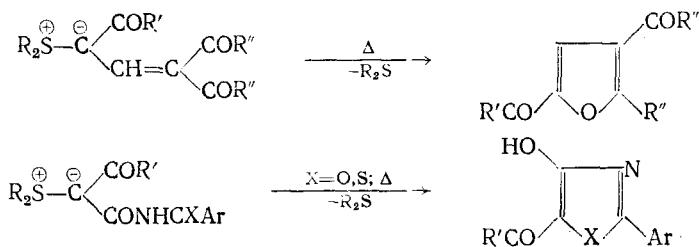
Разложение стабилизированных сульфониевых илидов можно провести термически, фотолитически и каталитически; при этом очень часто протекают те или иные виды перегруппировок. Каталитическое разложение илидов легко происходит в присутствии дисульфидов, активированных электроноакцепторными заместителями [144]. При этом илиды располагаются в следующий ряд согласно уменьшению их реакционной способности: $R_2S^{\oplus}-CHCOPh > R_2S^{\oplus}-C(CO_2Me)_2 \approx R_2S^{\oplus}-C(CN)_2 \gg R_2S^{\oplus}-C(CO_2Me)(COMe)$, который сходен с рядом уменьшения нуклеофильности карбанионного атома углерода. Разложение илида, включающее его комплекс с дисульфидом, можно представить следующей схемой:



Таким образом, олефин образуется при разложении комплекса (Б), получающегося путем нуклеофильного замещения сульфониевой группы комплекса (А) другой молекулой илида. В случае высоконуклеофильных сульфурилиденовых производных ацетофенона образующийся олефин реагирует с исходным илидом, приводя к соответствующим производным циклопропана [144]. Возможность образования циклопропановых производных из илидов и олефинов подтверждена изучением разложения ацилдиазосоединений в присутствии сульфидов [144—146].

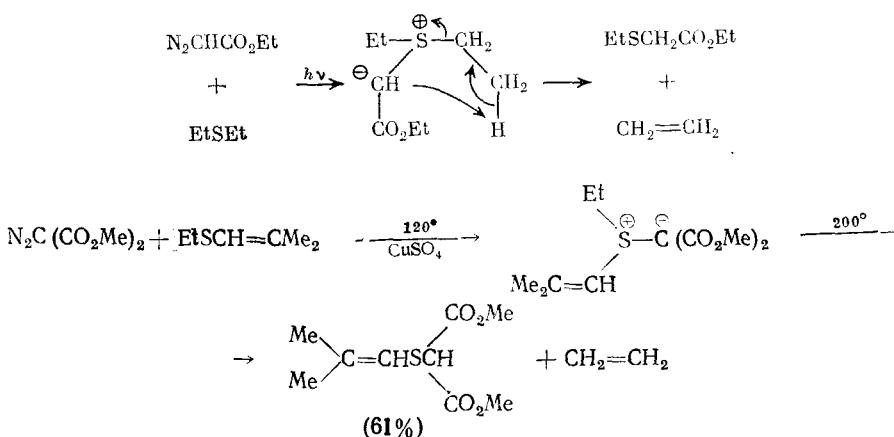
Термическое и фотолитическое разложение монокарбонилстабилизированных сульфониевых илидов приводит к соответствующим *транс*-замещенным производным циклопропана [18, 56—58, 98, 147—151]. Для объяснения этого процесса в случае фотолитического разложения илида предложен «карбеновый» механизм [148, 149], а в случае термического разложения — как «карбеновый», так и «ионный» механизмы [56, 147—150], которые были подтверждены экспериментально: карбеновый — улавливанием промежуточного карбена диметилбензиламином [56, 57], трифенилfosфином [149], циклогексеном [147, 148] и другими соединениями, легко реагирующими с карбенами [152], а ионный — превращением диметилсульфурилиденациетофенона (ХIб) в *транс*-трибензоилциклопропан при катализе этой реакции фенацилсульфониевой солью [56, 147, 150, 151]. (Подробнее об этих механизмах см. [18].) Следует отметить, что сульфониевые илиды, стабилизированные двумя электроноакцепторными группами, из-за низкой нуклеофильности карбанионного атома углерода в реакции циклопропанирования не вступают [144]. Однако если одна из стабилизирующих групп аллилацетатная

или (тио)карбамоильная, то становится возможным процесс внутримолекулярной циклизации илида, приводящий к производным фурана, оксазола или тиазола [100, 153]:

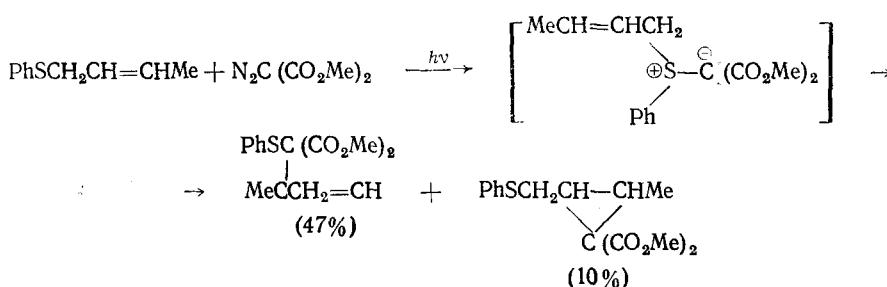


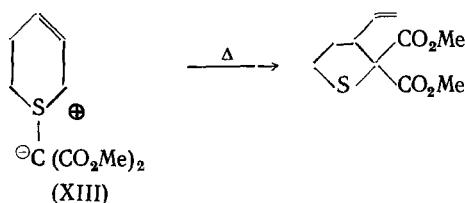
В том случае, когда к сульфониевой сере присоединен заместитель, несущий β -атомы водорода (этил, трет-бутил), вместо реакции циклопропанирования наблюдаются процессы β -элиминирования, в результате которых образуются алкилтиоацетаты или алкенилтиомалонаты и олефины (схема 1) [126, 154, 155]. Подробнее о процессах β -элиминирования см. [17, 25].

Схема 1



При разложении стабилизированных сульфониевых илидов наряду с реакциями циклопропанирования, циклизации и β -элиминирования возможно протекание различных перегруппировок. Так, при термическом или фотолитическом разложении S-аллилзамещенных сульфониевых илидов, в том числе циклической структуры (XIII) происходят [2, 3]-сигматропные перегруппировки, приводящие к образованию гомоаллильных сульфидов [130, 154].

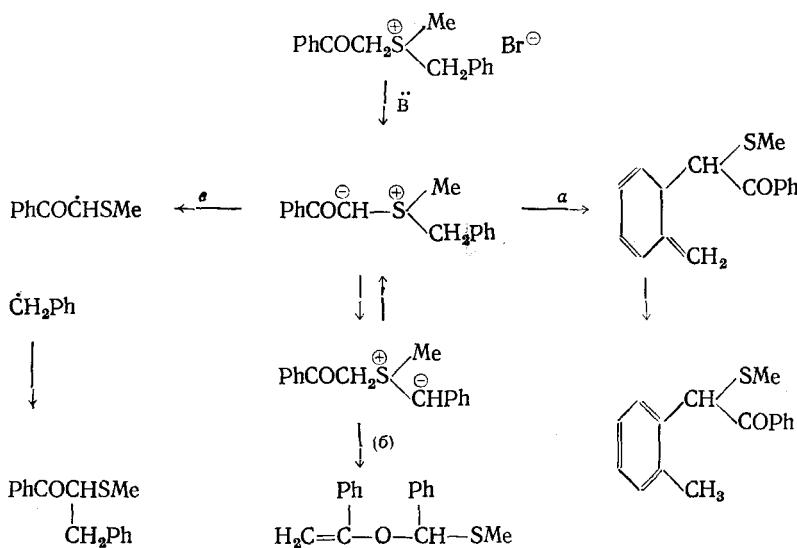




Эти перегруппировки разрешены орбитальной симметрией [156], и происходят при нагревании или фотолизе илидов с полной инверсией аллильного заместителя [130, 154]. Недавно метод последовательных [2,3]-сигматропных сдвигов был применен для синтеза 8- и 11-членных гетероциклов [157]. Следует отметить, что подобные [2,3]-сигматропные перегруппировки наблюдаются и у нестабильных оксониевых, аммониевых и галогенониевых соединений [130, 158].

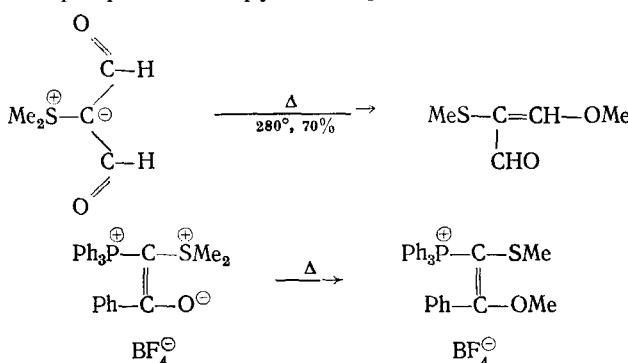
К этому же типу перегруппировок можно отнести перегруппировку Соммле — Хаузера, приводящую к продукту замещения в ароматическом ядре (направление *a*) [1, 159] и 1,5-перегруппировку карбонил- или цианстабилизированных сульфониевых илидов, протекающие с образованием еноильных монотиоацеталей в случае карбонилстабилизированных илидов (направление *b*) [159, 160] или кетениминов [161]; в последнем случае происходит миграция алкильной группы от атома серы к азоту нитрильной группы (схема 2).

Схема 2



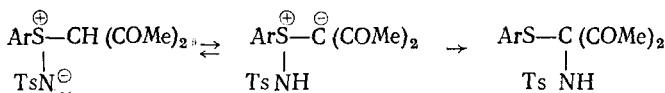
Протеканию этих перегруппировок благоприятствует использование протонного растворителя, способствующего происходящим здесь процессам переноса протона. Соотношение продуктов, образующихся по направлениям *a* и *b*, зависит от скорости установления равновесия между двумя илидными формами и может контролироваться концентрацией основания [159]. Возможность 1,5-миграции алкильной группы показана не только для монокарбонилстабилизированных сульфониевых илидов, но и для илидов, стабилизированных двумя карбонильными или

карбонильной и фосфониевой группами [85, 162].

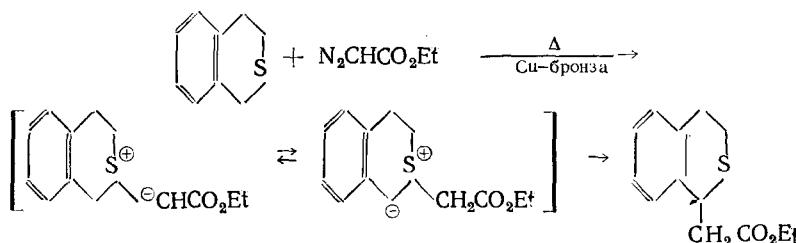


При использовании аprotонного растворителя с этими перегруппировками (направления *a* и *b*) начинает конкурировать [1,2]-сигматропный сдвиг (направление *в*) S-алкильной группы — перегруппировка Стивенса, причем отмечено, что ей благоприятствует повышение температуры [159]. Кроме того, как недавно было показано на примере сульфуранилиденовых производных пиримидо-1,4-бензотиазина [163], направление перегруппировки зависит от природы заместителей в илиде и условий проведения реакций (термолиз или фотолиз).

Перегруппировка Стивенса была открыта в 1932 г. [164] и заключалась в превращении метилбензилсульфоний бромида в метанольном растворе метилата натрия в α -тиометил- β -фенилпропиофенон (очевидно, через промежуточное образование илида). Согласованный механизм термической перегруппировки Стивенса запрещен орбитальной симметрией [156], поэтому более вероятным является механизм, включающий процесс диссоциации — рекомбинации. Это подтверждается тем, что реакция характеризуется очень малым значением ρ при варьировании заместителей в фенильном ядре бензильной группы [165, 166] и появлением в ПМР-спектре бензильных протонов эффекта химически индуцированной динамической поляризации ядер [129, 165—167]. Интересный пример 1,2-сдвига наблюдался недавно [168] на новом типе сульфониевых илидов, имеющих на сульфониевой сере аминогруппу:

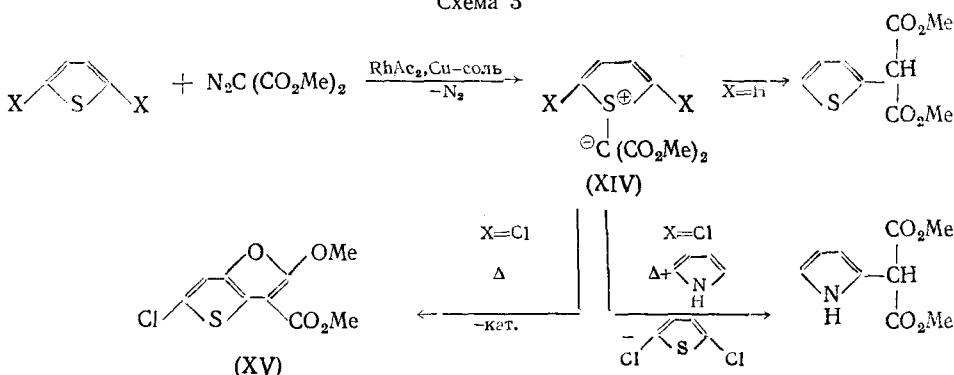


Включение атома серы в шестичленный цикл, по-видимому, делает процесс 1,2-миграции S-алкильной группы энергетически невыгодным, так как он должен протекать с образованием тиетанового кольца. В этом случае наблюдается миграция не S-алкильного заместителя, а метиленкарбэтоксильного, очевидно, через промежуточное образование нестабильного илида [169].

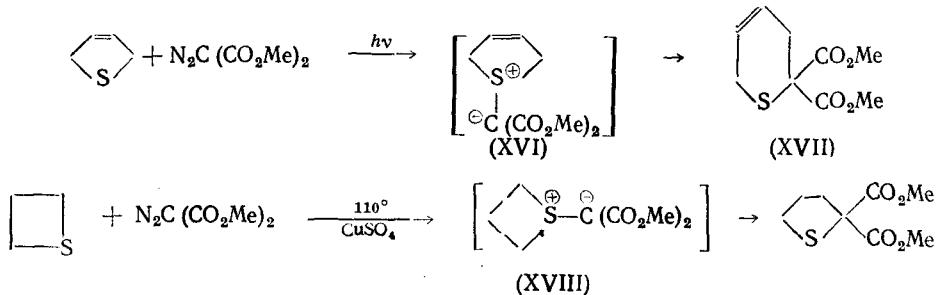


Недавно подобная миграция диметилмалонатной группы наблюдалась при термической перегруппировке илидов — производных тиофена, протекающей при нагревании их в присутствии родиевого или медного катализаторов [170]. При этом, если α -положения тиофенового кольца замещены, то в присутствии указанных катализаторов илид диссоциирует на сульфид и карбен; последний был уловлен активированными ароматическими соединениями (пиррол, индол, аизол и др.) [152]. Следует отметить, что тщательно очищенный от катализатора илид (XIV) претерпевает не распад на сульфид и карбен, а внутримолекулярную перегруппировку малонатного заместителя от атома серы в α -положение тиофенового кольца с последующим замыканием цикла, отщеплением HCl и образованием метилового эфира 5-хлор-2-метокситиено[3,2-*b*]фuran-3-карбоновой кислоты (XV) (схема 3) [171].

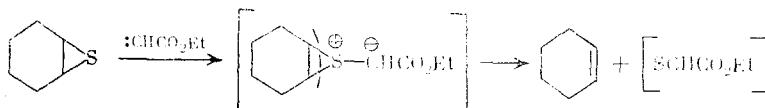
Схема 3



Таким образом, включение сульфониевой серы в цикл существенно сказывается на направлении разложения илида. Влияние размера цикла и имеющихся в нем заместителей на стабильность илидов и направление их разложения можно проиллюстрировать следующими примерами. Сульфониевые илиды, полученные из тиофана, тетрагидротиапирана, тиепана и диметилдиазомалоната, не разлагаются при нагревании их при 235°C в течение 10 часов [129]. По-другому, как указывалось выше, ведут себя илиды, полученные из производных тиофена (XIV) или Δ^3 -дигидротиапирана (XIII) и диметилдиазомалоната. Первый из них претерпевает 1,2-сдвиг малонатной группы или разлагается на сульфид и карбен [152, 170, 171], а второй дает продукты [2,3]-сигматропной перегруппировки, сопровождающейся сужением цикла [130]. У илида (XVI), полученного из 2,5-дигидротиофена и диметилдиазомалоната, наблюдается обратная картина: более выгодной является перегруппировка Стивенса, приводящая к стабильному Δ^3 -5,5-дикарбометокситиапирану (XVII), а не [2,3]-сигматропная перегруппировка, которая ведет к стерически напряженному тиетану [130].



Сульфониевый илид (XVIII), образующийся в реакции тиетана с диметилдиазомалонатом, легко перегруппировывается в 2-дикарбметокситетрагидротиофен [129]. Протекание этого процесса, очевидно, обусловлено, с одной стороны, превращением серы из четырехвалентной в двухвалентную, а с другой,— образованием менее напряженного пятичленного цикла. Аналогично протекают реакции кетокарбенов с оксетанами [172]. Если сера включена в тирановый цикл, то в реакции такого сульфида с карбеном стабильный илид также не образуется. Перегруппировка Стивенса привела бы здесь к напряженному тиетану, поэтому более выгодным оказался процесс α -фрагментации, ведущий к олефину и тиокарбонильному соединению [173]. Аналогичные реакции наблюдались ранее при взаимодействии карбенов с оксиранами [172] и азиринами [174].



Следует отметить, что на стабильность илидов и на направление их разложения влияет и природа заместителей у карбанионного атома углерода. Так, сульфурилиденовые производные дицианометана независимо от природы заместителей у серы (алкил, фенил, тетрагидротиапирил и др.) разлагаются при нагревании на сульфид и тетрацианэтilen [142].

Таким образом, возможность протекания перегруппировок всегда необходимо учитывать при использовании сульфониевых илидов в органическом синтезе. Наряду с этим перегруппировки стабилизированных сульфониевых илидов являются новым методом создания углерод-углеродных связей.

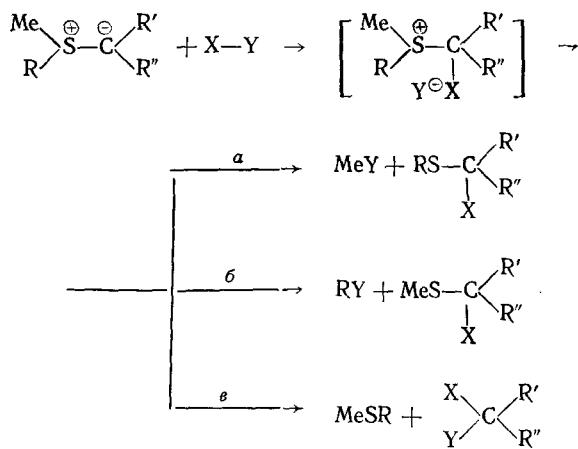
V. РЕАКЦИИ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Реакции стабилизированных сульфониевых илидов с электрофильными реагентами обусловлены наличием в молекуле илида карбанионного центра; при этом с увеличением степени делокализации отрицательного заряда на карбанионе реакционная способность илида по отношению к электрофилам понижается.

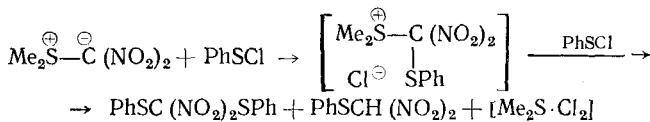
В гл. III указывалось, что одним из основных методов синтеза сульфониевых илидов является «солевой метод». Возможна и обратная реакция — регенерирование сульфониевой соли присоединением галогенводородов [13]; однако сульфониевая соль часто разлагается под действием нуклеофильного противоиона в направлении, зависящем как от заместителей в илиде, так и от природы нуклеофила. Подробное изучение этих реакций [143, 175—179] показало, что разложение сульфониевых солей может происходить по трем направлениям (*a*—*в*).

Направление *a* заключается в атаке нуклеофильного противоиона на углерод S—Me-группы, направление *б* — на углерод S—R-группы, а направление *в* — на углерод C—X-группы.

Изучение реакций диметилсульфурилидендинитрометана с электрофилами (галогены, галогенводороды, вода, хлористый сульфурил, фенилсульфенилхлорид, N-галогенамиды, N-хлоралкилнитрамин и т. д.) показало [175—177], что распад промежуточной сульфониевой соли протекает только в направлении *в*. Образование продуктов в направлениях *a*—*б* не наблюдается, хотя это может быть обусловлено их разло-



жением в ходе реакции, поскольку известно, что α -полинитроалкилсульфиды расщепляются под действием как нуклеофилов, так и электрофилов [28, 180]. Следует отметить, что промежуточная сульфониевая соль может расщепляться не только нуклеофильным противоионом, но и исходным электрофилом [176, 177].

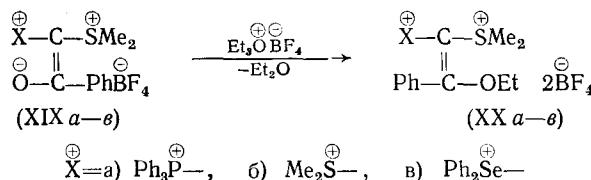


При использовании в этих реакциях галогенов, хлористого сульфурила, однохлористой серы, протекает конкурирующая реакция галогенирования S-алкильной группы [142, 176].

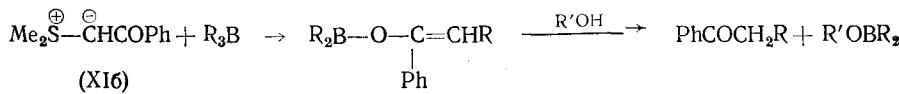
В реакциях сульфурилиденовых производных малонового эфира с электрофилами (галогены, галогенводороды, арилсульфенилтиоцианаты и т. д.) [178, 179] наблюдаются продукты по всем приведенным направлениям (a—c). В общем случае направление разложения промежуточной сульфониевой соли зависит от строения сульфониевого катиона (природа радикалов R и X) и от природы нуклеофила. Если X — гетероатомная группа, то заместители у серы можно расположить в следующий ряд согласно увеличению их реакционной способности по отношению к нуклеофилам: Me (1,0) \approx Et (0,6) $<$ изо-Pr (3,0) \ll CH_2Ph \approx $\approx \text{CH}_2\text{SMe}$ (∞). Этот ряд отличен от рядов реакционной способности заместителей в реакциях алкилбромидов с анионом брома в ацетоне (25° С): $\text{CH}_2\text{Ph}=\text{Me}$ (1,0) $>$ Et (0,013) $>$ изо-Pr (0,0086), и в реакциях фенилметилалкилсульфоний перхлоратов с анионом иода в ацетоне (50° С): Me (1,0) $>$ Et (0,20) $>$ n-Pr (0,16) $>$ изо-Pr (0,05) [178], для которых был установлен S_N2 -механизм. Более высокая реакционная способность бензильной и метилтиометиленовой групп относительно метильной указывает на то, что эти реакции могут протекать по механизму типа S_N1 [178, 179].

В отличие от рассмотренных выше реакций сульфурилиденовых производных динитрометана и малонового эфира с электрофильными реагентами, в случае фенацилиденовых солей (XIX) протонирование или алкилирование под действием кислот или триэтилоксоний тетрафторобората протекает не по карбанионному атому углерода, а по более электроотрицательному концу карбанионной системы — карбонильному ато-

му кислорода, с образованием соответствующих *бис*-солей (XX) [162]:



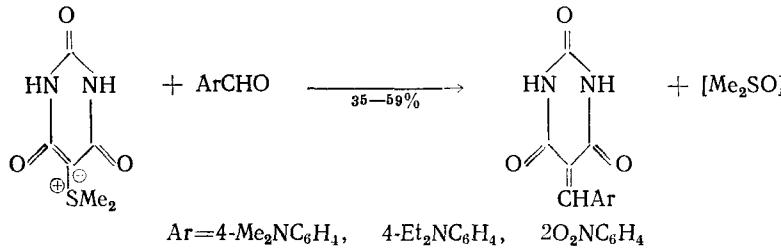
Интересны реакции сульфониевых илидов с такими простыми электрофилами как триалкилбораны [181, 182]. Атака триалкилборана может идти или на карбанионный атом углерода, с последующей C—O-перегруппировкой, или непосредственно на кислород енолятной формы илида, приводя после отщепления сульфида к аллоксидалилборану. Установлено, что алкильная группа мигрирует от бора к углероду в виде аниона [183].



Реакции сульфониевых илидов, несущих протон на карбанионном атоме углерода, с ацилгалогенидами и алкилгалогенидами были подробно рассмотрены в гл. III. Илиды, стабилизированные двумя электроноакцепторными группами, также реагируют с ними с образованием сульфониевых солей. На строение конечных продуктов существенное влияние оказывает природа заместителей в сульфониевом ионе [142, 162, 184, 185]. Аналогично протекают реакции сульфониевых илидов с перекисями ацилов [186].

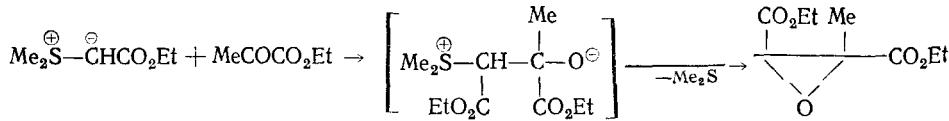
Большое внимание при изучении химических свойств стабилизированных сульфониевых илидов было уделено их реакциям с карбонильными соединениями и соединениями, содержащими кратные связи [5]. Изучение реакций илидов с карбонильными соединениями стимулировалось стремлением расширить реакцию Виттига применительно к илидам серы. Однако вместо ожидаемых олефинов здесь были получены оксираны. Это, вероятно, обусловлено меньшей прочностью S—O-связи ($E_{\text{дисс}}=89$ ккал/моль) по сравнению с P—O-связью ($E_{\text{дисс}}=128$ ккал/моль) и различной склонностью сульфидной и фосфиновой групп к отщеплению [1].

И только в двух случаях было сообщено о протекании реакции Виттига [187, 188].

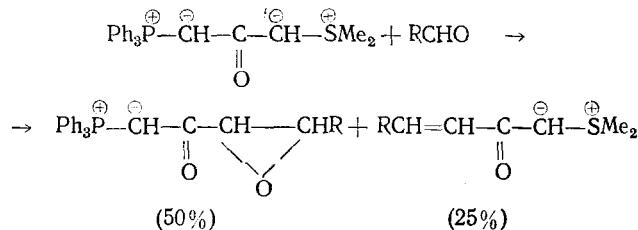


Реакция эпоксидации карбонильных соединений сульфониевыми илидами заключается в обратимой атаке карбанионного атома углерода илида на электрофильный углерод карбонильной группы. Образующийся при этом нестабильный бетаин либо разлагается на исходные соединения, либо посредством нуклеофильного замещения анионным кислородом сульфидной группы дает оксиран. Направление распада опреде-

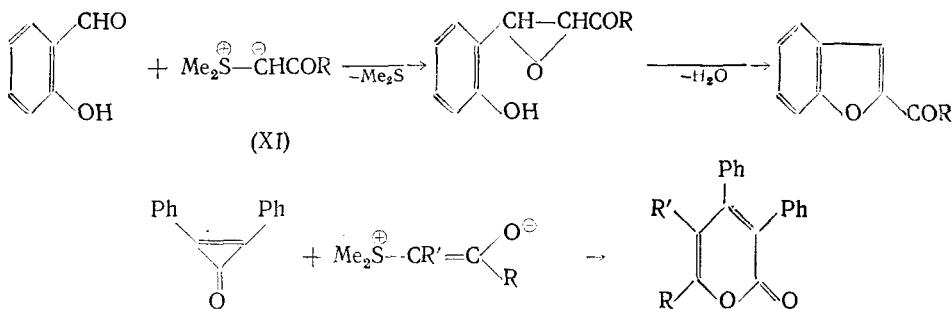
ляется природой заместителей как в илиде, так и в карбонильном соединении. Следует отметить, что стабилизированные сульфониевые илиды дают оксираны только с очень реакционными карбонильными соединениями, такими как дикарбонильные соединения, α -галогенальдегиды и т. п. [109, 189].



Введение в α -положение к карбонильной группе сульфониевого илида фосфоранилиденового заместителя увеличивает реакционную способность сульфониевого илида за счет уменьшения участия карбонильной группы в делокализации отрицательного заряда на сульфурилиденовом фрагменте. Этот илид легко реагирует с карбонильными соединениями, причем эпоксидация преобладает над олефинированием [190].

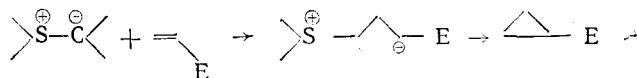


Интересны реакции сульфониевых илидов с альдегидами, имеющими нуклеофильный центр, близко расположенный к карбонильной группе. Так, оксиран, образующийся при использовании салицилового альдегида, легко превращается в производные бензофурана [191]. Необычна также реакция сульфониевых илидов с дифенилциклогепеноном, приводящая к 2-пиронам [192].



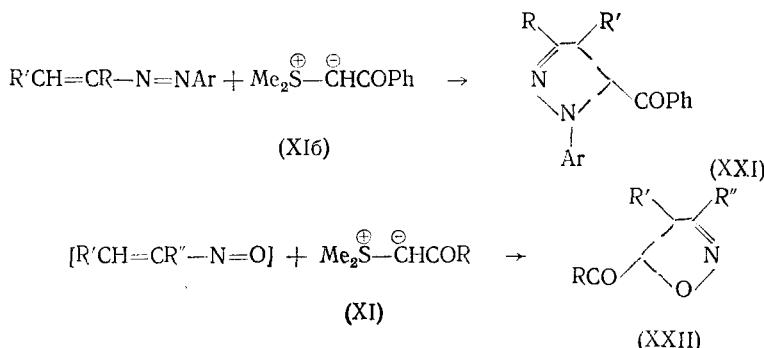
Стабилизированные сульфониевые илиды легко реагируют с олефинами, активированными электроноакцепторными заместителями, причем в случае α,β -ненасыщенных карбонильных соединений циклопропанование преобладает над эпоксидацией. Следует сразу же отметить, что здесь речь идет только о циклопропанировании олефинов довольно нуклеофильными илидами, стабилизованными одной электроноакцепторной группой, так как если таких групп две, то илид не реагирует даже с весьма реакционноспособным халконом [5]. Роль электроноакцепторного заместителя в олефине заключается не только в активировании двойной связи, но и в стабилизации промежуточного бетaina. Встречный синтез аналогов последнего подтвердил легкое превращение подоб-

ных бетаинов в производные циклопропана [193].



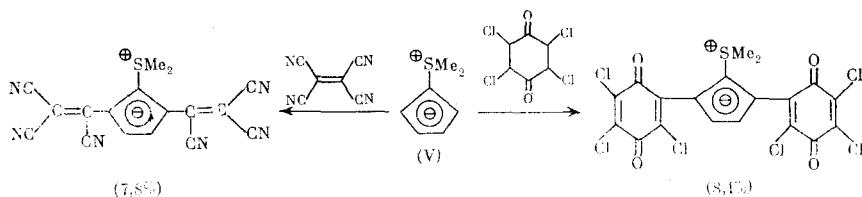
Здесь Е — электроноакцепторная группа.

В последние годы реакции стабилизированных сульфониевых илидов с активированными олефинами успешно применены для синтеза циклопропилзамещенных гетероциклов [194—196], сахаров [197—200], фосфониевых илидов [190], фосфонатов [46] и фосфониевых солей [201]. Следует отметить, что, если в подобных реакциях используется олефин с сопряженной системой кратных связей, то возможно образование не только продуктов 1,2-присоединения, но и продуктов 1,4-присоединения, что может быть обусловлено стереохимией этой реакции [5, 198—200]. Образование продуктов 1,4-присоединения показано недавно в реакциях азо-[202], нитрозо-[203, 204] и нитро-[197—200] алkenов с сульфониевыми илидами, где были получены производные 4,5-дигидропиразолина (XXI), Δ^2 -изоксазолина (XXI) и N-окиси Δ^2 -изоксазолина соответственно.

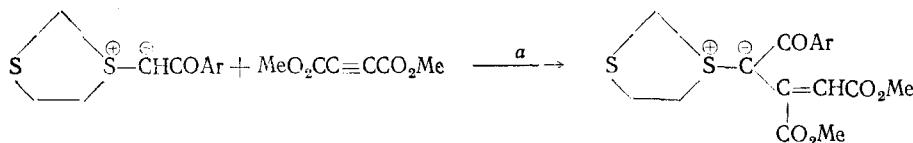


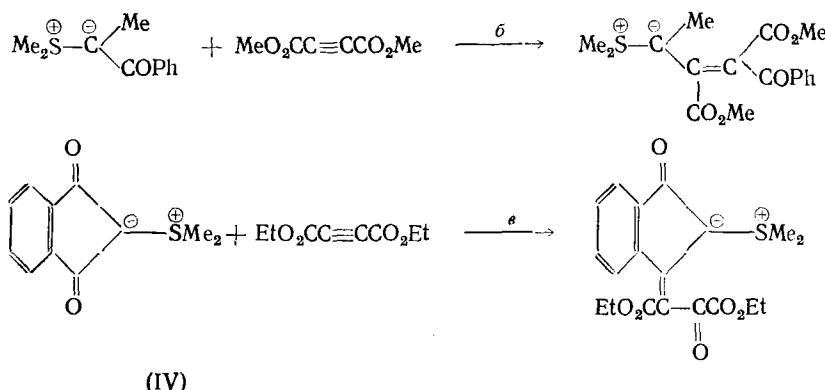
В реакциях сульфурилиденовых производных циклопентадиена V с тетрацианэтисленом и хлоранилом происходит конденсация последних по β -атому углерода циклопентадиенильного кольца, приводящая (хотя и с низким выходом) к продуктам присоединения по Михаэлю (схема 4) [185].

Схема 4



Стабилизированные илиды сульфония легко реагируют с алкинами, активированными электроноакцепторными группами, в направлениях $a-b$, зависящих от строения илида и условий проведения реакций.



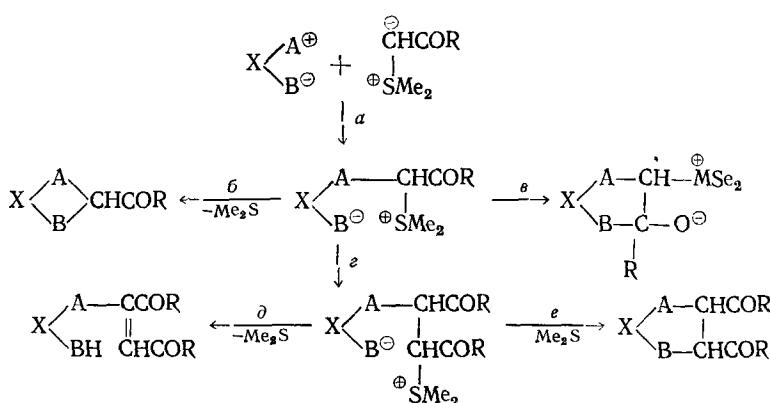


Использование протонных растворителей и илидов, несущих протон на карбанионном атоме углерода, приводит посредством переноса протона к образованию новых илидов (направление *a*) [205]. В случае аппротонных растворителей и илидов с дизамещенным карбанионным атомом углерода новые илиды образуются посредством 1,3-миграции ацильной группы (направление *b*) [206]. Следует отметить, что аллилзамещенные илиды, образующиеся по направлениям *a* и *b*, могут при нагревании или использовании в качестве растворителя ДМСО [206] циклизоваться в производные фурана.

Направление *b* реализуется в реакциях сульфуранилиденовых производных циклических β -дикарбонильных соединений [207]. Здесь алкин присоединяется по карбонильной группе енолятной формы илида с образованием и последующим раскрытием оксетанового цикла, что приводит к продукту переноса карбонильного кислорода.

Известно, что одним из важнейших методов синтеза гетероциклов являются реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения [208]. Реакции 1,3-диполярных соединений с сульфониевыми илидами открывают в этом плане новые возможности. Рассмотрение имеющихся литературных данных позволяет представить шесть основных реакций илидов с 1,3-диполярными соединениями (*a*—*e*) (см. схему 5).

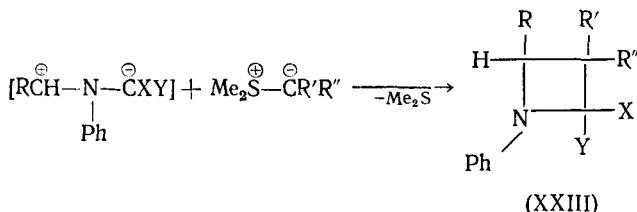
Схема 5



Здесь $\overset{\oplus}{A}-X-\overset{\ominus}{B}$ — 1,3-диполярные соединения, примеры см. ниже.

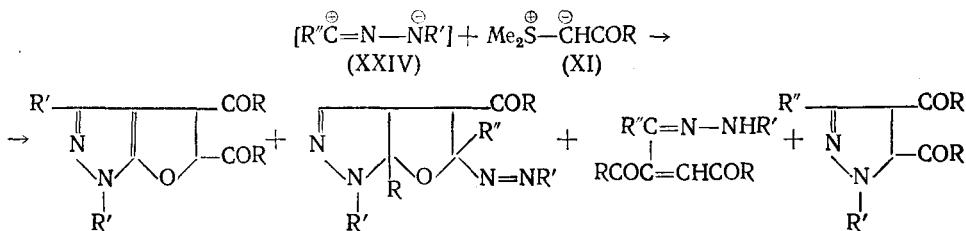
Во всех случаях реакция начинается нуклеофильной атакой карбанионного атома углерода илида на электрофильный центр 1,3-диполя.

(a). Дальнейшее направление реакции зависит от природы 1,3-диполя и заместителей в илиде. Так, в реакции азометиновых и сульфониевых илидов легко образуются азетидины (XXIII) (б) [209].



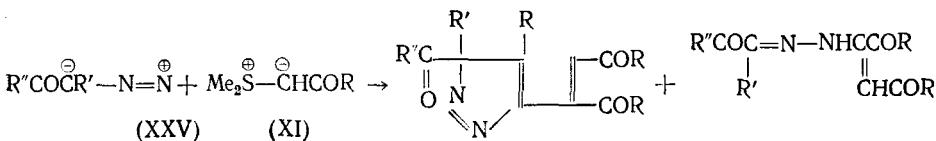
Направление б невыгодно в случае, если 1,3-диполь содержит два или три гетероатома (нитрилимины, диазокарбонильные соединения, азиды) — вероятно, из-за неустойчивости соответствующих четырехчленных гетероциклов. В этом случае в зависимости от строения илида, 1,3-диполя и условий проведения реакции образуются продукты по направлениям *в*—*е*.

Так, в реакциях сульфониевых илидов с нитрилиминами (XXIV) выделены следующие продукты [204, 210]:



Образование в этой реакции бициклических аддуктов указывает, что наращивание «илидной цепочки» происходит не только в случае бетаинов, образующихся в реакциях *а* и *г*, но и в продукте реакции *в*, причем в ее образовании участвуют как сульфониевые, так и нитрилиминные илиды.

Аналогична, хотя и менее разнообразна, реакция илидов с диазокарбонильными соединениями (XXV) (простые диазосоединения в эту реакцию не вступают) [204, 211].

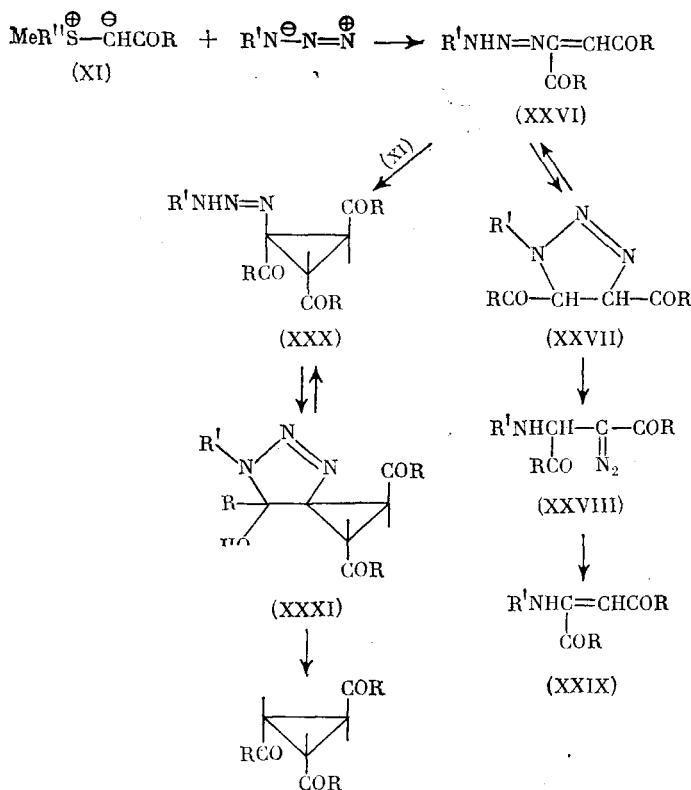


Различие в строении продуктов, образующихся в реакции илидов с нитрилиминами и диазокарбонильными соединениями, обусловлено, очевидно, как противоположной поляризацией соответствующих 1,3-диполей, так и различной относительной реакционной способностью 1,3-диполярного соединения и промежуточных бетаинов.

Азиды, за исключением алкилазидов [101, 204] реагируют с сульфониевыми илидами по реакциям *г*—*е* [101, 102, 204, 212, 213]. Бетаин (XXVI), образующийся по реакции *г*, может стабилизироваться циклизацией до Δ^2 -триазолина (XXVII), причем эти формы легко переходят друг в друга. Δ^2 -Триазолин (XXVII) в присутствии оснований неустойчив и разлагается до диазосоединения (XXVIII) и далее, с потерей азота, до енамина (XXIX). Кроме того, бетаин (XXVI) может присоединить третью

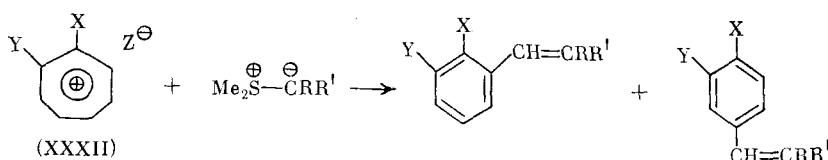
молекулу илида, образуя циклопропановые производные триазена (XXX) или Δ^2 -триазолина (XXXI). Последние могут разлагаться на исходный азид и циклопропановое производное (схема 6).

Схема 6



В последние годы появились работы, посвященные реакциям сульфониевых илидов с солями тропилия [214—216], пириллия [88, 217, 218], хиназолиния [219], окса- и дитиолия [220].

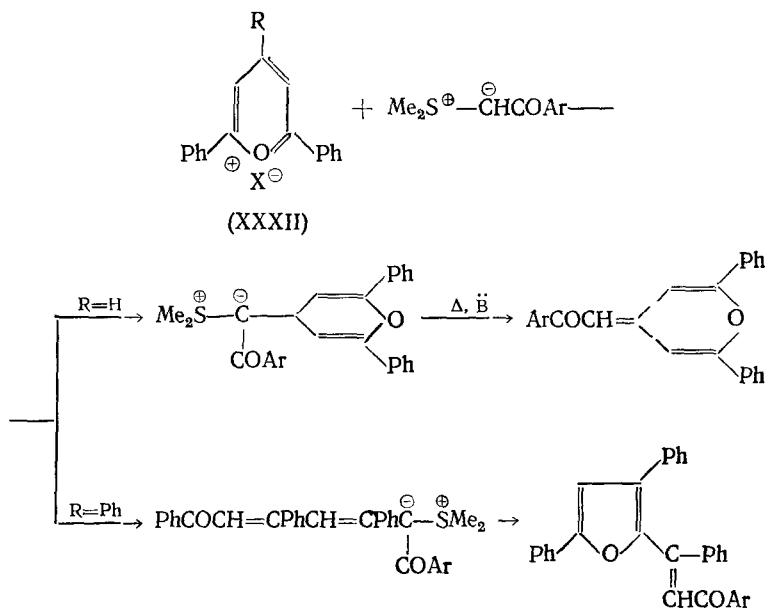
Реакция сульфониевых илидов с катионами тропилия (XXXII) проходит в мягких условиях с образованием замещенных стиролов [214—216]. Движущей силой этой реакции является образование стабильного бензольного цикла. Варьирование заместителей в реагентах показало, что на направление реакции влияют возникающие в ходе ее стерические затруднения, а не нуклеофильность илидного карбаниона [214, 215]. Попытки выделить в этих реакциях промежуточные сульфониевые соли оказались безуспешными, что объясняется легким отщеплением сульфида [216].



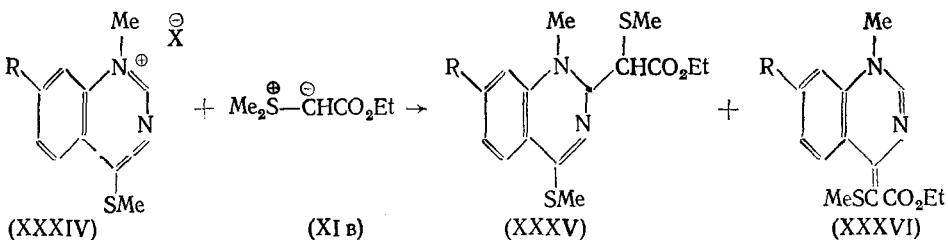
Соли пириллия (XXXIII) атакуются илидным карбанионом во второе [88, 217, 218] или в четвертое положение [217] пириллиевого гетероцик-

ла. Образующиеся при этом сульфониевые илиды разлагаются далее до производных фурана и 4-фенацилиденпирана соответственно (схема 7).

Схема 7



В реакции сульфониевых илидов с солями хиназолиния (XXXIV) илид атакует второе или четвертое положение гетероцикла с образованием сульфониевых солей. Последние дезалкилируются нуклеофильным противоионом, давая вместо ожидаемых 1,4-бензодиазепинов продукты C₂- (XXXV) и C₄- (XXXVI) замещения в соотношении, определяемом нуклеофильностью аниона [219].

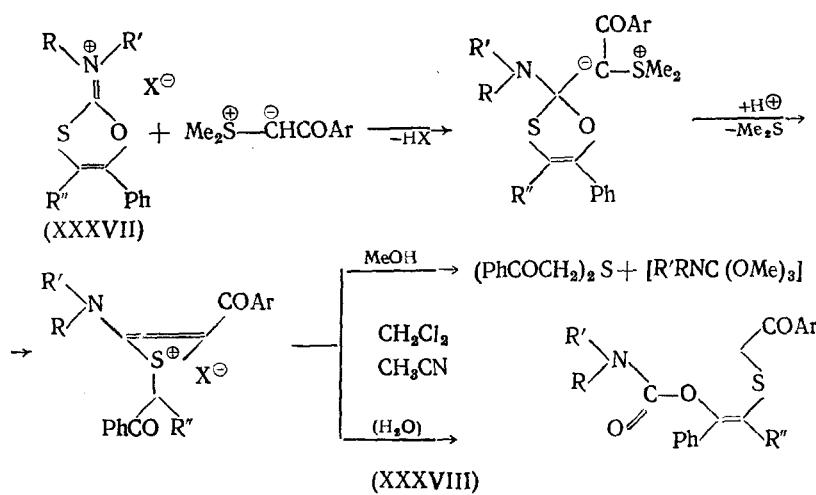


Выходы продуктов (XXXV) и (XXXVI) приведены ниже:

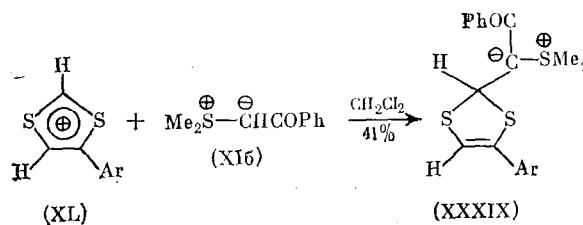
X	Выход (XXXV), %	Выход (XXXVI), %
OH	80	—
NO ₃	0÷5	90

Оксатиолиевые катионы (XXXVII) являются очень реакционноспособными электрофилами. Строение продуктов, образующихся в их реакциях с сульфониевыми илидами, зависит от природы используемого растворителя. В аprotонных растворителях образуются карбаматные эфиры (XXXVIII), а в протонных — дифенацилсульфид [220]. Общая схема этих реакций представлена на схеме 8.

Схема 8



Реакция протекает посредством нуклеофильной атаки илидного карбаниона во второе положение оксатиолиевого цикла. Это подтверждается выделением промежуточного илида (XXXIX) в реакции дитиолиевого катиона (XL) с сульфониевым илидом (XIб).



Перегруппировка этого илида, сопровождающаяся отщеплением сульфида, дает тиирениевый катион, гидролиз которого протекает различно и приводят к наблюдаемым продуктам. Возможность существования тиирениевого катиона была недавно подтверждена получением и изучением стабильного 1-метил-2,3-ди-*тет*-бутилтииренийтетрафторбората [221].

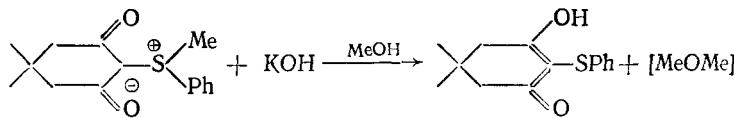
Таким образом, реакции стабилизированных сульфониевых илидов с электрофилами являются удобным методом синтеза разнообразных органических соединений, и прежде всего — различных карбо- и гетероциклов.

VI. РЕАКЦИИ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Реакции сульфониевых илидов с нуклеофилами приводят в большинстве случаев к результатам, аналогичным описанным для них реакций с электрофилами. Это неудивительно, так как реакции илидов с водой, алкоголятами и меркаптанами протекают посредством первоначального протонирования илида с последующей атакой нуклеофила на образовав-

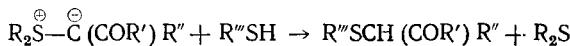
шуюся сульфониевую соль. Направление разложения последней зависит как от природы заместителей у сульфониевого центра, так и от природы нуклеофила.

Так, при гидролизе или алкоголизе илидов преимущественно происходит деалкилирование сульфониевого катиона [222—226]:



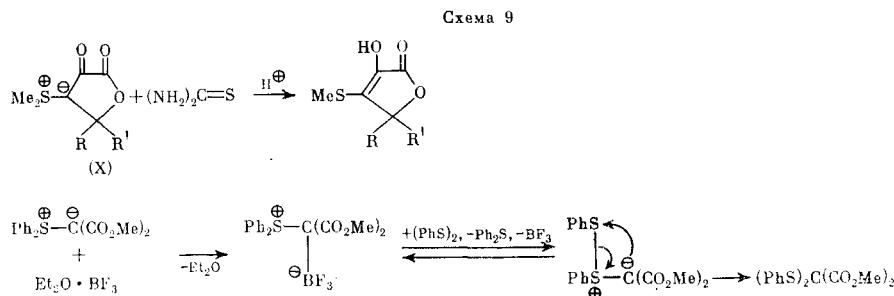
Если илид стабилизирован сложноэфирными группами, то наряду с его деалкилированием происходит омыление и отщепление сложноэфирных групп [222]. Последнее идет иногда даже без расщепления C—S-илидной связи, приводя к образованию сульфобетаина [56, 57, 160, 227, 228].

В отличие от описанного выше, в реакциях сульфониевых илидов с меркаптанами преимущественно происходит расщепление C—S-илидной связи [64, 141, 229, 230].



Аналогично протекают реакции сульфониевых илидов с цианид- [141], дитиофосфат- [231] анионами и анионами соединений, содержащих активную метиленовую группу [232].

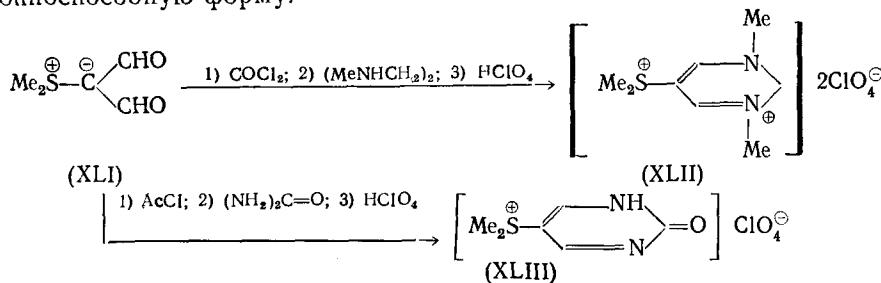
Реакции тиомочевины [64] и дисульфидов [233] с сульфониевыми илидами идут только в присутствии донора протонов [64] или эфирата трехфтористого бора [233], т. е. также включают промежуточное образование сульфониевых соединений (схема 9).



Следует отметить, что более нуклеофильные монокарбонилстабилизованные илиды реагируют с дисульфидами без катализатора [233]. В этом случае, по-видимому, дисульфид реагирует как электрофил, подобно описанному в гл. V.

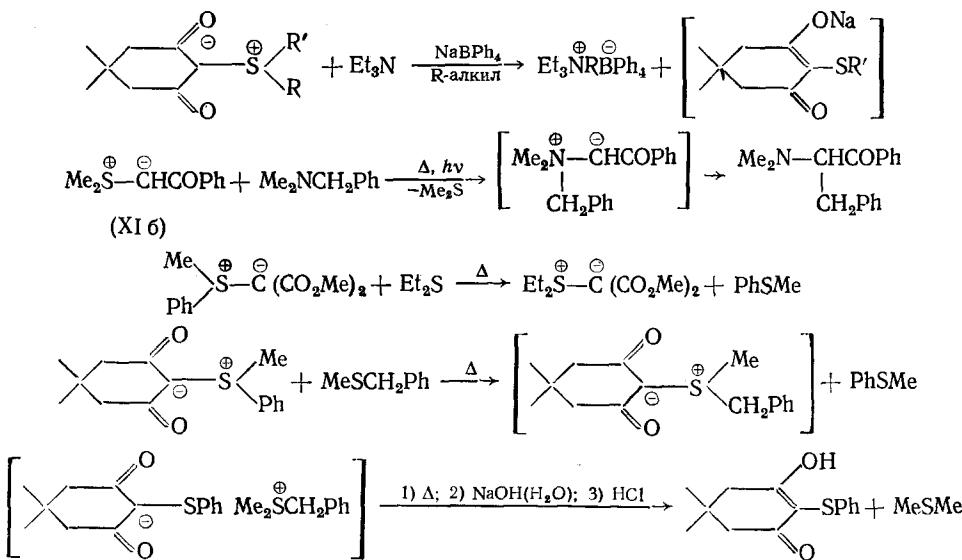
Интересны реакции диметилсульфуранилиденмалонового альдегида (XL) с мочевиной и N,N'-диметилэтилендиамином; при этом в результате реакций конденсации образуются гетероциклические сульфониевые соли (XLII) и (XLIII) [85]. Фосген и хлористый ацетил, как отмечают авторы, используются в этих реакциях для перевода илида в более реак-

ционноспособную форму.



С третичными аминами [57, 234] и диалкилсульфидами [139, 235] стабилизированные сульфониевые илиды реагируют двояко, давая продукты переилидирования [57, 139] или деалкилирования [234, 235] илидов (схема 10).

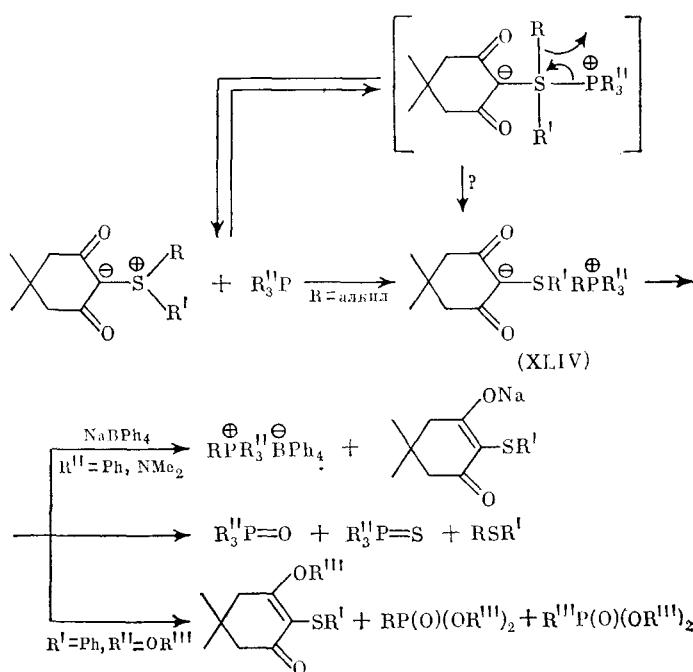
Схема 10



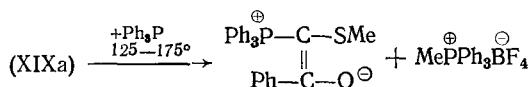
Реакции переилидирования сульфониевых илидов аминами и сульфидами можно значительно облегчить проведением их в присутствии катализитических количеств диалкоксидисульфидов, тиоцианогена, арилтиоцианатов, *n*-оксифенилтрифторметилсульфида и т. п. [69, 139, 144, 236].

Стабилизированные сульфониевые илиды реагируют с Ph_3P [162, 237—243], $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}$ [242—244] и $\text{P}(\text{OR})_3$ [243, 245]. Строение образующихся в этих реакциях продуктов зависит как от природы заместителей в илиде, так и от природы заместителей в производном трехвалентного фосфора. В реакциях сульфурилиденовых производных димедона и фенилсульфонилацетофенона с производными трехвалентного фосфора происходит деалкилирование илида, приводящее к енолят-анион-фосфониевым солям [240—245]. Алкилтрифенилфосфониевые соли, полученные в реакциях S,S -алкилфенилсульфурилиденовых производных димедона (XLIV) и фенилсульфонилацетофенона, были выделены среди продуктов реакции. В остальных случаях они разлагались в ходе реакции с образованием продуктов, представленных на схеме 11 [214, 243, 246]:

Схема 11

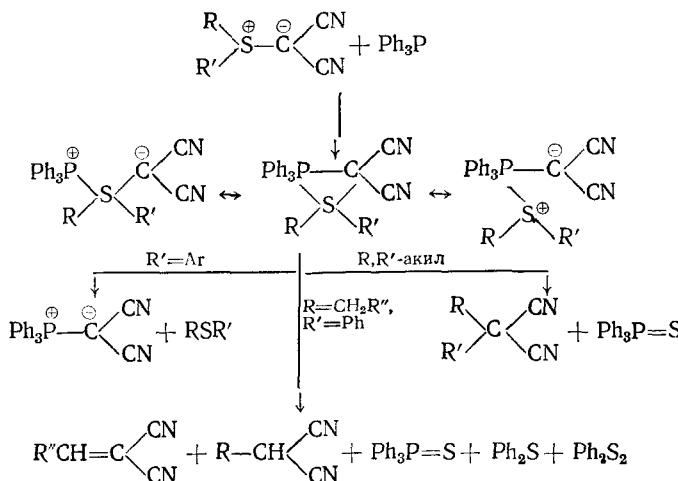


Аналогично протекает реакция фенацилид-соли (XIXa) с Ph_3P [162]



Замена в ильде карбонильных и сульфонильной групп на нитрильные приводит в реакциях сульфурилиденовых производных дицианометана с Ph_3P к продуктам переилидирования или переалкилирования — десульфурирования илидов [237—239]. Направление реакции определяется природой заместителей у сульфониевой серы (схема 12).

Схема 12



Фосфониевые соли, образующиеся при дезалкилировании илидов, могут получаться либо через промежуточное образование и распад σ -сульфуранов, либо путем непосредственной атаки фосфорного нуклеофила на электрофильный углерод S -алкильной группы. Последнее направление кажется нам более предпочтительным.

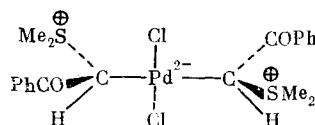
Образование всех продуктов, наблюдавшихся в реакциях сульфониевых илидов с производными трехвалентного фосфора, можно объяснить посредством промежуточного образования и распада фосфониевых солей [243, 246]. Исключение составляют реакции диарилсульфуранилидендицианометанов с Ph_3P , где атака последнего на sp^2 -гибридизованный атом углерода S -арильной группы затруднена [247]. В этих случаях, по-видимому, реализуется схема, включающая внедрение Ph_3P в $\text{C}-\text{S}$ -илидную связь с образованием резонансно-стабилизированной триады, распад которой ведет к наблюдаемым продуктам [237—239].

Следует отметить, что карбонилстабилизированные илиды сульфония дезалкилируются не только производными трехвалентного фосфора и азота [234, 240—245], но и третичными арсинами [248], трифенилстибоном и трифенилвисмутом [234].

VII. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ И КОМПЛЕКСЫ

В гл. V указывалось, что стабилизированные сульфониевые илиды реагируют только с олефинами, активированными электроноакцепторными заместителями. Однако известно, что электрофильность олефина повышается при комплексообразовании его с солями переходных металлов (платина, палладий) [249]. Это стимулировало попытки провести циклопропанирование олефиновых лигандов в комплексах переходных металлов. Однако оказалось, что вместо циклопропанирования здесь происходит легкое замещение олефина на илид [250, 251]. Получить подобные комплексы можно не только обменом лигандов [250—255], но и прямым синтезом их из илидов и солей металлов [19, 256, 257], причем структура образующегося комплекса зависит от природы металла, строения илида и, в случае обменных реакций, от структуры исходного комплекса. Так, сульфуранилиденовые производные ацетофенона образуют с PdCl_2 или PdBr_2 аддукты 2:1 [68, 250—252, 256, 257], с PtCl_2 , в зависимости от способа получения, — аддукты 2:1 или 1:1 [253, 256], а с HgCl_2 — димеры аддуктов 1:1, очевидно, с мостиковыми атомами хлора [256]. Образование аддуктов 1:1 наблюдается также при комплексообразовании сульфуранилиденовых производных циклопентадиена с HgI_2 , ZnCl_2 , AgNO_3 [19] и диметилсульфуранилиден малонового альдегида (XLIII) с ZnI_2 [85].

Изучение ПМР-, ЯМР ^{13}C - и ИК-спектров комплексов сульфуранилиденовых производных ацетофенона показало, что металл координируется по карбанионному углероду илида [68, 250—253, 256]. По данным рентгеноструктурного анализа комплексы с PdCl_2 (2:1) имеют *d*, *l*-транс-квадратнопланарную конфигурацию [250, 251]; при этом при их растворении легко происходит эпимеризация, и ПМР-спектры показывают существование смеси мезо- и *d*, *l*-транс-форм [251].



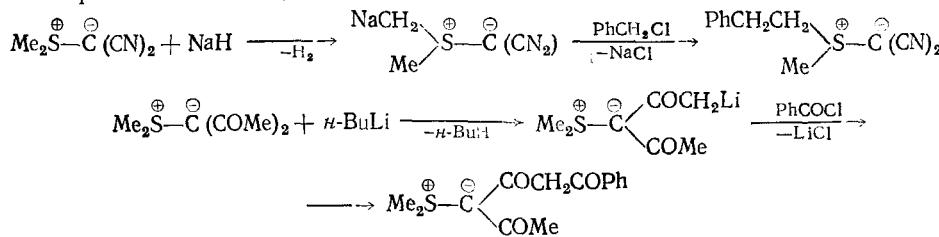
На строение комплексов PtX_2 с илидными лигандами влияет природа галогена [252, 253], количество транс-изомера здесь увеличивается в

ряду $X=Cl < Br < I$, который аналогичен наблюдаемому для комплексов $PtX_2 \cdot (Et_3P)_2$ [258].

Координация атома металла может происходить не только по карбанионному углероду илида, но и по сере [19, 259] или азоту, например в комплексах диметилсульфурилидендицианометана (III) с $PdCl_2$ [259]. Отсутствие координации металла по углероду в последнем случае обусловлено, вероятно, его пониженной нуклеофильностью за счет делокализации электронной плотности на электроноакцепторные цианогруппы. В случае сульфурилиденовых производных циклопентадиена (V) координация металла может происходить не только по атому серы [19], но и, как недавно показано на примере их комплексов с карбонилами хрома, молибдена и вольфрама [260], с циклопентадиенильной системой.

В гл. VI отмечалось, что координация кислот Льюиса по карбанионному углероду илида облегчает их реакции с нуклеофилами. В связи с этим были предприняты попытки исследования реакций нуклеофилов с илидами, являющимися лигандами в комплексах переходных металлов. Однако оказалось, что при этом протекают только реакции обмена лигандов. Так, найдено [251], что пиридин замещает на ходу один, а при нагревании оба илидных лиганды в комплексах сульфурилиденовых производных ацетофенона с $PdCl_2$ (2 : 1).

Металлорганические производные стабилизованных сульфониевых илидов легко образуются при металлизации илидов $BuLi$, *изо*- Pr_2NLi [261, 262] или NaH [142], причем замещение протона может происходить как в заместителях у карбанионного углерода [261, 262], так и в S-алкильной группе [142]. Дальнейшие их реакции обычны для металлорганических соединений.



VIII. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Интенсивное изучение химии сульфониевых илидов началось около пятнадцати лет назад, и за этот относительно короткий срок получены интересные практические результаты. Сульфониевые илиды явились эффективными нуклеофильными реагентами для эпоксидации карбонильных соединений и циклопропанирования олефинов [5, 263]. Это явилось важным дополнением к методам эпоксидации и циклопропанирования электрофильными карбенами [264]. Весьма важно и использование илидов для синтеза гетероциклов [265]. В данном обзоре представлены результаты по синтетическому использованию стабилизованных сульфониевых илидов. Однако этим их применение не ограничивается. Было предложено использование сульфониевых илидов как катализаторов жидкофазного окисления углеводородов [266]. Есть данные, что 4-диалкилсульфурилиден-2,6-ди-*трет*-бутилциклогексадиеноны [267] эффективно алкилируют соединения, содержащие кислый протон [268]. Дифенилсульфурилиденакетон и его аналоги позволяют получать продукты, применяемые для приготовления модификаторов для бумаги, текстиля, кожи, а также вещества, используемые при производстве полиамидов, полиэфиров, алкидных смол и средств защиты растений [269].

Сульфурилиденовые производные циклопентадиена ускоряют процессы окрашивания полиэфирных, полиамидных и других волокон анионными красителями [270]. Диметилсульфурилиден-*n*-нитрофенациллоксокарбетоксиметан проявляет фунгицидное действие [271], а 2-оксо-3-диалкилсульфурилиден-1,4-нафтохиноны обладают противовоспалительной активностью и могут быть использованы для лечения артритов, эритем, отеков и т. д. [272].

Таким образом, спектр использования сульфониевых илидов широк и многообразен, от реагентов для органического синтеза до эффективных физиологически активных препаратов. Новые исследования в этой области несомненно послужат их более широкому практическому использованию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джонсон А. Химия илидов. М.: Мир, 1969, с. 9.
2. Martin J. C., Arhart R. J. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 2341.
3. Martin J. C., Perozzi E. F. Science, 1976, v. 191, p. 154.
4. Trost B. M. Topics Curr. Chem., 1973, v. 41, p. 1.
5. Trost B. M., Melvin L. S. Sulfur Ylides, Emerging Synthetic Intermediates. N. Y.—San Francisco—London: Acad. Press, 1975.
6. Ingold C. K., Jessop J. A. J. Chem. Soc. (London), 1930, p. 713.
7. Zincke Th., Glahn W. Chem. Ber., 1907, B. 40, S. 3039.
8. Zincke Th., Brune R. Ibid., 1911, B. 44, S. 185.
9. Corey E. J., Chaykovsky M. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 1353.
10. Franzen V., Schmidt H. J., Mertz C. Chem. Ber., 1961, B. 94, S. 2942.
11. Franzen V., Driesen H. E. Ibid., 1963, B. 96, S. 1881.
12. Bloch J.-C. Ann. Chim., 1965, v. 10, p. 419.
13. Hochrainer A. Oesterr. Chem.-Ztg., 1966, B. 67, S. 297.
14. König H. Forschr. Chem. Forsch., 1968, B. 9, S. 488.
15. Durst T. Adv. Org. Chem., 1969, v. 6, p. 285.
16. Lowe P. A. Chem. and Ind., 1970, p. 1070.
17. Ando W. Int. J. Sulfur Chem., 1972, v. 7B, p. 189.
18. Organic Compounds of Sulphur, Selenium and Tellurium, Ed. Reid D. H. London: Chem. Soc., 1970, v. 1, p. 248.
19. Ibid., 1973, v. 2, p. 288.
20. Ibid., 1975, v. 3.
21. Ibid., 1977, v. 4, p. 78.
22. Organic Chemistry of Sulfur. Ed. Oae S. N. Y.—London: Plenum Press, 1977, p. 513.
23. Hudson R. F. Chem. Brit., 1971, v. 7, p. 287.
24. Wittig G. J. Organometall. Chem., 1975, v. 100, p. 279.
25. Ando W. Acc. Chem. Res., 1977, v. 10, № 5, p. 179.
26. Craig D. P., Magnusson E. A. J. Chem. Soc. (London), 1956, p. 4895.
27. Cruickshank D. W. J., Webster D. C., Mayers D. F. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 3733.
28. Шевелев С. А., Султанов А. В., Ерашко В. И., Файнзилберг А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 372.
29. Tatsumi K., Yoshioka Y., Yamaguchi K., Fueno T. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 1705.
30. Hoffmann R., Boyd D. B., Goldberg S. Z. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 3929.
31. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., Эпштейн Н. П. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1316.
32. Bernardi F., Schlegel H. B., Whangbo M.-H., Wolfe S. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5633.
33. Musher J. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 1747.
34. Hoffmann R., Howell J. M., Muettterties E. L. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 3047.
35. Cook A. F., Moffat J. G. Ibid., 1968, v. 90, p. 740.
36. Chistensen A. T., Whitmore W. G. Acta Cryst., 1969, v. 25B, p. 73.
37. Chistensen A. T., Thom E. Ibid., 1971, v. 27B, p. 581.
38. Андршанов В. Г., Стручков Ю. Т. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 687.
39. Schaefer J. P., Reed L. L. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 908.
40. Паулинг Л. Природа химической связи. М.: Госхимиздат, 1947, с. 171.
41. Setkina V. N., Zhakaeva A. Zh., Panocyan G. A., Zdanovitch V. I., Petrovski P. V., Kursanov D. N. J. Organometall. Chem., 1977, v. 129, p. 361.
42. Ratts K. W., Yao A. N. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 1185.
43. Белкин Ю. В., Полежаева Н. А., Юдина Т. В. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 606.
44. Friedrich K., Rieser J. Lieb. Ann. Chem., 1976, S. 641.
45. Dieffenbach H., Ringsdorf H., Wilhelms R. E. Chem. Ber., 1970, B. 103, S. 183.
46. Kondo K., Lui Y., Tunemoto D. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, p. 1279.

47. Шеевлев С. А., Семенов В. В., Файнзельберг А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 2032.
48. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971.
49. Yoshida Z., Iwata K., Yoneda S. Tetrahedron Letters, 1971, p. 1519.
50. Owala K., Yoneda S., Yoshida Z. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6745.
51. Bordwell F. G., Boulton P. J. Ibid., 1956, v. 78, p. 87.
52. Seitz G. Chem. Ber., 1968, B. 101, S. 585.
53. Behringer H., Scheidl F. Tetrahedron Letters, 1965, p. 1757.
54. Goetz H., Klubuhn B., Marschner F., Hohberg H., Scubala W. Tetrahedron, 1971, v. 27, p. 999.
55. Lumbroso H., Lloyd D., Harris G. S. Compt. rend., 1974, v. 278C, p. 219.
56. Johnson A. W., Amel R. T. Tetrahedron Letters, 1966, p. 819.
57. Johnson A. W., Amel R. T. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 1240.
58. Casanova J., Rutolo D. A. Chem. Commun., 1967, p. 1224.
59. Nozaki H., Tunemoto D., Morita Z., Nakamura K., Watanabe K., Takaku M., Kondo K. Tetrahedron, 1967, v. 23, p. 4279.
60. Hochrainer A., Silhan W. Monatsch., 1966, B. 97, S. 1477.
61. Ratts K. W. Tetrahedron Letters, 1966, p. 4707.
62. Kondo K., Mistlow K. Ibid., 1967, p. 1325.
63. Wolfe S., Chamberlain P., Gerrard T. F. Canad. J. Chem., 1976, v. 54, p. 2847.
64. Hagio K., Yoneda N., Takei H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 909.
65. Smallcombe S. N., Holland R. J., Fish R. H., Caserio M. C. Tetrahedron Letters, 1968, p. 5987.
66. Matsuyama H., Minato H., Kobayashi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 3393.
67. Николаев В. А., Френх Ю., Коробицина И. К. Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 1433.
68. Fronza G., Bravo P., Ticozzi C. J. Organometall. Chem., 1978, v. 157, p. 299.
69. Matsuyama H., Matsumoto M., Kobayashi M., Minato H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, v. 52, p. 1139.
70. Ratts K. W. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 848.
71. Kissel C., Holland R. J., Caserio M. C. Ibid., 1972, v. 37, p. 2720.
72. Fleszar S., Hudson R. F., Salvadori G. Helv. Chim. Acta, 1963, B. 46, S. 1580.
73. Aksness G., Songstad J. Acta Chem. Scand., 1964, v. 18, p. 655.
74. Jonson A. W., Amel R. T. Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 461.
75. Lillia C. P., Miller E. F. Tetrahedron Letters, 1968, p. 1281.
76. Lloyd D., Singer M. I. C. Chem. and Ind. (London), 1968, p. 1277.
77. Ernstbrunner E. E., Lloyd D. Ibid., 1971, p. 1332.
78. Freemann B. H., Lloyd D., Singer M. I. C. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 343.
79. Миняев Р. М., Минкин В. И., Садеков И. Д., Наддака В. И. Ж. общ. химии, 1974, т. 47, с. 1294.
80. Darwisch D., Tomlison R. L. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 5938.
81. Menon B. C., Darwisch D. Tetrahedron Letters, 1973, p. 4119.
82. Brower K. R., Wu T. L. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 5303.
83. Campbell S. J., Darwisch D. Canad. J. Chem., 1974, v. 52, p. 2953.
84. Moriyama M., Oae S., Sumata T., Furukawa N. Chem. and Ind. (London), 1976, p. 163.
85. Kral V., Arnold Z. Coll. Czech. Chem. Commun., 1978, v. 43, p. 1248.
86. Cavazza M., Veracini C. A., Pietra F. Tetrahedron Letters, 1975, p. 2085.
87. Flowers W. T., Holt G., Hope M. A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, p. 1116.
88. Katiziky A. R., Abbas Rizvi S. A., Suwinski J. W. Ibid., 1975, p. 2489.
89. Kim K., Mani S. R., Shine H. J. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 3857.
90. Kato S., Ishihava G., Mizuta M., Hirabayashi Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 2469.
91. Bravo P., Fronza G., Gandiano G., Ticozzi C., Zubiani M. G. Tetrahedron, 1971, v. 27, p. 3563.
92. Casanova J., Loewe R. A. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 2891.
93. Furukawa S., Kinoshita T., Watanabe M. J. Pharm. Soc. Japan, 1973, v. 93, p. 1064.
94. Watanabe M., Kinoshita T., Furukawa S. Chem. Pharm. Bull., 1975, v. 23, p. 82.
95. Hayasi Y., Takaku M., Nozaki H. Tetrahedron Letters, 1969, p. 3179.
96. Mikayama T., Hosoi K., Inikuma S., Kumamoto T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 2453.
97. Mikayama T., Hagio K., Takei H., Saigo K. Ibid., 1971, v. 44, p. 161.
98. Nozaki H., Takaku M., Kondo K. Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 2145.
99. Nozaki H., Tunemoto D., Kondo K., Matubara S. Ibid., 1967, v. 23, p. 545.
100. Tsuge O., Sakai K., Tashiro M. Ibid., 1973, v. 29, p. 1983.
101. Van Loock E., L'abbe G., Snel G. Tetrahedron Letters, 1970, p. 1693.
102. Van Loock E., L'abbe G., Smets G. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 3061.
103. Winterfeldt E. Chem. Ber., 1965, B. 98, S. 1581.
104. Winkler A., Gosselck J. Tetrahedron Letters, 1969, p. 4219.

105. Nozaki H., Takaku M., Hayasi Y., Kondo K. *Tetrahedron*, 1968, v. 24, p. 6563.
 106. Nozaki H., Takaku M., Hayasi Y. *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2303.
 107. Payne G. B. *J. Org. Chem.*, 1968, v. 33, p. 3517.
 108. Schank K., Schuhknecht C. *Synthesis*, 1978, p. 678.
 109. Оае Сигэру. Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975, с. 239.
 110. Middleton W. J., Buhle E. L., Mc Nally J. G., Zanger M. J. *Org. Chem.*, 1965, v. 30, p. 2384.
 111. Martin D., Niclas H.-J. *Chem. Ber.*, 1969, B. 102, S. 23, 31.
 112. Martin D. Lieb. *Ann. Chem.*, 1967, B. 702, S. 86.
 113. Martin D. *Chem. Ber.*, 1965, B. 98, S. 1359, 3286.
 114. Шитов О. П., Кондратьев В. Н., Селезнев А. П., Тартаковский В. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 479.
 115. Шитов О. П., Кондратьев В. Н., Селезнев А. П., Тартаковский В. А. Там же, 1977, с. 240.
 116. Hochrainer A., Wessely F. *Monatsch.*, 1966, B. 96, S. 1.
 117. Hochrainer A. *Ibid.*, 1966, B. 97, S. 823.
 118. Haake M., Benack H. *Synthesis*, 1976, p. 310.
 119. Strzelecka H. *Compt. rend.*, 1972, v. 275C, p. 617.
 120. Magdesieva N. N., Kandgetyan R. A., Ibragimov A. A. *J. Organometall. Chem.*, 1972, v. 42, p. 399.
 121. Furukawa N., Inoue T., Aida T., Akasaka T., Oae S. *Phosphorus and Sulfur*, 1978, v. 4, p. 15.
 122. Diekmann H. *J. Org. Chem.*, 1965, v. 30, p. 2272.
 123. Lloyd D., Singer M. I. C. *Chem. and Ind.*, 1967, p. 118.
 124. Illger W., Liedhegener A., Regitz M. Lieb. *Ann. Chem.*, 1972, B. 760, S. 1.
 125. Ando W., Suzuki Y., Saiki Y., Migita T. *Chem. Commun.*, 1973, p. 365.
 126. Ando W., Higuchi H., Migita T. *J. Org. Chem.*, 1977, v. 42, p. 3365.
 127. Matsuyama H., Minato H., Kobayashi M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, v. 46, p. 1512.
 128. Appleton D. C., Bull D. C., McKenna J., McKenna J. M., Walley A. R. *Chem. Commun.*, 1974, p. 140.
 129. Ando W., Yagihara T., Tozune S., Imai I., Suzuki Y., Toyama T., Nakaida S., Migita T. *J. Org. Chem.*, 1972, v. 37, p. 1721.
 130. Ando W., Kondo S., Ichibori K., Kohoda H., Yamato H., Imai I., Nakaida S., Migita T. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 3870.
 131. Нейланд О. Я. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Рига: Рижский политехнический ин-т, 1970.
 132. Нейланд О. Я., Калнинь С. В. Ж. орг. химии, 1966, т. 4, с. 140.
 133. Калнинь С. В., Нейланд О. Я. Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1972, с. 43.
 134. Калнинь С. В., Нейланд О. Я. Там же, 1971, с. 302.
 135. Белкин Ю. В., Полежаева Н. А., Арбузов Б. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 2617.
 136. Нейланд О. Я., Нейман Д. Э. Ж. Орг. химии, 1970, т. 6, с. 2590.
 137. Нейланд О. Я., Кареле Б. Я. Там же, 1971, т. 7, с. 1611.
 138. Friedrich K., Amann W., Fritz H. *Chem. Ber.*, 1979, B. 112, S. 1267.
 139. Matsuyama H., Minoto H., Kobayashi M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, v. 46, p. 2845.
 140. Tamagaki S., Tamura K., Kazuka S. *Chem. Letters*, 1977, p. 725.
 141. Mukaiyama T., Higo M. *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 5297.
 142. Rieser J., Friedrich K. Lieb. *Ann. Chem.*, 1976, S. 648.
 143. Wittmann H., Petio F. A. Z. *Naturforsch.*, 1975, B. 30B S. 763.
 144. Matsuyama H., Minoto H., Kobayashi M. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, v. 46, p. 3158.
 145. Serratosa F., Quintana J. *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2245.
 146. Quintana J., Torres M., Serratosa F. *Tetrahedron*, 1973, v. 29, p. 2065.
 147. Trost B. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, p. 1587.
 148. Trost B. M. *Ibid.*, 1967, v. 89, p. 138.
 149. Ratts K. W., Yao A. N. *J. Org. Chem.*, 1966, v. 31, p. 1689.
 150. Nozaki H., Kondo K., Takaku M. *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 251.
 151. Krollpfeiffer F., Hartmann H. *Chem. Ber.*, 1950, B. 83, S. 90.
 152. Gillespie R. J., Porter A. E. *Chem. Commun.*, 1979, p. 50.
 153. Watanabe M., Baba M., Kinoshita T., Furukawa S. *Chem. Pharm. Bull.*, 1976, p. 2421.
 154. Ando W., Yagihara T., Kondo S., Nakayama K., Yamato H., Nakaida S., Migita T. *J. Org. Chem.*, 1971, v. 36, p. 1732.
 155. Ando W., Yagihara T., Migita T. *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1983.
 156. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971, с. 126.
 157. Vedejs E., Hagen J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 6878.
 158. Ando W., Kondo S., Migita T. *Ibid.*, 1969, v. 91, p. 6516.
 159. Hayasi Y., Oda R. *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5381.
 160. Ratts K. W., Yao A. N. *J. Org. Chem.*, 1968, v. 33, p. 70.
 161. Morel G., Khamsithideth S., Foucaud A. *Chem. Commun.*, 1978, p. 274.

162. Даниленко В. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: 1979.
163. Maki Y., Hiramitsu T. Chem. Pharm. Bull., 1977, v. 25, p. 292.
164. Thomson T., Stevens T. S. J. Chem. Soc. (London), 1932, p. 69.
165. Schollkopf U., Schossig J., Ostermann G. Liev. Ann. Chem., 1970, B. 737, S. 158.
166. Schollkopf U., Schossig J., Ostermann G. Tetrahedron Letters, 1969, p. 2619.
167. Baldwin J. E., Erickson W. K., Hackler R. E., Scott R. M. Chem. Commun., 1970, p. 576.
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. Pellicciari R., Curini M., Ceccherelli P. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, p. 11555.
170. Gillespie R. J., Porter A. E. A., Willmott W. E. Chem. Commun., 1978, p. 85.
171. Gillespie R. J., Murray-Rust J., Murray-Rust P., Porter A. E. A. Ibid., 1979, p. 366.
172. Nozaki H., Takaya H., Noyori R. Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 3393.
173. Hata Y., Watanabe M., Jone S. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 2553.
174. Hata Y., Watanabe M. Tetrahedron Letters, 1972, p. 3827, 4659.
175. Шевелев С. А., Семенов В. В., Файнзильберг А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 2621.
176. Шевелев С. А., Семенов В. В., Файнзильберг А. А. Там же, 1977, с. 139.
177. Шевелев С. А., Семенов В. В., Файнзильберг А. А. Там же, 1977, с. 2530.
178. Matsuyama H., Minoto H., Kobayashi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 3287.
179. Matsuyama H., Minoto H., Kobayashi M. Ibid., 1978, v. 51, p. 575.
180. Ерашко В. И., Султанов А. В., Шевелев С. А., Файнзильберг А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 1350.
181. Tuñariello J. J., Lee L. T. C., Wojtkowski P. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 6804.
182. Pasto D. J., Wojtkowski P. W. Tetrahedron Letters, 1970, p. 215.
183. Thelman J. P. Diss. Abstr., 1969, v. 30B, 2618.
184. Numata T., Oae S. Chem. and Ind. 1973, p. 277.
185. Yoshida Z., Yoneda S., Nazama M. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 1364.
186. Yagihara T., Oae S. Int. J. Sulfur Chem., 1971, v. A1, p. 159.
187. Tamara Y., Miyamoto T., Kita Y. Chem. Commun., 1974, p. 531.
188. Владимира Е. В., Туркевич М. М., Хвощук П. Ф. Фарм. журнал (Киев), 1972, с. 30.
189. Trost B. M., Arndt H. C. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 3140.
190. Hercouet A., LeCorre M. Tetrahedron Letters, 1976, p. 825.
191. Bravo P., Gaudiano G., Ticozzi C. Gazz. Chim. Ital., 1973, v. 103, p. 95.
192. Hayasi Y., Nozaki H. Tetrahedron, 1971, v. 27, p. 3085.
193. Schmidt G., Gosselck J. Tetrahedron Letters, 1969, p. 2613.
194. Croce P. D., Pocar D. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1976, p. 620.
195. Chiericato M., Croce P. D., Licandro E. Ibid., 1979, p. 211.
196. Croce P. D. J. Heterocycl. Chem., 1976, v. 13, p. 1109.
197. Tronchet J. M. J., Eder H. Helv. Chim. Acta, 1975, v. 58, p. 1799.
198. Sakakibara T., Sudoh R. Chem. Commun., 1977, p. 7.
199. Sakakibara T., Sudoh R., Nakagawa T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, p. 1189.
200. Sakakibara T., Sudoh R. Ibid., 1978, v. 51, p. 1193.
201. Hammerschmidt F., Zbiral E. Lieb. Ann. Chem., 1977, S. 1026.
202. Cgoce P. D. Ann. Chim. (Roma), 1973, v. 63, p. 895.
203. Bravo P., Gaudiano G., Ponti P. P., Ticozzi C. Tetrahedron 1972, v. 28, p. 3845.
204. Hayasi Y., Watanabe T., Oda R. Tetrahedron Letters, 1970, p. 605.
205. Hetschko M., Gosselck J. Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 123.
206. Higo M., Mukaiyama T. Tetrahedron Letters, 1970, P. 2565.
207. Hayasi Y., Kobayashi M., Nozaki H. Tetrahedron, 1970, v. 26, p. 4353.
208. Huisgen R. Angew. Chem., 1963, B. 75, S. 604.
209. Vaultier M., Danion-Bougot R., Danion D., Hamelin J., Carrie R. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 2990.
210. Hayasi Y., Oda R. Tetrahedron Letters, 1969, p. 853.
211. Tsuge O., Koda M. Org. Prep. Proced. Int., 1975, v. 7, p. 173.
212. Van Loock E., L'abbe G., Smets G. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 2520.
213. L'abbe G., Mathys G., Toppet S. Chem. and Ind., 1975, p. 278.
214. Sugimura Y., Iino K., Kawamoto I., Kishida Y. Tetrahedron Letters, 1972, p. 4985.
215. Sugimura Y., Iino K., Kawamoto I., Kishida Y. Chem. Letters, 1972, p. 1085.
216. Cavicchio G., D'Antonio M., Gaudiano G., Marchetti V., Ponti P. Tetrahedron Letters, 1977, p. 3493.
217. Suzuki Y., Toda T., Mukai T. Heterocycles, 1976, v. 4, p. 439.
218. Katsizky A. R., Rizvi S. Q. A., Suwinski J. W. Ibid., 1975, v. 3, p. 379.
219. DeAngelis G. G., Hess H. J. Tetrahedron Letters, 1969, p. 1451.
220. Hirai K., Sugimoto H., Ishiba T. Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 1595.
221. Desto R., Pilati T., Simonetta M. Chem. Commun., 1977, p. 576.

222. Furukawa N., Nasuda T., Yakushiji M., Oae S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 2247.
223. Watanabe M., Kinoshita T., Furukawa S. Chem. Pharm. Bull., 1975, v. 23, p. 258.
224. Menami T., Niki J., Agawa T. Phosphorus and Sulfur, 1977, v. 3, p. 55.
225. Furukawa S., Kinoshita T., Watanabe M., Baba M. Heterocycles, 1975, v. 3, p. 99.
226. Арбузов Б. А., Белкин Ю. В., Полежаева Н. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 2406.
227. Payne G. B. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 3351.
228. Casanova J., Rutolo D. A. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 2347.
229. Пат. США, 3821277 (1974); С. А., 1974, v. 81, p. 135487.
230. Яп. пат. 7375564 (1974); С. А., 1974, v. 80, 82626.
231. Oae S., Nakanishi A., Tsuyimoto N. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 2981.
232. Harigaya Y., Yamamoto T., Okawara M. Chem. Letters, 1974, p. 101.
233. Field L., Hsien-Kun Chu. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 1768.
234. Арбузов Б. А., Белкин Ю. В., Полежаева Н. А., Буслаева Г. Е. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 1643.
235. Арбузов Б. А., Белкин Ю. В., Полежаева Н. А. Там же, 1979, с. 1893.
236. Matsuyama H., Minato H., Kobayashi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 3828.
237. Friedrich K., Rieser J. Synthesis, 1970, p. 479.
238. Wallenfels K., Friedrich K., Rieser J. Lieb. Ann. Chem., 1976, S. 656.
239. Wallenfels K., Friedrich K., Rieser J., Ertel W., Thieme H. K. Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.), 1976, B. 15, S. 261.
240. Арбузов Б. А., Белкин Ю. В., Полежаева Н. А., Юдина Т. В. ДАН СССР, 1976, т. 228, с. 1098.
241. Арбузов Б. А., Белкин Ю. В., Полежаева Н. А., Юдина Т. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 2086.
242. Белкин Ю. В., Полежаева Н. А., Арбузов Б. А. Там же, 1977, с. 2617.
243. Белкин Ю. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань, 1978.
244. Арбузов Б. А., Белкин Ю. В., Полежаева Н. А., Юдина Т. В. ДАН СССР, 1976, т. 230, с. 597.
245. Белкин Ю. В., Полежаева Н. А., Арбузов Б. А. Там же, 1977, т. 236, с. 358.
246. Белкин Ю. В., Полежаева Н. А., Арбузов Б. А. Там же, 1977, т. 236, с. 95.
247. Бреслоу Р. Механизмы органических реакций. М.: Мир, 1968, стр. 187.
248. Белкин Ю. В., Полежаева Н. А., Арбузов Б. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 2171.
249. Trost B. M., Fullerton T. J. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 292.
250. Bravo P., Fronza G., Gandiano G., Ticozzi C. Gass. Chim. Ital., 1973, v. 103, p. 623.
251. Bravo P., Fronza G., Ticozzi C., Gandiano G. J. Organometall. Chem., 1974, v. 74, p. 143.
252. Koezuka H., Matsubayashi G., Tanaka T. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 417.
253. Koezuka H., Matsubayashi G., Tanaka T. Ibid., 1974, v. 13, p. 443.
254. Okunaka M., Matsubayashi G., Tanaka T. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1976, v. 12, p. 813.
255. Zdrovitch V. J., Zhakaeva A. Zh., Setkina V. N., Kursanov D. N. J. Organometall. Chem., 1974, v. 64, p. C-25.
256. Weleski E. T., Silver J. L., Jansson M. D., Burmeister J. L. Ibid., 1975, v. 102, p. 365.
257. Nishiyama H. Ibid., 1979, v. 165, p. 407.
258. Chatt J., Wilkins R. G. J. Chem. Soc., 1956, p. 525.
259. Koezuka H., Matsubayashi G., Tanaka T. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 253.
260. Сеткина В. Н., Жакаева А. Ж., Зданович В. И., Курсанов Д. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1766.
261. Yamamoto M. Chem. Commun., 1975, p. 289.
262. Yamamoto M. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1976, p. 1688.
263. Пат. США, 3397223 (1968), С. А., 1968, v. 69, 105998.
264. Кирмсе В. Химия карбонов. М.: Мир, 1966.
265. Hayashi Y. Mem. Fac. Ind. Arts. Kyoto Tech. Univ., Technol., 1973, v. 22, p. 80; С. А., 1974, v. 81, p. 24524.
266. Яп. пат. 7528411 (1975); С. А., 1976, v. 84, 88922.
267. Яп. пат. 7447362 (1974); С. А., 1974, v. 81, 120468.
268. Яп. пат. 7391002 (1973); С. А., 1974, v. 81, 6336.
269. Пат. ФРГ 1280866 (1968). С. А., 1969, v. 70, 37467.
270. Яп. пат. 7222089 (1975); С. А., 1975, v. 82, 74370.
271. Пат. США 3644639 (1972); С. А., 1972, v. 76, 140204.
272. Пат. США 3831408 (1974); С. А., 1974, v. 81, 77743.