

УДК 547.8

ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЛЕЙ ПИРИЛИЯ, ПИРАНОВ,
ПИРОНОВ И ИХ РАСКРЫТЫХ ФОРМ

Дрыгина С. Г., Гарновский А. Д., Казанцев А. В.

Предложена общая схема взаимных превращений шестичленных кислородсодержащих гетероциклов (солей пирилия, пиранов, пирапонов) и их раскрытых форм: при этом в качестве ключевого типа соединений выбраны пирилиевые соли. Рассмотрены последние данные, касающиеся механизмов ряда указанных превращений. Показано, что раскрытие цикла является одним из наиболее характерных проявлений реакционной способности шестичленных кислородсодержащих гетероциклов.

Библиография — 231 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1971
II. Пирилиевые соли — 2Н-пираны — <i>цис</i> -диеноны	1972
III. Пирилиевые соли — 4Н-пираны	1977
IV. 4Н-Пираны — 2Н-пираны — <i>цис</i> -диеноны	1978
V. Пирилиевые соли — псевдооснования пирилиевых солей	1980
VI. 4Н-Пираны — насыщенные 1,5-дикетоны	1984
VII. Насыщенные 1,5-дикетоны — пирилиевые соли	1984
VIII. α -Пироны — насыщенные 1,5-дикетоны	1987
IX. α -Пироны — 2Н-пираны	1988
X: γ -Пироны — γ -пиранолы — соли пирилия	1991

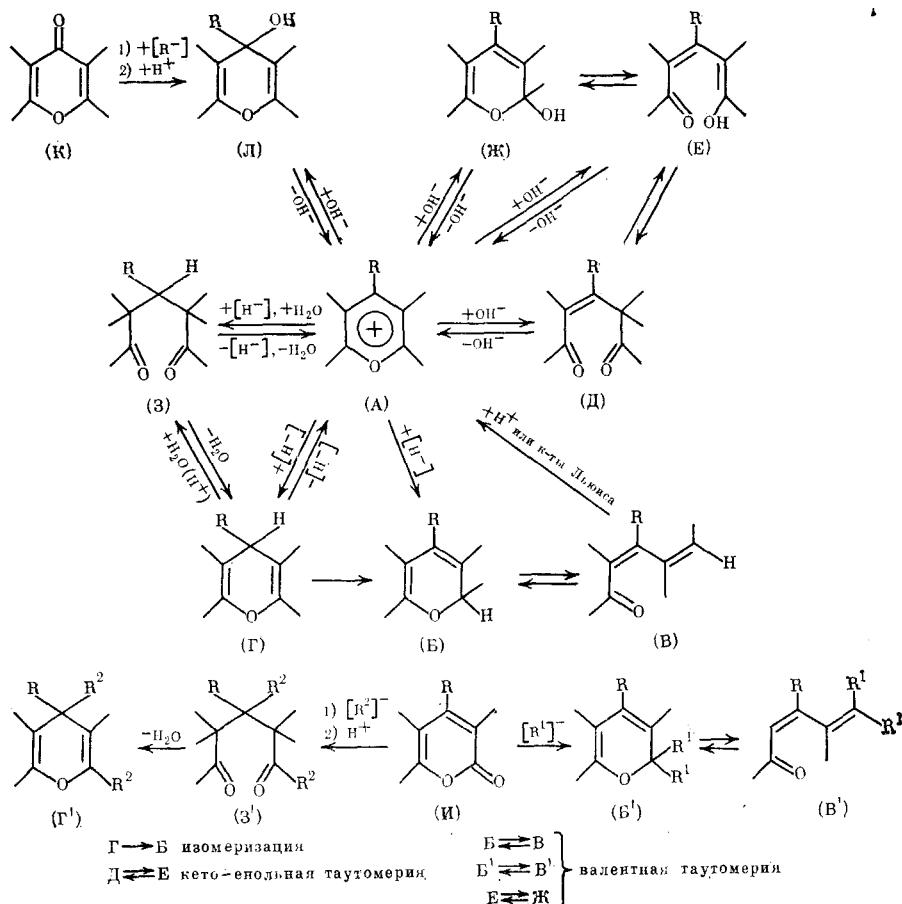
I. ВВЕДЕНИЕ

Шестичленные кислородсодержащие гетероциклы ароматического и неароматического характера (пирилиевые соли, 2Н- и 4Н-пираны, α - и γ -пироны, α - и γ -пиранолы) и их раскрытые формы (пентендионы-1,5, пентадиеноны-5, пентандионы-1,5 и др.) легко подвергаются взаимным превращениям. Отдельные аспекты этих превращений служат предметом изучения с начала века, однако рассмотрение проблемы во всей совокупности ее общих и частных проявлений стало возможным лишь в последнее время. Этому способствовало, в частности, внедрение в практику химического исследования различных физико-химических методов (спектральных, электрохимических), изучение кинетики, а также расширение синтетических возможностей, например, за счет интенсивного использования металлорганических соединений.

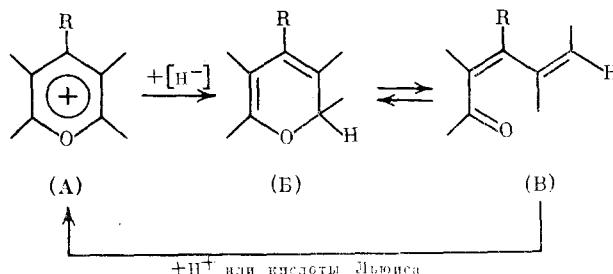
В данной статье мы предлагаем общую схему указанных превращений, содержащую в качестве ключевого типа соединений такой фундаментальный класс гетероциклов, каким являются пирилиевые соли [1—14] (схема 1). По ходу изложения будут рассмотрены отдельные фрагменты этой схемы, которые отражают наиболее характерные переходы включенных в нее классов соединений¹.

¹ Переходы (И) — (З') и (И) — (Б') ввиду сложности строения образующихся 1,5-дикетонов (З') и 2Н-пиранов (Б'), неспособных принимать участие в большинстве рассматриваемых превращений, приведены дополнительно к основной схеме. Укажем, однако, что дикетоны типа (З') способны дегидратироваться в 4,4'-дизамещенные 4Н-пираны (Г'), а 2Н-пираны типа (Б') — валентно изомеризоваться в *цис*-диеноны (В'). С целью упрощения схемы I в случае перехода (А) — (Г) рассматривается присоединение и отщепление гидрид-иона, реакции же пирилиевых солей с другими соединениями, приводящие к 4Н-пиранам более сложного строения, даются в тексте статьи. Аналогично для перехода (А) — (Б) в схеме приводится лишь действие гидрид-иона. Другие случаи синтеза 2Н-пиранов на основе солей пирилия описаны в тексте. В случае переходов (А) — (Л), (А) — (Д), (А) — (Е), (А) — (Ж) в качестве действующей частицы взят ОН-анион; обсуждение более сложных примеров с использованием алcoxильных групп дано в тексте.

Схема 1



II. ПИРИЛИЕВЫЕ СОЛИ — 2Н-ПИРАНЫ — *цис*-ДИЕНОНЫ



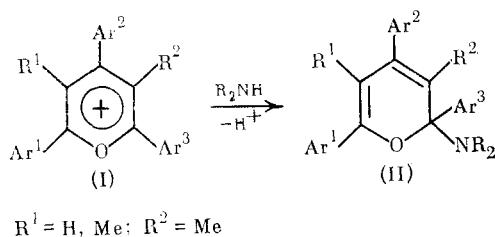
Борогидриды щелочных металлов (NaBH_4 , LiBH_4 , KBH_4) при взаимодействии с пирилиевыми солями образуют неустойчивые 2-монозамещенные 2Н-пираны (Б) [15—20], которые быстро изомеризуются в соответствующие *цис*-диеноны (В). Характерно, что во всех случаях взаимодействие комплексных гидридов металлов с пирилиевыми солями наряду с этим приводит к образованию 4Н-пиранов (Г) и их раскрытых форм — насыщенных 1,5-дикетонов [3].

Синтез сравнительно стабильных 2Н-пиранов типа (Б) и их валентных таутомеров — *цис*-диенонов (В) осуществляется также в ходе взаимодействия пирилиевых солей (А) с металлорганическими реагентами (в схеме не отражено) [21—31]². Поскольку в пирилиевом катионе по-

² 2Н-Пираны [32] могут быть получены также при действии металлорганических реагентов на α -пираны (гл. IX), в ходе изомеризации 4Н-пиранов (гл. IV), в результате циклопонденсации [33—35] с участием карбонильных соединений.

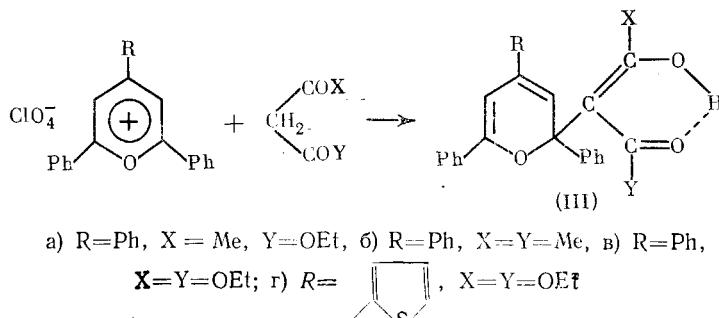
ложительные заряды сконцентрированы в положениях 2, 4, 6, что подтверждается данными квантовохимических расчетов [12, 14], наряду с 2Н-пиранами и *цис*-диенонами образуются 4Н-пираны. Соотношение образующихся продуктов (2Н-пиранов, *цис*-диенонов, 4Н-пиранов) определяется структурной пирилиевой соли, природой нуклеофильного реагента и условиями реакции.

При действии диалкиламинов в аprotонных растворителях (например, диэтиловом эфире) на пирилиевые соли (I) могут быть выделены в кристаллическом виде стабильные 2Н-пирановые производные (II) [36]:



Стабильность 2Н-пиранов (II) авторы [36] объясняют наличием заместителей в положениях 3 или 3,5 пирилиевого цикла.

Пирилиевые соли с СН-кислыми соединениями также способны давать 2Н-пирановые производные. Они образуются, например, при взаимодействии тетрафторбората 2,4,6-трифенилпирилия с ацетондикарбоновой кислотой или ацетилацетоном [4]. Значительно большие возможности для синтеза 2Н-пиранов с участием СН-кислых соединений представляет метод межфазного катализа [37]. Этим методом при взаимодействии перхлоратов 2,4,6-трифенил- и 2,6-дифенил-4-(α -тиенил)пирилия с ацетоуксусным эфирем, ацетилацетоном и малоновым эфирем были получены 2Н-пираны (IIIа—г):



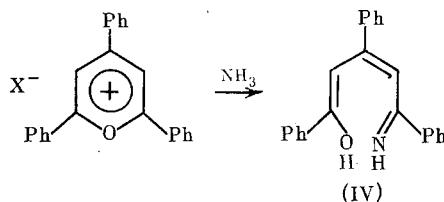
Выделение 2Н-пиранов (IIIа—г) подтверждает предложенную ранее [5] схему взаимодействия солей пирилия с активными метиленовыми группами, в которой предполагалось промежуточное образование 2Н-пиранов. Один из них, а именно (Іб), был выделен [15] при взаимодействии тетрафторбората 2,4,6-трифенилпирилия с ацетилацетоном в присутствии одного моля *трет*-, бутилата калия; однако строение его не было строго подтверждено.

Возникновение 2Н-пиранов типа (Б) принято постулировать как первую стадию взаимодействия пирилиевых солей (А) с различными нуклеофилами, приводящего затем либо к продуктам рециклизации [11—14], либо к продуктам раскрытия цикла [8, 14]³. Последние часто являются промежуточными продуктами в ходе рециклизаций солей пирилия; если эти продукты стабильны, то реакция заканчивается на их образовании. Примерами второго из указанных конкурирующих процессов являются реакции 2,4,6-тризамещенных солей пирилия с N-содержа-

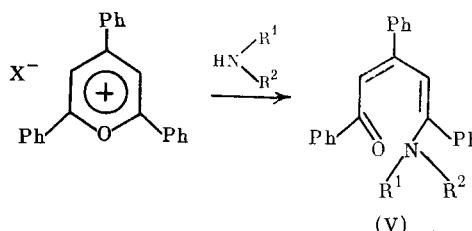
³ Эти продукты можно рассматривать также как производные дикетонных форм псевдооснований пирилиевых солей, образованные за счет кетогрупп.

шими и некоторыми другими нуклеофилами, в ходе которых могут быть получены продукты раскрытия цикла различной степени стабильности.

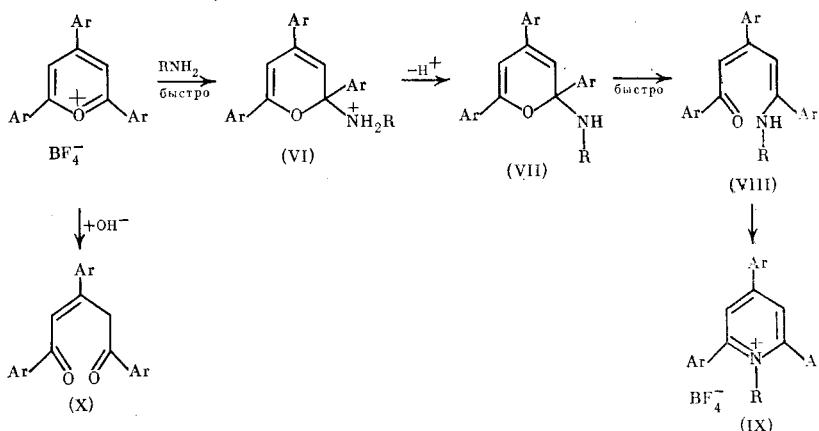
Так, при взаимодействии пирилиевой соли с аммиаком может быть выделен продукт раскрытия цикла — малостабильный иминоенол (IV), [38]:



При действии аминов на пирилиевые соли возможно образование аминопентадиенонов (V) [39, 40]. В случае первичных аминов выходы соединения (V) низкие, для вторичных аминов — хорошие:

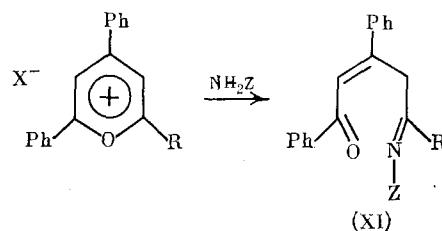


Взаимодействие пирилиевых солей с аминами было подробно изучено Катрицким и сотр. [41, 42]. Исследование пути реакции и строения образующихся веществ проводилось, в частности, с использованием метода ЯМР ^{13}C [42]:



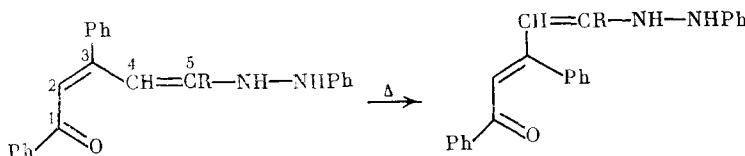
В том случае, когда в реакцию вводят два моля первичного амина, пиридиниевые соли (IX) образуются с количественным выходом, когда же используют менее 2 молей амина, возрастает количество побочного продукта — ненасыщенного дикетона (X). Последний в условиях реакции также дает пиридиниевую соль, однако это превращение идет с очень небольшой скоростью. Авторы [42] считают, что вторая молекула амина нужна для отрыва протона от промежуточного соединения (VII). Непрореагировавшая пирилиевая соль под действием следов воды превращается в пентендион (X). Так, в частности, идут реакции с *n*-бутиламином и бензиламином. В качестве вторичных аминов использовались пирролидин и пиперидин. Реакция пирилиевой соли с 2 молями вторичного амина приводит к образованию аминопентадиенонов типа (VIII), которые не циклизуются в пиридиниевые соли.

Достаточно стабильные монооксим (XIa) и монофенилгидразон (XIb) образуются при взаимодействии пирилиевой соли и соответственно гидроксиламина [43] и фенилгидразина [43, 44]:

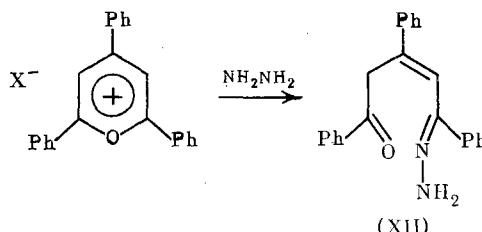


а) R=Ph, Z=OH; б) R=Ph, Me; Z=NPh

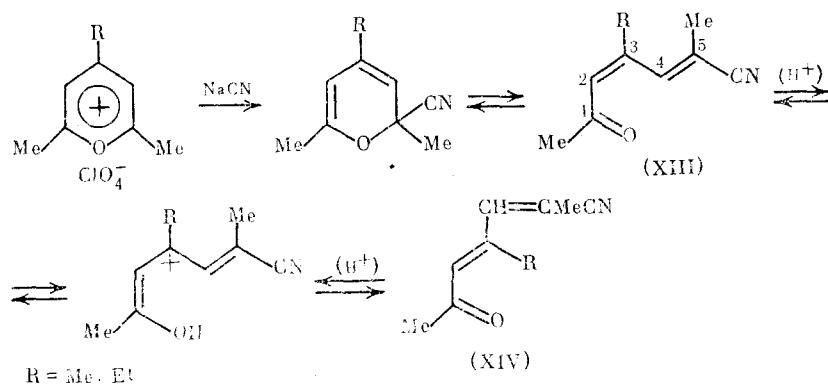
Монофенилгидразон (XIb) получается в виде *цикло*-изомера (с *цикло*-расположением относительно двойной связи C(2)=C(3) карбонильной группы и группы CH=CR—NH—NPh), который при кипячении в нейтральной среде (этанол) превращается в *транс*-изомер:



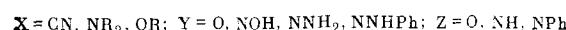
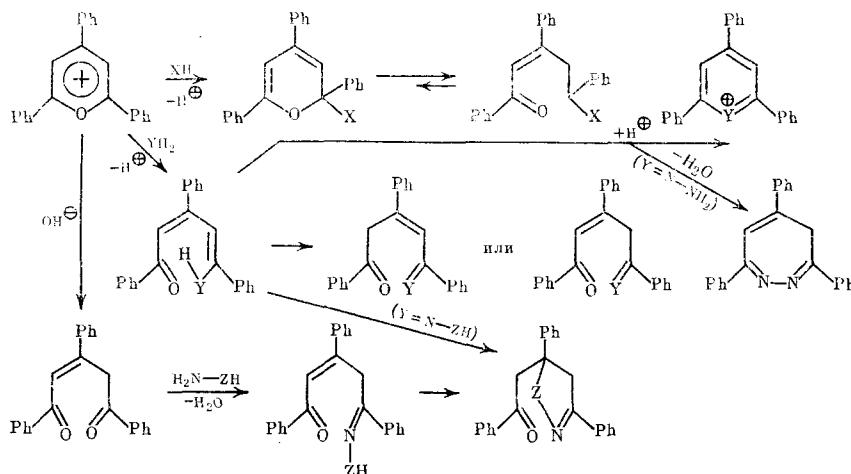
При действии гидразингидрата на соль 2,4,6-трифенилпирилия образуется нестабильный моногидразон (XII) [45, 46]:



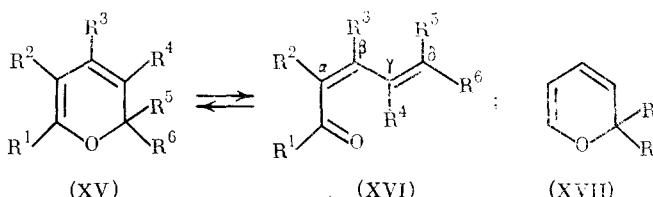
Продуктами раскрытия цикла при взаимодействии 2,4,6-триалкилпирилиевых солей с цианидами являются *цикло*-циапентадиеноны (XIII). При обработке концентрированными неорганическими кислотами последние реагируют по двум направлениям: превращаются в исходную пирилиевую соль, выделяя цианистый водород, и изомеризуются в *транс*-пентадиеноны (XIV). *цикло*-*транс*-Изомерные формы определяются взаимным расположением карбонильной группы и группы CH-CMeCN относительно двойной связи C(2)=C(3) [47, 48].



Продукты раскрытия цикла пирилиевых солей, которые можно также рассматривать как раскрытые формы 2Н-пиранов, далее способны, как уже отмечалось выше, к легкой циклизации с образованием различных гетероциклических систем. Например, соединения (IV), (V), (XIa), (XIb), (XII) циклизуются с образованием соответствующих азотсодержащих гетероциклов — пиридина, пиридиниевых солей, изоксазола, пиразолов, диазепина, как это отражено на общей схеме, приведенной в работе [49]:



Для класса 2Н-пиранов характерно явление валентной изомерии [50, 51] — симметрично-разрешенного термическогоperiциклического процесса [52], имеющего низкую энергию активации. В результате наблюдается быстрое и обратимое равновесие между 2Н-пиранами (XV) и их валентными таутомерами — цис-диенонами (XVI)⁴ [53—79]:

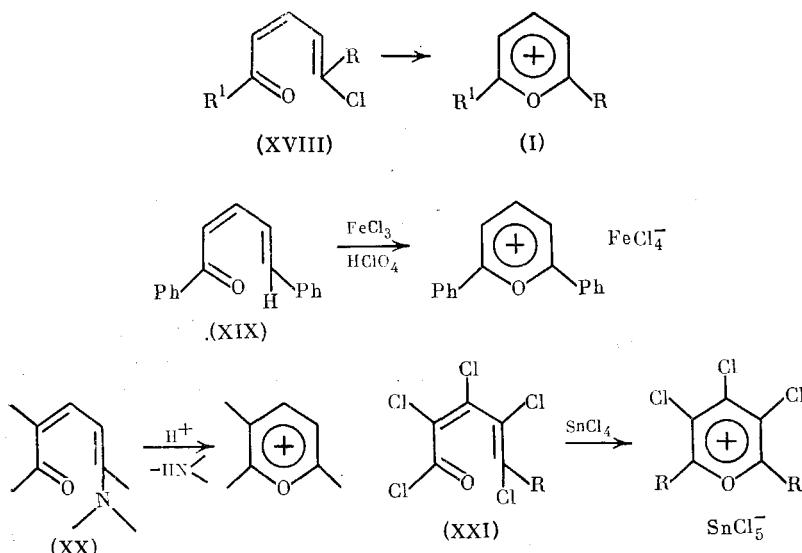


Именно по этой причине до сих пор не получен родоначальник класса 2Н-пиранов — незамещенный пиран. Квантовохимические расчеты устойчивости валентных изомеров (XV), (XVI) [80—83] отдают предпочтение закрытой форме (XV). При анализе путей валентной фото- и термоизомеризации 2Н-пиранового цикла, учитывая особенности электронного строения переходного состояния реакции (XV) $\xrightleftharpoons{h\nu, kT}$ (XVI), обнаружено соответствие между величиной энергетического барьера размыкания пиранового кольца и длиной связи $C_{sp^3}-O$ [83]. Вместе с тем, расчеты *ab initio* указывают, что как для 2Н-пирана (XVII), $R=H$ [80],

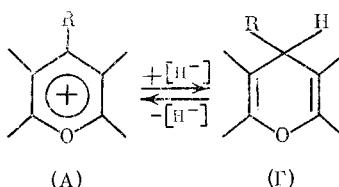
⁴ Диеноны могут существовать в виде *цис*- или *транс*-изомеров по α, β -двойной связи [44, 48, 75]. Показано, что только один геометрический изомер участвует в равновесии диенон — 2Н-пиран [18, 75]. На основании этого факта, а также предположения о том, что валентная изомеризация может происходить только в геометрическом изомере с минимальным расстоянием между группой $C=O$ и атомом C_{α} , делается вывод [75], что этот изомер находится в *цис*-форме. Прямое наблюдение методом ПМР подтверждает данное утверждение, которое принималось ранее без достаточных доказательств [66, 68, 70, 71].

так и для его диметилзамещенного (XVII), $R=Me$ [82], более устойчивыми являются открытые формы с различной геометрией.

Обратное превращение 2Н-пиранов в соли пирилия (A), характерное для 4Н-пиранов (Г), в случае 2Н-пиранов (Б) не наблюдается. Однако соединения, представляющие собой производные диенонов, например (XVIII)–(XXI), легко циклизуются с образованием пирилиевых катионов [60, 84–87]:



III. ПИРИЛИЕВЫЕ СОЛИ — 4Н-ПИРАНЫ



Превращение пирилиевых солей (A), чаще всего со свободным γ -положением ($R=H$) в 4Н-пираны (Г) является наиболее хорошо разработанным методом синтеза последних и осуществляется путем восстановления комплексными гидридами металлов [26–31, 88–91]. Однако методы синтеза 4Н-пиранов на основе солей пирилия не ограничиваются этим простейшим случаем. 4-Замещенные или 4,4'-дизамещенные 4Н-пираны образуются также в результате взаимодействия с СН-кислыми соединениями в присутствии катализаторов [15, 92–94], по реакции с органическими и неорганическими нуклеофильными агентами без катализатора [95–105], с помощью металлорганического синтеза [106–122] и ряда других способов [123–127]. При взаимодействии 2,4,6-тризамещенных солей пирилия с сильными нуклеофилами (реактивы Гриньяра, литийорганические соединения или комплексные гидриды металлов) наряду с 4Н-пиранами (Г) образуются 2Н-пираны (Б) и их валентные изомеры — цис-диеноны (В), причем в кислой среде вместо 4Н-пирана выделяют его раскрытую форму — насыщенный 1,5-дикетон.

Восстановление и димеризация пирилиевых солей под действием доноров электронов приводят к образованию бис-4Н-пиранов [111, 128–130]⁵.

4Н-Пираны [120] являются сравнительно малоустойчивым типом соединений. Незамещенный 4Н-пиран, полученный лишь в 1962 г. на осно-

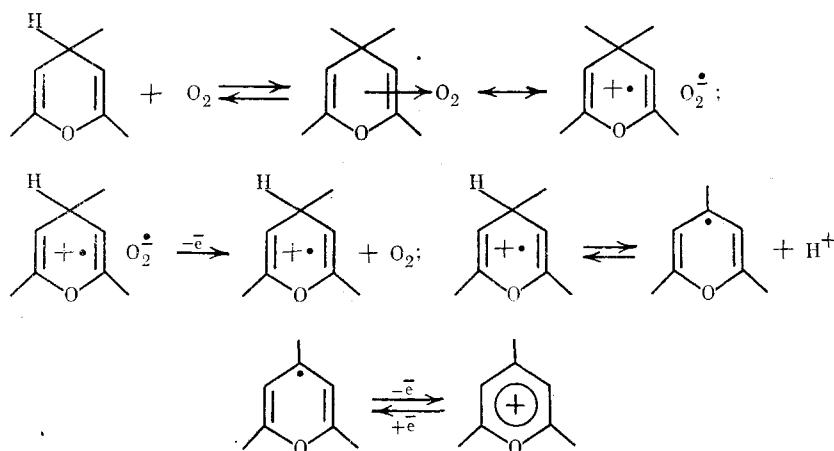
⁵ Помимо синтеза на основе пирилиевых солей, 4Н-пираны могут быть получены также конденсацией с участием карбонильных соединений [131–143] и циклизацией 1,5-дикарбонильных соединений [117, 131, 145].

ве глутарового диальдегида [144], представляет собой бесцветную жидкость, быстро разлагающуюся на свету при комнатной температуре [144, 145]. Введение заместителей стабилизирует пирановый цикл, но и в этом случае они зачастую выделяются в виде плохо поддающихся очистке некристаллизующихся масел [4, 16, 89, 107, 110, 111, 131]. Многие кристаллические пираны при хранении «расплываются», однако 4Н-пираны с карборанильными заместителями обладают повышенной стабильностью [113—121].

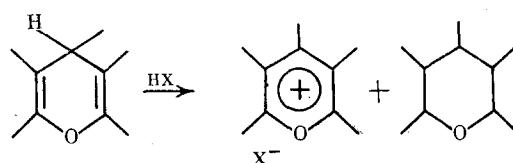
4Н-Пираны (Γ), содержащие в γ -положении атом водорода и способные в связи с этим подвергаться окислительному дегидрированию, служат удобными исходными соединениями в синтезе пирилиевых солей (A). Дегидроароматизацию 4Н-пиранов осуществляют с помощью ацетилперхлората [108—111, 115, 117, 119, 120], трифенилметилперхлората [99, 102, 103, 121, 122, 125], PCl_5 [117, 125], FeCl_3 [4], CCl_3 [110, 111, 120], 2,4,6-три-*трит*-бутилциклогексадиенона [110, 111], катион-радикала *трис*-(*n*-бромфенил)аминия [110—114, 116, 117, 120], тетрафторбората бензольдиазония [110, 111], тетрафторбората тропилия [88], перхлората 2,2',4,4'-тетраметоксидифенилиммония [115, 116, 120] и др.

Перенос гидрид-иона наблюдается почти во всех классах органических соединений и служит предметом дискуссии [146, 147].

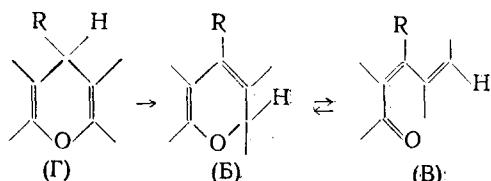
Охлобыстин и соавт. [148] изучили дегидроароматизацию пиранов методом ЭПР и электрохимически; они и предложили ступенчатую схему данного процесса, резко катализируемого кислородом. Авторы полагают, что в решающих стадиях происходит одноэлектронное окисление субстрата:



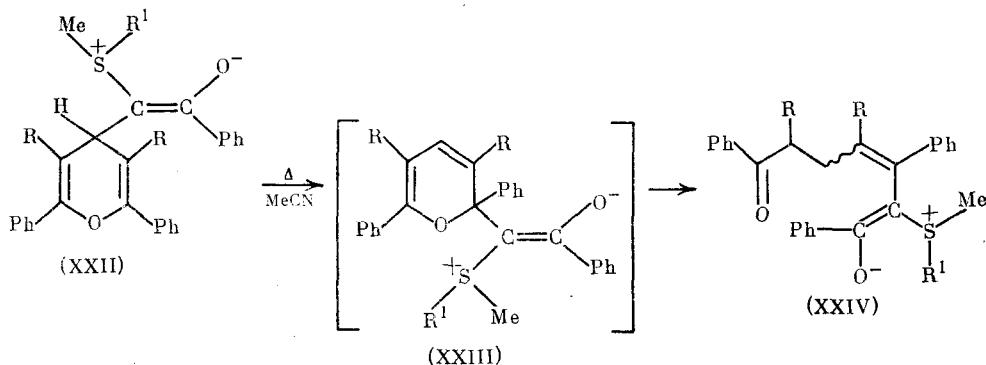
Для 4Н-пиранов характерна также способность к диспропорционированию под действием кислот (протонных и аprotонных), в результате которого образуется пирилиевая соль и тетрагидропиран [149, 150]:



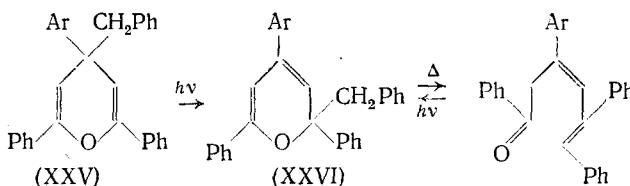
IV. 4Н-ПИРАНЫ — 2Н-ПИРАНЫ — *цис*-ДИЕНОНЫ



4Н-Пираны (XXII)⁶, содержащие илиндную группировку в положении 4, в ходе термической перегруппировки образуют раскрытое формы (XXIV) в виде двух геометрических изомеров [151]. Безусловно, первой стадией указанной перегруппировки является образование 2Н-пиранов (XXIII), которые затем валентно изомеризуются в соответствующие диеноны (XXIV):

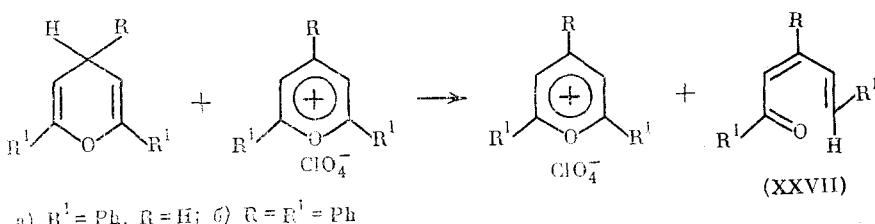


При действии облучения на 4Н-пираны (XXV), содержащие в γ -положении бензильную группу, легко образуются соответствующие 2Н-пираны (XXVI) [152—155]:



2Н-Пираны (XXVI) термически изомеризуются в несопряженные диеноны, которые при облучении вновь циклизуются в 2Н-пираны. Миграция бензильной группы при фотоизомеризации 4Н-пиранов происходит по синглетному механизму. О положении двойных связей и замещающих групп в изомерном гетероциклическим свидетельствует его способность вступать в реакцию с малеиновым ангидридом, давать при сенсибилизированном фотоокислении трансаннулярную перекись и др.

В работе [90] изучалась гидридная подвижность 4Н-пиранов по отношению к 2Н-пирану и его изомеру с открытой цепью — диенону; в роли акцептора гидрид-иона использовались пирилиевые катионы. Обработка 2,6-дифенил- и 2,4,6-трифенил-4Н-пиранов соответствующими пирилиевыми катионами приводит к образованию соответственно циннамилиденакетофенона (XXVIIa) и 1,3,5-трифенилпент-2,4-диенона (XXVIIb):

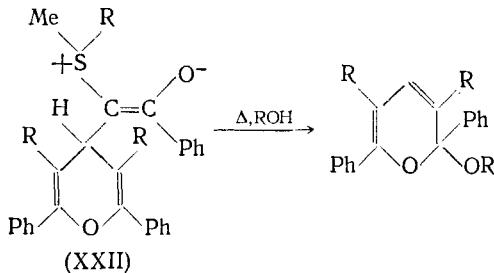


Таким образом, показано, что в ходе гидридного переноса от 4Н-пирана в положение 2 пирилиевого кольца образуется 2Н-пиран, который, претерпевая валентную изомеризацию, дает более стабильную раскры-

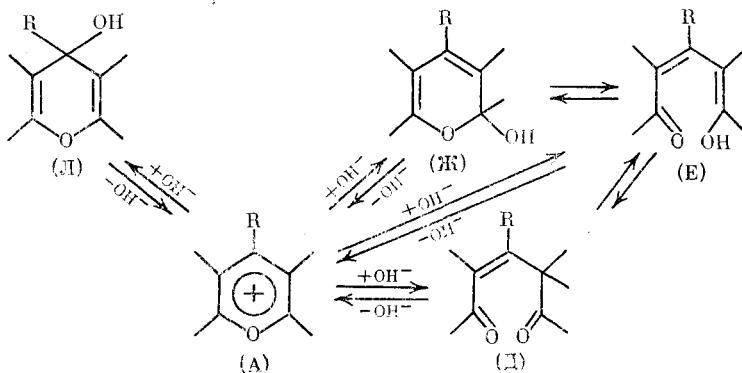
⁶ Изомеризация 4Н-пиранов (Г) в 2Н-пираны (Б) на схеме 1 изображена условно, так как упрощенно в качестве мигрирующей частицы приводится водород.

тую форму. Иначе говоря, 4Н-пираны (Г) менее стабильны, чем 2Н-пираны (Б), которые, в свою очередь, менее стабильны в сравнении со своими изомерами — *цикло*-диенонами (В).

В ходе термической перегруппировки 4Н-пиранов (ХХII), содержащих сульфонийилидную группировку в γ -положении, в метаноле или этаноле образуются соответствующие алкокси-2Н-пираны [151]:



V. ПИРИЛИЕВЫЕ СОЛИ — ПСЕВДООСНОВАНИЯ ПИРИЛИЕВЫХ СОЛЕЙ



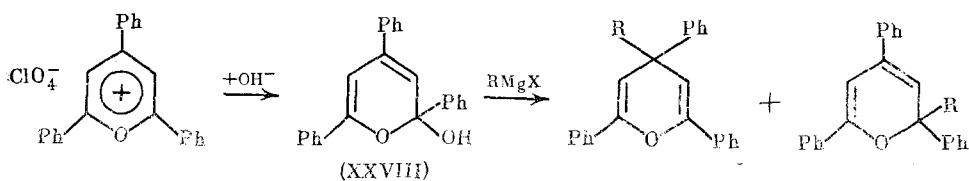
Продукты присоединения О-нуклеофилов (гидроксильных и алкоксильных анионов) по α - и γ -положениям пирилиевых солей называют псевдооснованиями (Д) — (Ж), (Л) [156]. Стабильны псевдооснования, полученные на основе арилзамещенных пирилиевых солей. Алкилзамещенные пирилиевые соли дают чувствительные и нестабильные псевдооснования, которые не могут быть выделены. Исключение составляет кристаллическое псевдооснование 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилпирилия, которое можно хранить несколько минут при комнатной температуре [12].

Строение веществ, образующихся при взаимодействии пирилиевых солей с О-нуклеофилами, определяется, главным образом, структурой исходного пирилиевого катиона, а также характером реагента и однозначно установлено лишь в последнее время с появлением спектральных методов (ИК, УФ, ЯМР) и рентгеноструктурного анализа.

Первой стадией взаимодействия пирилиевых солей с гидроксил-анионом, как и в реакциях с другими нуклеофилами, может быть атака по α - или γ -положению с образованием 4-пиранола (Л) или 2-пиранола (Ж), который затем превращается в пентендион-1,5 (Д) (в *цикло*- или *транс*-форме) или в енольный таутомер (Е) ⁷.

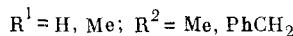
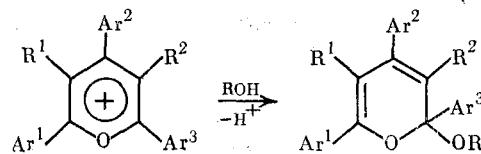
В соответствии с тем, что α -положения являются более реакционноспособными [12], при гидролизе перхлората 2,4,6-трифенилпирилия в сильнощелочной среде (pH 14) получен соответствующий α -пиранол (ХХVIII) [157]:

⁷ В силу условности общей схемы 1 во фрагментах, имеющих отношение к образованию псевдооснований, с целью более четкой демонстрации возможности взаимных переходов соединений (А), (Д), (Е), (Ж), (Л), в качестве О-нуклеофила взят OH⁻-анион.



Концентрация гидроксильных ионов поддерживалась постоянной с помощью буферного метанольного раствора. При взаимодействии с металлорганическими реагентами α -пиранол дает замещенные 2Н- и 4Н-пираны.

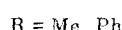
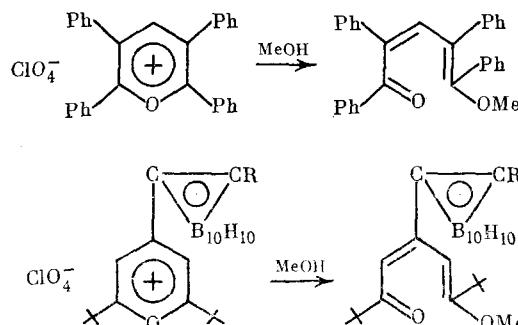
Образование 2-метокси-2Н-пиранов при взаимодействии пирилиевых солей с метоксильным анионом было доказано с помощью кинетических методов [158, 159], а также спектроскопии ЯМР ^1H [160] и ^{13}C [42]. Наряду с 2-метокси-2Н-пираном образуется и 4-метокси-4Н-пиран [158, 159]. Возможно также образование вместо 2-метокси-2Н-пирана соответствующего *цис*-диенона [158, 159]. Соотношение указанных продуктов определяется структурой исходной пирилиевой соли и условиями реакции. Показано, например, что 2,4,6-триарилпирилиевые соли, имеющие заместители в положениях 3 или 3, 5 пирилиевого цикла, при действии алкоголятов щелочных металлов образуют стабильные кристаллические 2-алкокси-2Н-пираны [161]:



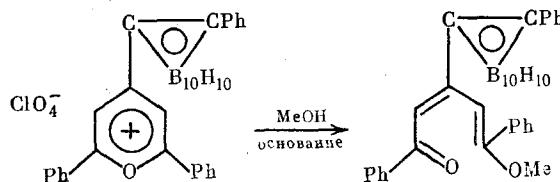
Однако, как правило, в ходе гидролиза или алкоголиза пирилиевых солей образуются раскрытые формы (пентендионы-1,5 или кетодиенолы). Гидролиз осуществляется в водной среде, как, например, для катионов 2,3,5,6-тетрафенилпирилия [162] и 2,6-ди(карбметокси)пирилия [163]. Чаще, однако, образование раскрытых форм псевдооснований наблюдается при гидролизе в присутствии неорганических и органических оснований.

Хотя образование кетодиенолов мало характерно для солей пирилия, тем не менее при действии на последние алкоголов в соответствующих спиртах легко образуются эфиры кетодиенолов. Например, катион 2,4,6-трифенилпирилия дает маслообразные метокси- и этоксипроизводные, а также кристаллическое изопропоксипроизводное [49].

Перхлораты 2,3,5,6-тетрафенилпирилия [162] и 4-карборанил-2,6-дитрет-бутилпирилия [164—166] легко образуют в ходе метанолиза соответствующие стабильные метиловые эфиры кетодиенолов:



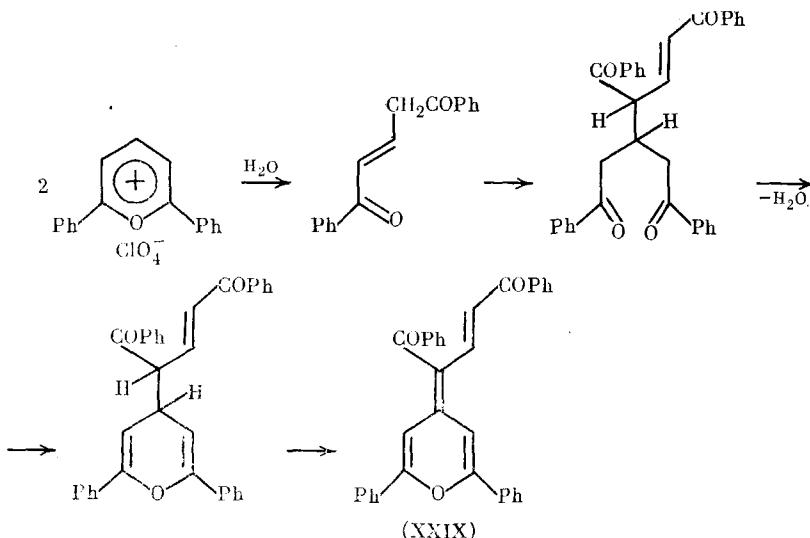
В случае перхлората 2,6-дифенил-4-(фенил-*o*-карборанил)пирилия метанолиз, приводящий к метиловому эфиру кетодиенола, осуществляется только в присутствии оснований:



Основания: NaHCO_3 , MeONa , Et_3N , 5-аминотетразол, $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOEt}$, NH_2CONH_2 , $(\text{PhNH})_2\text{C}=\text{NH}$, $\text{Me}_2\text{C}=\text{NOH}$, $\text{Br}=\text{NPh}$.

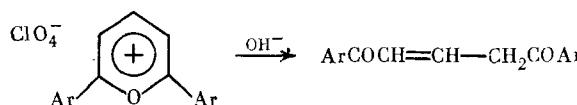
По-видимому, образование метоксильного аниона, нуклеофильность которого достаточно велика [167], вызывается разнообразным типом кислотно-основного взаимодействия (автопротолиз спирта, протонирование амина и т. п.). При этом атака пирилиевого кольца несомненно облегчена за счет электроноакцепторного действия карборанильного заместителя; особенно активированы катионы, содержащие в положениях 2 и 6 трет-бутильные группы.

Особое место занимает гидролиз и алкоголиз солей 2,6-диарилпирилия со свободным γ -положением. При взаимодействии с водой в присутствии оснований перхлорат 2,6-диарилпирилия образует 1,5-дифенил-4-(2,6-диарилпириилиден-4)пентен-2-дион-1,5 [168, 169]. Схема образования этого соединения включает гидролиз соли пирилия до непредельного дикетона, который самоконденсируется по Михаэлю; последующая циклизация в 4Н-пиран и дегидрирование приводят к пириилидендикетону (XXIX):



Подобное превращение является общим для солей 2,6-диарилпирилия. Оптимальные условия получения пентендионов типа (XXIX) заключаются в кратковременном кипячении эквимолекулярной смеси перхлората 2,6-диарилпирилия с водой и пиридином в ацетонитриле.

Только при обработке перхлоратов 2,6-диарилпирилия водноацетоновым раствором щелочи были получены непредельные 1,5-дикетоны, имеющие *транс*-конфигурацию:



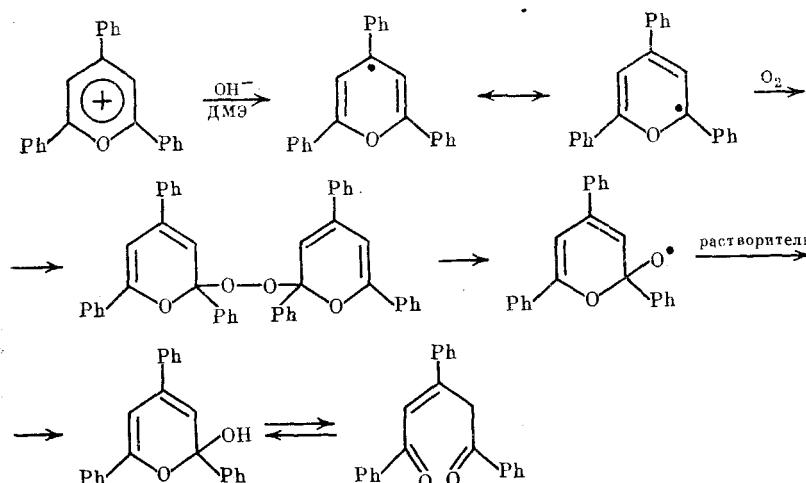
При действии водно-спиртовых растворов оснований на 2,6-диарилпирилиевые соли образуются нестойкие α -алкоксилиевые соли; 2-фенил-3-бензоил-6-(*n*-нитрофенил)-6-этоксилиевый эфир был выделен в аналитически чистом состоянии. Применение ацетата натрия в качестве основания приводит к сложной смеси ацетоксилиевых солей, при обработке которой кислотами с высокими выходами получены соли пирилия с различными анионами.

Существенный интерес представляет выяснение механизма гидролиза пирилиевых солей, приводящего к раскрытию пирилиевого цикла. В ряде работ [170—172] были использованы кинетические методы.

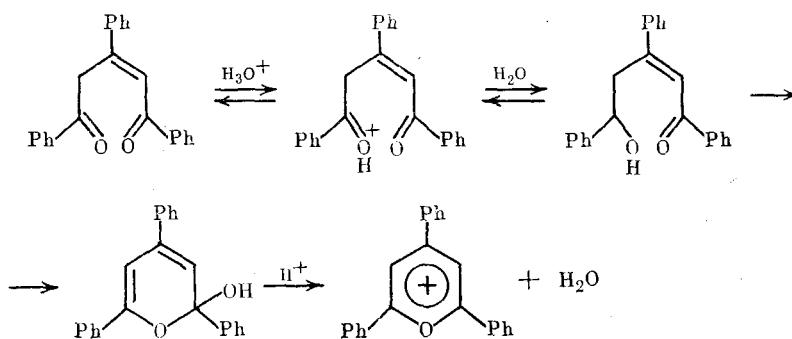
Авторы работ [173, 174] нашли, что в отсутствие кислорода перхлорат 2,4,6-трифенилпирилия под действием NaOH в ацетоне или диметоксиэтане (ДМЭ) количественно превращается в свободный 2,4,6-трифенилпирилильный радикал, идентифицируемый методом ЭПР.

При контакте реакционной смеси с кислородом воздуха образуется 1,3,5-трифенилпент-2-ен-1,5-дион. Этот же дикетон получен при окислении кислородом воздуха свободного радикала, возникающего при диссоциации димера трифенилпирилильного радикала [111].

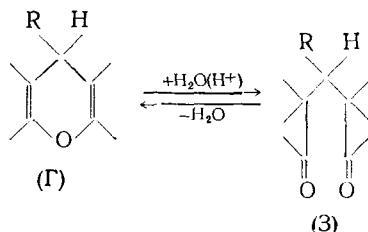
На основании полученных авторами [173, 174] данных ими предлагается следующая схема образования ненасыщенных 1,5-дикетонов из пирилиевых солей:



Непредельные 1,5-дикетоны под действием кислот легко циклизуются с образованием пирилиевых солей [41]. Кинетические исследования механизма реакции указанных дикетонов с H_3O^+ показали, что циклизация диона осуществляется в результате быстрой енолизации и последующего замыкания енола в неустойчивый 2-окси-2Н-пиран, который в присутствии протонных кислот превращается в соль пирилия [175]:

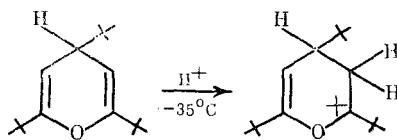


VI. 4Н-ПИРАНЫ — НАСЫЩЕННЫЕ 1,5-ДИКЕТОНЫ



4Н-Пираны (Г)⁸ в ходе гидратации в кислой среде легко раскрывают цикл с образованием насыщенных 1,5-дикетонов (3) [16, 93, 117—120, 132, 133, 163, 176—179]. При этом, как правило, применяются водные, спиртовые или водно-спиртовые растворы HCl и только в случае карборанил-4Н-пиранов [117—120] необходимо использование сильной хлорной кислоты.

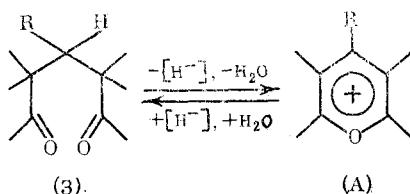
Реакция раскрытия пиранового цикла начинается, скорее всего, с protonирования β-положения 4Н-пирана с последующим присоединением гидроксильного аниона к третичному карбкатионному центру, возникающему в α-положении. Показано, например, что протонированная форма 2,4,6-три-*тет*-бутил-4Н-пирана, образующая в среде $\text{FSO}_2\text{OH} - \text{CS}_2$ при -35°C , дает хорошо разрешенный спектр ПМР, где метиленовые протоны в положении 3 неэквивалентны [111]:



Обратная реакция циклизации пентандионов-1,5 (3) в соответствующие 4Н-пираны (Г) описана в работах [117, 131, 145, 163, 176, 177, 179].

Несмотря на то, что δ-дикетоны при действии кислот в общем склонны подвергаться внутримолекулярной альдольной конденсации с образованием производных циклогексенона, в ряде случаев, когда позволяют структурные факторы, образуются производные γ-пирана. Данное превращение осуществляется под действием P_2O_5 [176], концентрированной H_2SO_4 [163, 173], ZnCl_2 [131], однако насыщенные карборанил-1,5-дикетоны легко циклизуются уже при комнатной температуре в среде уксусного ангидрида [119, 178, 179].

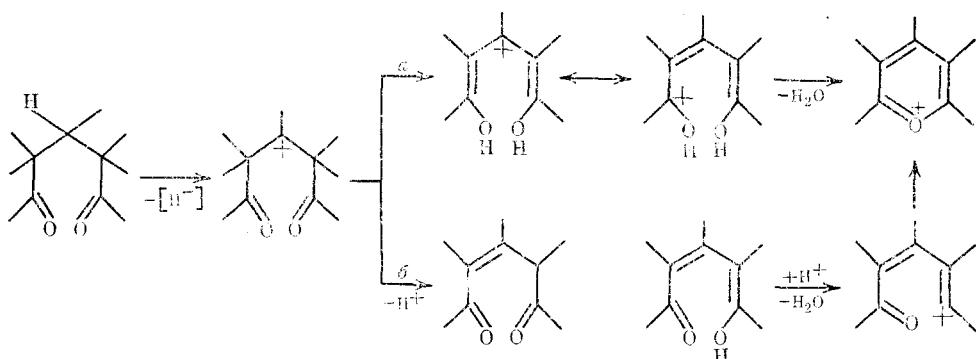
VII. НАСЫЩЕННЫЕ 1,5-ДИКЕТОНЫ — ПИРИЛИЕВЫЕ СОЛИ



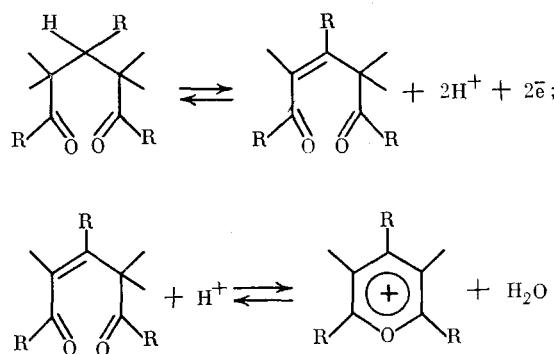
Превращение насыщенных 1,5-дикетонов (3) [180, 181], имеющих при C(3) атом водорода, в пирилиевые соли (A), является одним из наиболее изученных и широко используемых методов получения солей пирилия. Обширная сводка реагентов, применяемых для этой цели, приводится в обзорах [6, 180]. Поскольку в ходе этого превращения осуществляется два процесса — дегидрирование и дегидратация, вопрос о природе промежуточного продукта долго оставался дискуссионным. Существовало две гипотезы. Согласно первой, первоначально образуется

⁸ Аналогичные превращения возможны и для соединений (3') и (Г') (схема 1).

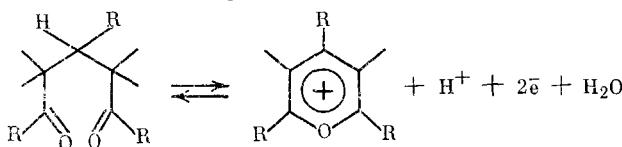
непредельный дикетон, который далее циклодегидратируется в пирилиевый кation. Полагали, что после дегидрирования замыкание кольца возможно как по пути *a* [182], так и по пути *b* [183, 184]:



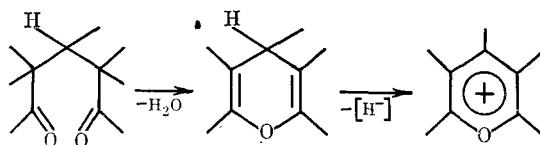
Изучение потенциалов электроокисления насыщенных 1,5-дикетонов в ацетонитриле с использованием вращающегося платинового электрода также привело авторов [185] к предположению о первоначальном образовании пентендионов-1,5:



Общий процесс:

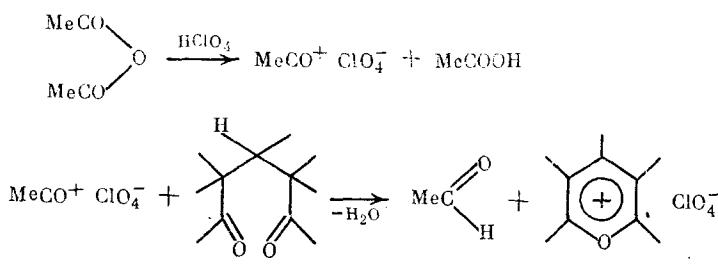


Согласно второй гипотезе, первоначальной стадией образования кationa пирилия является циклодегидратация 1,5-декетона с возникновением 4Н-пирана, который затем превращается в кation пирилия:



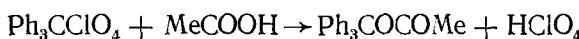
Долгое время отрыв водорода объясняли окисляющим действием кислотных реагентов. Однако при получении перхлоратов пирилия в уксусном ангидриде в реакционной смеси был обнаружен уксусный альдегид [186]. Этот факт позволил сделать предположение о том, что акцепторами гидрид-иона при солеобразовании могут быть органические карбкатионы, в частности, ацетилперхлорат [187]:

⁹ Изучение спектральных данных и растворимости ацилперхлоратов, полученных из $AgClO_4$ и хлорангидридов, свидетельствует в пользу ковалентной структуры ацетилперхлората $MeC(O)OCIO_3$ [188].



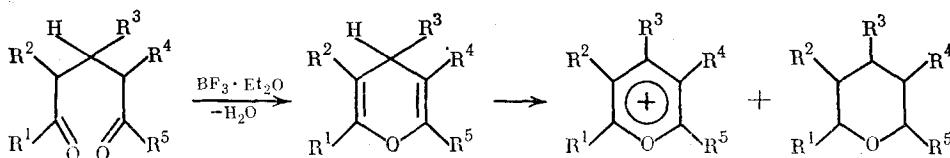
Сторонники первой гипотезы основываются на ошибочных данных о том, что циклизация 15-дикетонов в пираны требует сильно дегидратирующей среды [189], а также на неудачной попытке циклизовать насыщенный 1,5-дикетон в пиран с помощью бромистоводородной кислоты, являющейся сильным протонирующим агентом [190]. В последнем случае нужно иметь в виду, что протонирующая среда способствует обратному процессу превращения пиранов в дикетоны. Кроме того, не существует прямых доказательств образования ненасыщенного дикетона из насыщенного, лишь в работе [189] приводится косвенный пример возможности дегидрирования прямой алифатической цепи трифенилметил-перхлоратом, причем сами авторы подчеркивают его уникальность.

карбкатионов, причем сами цетиры подчеркивают свою уникальность. С другой стороны, достаточно легко может осуществляться отщепление воды от насыщенных 1,5-дикетонов с образованием 4Н-пиранов; в случае использования карбкатионов их дегидратирующие свойства объясняются возникновением хлорной кислоты при взаимодействии с уксусной кислотой, в которой осуществляется большинство реакций [191]:



В работе [192] для синтеза пирилиевых солей использован ряд пентандионов-1,5 с применением катионов тритила и ацетила в уксусном ангидриде и уксусной кислоте, а также в их смеси (в различных соотношениях). Показано, что совместное действие катионов тритила и ацетила более эффективно, чем действие каждого в отдельности. На основании этих опытов предполагается, что пентандион вначале циклизуется в пиран, который затем и дегидрируется трифенилметилперхлоратом.

В последние время получены конкретные экспериментальные доказательства превращения насыщенных 1,5-дикетонов в пирилиевые соли через образование 4Н-пиранов. Так, при действии эфирата трехфтористого бора на пентандионы-1,5 первоначально образуются 4Н-пираны, диспропорционирование которых приводит затем к солям пирилия и тетрагидропиранам [149]:



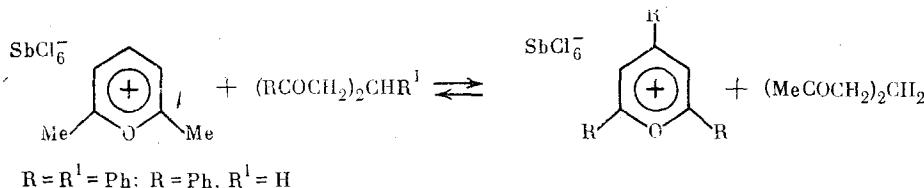
Видимо, эфират трехфтористого фтора действует на первой стадии, как водоотнимающее средство. Это свойство данного реагента хорошо известно [193].

Кроме того, 3-карборанилпентандионы-1,5 превращаются в 4Н-пирраны в среде уксусного ангидрида, действующего в качестве дегидратирующего агента при комнатной температуре [119, 178, 179].

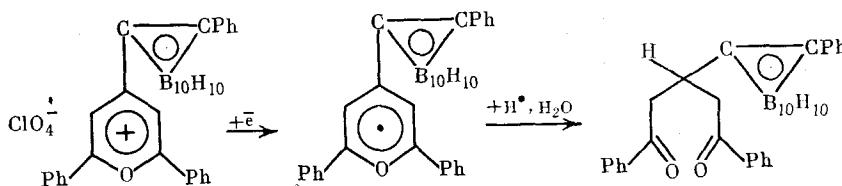
Перечисленные факты позволяют, по-видимому, отдать предпочтение пути образования пирилиевых солей из насыщенных 1,5-дикетонов через стадию образования 4Н-пиранов, как это делают авторы [149, 181, 192, 194], хотя однозначный ответ относительно данного механизма пока дать затруднительно, поскольку исходные насыщенные 1,5-дикетоны име-

ют самое разнообразное строение, а реакционные среды и используемые реагенты также разнообразны.

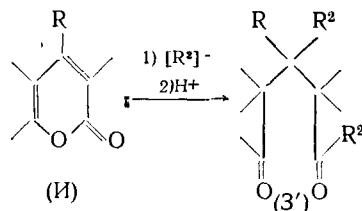
В свою очередь, пирилиевые соли могут быть превращены в насыщенные 1,5-дикетоны. В работе [195] показано, что в результате перехода гидрид-иона от дикетона к менее стабильной соли образуются более стабильная соль и новый насыщенный 1,5-дикетон:



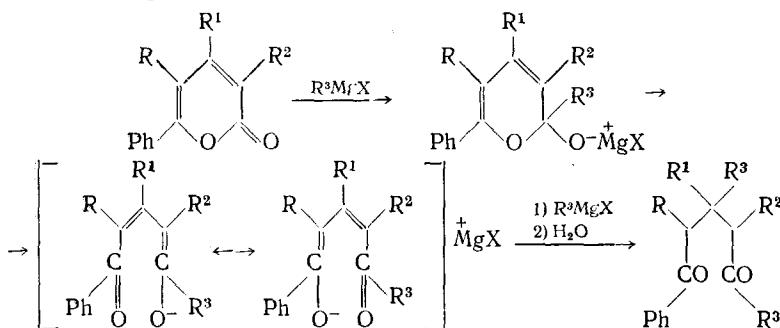
Образование пентендионов-1,5 из карборанилпирилиевых солей, видимо, происходит через стадию возникновения карборанилпиранильного радикала [117, 118]:



VIII. *α*-ПИРОНЫ – НАСЫЩЕННЫЕ 1,5-ДИКЕТОНЫ

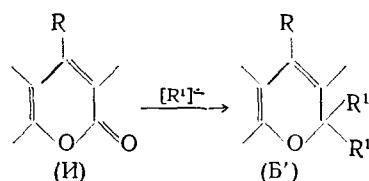


При действии реагентов Гриньара на пироны-2 (И) ¹⁰ [198—201] возможно образование насыщенных 1,5-дикетонов (3'). Взаимодействие фенилмагнийбромида с α -пиронами, содержащими в положении 6 фенильную группу — 6-фенил- α -пироном, 6-фенил-5-метил- α -пироном, 6-фенил-3-метил- α -пироном — приводит исключительно к получению соответствующих пентандионов-1,5 с хорошими выходами [199]. В других случаях насыщенные 1,5-дикетоны образуются наряду с кетолами, диенонами, 2Н-пиранами и т. п. Реакция осуществляется по следующей схеме, предложенной в работе [199]:

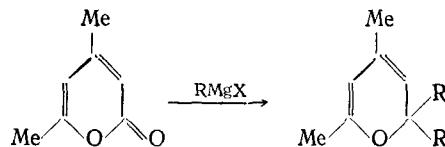


¹⁰ Сведения о методах синтеза и свойствах α -пиронов можно найти в обзорах [196, 197].

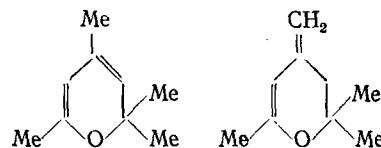
IX. α -ПИРОНЫ — 2Н-ПИРАНЫ



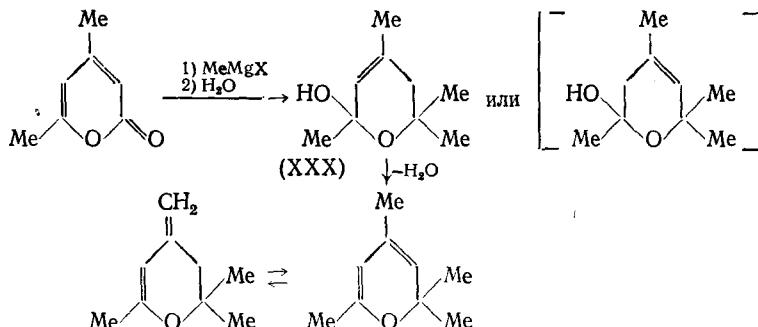
Действие на α -пираны реактивов Гриньара является одним из основных методов получения 2Н-пиранов¹¹ [32]. Впервые в работах [202, 203] сообщалось о получении 2Н-пиранов при действии магнийорганических соединений на 2,4-диметил- α -пиран:



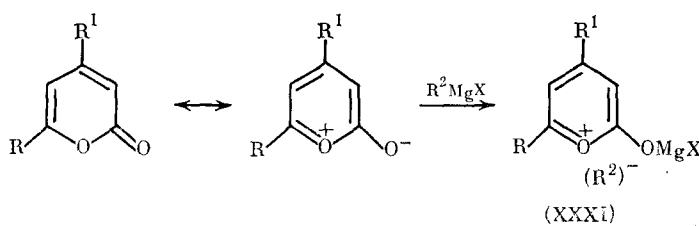
Повторение этого синтеза [204—210] показало, что в случае метилмагнийиодида в продуктах реакции содержатся два изомера:



Выделение довольно нестабильного 6-окси-2,2,4,6-тетраметил-3,6-дигидро-2Н-пирана (XXX) в качестве промежуточного продукта позволило предложить следующий механизм данной реакции:



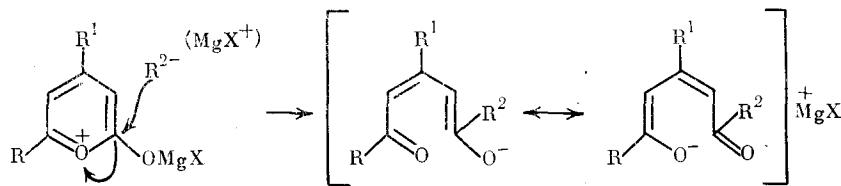
Характерно, что при образовании 2Н-пиранов по реакции α -пиронов с реагентами Гриньара требуется брать трехкратный избыток, хотя, казалось бы, согласно стехиометрии реакции достаточно двукратного избытка. На основании экспериментальных данных показано, что первоначально образуется комплексное соединение пирона с реагентом Гриньара типа (XXXI) ¹².



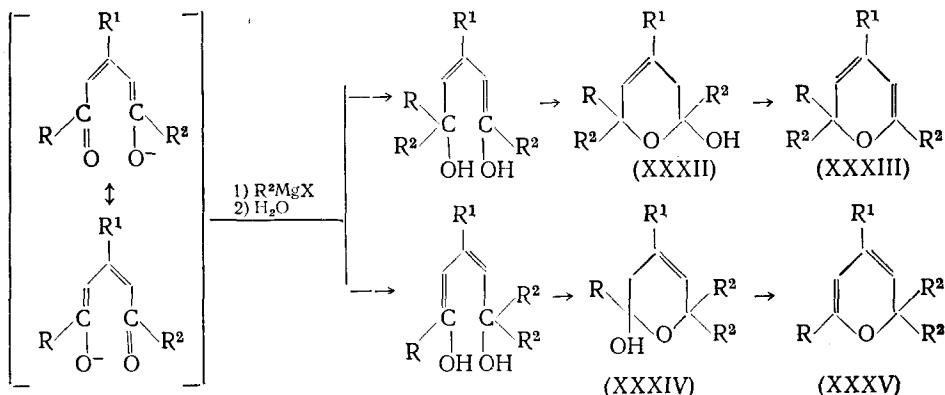
¹¹ 2Н-Пираны (B') способны подвергаться валентной изомеризации в *цикло*-диеноны (B'').

¹² Комплекс представляет собой нерастворимое в эфире окрашенное соединение, которое в ходе гидролиза, медленно протекающего даже в кислой среде, распадается с выделением исходного α -пирона.

При действии второй молекулы алкилмагнийгалогенида происходит раскрытие цикла с образованием мезомерного енолятного иона:

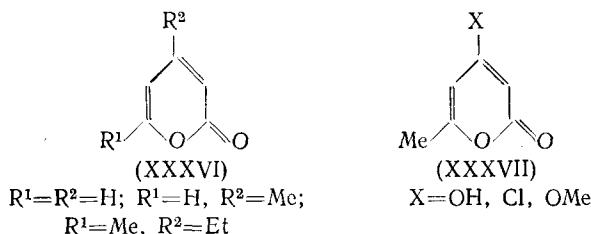


И, наконец, енолятный ион подвергается атаке третьей молекулы магнийорганического соединения, что приводит к двум различным 2H-пиранам (XXXIII) и (XXXV):

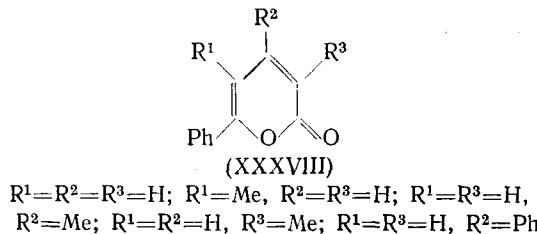


Характерно, что дигидропиранолы (XXXI) и (XXXIV) можно выделить только в случае гидролиза в нейтральной среде. При кислотном гидролизе выделяются 2H-пираны (XXXIII) и (XXXV).

Продуктами взаимодействия α -пиронов (XXXVI) и (XXXVII) с алкилмагнийгалогенидами являются 2H-пираны, а также нециклические соединения: диенали, диеноны и насыщенные 1,5-дикетоны [198].

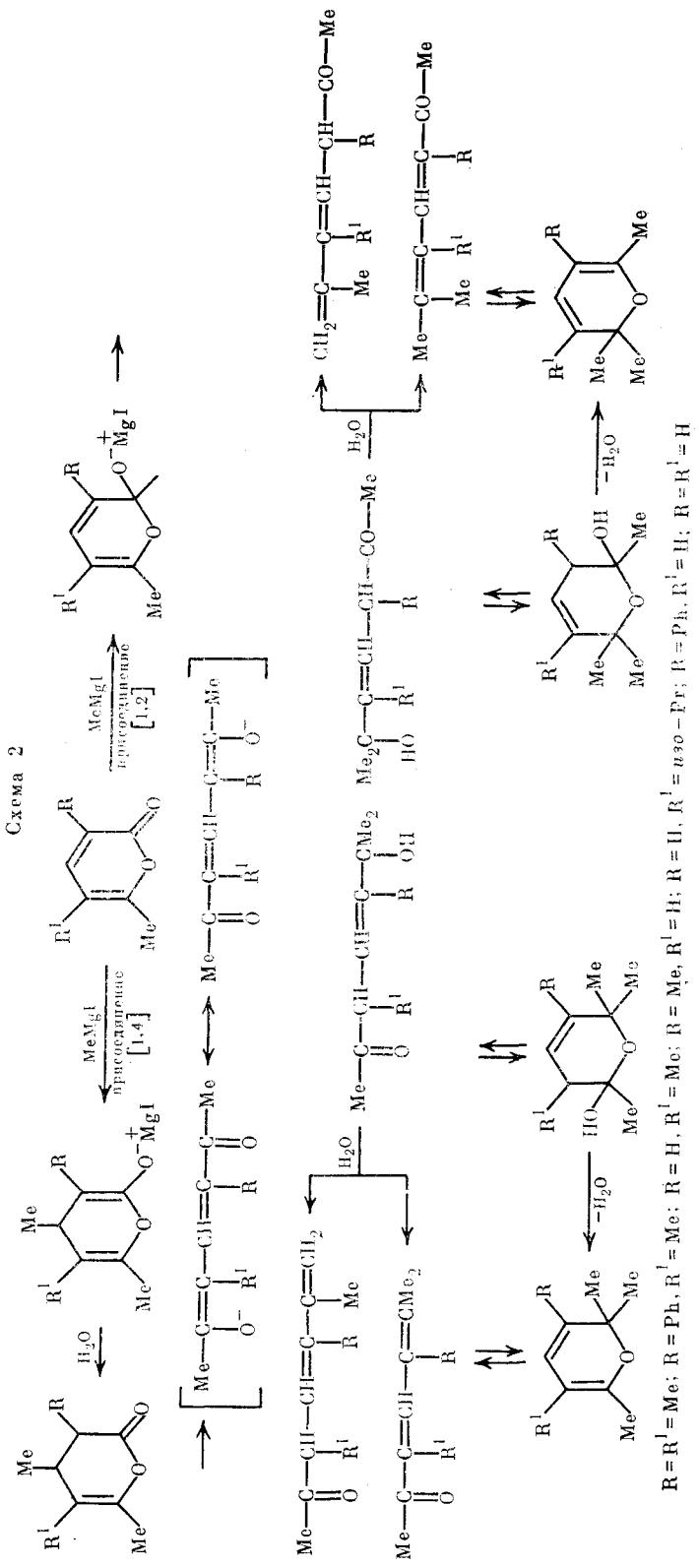


В работе [199] изучено взаимодействие алкилмагнийгалогенидов с α -пиронами (XXXVIII), содержащими в положении 6 фенильную группу.

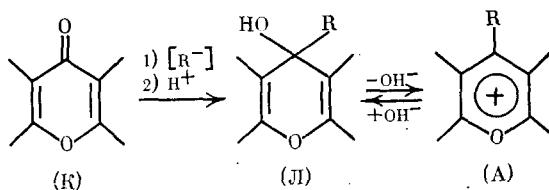


В зависимости от строения исходного пирона (XXXVIII) среди продуктов реакции с реактивами Гриньара могут быть обнаружены кетоенолы, диеноны, насыщенные 1,5-дикетоны, дигидропиранолы.

Изучение взаимодействия метилмагнийиодида с α -пиронами, не замещенными в положении 4 [201, 211], показало, что только в случае 3,5,6-тризамещенных могут быть получены 2H-пираны. 5,6-Дизамещенные α -пироны дают исключительно соединения, имеющие линейное строение:



Х. γ -ПИРОНЫ — γ -ПИРАНОЛЫ — СОЛИ ПИРИЛИЯ

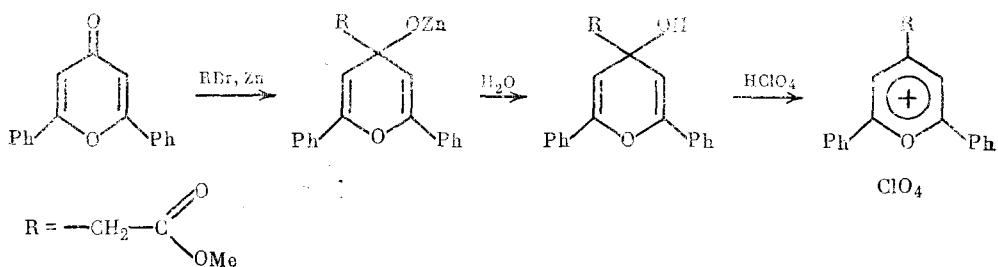


γ -Пироны (К) достаточно легко превращаются в γ -пиранолы (Л), а последние в соли пирилия (А). В этой связи легкодоступные 2,6-дифенил- и 2,6-диалкил- γ -пироны представляют основу для синтеза разнообразных пирилиевых солей в ходе взаимодействия с металлорганическими соединениями.

Так, при взаимодействии 2,6-диметил- γ -пиронов с метилмагнийиодидом и фенилмагнийбромидом получаются соли соответственно 2,4,6-триметилпирилия и 2,6-диметил-4-фенилпирилия [212], хотя авторы работ [213, 214] не наблюдали реакции между 2,6-диметил- γ -пироном и фенилмагнийбромидом. Имеются и другие примеры синтеза солей пирилия на основе γ -пиронов и металлорганических соединений [24, 215, 216].

Долгое время считалось, что выделение промежуточно образующихся γ -пиранолов невозможно, хотя аналогичные соединения известны в хромилиевых (бензопирилиевых) и ксантилиевых рядах. Показано [109], что образующиеся в результате взаимодействия γ -пиронов с металлорганическими соединениями алкоголяты можно гидролизовать до γ -пиранолов, которые далее могут быть превращены в пирилиевые соли.

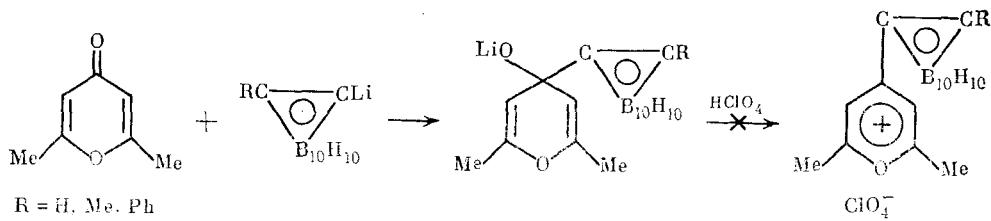
В последние годы круг металлорганических соединений, используемых в данной реакции, расширился. Так, например, были использованы литийпроизводные гетероциклов: бензтиазола, пиридина, тиофена и замещенных фуранов [108, 109]. 2,6-Дифенил- γ -пирон был введен в реакцию Реформатского с образованием карбметоксиметилзамещенного катиона пирилия [217]:



Однако распространить данную реакцию на 2,6-диметил- γ -пирон авторам не удалось.

Действительно, реакция γ -пиронов с металлорганическими соединениями не всегда проходит однозначно. В частности, отмечается [214], что при гидролизе реакционной смеси разбавленной хлорной кислотой образуется не пирилиевая соль, а псевдооснование.

При взаимодействии 2,6-диметил- γ -пирона с литийпроизводными *o*-карборанов можно выделить промежуточно образующиеся литиевые алкоголяты 2,6-диметил-4-*R*-*o*-карборанил- γ -пиранолов, которые в процессе реакции выпадают в осадок [116, 119]. Они представляют собой довольно устойчивые высокоплавкие порошки, хотя обычно алкоголяты третичных карборановых спиртов нестабильны [218]. Превратить алкоголяты в карборановые γ -пиранолы при действии воды или в пирилиевые соли при действии хлорной кислоты не удалось:



На фоне интенсивного изучения рециклизации гетероциклических систем [11—14] особенно ярко проявляется другая специфическая особенность шестичленных кислородсодержащих гетероциклов — склонность к раскрытию цикла. Конкурирование двух направлений — рециклизации и раскрытия цикла — и определяет характер реакционной способности этих соединений.

Накопленный к настоящему моменту экспериментальный и теоретический материал позволил нам предложить общую схему превращений шестичленных кислородсодержащих гетероциклов (солей пирилия, пиранов, пиронов) и их раскрытых форм, которая, на наш взгляд, может оказать определенную помощь химику-синтетику при выборе метода синтеза соединений, входящих в рассматриваемые классы, или при анализе строения веществ, образующихся в ходе указанных превращений. Обобщенные в обзоре данные весьма полезны для освещения следующих важных проблем химии шестичленных кислородсодержащих гетероциклов: механизм дегидроароматизации 4Н-пиранов и валентной таутомерии 2Н-пиранов, направление превращений α - и γ -пиронов в реакциях с металлорганическими соединениями, строение псевдооснований пирилиевых солей и условия их образования, пути перехода насыщенных 1,5-дикетонов в пирилиевые соли и др. В связи с указанным показательна серия работ Катрицкого и сотр. [219—223], в которой авторы изучили кинетику раскрытия водорастворимых пирилиевых солей при гидролизе в широком интервале pH и аммонолизе аминами, а также доказали строение продуктов методами ЯМР ^1H и ^{13}C .

Значительный интерес представляют вопросы раскрытия пирановых, пироновых и пирилиевых циклов в результате их координационного взаимодействия с солями металлов. Известно, что в комплексе 2Н-пирановой системы с карбонилом вольфрама лиганд фиксирован в виде открытой диеновой формы [224]; это не представляется неожиданным, если учесть большую стабильность этого изомера и в некоординированном состоянии [42, 225]. Вместе с тем, образование π -аллильных комплексов и фиксация открытых форм лигандов в комплексных соединениях пирилиевых солей с палладием (II) [226—229] и медью [230] указывает на возможность использования комплексообразования в качестве эффективного метода раскрытия шестичленных гетероциклов и стабилизации необычных для свободных гетероциклов изомеров при координации.

Наконец, подчеркнем, что экспериментальная и теоретическая разработка вопросов относительной устойчивости валентных таутомеров кислородсодержащих гетероциклов позволяет выделить закономерности пространственного и электронного строения, управляющие фотохимической активностью ряда рассмотренных гетероциклических систем [81, 83, 231] и способствует целенаправленному синтетическому поиску фоточромных систем с заданным набором свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фред Д. В кн.: Гетероциклические соединения, т. 1/Под ред. Элдерфилда Р. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, с. 276.
2. Diamroth K. Angew. Chem., 1960, B. 72, S. 331.
3. Schroth G., Fischer G. Z. Chem., 1964, B. 4, S. 1064.
4. Dimroth K., Wolf K. H. Newer Methods of Preparative Organic Chemistry, v. 3. New York: Acad. Press, 1964, p. 257.

5. Дорофеенко Г. Н., Жданов Ю. А., Дуленко В. И., Криевун С. В. Хлорная кислота и ее соединения в органическом синтезе. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1965.
6. Balaban A. T., Schroth W., Fischer G. In: *Adv. in Heterocyclic Chem.*, v. 10. New York — London: Acad. Press, 1969, p. 241.
7. Бельский И. Ф., Дорофеенко Г. Н., Простаков И. С., Шерстюк В. Н., Чумаков Ю. И. Гетероциклы в органическом синтезе. Киев: Техника, 1970, с. 108.
8. Persi H. *Oxonium Ions in Organic Chemistry*. New York — London: Acad. Press, AP, 1971.
9. Криевун С. В., Алфёрова О. Ф., Саяпина С. В. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1739.
10. Джоуль Дж., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений. М.: Мир, 1975, с. 163.
11. Van der Plas H. S., Street Y. W. *Aromatic and Heteroaromatic Chemistry*, 1977, v. 5, p. 163.
12. Balaban A. T. *Studies in Organic Chemistry*. Amsterdam — Oxford — New York: Elsevier, 1979, p. 79.
13. Дорофеенко Г. Н., Звездина Э. А., Жданова М. П. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 817.
14. Balaban A. T., Dinculescu A., Dorojeenko G. N., Fischer G. N., Koblik A. V., Mezheritskii V. V., Schrot W. *Advances in Heterocyclic Chemistry*. New York: Acad. Press, 1982, Suppl. 2.
15. Balaban A. T., Michai G., Nenitzescu C. D. *Tetrahedron*, 1962, v. 18, p. 257.
16. Royer J., Dreux J. *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5589.
17. Royer J., Dreux J. *Lieb. Ann. Chem.*, 1970, B. 741, S. 109.
18. Le Roux J. C., Letertre G., Desbene P. L., Basselier J. J. *Bull. Soc. chim. France*, 1971, p. 4059.
19. Marcell E. N., Gosink T. A. J. *Org. Chem.*, 1972, v. 37, p. 3036.
20. Sajieddine A., Royer J., Dreux J. *Bull. Soc. chim. France*, 1972, p. 2510.
21. Dimroth K., Neubauer G. *Chem. Ber.*, 1959, B. 92, S. 2042.
22. Dimroth K., Wolf K. H., Kroke H. *Lieb. Ann. Chem.*, 1964, B. 678, S. 183.
23. Köbrich G. *Angew. Chem.*, 1960, B. 72, S. 348.
24. Köbrich G. *Lieb. Ann. Chem.*, 1961, B. 648, S. 114.
25. Köbrich G., Wunder D. *Ibid.*, 1964, B. 678, S. 131.
26. Royer J., Dreux J. *Compt. rend.*, C. 1964, t. 258, p. 5895.
27. Royer J., Dreux J. *Ibid.*, 1966, t. 262, p. 927.
28. Decoret C., Royer J. *Ibid.*, 1968, t. 267, p. 1614.
29. Sajieddine A., Royer J., Dreux J. *Bull. Soc. chim. France*, 1972, p. 703.
30. Royer J., Dreux J. *Ibid.*, 1972, p. 707.
31. Chalvet O., Decoret P., Dreux Y., Sajieddine A., Royer J. *Ibid.*, 1972, p. 716.
32. Дрыгина О. В., Гарновский А. Д., Казанцев А. В. Химия гетероциклических соединений. М.: Химия, 1985, с. 291.
33. Kuthan J., Palecek J., Vavraska L. *Coll. Czech. Chem. Communs.*, 1974, v. 39, p. 854.
34. Kuthan J., Palecek J., Valihrach J. *Ibid.*, 1981, v. 46, p. 748.
35. Kitazume T., Chino K., Ishikawa J. *J. Fluor. Chem.*, 1981, v. 18, p. 213.
36. Fischer G. W., Zimmerman T., Weissensels M. Z. *Chem.*, 1981, B. 21, S. 282.
37. Дорофеенко Г. Н., Коблик А. В., Судзалев К. Ф. Журн. орган. химии, 1981, т. 17, с. 1050.
38. Balaban A. T., Toma C. *Tetrahedron*, 1966, Suppl. 7, p. 1.
39. Toma C., Balaban A. T. *Ibid.*, 1966, Suppl. 7, p. 7.
40. Lombard R., Kreß A. *Bull. Soc. chim. France*, 1960, p. 1528.
41. Katritzky A. R. *Tetrahedron*, 1980, v. 36, p. 679.
42. Katritzky A. R., Brownlee R. T. C., Musumarra G. *Ibid.*, 1980, v. 36, p. 1643.
43. Balaban A. T. *Ibid.*, 1968, v. 24, p. 5059.
44. Balaban A. T., Frangopol P. T., Mateescu G. D., Nenitzescu C. D. *Bull. Soc. chim. France*, 1962, p. 298.
45. Balaban A. T. *Tetrahedron*, 1970, v. 26, p. 739.
46. Kumler P. L., Pedersen C. L., Buchardt O. *Acta Chem. Scand.*, 1968, v. 22, p. 2719.
47. Balaban A. T., Nenitzescu C. D. *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3566.
48. Balaban A. T., Crawford T. H., Wiley R. H. *J. Org. Chem.*, 1965, v. 38, p. 879.
49. Balaban A. T., Silhan W. *Tetrahedron*, 1970, v. 26, p. 743.
50. Balaban A. T. *Rev. Roum. Chim.*, 1966, v. 11, p. 1097.
51. Balaban A. T. *Ibid.*, 1967, v. 12, p. 875.
52. Woodward R. B., Hoffmann R. Acc. Chem. Res., 1968, v. 1, p. 17.
53. Sarel S., Rivlin J. *Israel J. Chem.*, 1963, v. 1, p. 221.
54. Anderson J. C., Lindsay D. G., Reese C. B. *Tetrahedron*, 1964, v. 20, p. 2091.
55. Sarel S., Rivlin J. *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 821.
56. Marwell E. N., Caple G., Gosink T., Zimmer G. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, p. 619.
57. Roedig A., Märkl G. *Lieb. Ann. Chem.*, 1962, B. 659, S. 1.
58. Roedig A., Klippe H. G., Märkl G., Schlosser M. *Chem. Ber.*, 1969, B. 102, S. 1610.
59. Roedig A., Märkl G., Frank F., Kohlhaupt R., Schlosser M. *Ibid.*, 1967, B. 100, S. 2730.
60. Roedig A., Schlosser M., Renk H. A. *Angew. Chem.*, 1966, B. 78, S. 648.
61. Roedig A., Fluschnmann K. *Chem. Ber.*, 1981, B. 114, S. 159.
62. Schiess P., Chia H. L., Suter C. *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5447.
63. Maier G., Wiessler M. *Ibid.*, 1969, p. 4987.
64. Schiess P., Chia H. L. *Helv. Chim. Acta*, 1970, v. 53, p. 485.

65. Schiess P. *Ibid.*, 1972, v. 55, p. 2365.
66. Dupperier A., Dreux J. *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 3127.
67. Kluge A. F., Lillya C. P. *J. Org. Chem.*, 1971, v. 36, p. 1977.
68. Kluge A. F., Lillya C. P. *Ibid.*, 1971, v. 36, p. 1988.
69. Marwell S. N., Chadwick T., Caple G., Gosink T., Zimmer G. *Ibid.*, 1972, v. 37, p. 2992.
70. Gosink Th. A. *Ibid.*, 1974, v. 39, p. 1942.
71. Groot A., Jansen B. J. M. *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 3407.
72. Красная Ж. А., Прокофьев Е. П., Кучеров В. П. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1970, с. 2318.
73. Красная Ж. А., Прокофьев Е. П., Зарипова М. М., Кучеров В. Ф. *Там же*, 1973, с. 2356.
74. Красная Ж. А., Прокофьев Е. П. *Там же*, 1978, с. 123.
75. Прокофьев Е. П., Красная Ж. А., Литвак К. М. *Там же*, 1979, с. 766.
76. Прокофьев Е. П., Красная Ж. А. *Там же*, 1980, с. 1011.
77. Прокофьев Е. П., Красная Ж. А. *Там же*, 1980, с. 2284.
78. Красная Ж. А., Прокофьев Е. П., Яковлев И. П., Лубуж Е. П. *Там же*, 1980, с. 2325.
79. Дворников А. С., Красная Ж. А., Малкин Я. Н. *Там же*, 1981, с. 390.
80. Kulhan J., Böhm S. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1981, v. 46, p. 759.
81. Симкин Б. Я., Макаров С. П., Минкин В. И. *Химия гетероциклических соединений*, 1982, с. 1028.
82. Böhm S., Kulhan J. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1983, v. 48, p. 1007.
83. Симкин Б. Я., Макаров Б. Я., Фурманова И. Г., Караваев К. Ш., Минкин В. И. *Химия гетероциклических соединений*, 1984, с. 747.
84. Schroth W., Fischer G. N. *Angew. Chem.*, 1963, B. 75, S. 574; *Int. Ed.*, 1963, v. 2, p. 394.
85. Fischer G. N., Schroth W. *Chem. Ber.*, 1969, B. 102, S. 590.
86. Roedig H., Schlosser M., Renk H. A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1966, v. 5, p. 418.
87. Hartmann H., Förster D. *Пат. ГДР 91668 (1972); С. А.*, 1973, v. 78, 58241.
88. Харченко В. Г., Чалая С. Н. *Журн. орган. химии*, 1975, т. 11, с. 1540.
89. Whitlook H. W., Carlson N. A. *Tetrahedron*, 1964, v. 20, p. 2101.
90. Ostensen E. T., Mishrikey M. M. *Acta Chem. Scand.*, 1976, v. 30B, p. 635.
91. Reynolds G. A., Chen C. H. J. *Heterocycl. Chem.*, 1981, v. 18, p. 1235.
92. Krönke F., Dickore K. *Chem. Ber.*, 1959, B. 92, S. 46.
93. Dimroth K., Wolf K. H. *Angew. Chem.*, 1960, B. 72, S. 777.
94. Dimroth K., Krafft W., Wolf K. H. In: *Nitro-Compounds*/Ed. by Urbanski T. Oxford: Pergamon, 1964, p. 361.
95. Кривун С. В. *Докл. АН СССР*, 1968, т. 180, с. 615.
96. Кривун С. В., Дорофеенко Г. Н., Ковалевский А. С. *Химия гетероциклических соединений*, 1970, с. 733.
97. Кривун С. В. *Там же*, 1971, с. 14.
98. Кривун С. В., Дуленко В. И., Саяпина С. В., Семенов Н. С., Николюкин Ю. А., Баранов С. Н. *Там же*, 1974, с. 1174.
99. Баранов С. Н., Думбай М. А., Кривун С. В. *Там же*, 1972, с. 1313.
100. Кривун С. В. *Докл. АН СССР*, 1968, т. 182, с. 324.
101. Жданов Ю. А., Кривун С. В., Поленов В. А. *Химия гетероциклических соединений*, 1969, с. 368.
102. Возиянова О. Ф., Баранов С. Н., Кривун С. В. *Журн. общ. химии*, 1970, т. 40, с. 1905.
103. Кривун С. В., Возиянова О. Ф., Баранов С. Н. *Докл. АН СССР*, 1971, т. 196, с. 600.
104. Кривун С. В., Возиянова О. Ф., Баранов С. Н. *Журн. общ. химии*, 1972, т. 42, с. 58.
105. Кривун С. В., Возиянова О. Ф., Баранов С. Н. *Докл. АН Укр. ССР. Сер. Б*, 1972, с. 529.
106. Dimroth K., Kinzebach W., Soyka M. *Chem. Ber.*, 1966, B. 99, S. 2351.
107. Kieselack D., Helland C., Dimroth K. *Ibid.*, 1975, B. 108, S. 3656.
108. Дорофеенко Г. Н., Коблик А. В., Полякова Т. И. *Журн. орган. химии*, 1974, т. 10, с. 1998.
109. Полякова Т. И. *Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук*. Ростов-на-Дону: РГУ, 1975.
110. Нехорошев М. В., Охлобыстин О. Ю. *Журн. орган. химии*, 1977, т. 13, с. 1294.
111. Нехорошев М. В. *Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук*. Ростов-на-Дону: РГУ, 1980.
112. Дрыгина О. В., Дорофеенко Г. Н., Охлобыстин О. Ю. *Химия гетероциклических соединений*, 1977, с. 1172.
113. Drygina O. V., Dorozeenko G. N., Okhlobystin O. Yu. VIII Int. Conf. in Organometallic Chemistry. Kyoto, Japan, 1977.
114. Дрыгина О. В., Дорофеенко Г. Н., Охлобыстин О. Ю. *Химия гетероциклических соединений*, 1980, с. 189.
115. Дрыгина О. В., Дорофеенко Г. Н., Охлобыстин О. Ю. *Там же*, 1980, с. 185.
116. Дрыгина О. В., Дорофеенко Г. Н., Охлобыстин О. Ю. *Изв. Сев.-Кав. научн. центра высшей школы. Сер. ест. наук*, 1980, с. 53.
117. Дрыгина О. В., Дорофеенко Г. Н., Охлобыстин О. Ю. *Журн. общ. химии*, 1981, т. 51, с. 868.
118. Дрыгина О. В., Гарновский А. Д. *Химия гетероциклических соединений*, 1983, с. 579.

119. Дрыгина О. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ростов-на-Дону: РГУ, 1981.
120. Дрыгина О. В., Гарновский А. Д. Химия гетероциклических соединений. 1983, с. 1011.
121. Милаев А. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ростов-на-Дону: РГУ, 1982.
122. Dorey J. J., Chen C. H., Luss H. R. Tetrahedron Letters, 1982, в. 23, р. 1747.
123. Suzuki Y., Toda T., Mukai T. Heterocycles, 1976, в. 4, р. 739.
124. Ухин Л. Ю., Пышцев А. И., Красников В. В., Орлова Ж. И., Дорофеенко Г. Н. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, с. 1351.
125. Degani J., Fochi R., Vincenzi C. Gazz. chim. ital., 1964, в. 94, р. 203.
126. Кривун С. В. Авт. свид. № 463665; Бюл. изобр. 1975, № 10, с. 56.
127. Кривун С. В. Докл. АН УССР. Сер. Б, 1974, с. 717.
128. Conrow K., Radlick P. C. J. Org. Chem., 1961, в. 26, р. 2260.
129. Полякова Л. А., Билевич К. А., Дорофеенко Г. Н., Охлобыстин О. Ю. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, с. 370.
130. Панов В. В., Некороешев М. В., Охлобыстин О. Ю. Там же, 1979, т. 249, с. 622.
131. Wolinsky J., Hauer H. S. J. Org. Chem., 1969, в. 34, р. 3169.
132. Ficini J., Krief A. Tetrahedron Letters, 1969, р. 1427.
133. Ficini J., Krief A. Ibid., 1970, р. 885.
134. Ficini J., Bessere J., d'Angel J., Barbara C. Compt. rend., С, 1970, т. 271, р. 468.
135. Ficini J., Bessere J., Krief A. Bull. Soc. chim. France, 1976, р. 987.
136. Ficini J. Tetrahedron, 1976, в. 32, р. 1449.
137. Quinteiro M., Secane C., Soto J. Tetrahedron Letters, 1977, р. 1835.
138. Quinteiro M., Secane C., Soto J. J. Heterocycl. Chem., 1978, в. 15, р. 57.
139. Myers P. L., Lewis J. S. Ibid., 1973, в. 10, р. 165.
140. Щуковская А. Л., Будакова Л. Д., Пальчик Р. И. Журн. общ. химии, 1973, т. 43, с. 1989.
141. Шаранин Ю. А., Промоненков В. Н., Шаранина Л. Г. Журн. орган. химии, 1982, т. 18, с. 625.
142. Шаранин Ю. А., Шербина Л. Н., Шаранина Л. Г., Пузанова В. В. Там же, 1983, т. 19, с. 164.
143. Elmorg'hayer M. R. H., Khalifa M. A. E., Ibraheimi M. K. A., Elnagdi M. H. Monatsch. Chem., 1982, B. 113, S. 53.
144. Masamune S., Castellucci H. T. J. Amer. Chem. Soc., 1962, в. 84, р. 2452.
145. Strating J., Keijer J. H., Molenaar S., Brandsma L. Angew. Chem., 1962, B. 74, S. 465.
146. Охлобыстин О. Ю., Берберова Н. Т. Журн. орган. химии, 1981, т. 17, с. 888.
147. Кашин А. В. Там же, 1981, т. 17, с. 891.
148. Морковник А. С., Охлобыстин О. Ю. Химия гетероциклических соединений. 1980, с. 1011.
149. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Чиченков Л. Г., Татаринов А. С. Журн. орган. хим., 1975, с. 444.
150. Курсанов Д. Н., Парнес З. Н., Калинкин М. И., Лойм И. М. Ионное гидрирование. М.: Химия, 1979, с. 158.
151. Toda T., Takida A., Mukai T., Suzuki Y. Chem. Letters, 1981, р. 1535.
152. Cuong K. C., Fournier F., Basselier J. J. Compt. rend., С, 1970, т. 271, р. 1626.
153. Cuong K. C., Fournier F., Basselier J. J. Bull. Soc. chim. France, 1974, р. 2117.
154. Ostensen E. T., Abdel-Azeem A. A., Scaare S. H., Mishrikey M. M. Acta Chem. Scand., 1977, в. 31B, р. 496.
155. Fournier F., Berthelot J., Cuong K. C., Basselier J. J. Tetrahedron, 1980, в. 35, р. 2629.
156. Bunting J. W. Adv. Heterocycl. Chem., 1979, в. 25, р. 1.
157. Griot J.-P., Royer J., Dreux J. Tetrahedron Letters, 1969, р. 2195.
158. Doddi G., Fornarini S., Illuminati G., Stegel F. J. Org. Chem., 1979, в. 44, р. 4496.
159. Aveta R., Doddi G., Insam N., Stegel F. Ibid., 1980, в. 45, р. 5160.
160. Katritzky A. R., Brownlee P. T. C., Musumarra S. Heterocycles, 1979, в. 12, р. 775.
161. Fischer G. W., Zimmermann T., Weissenfels M. Z. Chem., 1981, B. 21, S. 260.
162. Basselier J. J. Ann. chim. (Paris), 1961, т. 6, р. 1131.
163. Undheim K., Ostensen S. T. Acta Chem. Scand., 1973, в. 27, р. 1385.
164. Дрыгина О. В., Дорофеенко Г. Н., Охлобыстин О. Ю. Химия гетероциклических соединений. 1981, с. 454.
165. Дрыгина О. В. Тез. докл. II Всесоюзн. конф. по металлоорганической химии. Горький, 1982, с. 20.
166. Дрыгина О. В., Гарновский А. Д., Казанцев А. В. Рукопись деп. в НИИТЭХим 29 дек. 1983 г. 1251 хп-Д 83.
167. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977, с. 202.
168. Пышцев А. И. Дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук. Ростов-на-Дону: РГУ, 1977.
169. Пышцев А. И., Шибаева Н. В., Горяев О. С., Пышцева Л. Л. Тез. докл. V Всесоюзн. конф. по химии дикарбонильных соединений. Рига, 1981, с. 193.
170. Williams J. J. Amer. Chem. Soc., 1971, в. 93, р. 2733.
171. Hubaut R., Landais J. Compt. rend., С, 1974, т. 279, р. 697.
172. Hubaut R., Landais J. Bull. Soc. chim. France, 1975, р. 2147.
173. Шиф А. И., Панов В. Б., Некороешев М. В., Охлобыстин О. Ю. Тез. докл. V Всесоюзн. конф. по химии дикарбонильных соединений. Рига, 1981, с. 239.

174. Некоровцев М. В., Панов В. Б., Бумбер А. А., Охлобыстин О. Ю. Журн. общ. химии, 1980, т. 50, с. 958.
175. Hubaut R., Landais J. Compt. rend., C, 1974, т. 278, р. 1247.
176. Blaise E.-E., Gault H. Bull. Soc. chim. France, 1907, р. 129.
177. Peres de Carvalho A. Ann. chim. (Paris), 1935, т. 4, р. 449.
178. Дорофеенко Г. Н., Дрыгина О. В., Грунтфест М. Г., Осипов О. А. Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 1570.
179. Дрыгина О. В., Дорофеенко Г. Н., Грунтфест М. Г., Осипов О. А. Тез. докл. V Всесоюзн. конф. по химии дикарбонильных соединений. Рига, 1981, с. 73.
180. Харченко В. Г., Чалая С. Н. 1,5-Дикетоны. Пособие для студентов химического факультета. Саратов: Изд-во Саратовского госуниверситета, 1977.
181. Дрыгина О. В. Изв. Сев.-Кав. научн. центра высшей колы. Сер. ест. наук, 1982, с. 45.
182. Klages F., Trager H. Chem. Ber., 1953, B, 86, S. 1227.
183. Siemiatycki M., Fugnatto R. Bull. Soc. chim. France, 1961, p. 538.
184. Schroth V., Fischer G. Z. Chem., 1964, B, 4, S. 281.
185. Bratu C., Balaban A. T. Rev. Roum. Chem., 1965, v. 10, p. 1001.
186. Nenitescu C. D., Jonescu C. N. Lieb. Ann. Chem., 1931, B, 431, S. 189.
187. Burton H., Praill P. F. G. J. Chem. Soc., 1960, p. 120.
188. Baum K., Beard C. D. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 81.
189. Caretto J., Sib S., Simalty M. Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 2312.
190. Simalty M., Caretto J. Tetrahedron Letters, 1966, p. 2959.
191. Bonthrone W., Reid D. H. Chem. Ind., 1960, p. 1192.
192. Maroni-Barnaud G., Maroni P., Simalty M., Madaule Y. Bull. Soc. chim. France, 1970, p. 1398.
193. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза, М.: Мир, 1970, с. 113.
194. Balaban A. T. Compt. rend., C, 1963, т. 159, р. 4239.
195. Farcasiu B., Vasilescu A., Balaban A. T. Tetrahedron, 1971, v. 27, p. 681.
196. Cavalieri L. Chem. Rev., 1947, v. 47, p. 525.
197. Шушерина Н. П., Дмитриева Н. Д., Лукьянец Е. А., Левина Р. Я. Успехи химии, 1967, т. 36, с. 437.
198. Schirmann J., Dreux J. Bull. Soc. chim. France, 1967, p. 3896.
199. Montillier J. P., Dreux J. Ibid., 1969, p. 3638.
200. Montillier J. P., Royer J., Dreux J. Ibid., 1970, p. 1956.
201. Trollier M., Royer G., Longeray R., Dreux J. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 173.
202. Gompper R., Christmann O. Angew. Chem., 1959, B, 71, S. 32.
203. Gompper R., Christmann O. Chem. Ber., 1961, B, 94, S. 1784.
204. Hinnen A., Dreux J. Bull. Soc. chim. France, 1962, p. 905.
205. Hinnen A., Dreux J. Compt. rend., C, 1962, т. 255, p. 1747.
206. Roullier P., Dreux J. Ibid., 1964, т. 258, p. 5228.
207. Hinnen A., Dreux J. Bull. Soc. chim. France, 1964, p. 1492.
208. Schirmann J.-P., Dreux J. Compt. rend., C, 1966, т. 262, p. 652.
209. Roullier P., Gagnaire D., Dreux J. Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 689.
210. Montillier J.-P., Dreux J. Compt. rend., C, 1967, т. 264, p. 891.
211. Trollier M., Lohgeray R., Dreux J. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 163.
212. Baeyer A., Piccard J. Ibid., 1911, B, 384, S. 208.
213. Gomberg M., Cone L. H. Lieb. Ann. Chem., 1910, B, 376, S. 277.
214. Elkaschef M. A. F., Nossier M. H. J. Chem. Soc., 1963, p. 4643.
215. Keleman J., Wizinger R. Helv. Chim. Acta, 1962, B, 45, S. 1908.
216. Hafner K., Kaiser H. Lieb. Chem., 1958, B, 618, S. 140.
217. Кривун С. В., Буряк А. И., Баранов С. Н. Химия гетероциклических соединений, 1973, с. 1317.
218. Граймс Р. Карбораны. М.: Мир, 1974, с. 102.
219. Katritzky A. R., De Rosa M., Grzeskowiak N. E. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1984, p. 841.
220. Katritzky A. R., Mokrosz J. L., De Rosa M. Ibid., 1984, p. 849.
221. Katritzky A. R., Vang Vu-Kun, Gabrielsen B., Marguet J. Ibid., 1984, p. 857.
222. Katritzky A. R., Leahy D. E. Ibid., 1984, p. 867.
223. Katritzky A. R., Mokrosz J. L., Lopez-Rodriguez M. L. Ibid., 1984, p. 875.
224. Öfele K., Wurzinger A., Kalbfus W. J. Organomet. Chem., 1974, v. 69, p. 279.
225. Ukhin L. Yu., Il'in V. I., Orlova Zh. I., Bokii N. G., Struchkov Yu. T. Ibid., 1976, v. 113, р. 167.
226. Ухин Л. Ю., Красников В. В., Дорофеенко Г. Н. Координац. химия, 1978, т. 4, с. 455.
227. Ухин Л. Ю., Орлова Ж. И., Ильин В. И., Пышев А. И., Дорофеенко Г. Н. Там же, 1978, т. 4, с. 772.
228. Cynkier J., Furmanova N. G., Struchkov Yu. T., Ukhin L. Yu., Pyshchev A. I. J. Organomet. Chem., 1979, v. 172, p. 421.
229. Ukhin L. Yu. et al. Ibid., 1981, v. 210, p. 263.
230. Юфит Д. С. и др. Координац. химия, 1983, т. 9, с. 1121.
231. Макаров С. П. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ростов-на-Дону: РГУ, 1984.

Научно-исследовательский институт физической и органической химии при Ростовском государственном университете им. М. А. Суслова
Карагандинский государственный университет