

УДК 547.1'3

**1,3-ДИПОЛЯРНОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ — ОБЩИЙ МЕТОД  
СИНТЕЗА ПЯТИЧЛЕННЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ  
С ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

*Дрыгина О. В. и Гарновский А. Д.*

В обзоре рассмотрены возможности и достижения метода 1,3-диполярного циклоприсоединения в синтезе пятичленных азотсодержащих гетероциклов с элементоорганическими заместителями.

Библиография — 203 ссылки.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение . . . . .	1495
II. Синтезы с участием диазоалканов . . . . .	1496
III. Синтезы с участием азидов . . . . .	1506
IV. Синтезы с участием N-окисей нитрилов . . . . .	1513
V. Синтезы с участием нитронов . . . . .	1516
VI. Синтезы с участием нитрилиминов . . . . .	1517
VII. Заключение . . . . .	1518

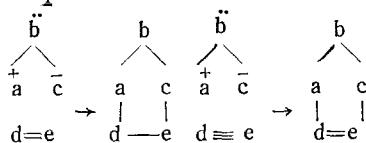
**I. ВВЕДЕНИЕ**

Гетероциклические соединения с элементоорганическими заместителями играют существенную роль в современной химии: они являются мономерами для получения гетероцепных металлоксодержащих олиго- и полимеров [1–5], лигандами комплексообразования [1, 2, 6, 7], моделями для решения важных теоретических вопросов, например, при изучении элементотропных процессов в ряду пятичленных азотистых гетероциклов [8–14], представляют интерес как биологически активные соединения [15–19], используются и для других целей [15].

Наиболее распространены способы получения гетероциклов с элементоорганическими заместителями, основанные на введении в готовые гетероциклические системы металлогорганических фрагментов путем прямого [20–26] или ковалентного [27–29] металлизирования, в результате обмена галогена на металл [21, 23, 25, 26], при взаимодействии металлогорганических производных гетероциклов с солями металлов [30–33], по реакции карбонилметаллатионов с галогенпроизводными гетероциклов [34–39] и т. п.

Вместе с тем известно, что гетероциклы можно синтезировать построением кольца из более простых исходных соединений [40–44]. Поэтому такие методы, как различные типы конденсаций и циклизаций [42–48] или рециклизации [49–51], применимы и для синтеза гетероциклов с элементоорганическими заместителями. К числу подобных методов относится и 1,3-диполярное циклоприсоединение (1,3-ДЦП) [52–66], реализующееся при взаимодействии двух аддендов: 1,3-диполя и диполярофилла. При этом элементоорганические группировки могут входить в состав 1,3-диполей (диазоалканов, азидов, окисей нитрилов, нитронов, нитрилиминов и др.) и диполярофиллов (олефинов, ацетиленов, нитрилов, изонитрилов, гетерокумуленов) [56, 57, 63–66].

Общий принцип построения пятичленных гетероциклов методом 1,3-ДЦП, исходя из представлений Хьюзгена [52–55], может быть изображен следующим образом:



Таким образом, тип гетероцикла, образующегося в ходе реакции 1,3-ДЦП, определяется в основном природой 1,3-диполя ( $a-\ddot{b}-\bar{c}$ ), тогда как диполярофил ( $d=e$  или  $d \equiv e$ ) определяет степень насыщенности гетероциклической системы. Именно поэтому мы сочли целесообразным построить изложение материала настоящего обзора с учетом прежде всего характера 1,3-диполя. Вместе с тем, следует иметь в виду, что при использовании диполярофилов с гетероатомами последние могут входить в состав гетерокольца и, следовательно, изменять его тип [56, 57, 64].

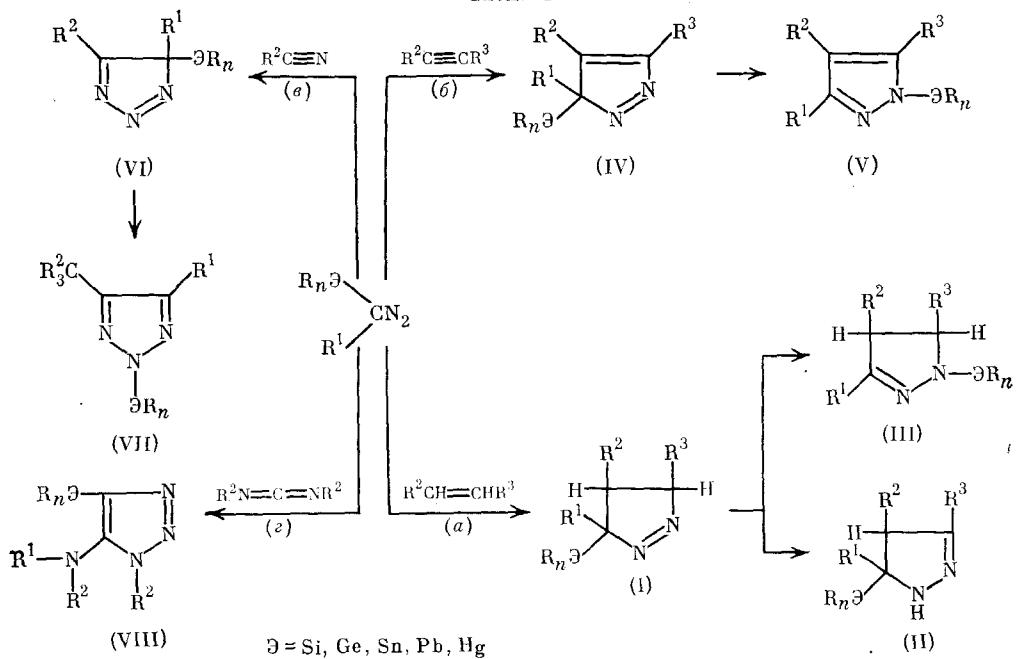
1,3-Диполярное циклоприсоединение дает возможность получать разнообразные гетероциклические системы, содержащие N- и O-гетероатомы и элементоорганические заместители. Поскольку последние могут входить в молекулы 1,3-диполей и диполярофилов, открываются широкие возможности для синтеза N- и C-замещенных гетероциклов. Если получение гетероциклов с элементоорганическими заместителями у атома азота из готовых гетероциклических систем сравнительно нетрудоемкий процесс (см. например, [1, 2, 21, 23, 25, 26]), то синтезы аналогичных C-замещенных гетероциклов вызывают серьезные трудности [67, 68]. Именно поэтому 1,3-ДЦП особенно полезно для получения C-элементоорганических производных гетероциклов, а также ряда труднодоступных гетероциклических систем с элементоорганическими заместителями в экзоциклических фрагментах.

## II. СИНТЕЗЫ С УЧАСТИЕМ ДИАЗОАЛКАНОВ

### 1. Получение гетероциклов на основе диазоалканов с элементоорганическими заместителями

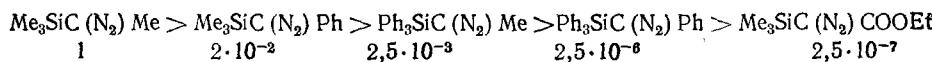
Для получения пятичленных азотсодержащих гетероциклов широко используются диазоалканы с элементоорганическими заместителями [54–56, 63, 69, 70] (см. схему 1), позволяющие получать  $R_n\tilde{E}N$ - и  $R_n\tilde{E}C$ -замещенные пиразолины (при взаимодействии с олефинами — путь *a*), пиразоленины и пиразолы (в реакциях с ацетиленами — путь *b*), триазолы (в превращениях с участием нитрилов — путь *c* или при использовании в качестве диполярофила азотсодержащих гетерокумуленов, например карбодиимида — путь *g*).

Схема 1



### а) Пиразолины

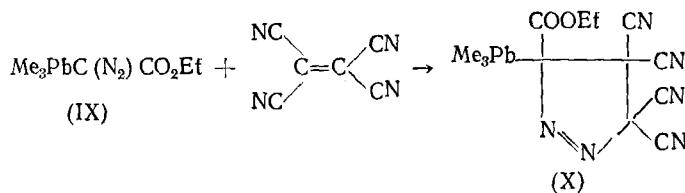
Систематически исследовано 1,3-ДЦП  $\alpha$ -силилдиазоалканов к акрилонитрилу, метилакрилату, этилфумарату и другим диполярофилам с активированной этиленовой связью [63, 71–76]. Рассматриваемые реакции 1,3-ДЦП протекают через промежуточные продукты, зафиксированные в целом ряде случаев. Так, на основании данных спектров ПМР показано [74, 76], что первичными продуктами в схеме 1 (путь а) являются 3-органсилил- $\Delta^1$ -пиразолины (I). В связи с тем, что большинство  $\Delta^1$ -пиразолинов легко изомеризуются в  $\Delta^2$ -пиразолины [77], для гетероциклов (I) изомеризация приводит к соединениям (II), если процесс сопровождается 1,3-переносом протона, или к соединениям (III) за счет 1,3-миграции  $R_3Si$ . Перегруппировка первого типа характерна для диазоалканов  $R_3SiC(N_2)R'$  при  $R' = H$  или Me, второго — когда  $R' = Ph$  или COOEt [73, 74, 76]. В случае диэтилфумарата установлено [76], что относительная скорость циклоприсоединения диазоалкана уменьшается в ряду:



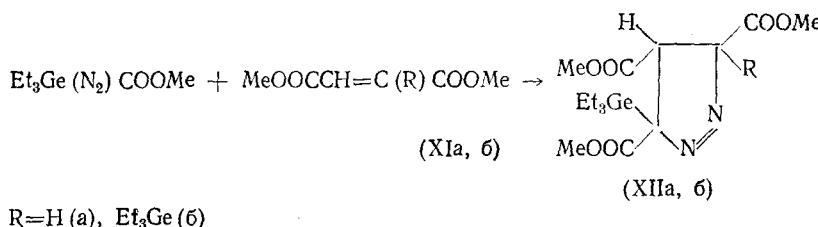
При этом считается, что скорость таких реакций зависит от степени  $p_\pi$ ,  $d_\pi$ -сопряжения атомов кремния и диазогруппы в силилдиазоалканах и от стерических факторов в переходном состоянии циклоприсоединения [76].

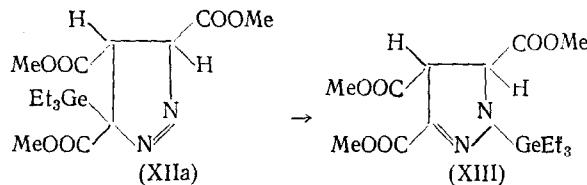
Показано [74, 76] также, что: 1) процесс 1,3-миграции атома водорода ((I) → (II)) ускоряется под влиянием электроноакцепторных группировок  $R^3$  и катализируется следами воды или аминов; 2) скорость изомеризации (I) → (II) уменьшается по мере роста электроноакцепторного характера заместителя  $R'$ :  $Me \geqslant Ph > COOEt$ .

По схеме 1 (путь а) протекает 1,3-ДЦП этилового эфира триметилплюмбидиазоуксусной кислоты (IX) к разнообразным алkenовым диполярофилам — акрилонитрилу, ацетилендикарбоновой кислоте, диметилмалеату, тетрацианэтilenу [78]. Например, в результате 1,3-ДЦП с участием тетрацианэтилена (эфир,  $-20^\circ C$ ) образуется производное триметилплюмбильтетрациана пиразолина (X) с выходом 52%:



1,3-Диполярное циклоприсоединение метилового эфира триэтилгермилдиазоуксусной кислоты к диметиловым эфирам фумаровой и 1-триэтилгермил-1,2-этилендикарбоновой кислот (XI а, б) приводит к  $\Delta^1$ -пиразолинам (XII а, б) [79]. Из них моногермилированный аддукт (XII, а) в результате 1,3-миграции  $Et_3Ge$ -группы изомеризуется в  $\Delta^2$ -пиразолин (XIII). Отмечается, что эфир (XI, б) представляет собой смесь Z- и E-изомеров и, следовательно, аддукт (XII, б) также является смесью изомерных  $\Delta^2$ -пиразолинов.



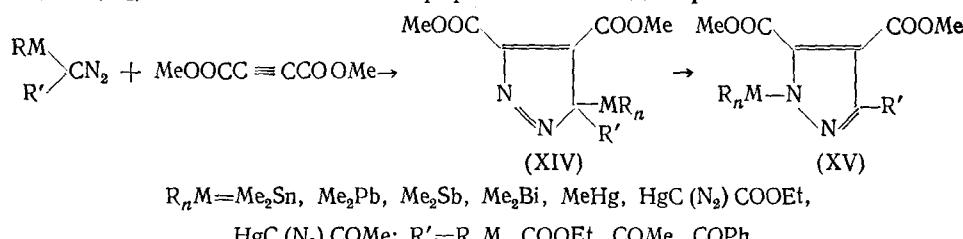


Ранее теми же авторами [80] получены бис(триэтилгерманил) пиразолины при совместном термолизе этилового эфира триэтилгерманилдиазоуксусной кислоты и этилдиазоацетата.

### б) Пиразоленины, пиразолы

Элементоорганические диазометаны, как 1,3-диполи, в реакциях с участием диполярофилов, содержащих ацетиленовую связь, на первой стадии могут образовывать пиразоленин (IV) (схема 1, путь б), который в ходе сигматропной перегруппировки переходит в пиразол (V).

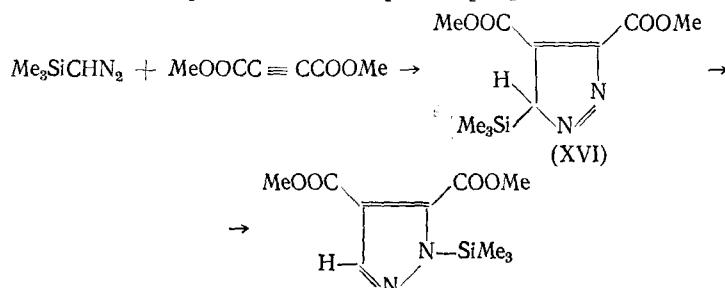
Прогресс в разработке методов синтеза разнообразных металлорганических диазоалканов (производных олова [81]; германия, свинца, элементов IIб группы [82]; ртути [83]; элементов Vб группы [84]; таллия [85] и др. [63, 70]) позволил ввести их в реакции 1,3-ДЦП. Так, например, изучена реакция металлизированных диазоалканов  $R_nMC(N_2)R'$  с диметиловым эфирем ацетилендикарбоновой кислоты:



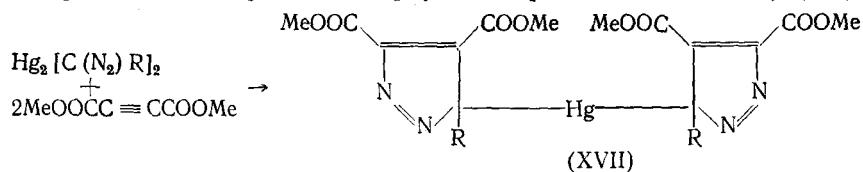
В ходе реакции образуется пиразоленин (XIV), который легко изомеризуется в пиразол (XV) с 1,3-миграцией фрагментов  $R_nM$ .

Оказалось, однако, что не все из описанных металлорганических диазоалканов вступают в реакцию 1,3-ДЦП к ацетиленовым диполярофилам: существенную роль в этих превращениях играют степень ионности связи и объем заместителей в 1,3-диполях. Так, если элементоорганические диазоалканы типа  $R_n\tilde{\text{E}}\text{C}(N_2)R'$ , где  $\tilde{\text{E}}=\text{Si}$  [63, 70, 71, 75, 86], Sn [63, 87], Pb [78], Hg [87] и др. [63], реагируют с алкинами, то аналогичные производные мышьяка не вступают в реакцию 1,3-ДЦП из-за пространственных препятствий [63], а производное таллия — бис(диметилталлий)диазометан — вследствие того, что оно имеет ионную структуру [85].

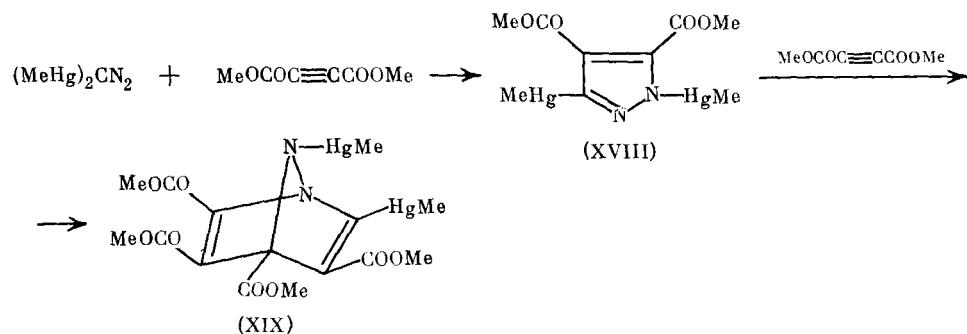
Показано также, что сигматропные перегруппировки типа (IV)  $\rightarrow$  (V) наблюдаются и для 1,3-ДЦП  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$  и  $\text{Me}_3\text{SiC}(N_2)\text{R}$  к  $\text{MeOOCC}\equiv\text{CCOOMe}$  и характеризуются уменьшением миграционной способности R в ряду:  $\text{Me}_3\text{Sn} > \text{Me}_3\text{Si} > \text{H} > \text{COOEt}$ . Например, изомеризация пиразоленина (XVI) сопровождается миграцией  $\text{Me}_3\text{Si}$ , а не атома водорода, как это предполагалось ранее [75]:



При участии в рассматриваемых реакциях элементоорганических бис-диазоалканов могут быть выделены бис-гетероциклические системы. Например, меркур-бис-диазоалкан  $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{R}]_2$ , в котором  $\text{R}=\text{COOEt}$ ,  $\text{COMe}$ , в реакциях с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты образует бис(пиразоленин) ртутные производные (XVII) [87]:



В аналогичной реакции бис(метилмеркур)диазометан превращается в 1,3-бис(метилмеркур)замещенный пиразол (XVIII), который при взаимодействии со вторым молем  $\text{MeOCOC}\equiv\text{CCOOMe}$  образует C, N-бис-метилмеркурированное производное диазанорборниадиена (XIX) [87]:

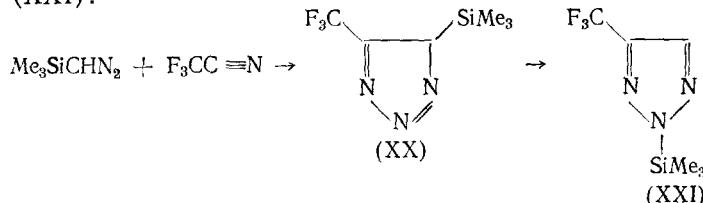


$\alpha$ -Металлированные диазоалканы практически не вступают в реакцию с фенилацетиленом, дифенилацетиленом, натриевой солью ацетилендикарбоновой кислоты и бис(триметилстанил)ацетиленом [63]. Причины такого поведения указанных диполярофилов неясны.

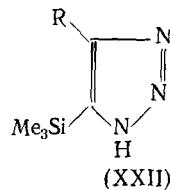
### в) Триазолы

В ходе 1,3-ДЦП элементоорганических диазоалканов к нитрилам (схема 1, путь в) и к карбодиимиду (схема 1, путь г) образуются триазолы (VI) – (VIII).

Установлено, в частности [88], что в результате взаимодействия триметилсилидазометана с трифторацетонитрилом образуется аддукт (XX), легко превращающийся в 2-триметилсилил-5-трифторметил-1,2,3-триазол (XXI):

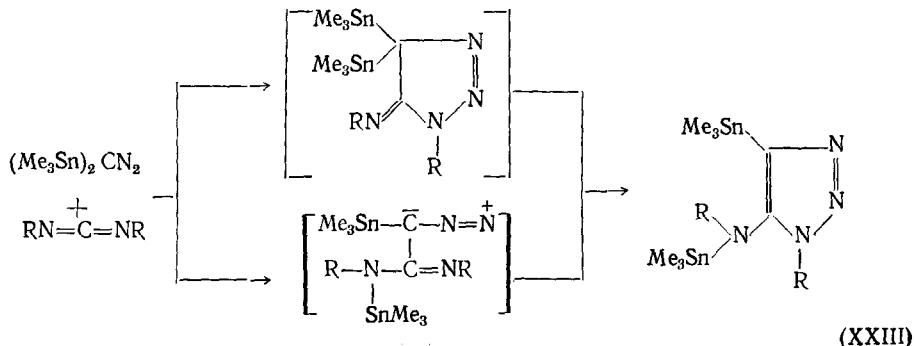


В отличие от указанных N-триметилсилазамещенных триазолов (XXI) С-замещенные триазолы (XXII),  $\text{R}=\text{Pr}$ , *tert*- $\text{Bu}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{PhCH}_2$ , 1-нафтил, 2-пиридил, 1-изохинолил,  $\text{EtS}$ ,  $\text{PhO}$ , получены по реакции 1,3-ДЦП из литиевых солей триметилсилидазометана и нитрилов [89–91].

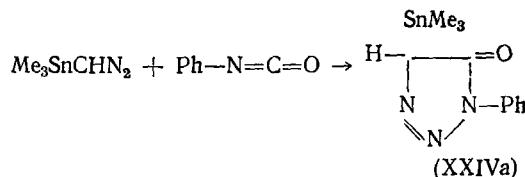


Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о возможности использования 1,3-ДЦП для направленного синтеза С- и N-элементоорганических производных триазолов.

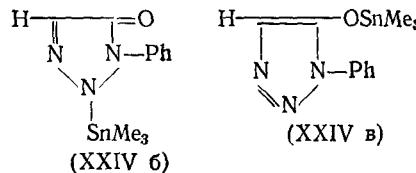
Триазольные системы с элементоорганическими заместителями образуются и при взаимодействии элементоорганических производных диазометана с гетерокумуленовыми диполярофилами (схема 1, путь г). Так, при взаимодействии бис(триметилстанил)диазометана с карбонимидом выделяется биметаллизированный триазол (XXIII) [70]:



Видимо, сходным образом протекает 1,3-ДЦП в случае триметилстанилдиазометана и фенилизоцианата [81]. Авторы [81] считают, что реакция приводит к образованию триазолона (XXIVa):



Однако для продукта реакции, с учетом изложенного выше материала, можно предложить еще две изомерные структуры (XXIVб) и (XXIVв), из которых (XXIVб) представляется нам наиболее вероятной.



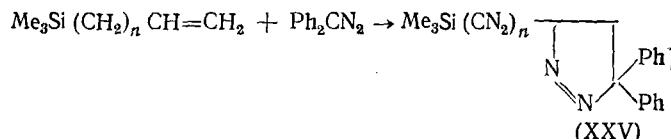
В этой связи выяснение механизма 1,3-ДЦП с участием гетерокумуленовых диполярофилов и строения образующихся продуктов требуют дополнительных исследований.

## 2. Получение гетероциклов из диазоалканов и элементоорганических деполярофилов

Из диазоалканов и элементоорганических диполярофилов в ходе реакций 1,3-ДЦП образуются пиразолины, пиразоленины и пиразолы с элементоорганическими заместителями [56, 57, 92–111].

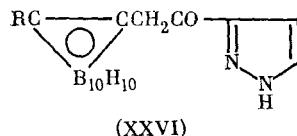
### а) Пиразолины

Кремнийолефины реагируют с дифенилдиазометаном (в отношении 3:1, при +5°C) с образованием триметилсилилпиразолинов (XXV) [92]:



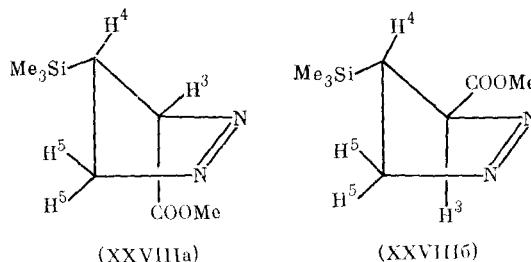
Этим путем, в частности, был синтезирован 3,3-дифенил-5-триметилсилил- $\Delta^1$ -пиразолин (XXV),  $n=0$ . Отметим, что та же реакция в присутствии сульфата меди как катализатора приводит к кремнийпроизводным циклопропана.

При взаимодействии карборанилметил- $\beta$ -хлорвинилкетонов с диазометаном образуются пиразолы (XXVI) [93].



(XXVI)

Детально изучено 1,3-ДЦП диазоалканов к алkenам с элементоорганическими заместителями на примере метиловых эфиров 3-метилсилилпропеновых кислот [94]. *цис*- и *транс*-Изомеры  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CHCOOMe}$  (XXVII а, б), полученные в результате восстановления  $\text{Me}_3\text{SiC}=\text{CCOOMe}$ , в ходе 1,3-ДЦП к диазометану (в эфире, в атмосфере азота) образуют с высокими выходами изомерные *цис*- и *транс*-3-карбметокси-4-триметилсилил-1-пиразолины (XXVIII а, б):



(XXVIIIa)

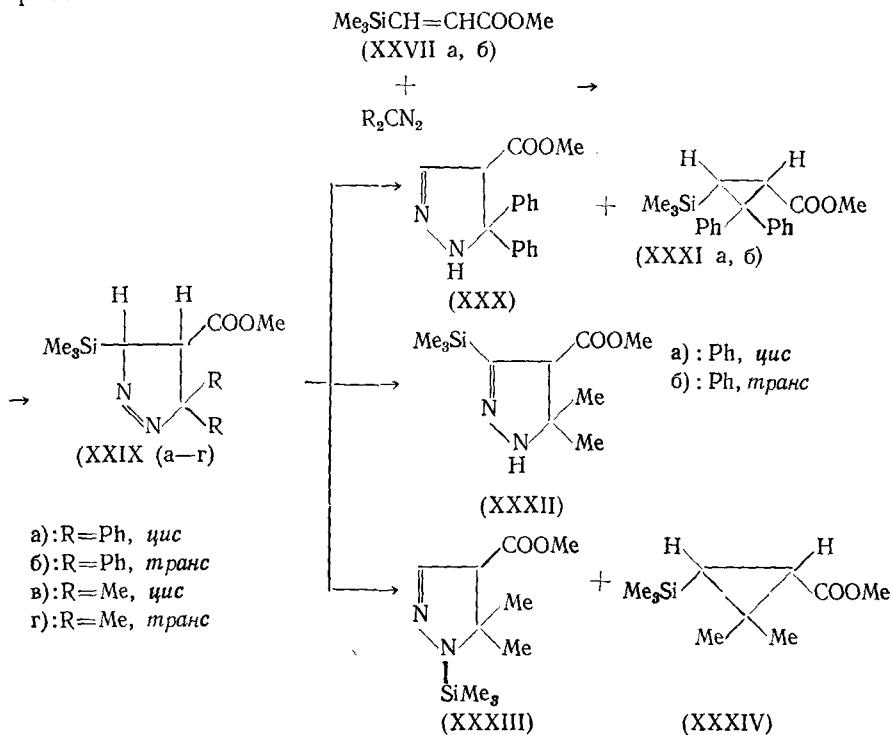
(XXVIIIb)

Пиразолины (XXVIII а, б), строение которых доказано данными ПМР-спектров, далее перегруппировываются с выделением молекулы азота, миграцией  $\text{Me}_3\text{Si}$ -заместителя от C(4)- к C(5)-атому пиразолинового цикла и образованием серии *цис*(*транс*)-изомерных кремнийсодержащих производных этилена. Аналогично протекает реакция в случае монозамещенных диазометанов [94].

Циклоприсоединение дифенилдиазометана к *цис*-изомеру метилового эфира (XXVII а) дает *цис*-4-карбметокси-3,3-дифенил-5-триметилсилилпиразолин (XXIX а) с выходом 71%, а к *транс*-изомеру метилового эфира (XXVII б) — *транс*-4-карбметокси-3,3-дифенил-5-триметилсилил-1-пиразолин (XXIX б). Нагревание пиразолина (XXIX а) в протонных растворителях приводит к десилированию и к образованию соединения (XXX), а длительный термолиз в кипящем гексане дает *цис*- и *транс*-2-2-дифенил-3-триметилсилилциклоопанкарбоксилаты (XXXI, а, б) в соотношении 2:3. Piразолин (XXIX а) более термически стабилен, чем пиразолин (XXIX б), но выделяет азот в кипящем октане, образуя *цис*- и *транс*-карбоксилаты (XXXI а, б) в соотношении 1:4.

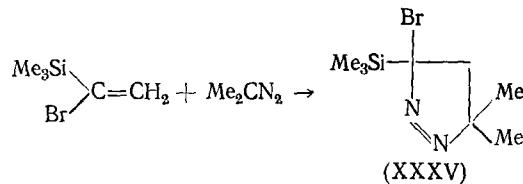
Реакция *цис*-изомера метилового эфира (XXVII а) с 2-диазопропаном приводит к выделению с 75%-ным выходом 3-триметилсилил-4-карбметокси-5,5-диметил-2-пиразолина (XXXII), как показывает спектр ПМР реакционной смеси перед ее дальнейшей обработкой. Другие результаты были получены для реакции 2-диазопропана с *транс*-изомером метилового эфира (XXVII б). В этом случае анализ методом ГЖХ показал присутствие в реакционной смеси 1-триметилсилил-4-карбметокси-5,5-диметил-2-пиразолина (XXIII) и *транс*-циклоопанкарбоксилата (XXXIV) приблизительно в соотношении 1:1. Однако в ПМР спектре указанной смеси отсутствуют сигналы, которые можно отнести к соединениям (XXXIII) и (XXXIV), но присутствуют сигналы, относящиеся к пиразолину (XXIX г). Авторы указывают, что в условиях ГЖХ соединение (XXIX г) является исходным при образовании со-

единений (XXXIII) и (XXXIV). Диметилированный пиразолин (XXIX г) чувствителен к действию воды аналогично дифенилпиразолину (XXIX а), и в том случае, когда используется влажный 2-диазопропан, с высоким выходом образуется десилированный 4-карбметокси-5,5-диметил-2-пиразолин.



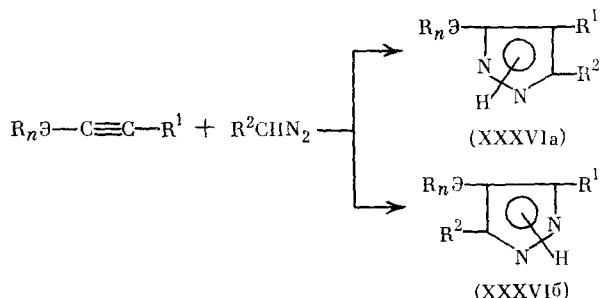
При этом показано, что 1,3-ДЦП стереоспецифично, чувствительно к природе 1,3-диполя, а именно к характеру заместителей R, и позволяет направленно получать изомерные формы пиразолинов.

Обработка эфирного раствора диметилдиазометана  $\alpha$ -бромвинилсиланом при 0° С приводит к выделению с 63%-ным выходом 3-бром-5,5-диметил-3-триметилсиллилпиразолина (XXXV) [95]:



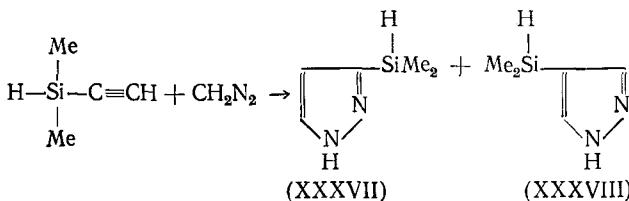
### б) Пиразолы

Достаточно полно изучено присоединение диазоалканов к ацетиленам с элементоорганическими заместителями [56, 57], протекающее по принципу 1,3-ДЦП и приводящее к образованию двух изомерных пиразолов (XXXVI а, б):

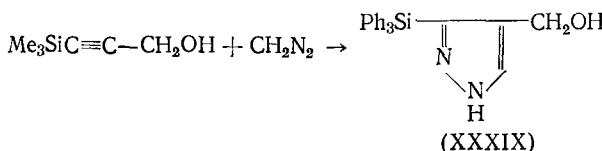


В качестве Э чаще всего выступают элементы IV группы ( $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ) хотя известны подобные синтезы пиразолов с другими элементо-органическими заместителями [56, 57].  $\text{R}$ ,  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  – обычно алифатические или ароматические заместители,  $\text{R}^1$  – не только углеводородные группировки, но и разнообразные функциональные группы ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{P}(\text{O})(\text{Ar})_2$  и др.). Так, при взаимодействии диазометана ( $\text{R}^2=\text{H}$ ) и его монозамещенных ( $\text{R}^2=\text{Alk}$ ,  $\text{Ar}$ ) с триалкилпроизводными кремния [96, 97] или олова [98, 99] образуются пиразолы, содержащие в положениях 3 или 5 заместители  $\text{R}_3\text{Э}$  ( $\text{Э}=\text{Si}$ ,  $\text{Sn}$ ).

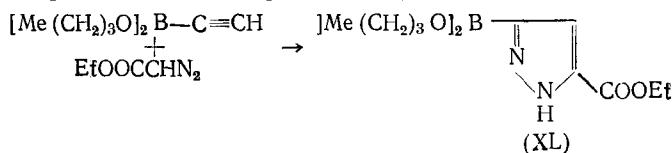
Этинилдиметилсилан в ходе 1,3-ДЦП к диазометану в абсолютном эфире при 0–5° С (3 недели) образует смесь примерно равных количеств 3- и 4-диметилсилилпиразолов (XXXVII) и (XXXVIII) [100]:



В реакцию 1,3-ДЦП вступают трифенилсилилзамещенные пропаргиловые спирты [99, 101], образуя преимущественно соединение (XXXIX):



Специфическая направленность наблюдается и при присоединении диазоуксусного эфира к дибутилацетиленилборонату [102], при этом образуется борзамещенный пиразол (XL):



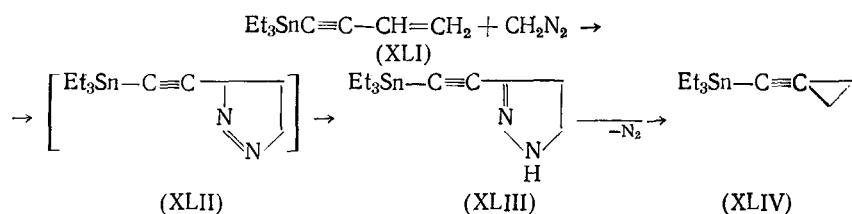
В аналогичную реакцию с дибутилацетиленилборонатом вступает также этилдиазоацетат.

Значительный интерес представляет 1,3-ДЦП с участием ди- и полифункциональных диполярофилов: в ходе этого превращения получаются гетероциклы не только с элементоорганическими, но и с реакционноспособными функциональными группировками. Нередко в результате этого вида 1,3-ДЦП образуются полигетероциклические системы с элементоорганическими заместителями.

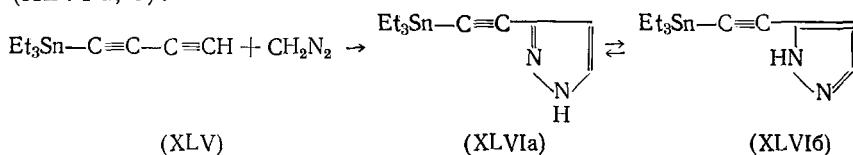
Систематические исследования конкурентной реакционной способности бифункциональных диполярофилов [64, 103] показали, что при наличии двух реакционных центров  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельные гетероатомные соединения могут реагировать двояким образом: с участием кратной связи ([3+2]-циклоприсоединение) или по гетероатому. Кроме того, в работах тех же авторов было установлено, что при наличии двух кратных связей в молекуле диполярофила в реакцию 1,3-ДЦП вступает наиболее электрофильная из них [104, 105]. Приведенные ниже данные отчетливо иллюстрируют это положение.

Металлизированные винилацетилены присоединяют диазосоединения по более электрофильной двойной связи с образованием соответствующих пиразолинов. Так, в частности, реагирует триэтилстанилвинилацетилен (XLI) с диазометаном, образуя  $\Delta^1$ -пиразолин (XLII), легко изо-

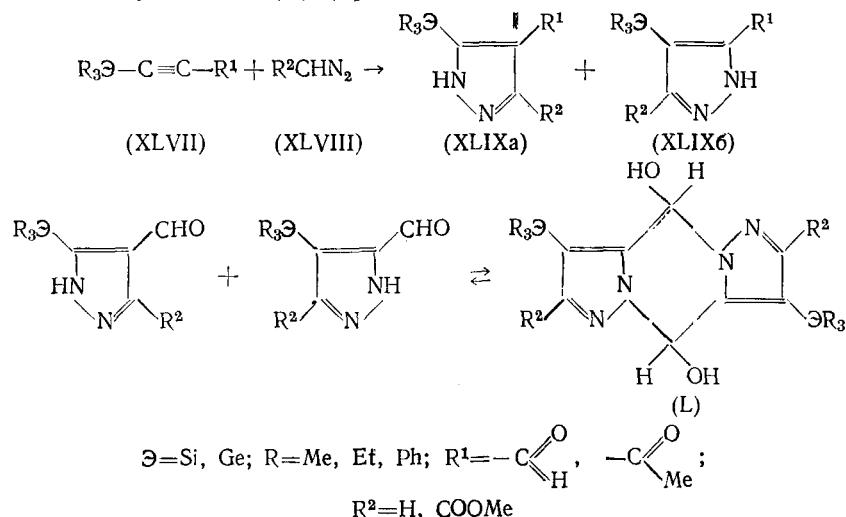
меризующийся в  $\Delta^2$ -пиразолин (XLIII), который при нагревании до  $120^\circ\text{C}$  полностью превращается в триэтилстанилциклогексилопропилен (XLIV) с выделением молекулы азота:



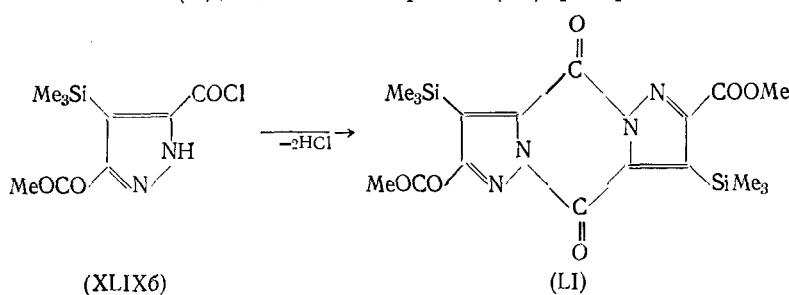
Аналогично по более электрофильному атому углерода конечной ацетиленовой связи происходит 1,3-ДЦП в случае триэтилстанилдиацетиlena (XLV). При этом образуется 3(5)-(триэтилстанилэтинил)пиразол (XLVI а, б):



Реакции триорганилгерманий- или триорганилкремнийсодержащих карбонильных производных (XLVII) с диазоалканами [106] или с метиловыми эфирами диазоуксусной кислоты (XLVIII) [107–112] приводят к образованию изомерных пиразолов (XLIX а, б), а также трициклического полуаминаля (*L*) (при  $\text{R}^4=\text{CHO}$ ):

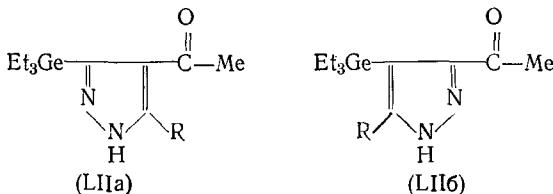


Аналогично протекает взаимодействие хлорангидрида триметилсилилпропиоловой кислоты (XLVII),  $\text{Э}=\text{Si}$ ,  $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{R}'=\text{COCl}$ , и метилдиазоacetата (XLVIII),  $\text{R}^2=\text{COOMe}$  [112]. Однако при этом из пиразола (XLIX б) в ходе процесса дегидрогалогенирования образуется полуаминаль типа (L), а дикетопиперазин (LI) [112]:



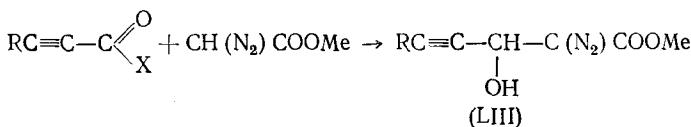
Описанные реакции 1,3-ДЦП протекают в мягких условиях — при комнатной температуре или охлаждении в абсолютном эфире, хотя и в течение длительного времени (от 1 до 60 суток). Характер образующихся аддуктов, строение которых доказано на основании данных ИК- и ПМР-спектров, и соотношение изомерных пиразолов зависит от заместителя  $R^2$  в диазоалкане и от природы растворителя.

Показано [105], что из метил(триэтилгермилэтинил)кетона образуется только смесь изомерных пиразолов (ЛIIа, б).



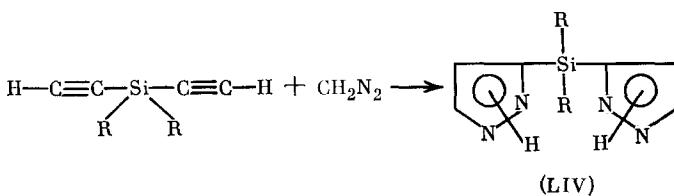
При этом соотношение изомеров зависит от строения 1,3-диполя: из диазометана получается равновесная смесь изомеров (ЛIIа, б), для диазоуксусного эфира значительно преобладает изомер (ЛIIб), в случае диазоакетона преимущественно получается изомер (ЛIIа).

При реакции 1,3-ДЦП с участием элементоорганических пропинилей в качестве 1,3-диполей образуются, кроме пиразолов, циклические полуаминали (*L*) [106–110], а также, в результате присоединения по альдегидной группе, элементсодержащие диазоэфиры (*LIII*) [108]:



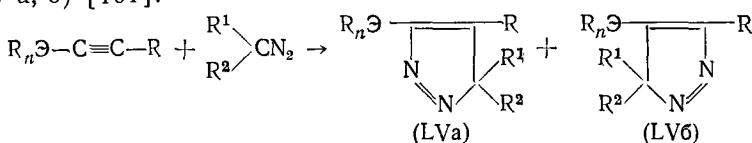
Природа растворителя существенно влияет на содержание димерной (*L*) и мономерной (*XLI*) форм: по данным ПМР, в малополярных растворителях (ТГФ,  $\text{CHCl}_3$ , диоксан) равновесие сдвинуто в сторону димера, в более полярных (МeОН, ДМСО) — мономерного формилпирозала [108, 109].

Здесь же отметим, что для бис-ацетиленовых производных с одинаковыми по электрофильности диполярофильными группировками, например,  $R_2Si(C\equiv CH)_2$ , 1,3-ДЦП с участием диазометана сопровождается реакцией по обеим тройным связям и приводит к кремний-бис-пиразольным системам (LIV) [56]:



в) Пиразоленины

Метод 1,3-ДЦП позволяет получать труднодоступные изомеры пиразола — пиразоленины [113], причем их выделению способствует использование дизамещенных диазосоединений и дизамещенных ацетиленов. Так, при взаимодействии металлизированных ацетиленов с дизамещенными диазоалканами получены пиразоленины в виде двух изомеров (LV а, б) [101]:

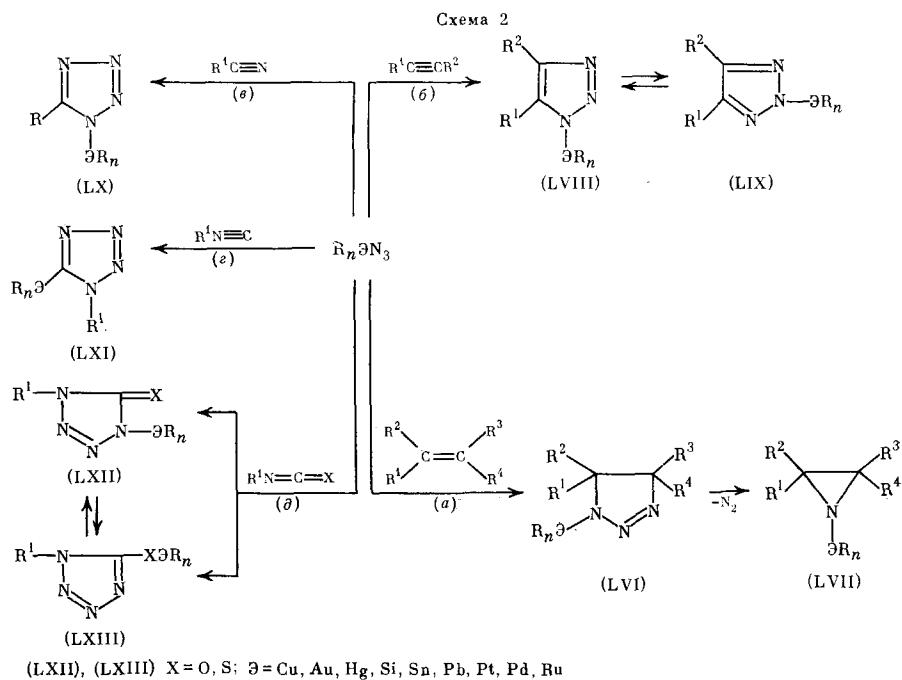


Совокупность приведенных в гл. II данных дает основания заключить, что 1,3-ДЦП позволяет не только получать разнообразные С- и N-производные пиразолинов, пиразолов, пиразоленинов, триазолов и сложных полициклических систем, но и направлять реакцию в сторону преимущественного получения определенных изомеров.

### III. СИНТЕЗЫ С УЧАСТИЕМ АЗИДОВ

## 1. Получение гетероциклов на основе элементоорганических азидов

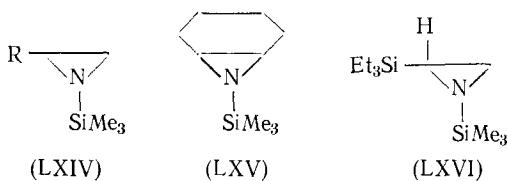
Наиболее распространенные случаи синтезов на основе элементоорганических азидов приведены на схеме 2.



а) Триазолины, азиридины

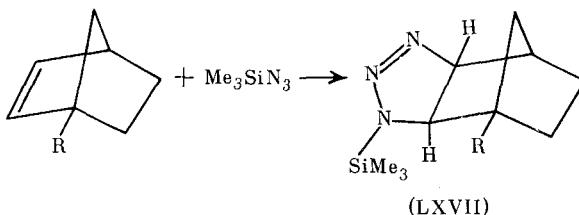
Взаимодействие элементоорганических азидов с алкенами (схема 2, путь a) приводит к неустойчивым триазолинам (LVI), которые в результате выделения молекулы азота превращаются в сравнительно труднодоступные N-замещенные азиридины (LVII).

Так, взаимодействие триалкилсилилазида с соответствующим олефином, протекающее при длительном стоянии смеси реагентов (до 85 суток), дает возможность получить ряд азиридинов (LXIV)–(LXVI) [114]; в том числе из силицированного олефина образуется бис-триалкилсилилпроизводное (LXVI):



При взаимодействии тримслитсилиазида с мостиковым бициклическим олефином удается выделить достаточно устойчивый триазо-

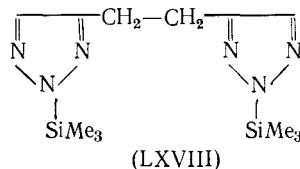
лин (LXVII) [115]:



### б) Триазолы

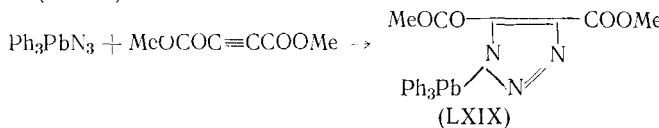
1,3-Диполярное циклоприсоединение с участием элементоорганических азидов и ацетиленовых диполярофилов (схема 2, путь б) впервые было использовано для получения элементоорганических производных 1,2,3-триазолов Биркофером и соавт. [116—120]: при длительном нагревании смесей триметилсилилазида и замещенных ацетиленов были получены с высокими выходами N-триметилсилилзамещенные 1,2,3-триазолы. Методом дипольных моментов авторы установили, что рассматриваемые  $R_3Si$ -замещенные 1,2,3-триазолы существуют в виде изомеров и высказали предположение о быстрой миграции заместителя  $R_3Si$  между N(1)- и N(2)-атомами триазольного цикла. Это, видимо, был первый случай элементотропии в гетероциклическом ряду, которая позже убедительно доказана на целом ряде таутомерных систем [7—13], в том числе производных пиразола [8, 10] и триазола [11, 13], содержащих элементоорганические заместители.

В ходе указанных превращений была синтезирована также *бис*-гетероциклическая система (LXVIII); реакция проводилась в автоклаве при температуре 120—150° С, выход продукта 80% [119].

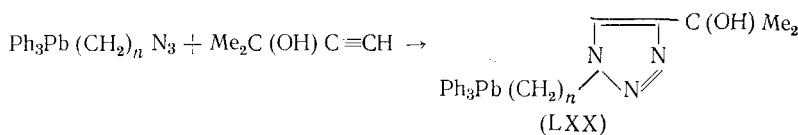


При взаимодействии триметилсилилметилазида с замещенными ацетиленами  $RC\equiv CR'$  образуются 1-триметилсилилметил-4-R-5-R'-1,2,3-триазолы [121].

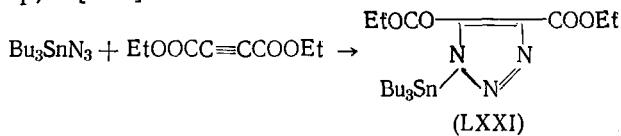
Трифенилплюмбилазид [122—125] был введен в реакцию с большим числом олефиновых и ацетиленовых соединений [126]. Однако с малеиновым ангидридом, диметилмалеатом, винилэтиловым эфиrom, морфонолинциклогептеном, дифенилацетиленом, фенилацетиленом, пропаргиловым спиртом или 2-метил-3-бутил-2-олом реакция не идет. Только с диметиловым эфиrom ацетилендикарбоновой кислоты, очень сильным диполярофилом, образуется 1-трифенилплюмбил-4,5-дикарбометокси-1,2,3-триазол (LXIX):



Трифенилплюмбилалкилазиды в противоположность азиду трифенилсвинца легко вступают в 1,3-ДЦП даже к слабым диполярофилам, таким, как 2-метил-3-бутил-2-ол, образуя соответствующие триазолы (LXX):

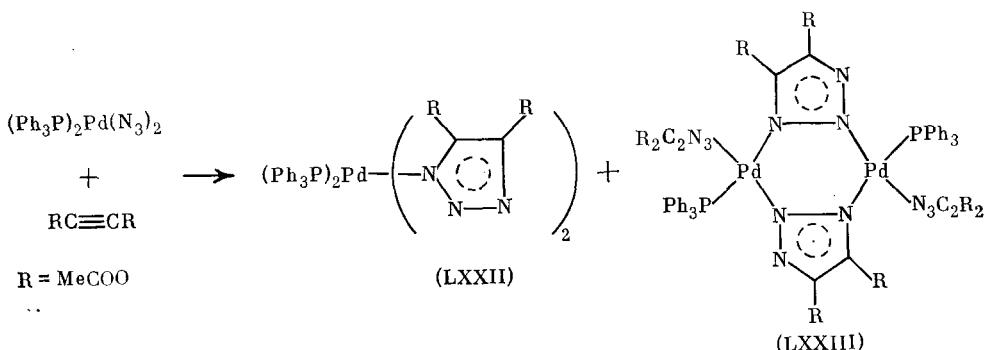


Синтез гетероциклов со связью N—Sn (LXXI) можно осуществить, используя оловоорганические азиды и замещенные ацетилены, как описано, например, в [127]:



Отметим, что приведенные в рассматриваемых работах формулы (LXIX)–(LXXI) вызывают определенные сомнения: они не доказаны, а с учетом возможности металлотропных N(1)–N(2)-переносов элементоорганических группировок более вероятными представляются структуры типа (LIX).

Своеобразные продукты получаются в ходе 1,3-ДЦП палладий-фосфороганических азидов к диметиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты: кроме N-палладийпроизводных бис-пиразолов (LXXII) выделяются высокосимметричные димеры (LXXXIII) [128]:



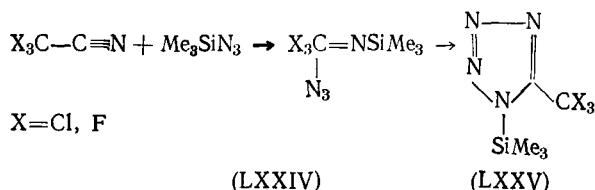
в) Тетразолы, тетразолоны и их тиоаналоги

Элементоорганические производные тетразолов (LX), (LXI) образуются в результате 1,3-ДЦП элементоорганических азидов к нитрилам (схема 2, путь  $\alpha$ ) и изонитрилам (схема 2, путь  $\beta$ ) [129—147]. Реакции этих азидов с гетерокумуленами приводят к тетразолонам (LXII) (схема 2, путь  $\delta$ ) и их тиоаналогам [128, 133, 135].

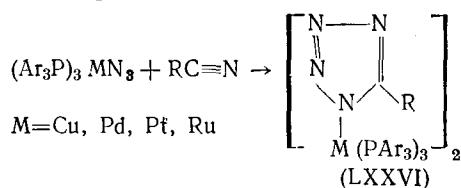
Используя схему 2 (пути  $\vartheta$ ,  $\varepsilon$  и  $\delta$ ), можно направленно получать N-(LX), (LXII) или С-замещенные (LXI), (LXIII) соединения соответственно.

При соединение триметилсилиазида к бензонитрилу происходит в присутствии катализитических количеств  $\text{AlCl}_3$  или других льюисовских кислот [135].

Найдено [136], что триметилсилиазид присоединяется к  $C \equiv N$ -связи и в присутствии каталитических количеств триэтиламина. Так, взаимодействие  $Me_3SiN_3$  и треххлор- или трифторацетонитрила с участием указанного катализатора приводит к 1-триметилсилил-5-тригалогенметилтетразолам (LXXV). Показано, что хлористый алюминий в этой реакции неэффективен, так как вызывает полимеризацию нитрилов. 1,3-ДЦП в этом случае протекает через стадию образования 1-азидо-2,2,2-тригалоген-1-(триметилсилимино)этанов (LXXIV).

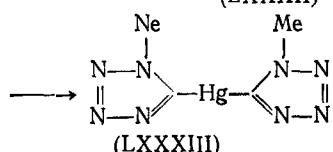
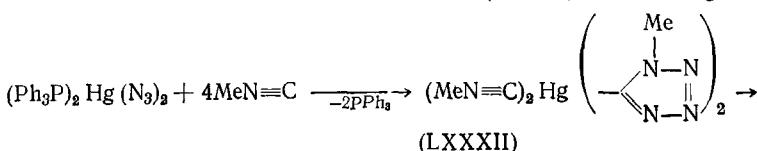
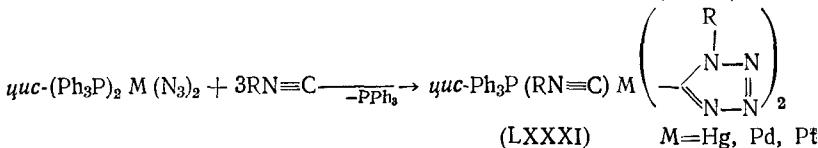
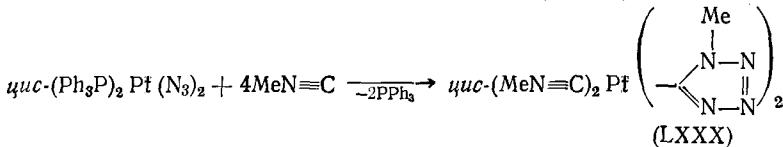
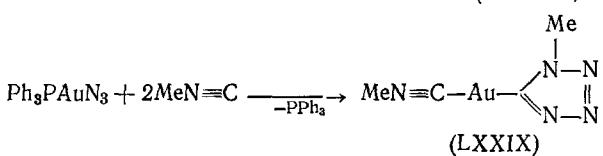
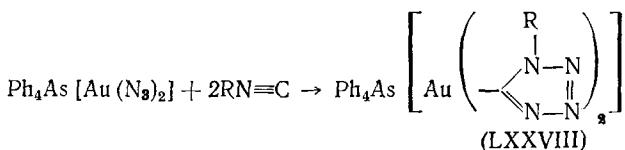
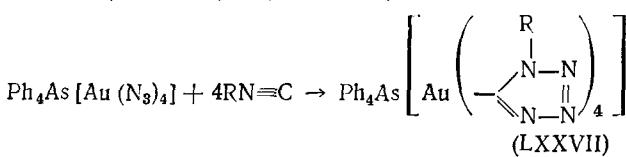


бис-Тетразотриарилфосфиновые комплексы меди, палладия, платины и рутения (LXXVI) [75, 131, 138, 141, 147]<sup>1</sup> получены при взаимодействии металлизидов с нитрилами:



Аналогично протекает 1,3-ДЦП с участием азидотрифенилфосфиноизонитрильного комплекса платины, приводящее к Pt—N-производным тетразолов [141].

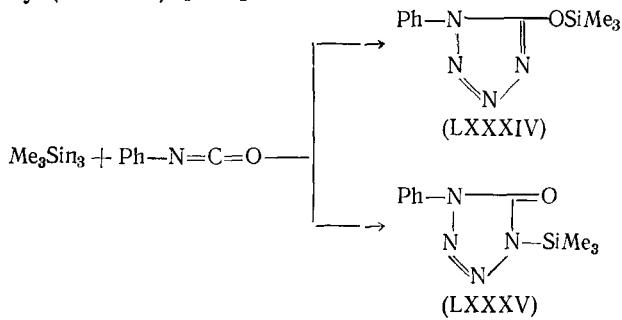
Азидсодержащие комплексы  $Ph_4As[Au(N_3)_4]$ ,  $Ph_4As[Au(N_3)_2]$ ,  $Ph_3PAuN_3$ ,  $(Ph_3P)_2M(N_3)_2$  ( $M = Pd, Pt, Hg$ ) реагируют с изонитрилами в очень мягких условиях, образуя тетразолатные комплексы [132, 140], в которых металлогорганические заместители связаны с атомом углерода тетразольного цикла (LXXVII)–(LXXXIII).



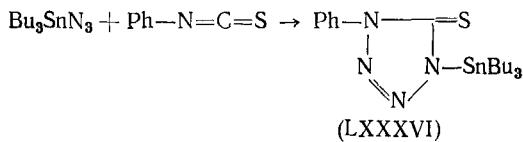
<sup>1</sup> Опубликован целый ряд сообщений [128, 144–147], касающихся 1,3-ДЦП элементоорганических азидов к нитрилам, изонитрилам и другим диполярофилам, приводящего к N- и C-замещенным тетразолам. Рассмотрение всех этих работ выходит за пределы настоящего обзора. В большинстве случаев эти работы посвящены реакциям азидов различных металлов и не содержат сведений, имеющих принципиальный характер. Поэтому мы остановились на наиболее важных и последних работах данной серии.

Синтез комплексов (LXXVII)–(LXXXIII) представляется трудно реализуемым другими методами.

Получение тетразолонов (LXII),  $X=O$ , [128, 135] и их тиоаналогов (LXII),  $X=S$  [128, 131], осуществляющее по схеме 2 (путь  $\delta$ ), протекает обычно в достаточно жестких условиях и в присутствии катализаторов. Так, 1,3-ДЦП триметилсилазида к фенилизоцианату, протекающее при нагревании до  $140^{\circ}\text{C}$  в течение 12 часов в присутствии  $\text{AlCl}_3$ , приводит к силилоксизамещенному тетразолу (LXXXIV) и N-силилзамещенному тетразолу (LXXXV) [135]:

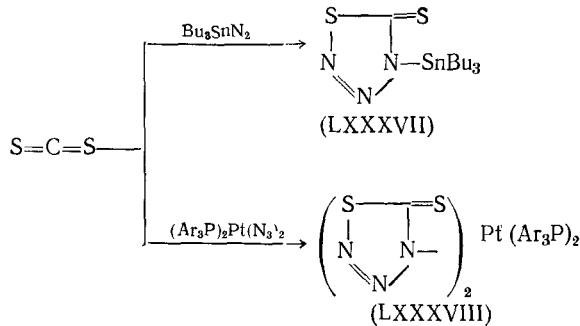


Описана такая же реакция с участием трибутилстанилазида и фенилизотиоцианата [131], хотя авторы предлагают для продукта 1,3-ДЦП единственную структуру — тетразолтионовую (LXXXVI):



По аналогичным схемам протекают реакции 1,3-ДЦП в случае платина- и палладий-бис-трифенилfosфиновых азидов [128].

В качестве гетерокумулевенного диполярофилла использован и сероуглерод [128, 131–133]: 1,3-ДЦП приводит к весьма своеобразным гетероциклам — тиатриазолтионам (LXXXVII) и (LXXXVIII), возможности синтеза которых другими методами неясны [40–43].

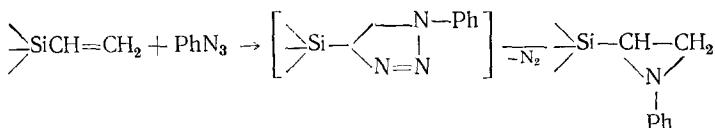


## 2. Получение гетероциклов на основе азидов и элементоорганических диполярофиллов

### а) Триазолины, азиридины

C-Кремнийорганические производные азиридина получены [148–150] взаимодействием винилсиланов с фенилазидом при комнатной температуре [149, 150] или алкенилметилсилоксанов с бензилазидом при  $60$ – $80^{\circ}\text{C}$  [148]. Первой стадией этой реакции, по-видимому, является присоединение азига к винильной группе с образованием пятичлененного цикла, который выделяет молекулу азота и превращается в N-фенилази-

ридиновое производное (LXXXIX):



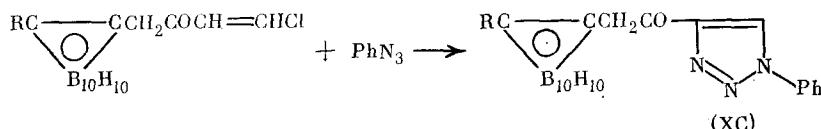
(LXXXIX)

Выходы С-азиридинилпроизводных при 40-дневной реакции винилгентаметилциклотетрасилана или 3-винилгентаметилтрисилоксана с фенилазидом не превышают 11%. Аллилсиланы реагируют с  $\text{PhN}_3$  еще труднее [150], тогда как к 3-винилгентаметилтрисилану фенилазид присоединяется несколько легче [150]; в петролейном эфире при 30—40°С в течение 10 дней выход продукта реакции достигает 40,5% [148].

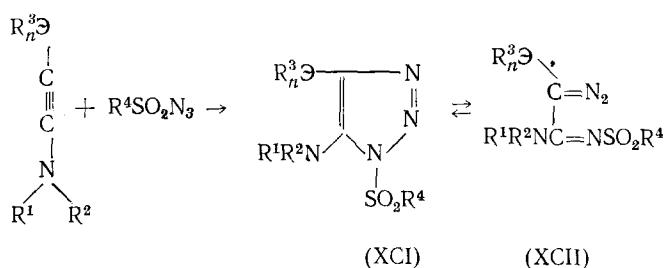
При использовании алкинилсилианов  $\text{RCH}=\text{CHSiR}'$  в реакции с *n*-бромфенилазидом образуются 1-*n*-бромфенил-2-триметилсилил-3-Р-азиридины [151]. При нагревании  $\text{PhCH}-\text{CHSiMe}_3$  с *n*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub> в CCl<sub>4</sub> в течение 24 ч удается выделить 1-*n*-бромфенил-4-триметилсилил-5-фенил- $\Delta^2$ -1,2,3-триазолин с 10%-ным выходом, который при дальнейшем нагревании в течение 4 дней превращается в азиридин и смесь Me<sub>3</sub>SiCHN<sub>2</sub> и PhCH=NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-*n* в соотношении 1 : 1.

### б) Триазолы

При длительном нагревании карборанилметил- $\beta$ -хлорвинилкетона с фенилазидом в бензольном растворе образуются 1-фенил-4-(*o*-карборо-нилацетил)триазолы (ХС) [152]:



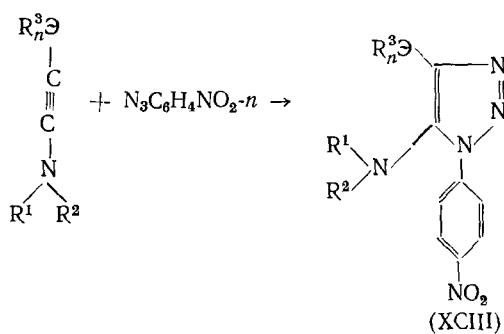
Реакция сульфонилазидов с металлорганическими инаминами протекает региоспецифично [153, 154] и приводит к 5-амино-1,2,3-триазолам (ХСI), которые, в зависимости от природы заместителей  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  и  $R^4$ , либо нацело изомеризуются в  $\alpha$ -металлизированные диазоацетамины (ХСII), либо находятся с последними в тautомерном равновесии:



$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ =алкил, арил;  $R_n^3\Theta=R_2^1As$ ,

$$R_2^1Sb, R_3^1Si, R_3^1Ge, R_3^1Sn, Ph_2P-\overset{\underset{O}{\parallel}}{S}-, Ph_2P-\overset{\underset{S}{\equiv}}{S}-$$

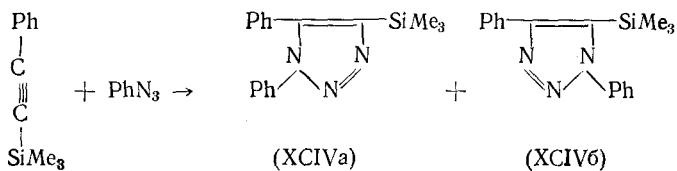
Более устойчивыми являются аналогичные триазолы (ХСIII) с N-*n*-нитрофенильным заместителем вместо сульфогруппы [155]:



Отметим, что тозилазид не взаимодействует с самим фенилацетиленом, но реагирует с его натриевой солью [153].

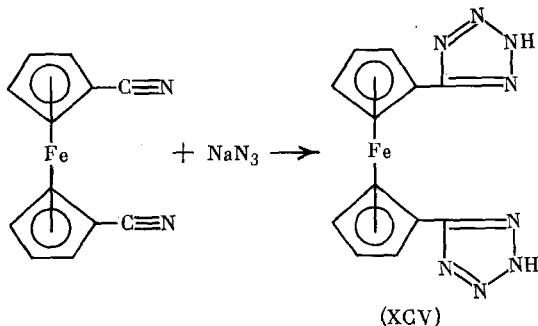
Имеются также данные о конденсации с азидами различных литиевых и магниевых ацетиленидов [156, 157].

В отличие от 1,3-ДЦП с участием диазоалканов, для которых проявляется заметная структурная направленность в реакциях с алкинами, в случае азидов такая направленность не всегда ярко выражена. Однако иногда отмечается заметная избирательность присоединения, приводящая к преимущественному образованию одного изомера, например (XCIV $a$ ); второй изомер (XCIV $b$ ) получен лишь с выходом 3% [117, 120]:

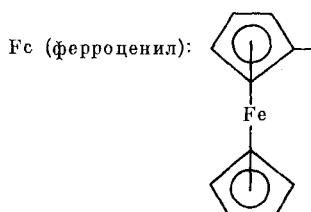
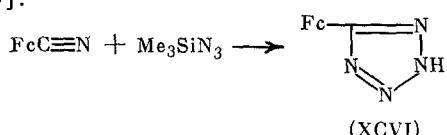


### в) Тетразолы

При взаимодействии 1,1'-дицианферроцена с  $\text{NaN}_3$  в ТГФ в присутствии  $\text{AlCl}_3$  образуется 1,1-бис(5-тетразолил)ферроцен (XCV) [158]:



С-Ферроцилзамещенный тетразол (XCVI) образуется в ходе реакции 1-цианферроцена и триметилсилиазида в *o*-дихлорбензоле в присутствии  $\text{AlCl}_3$  [159]:

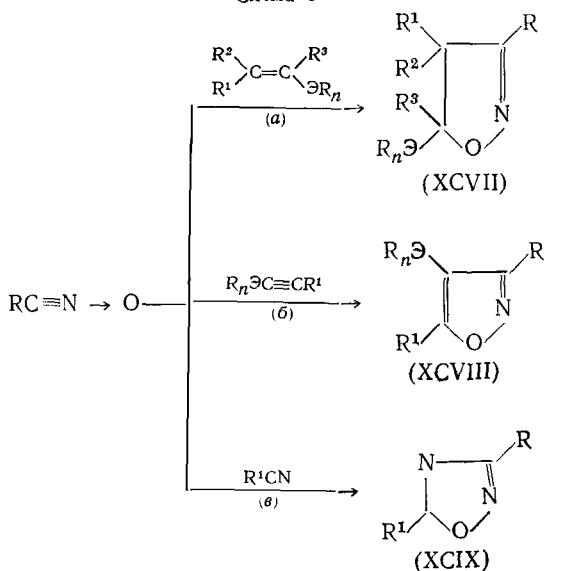


Здесь же подчеркнем, что, насколько нам известно, в реакцию 1,3-ДЦП не вводились элементоорганические производные гетерокумуленов, хотя эти диполярофилы достаточно хорошо изучены (см., например, [160—162]).

#### IV. СИНТЕЗЫ С УЧАСТИЕМ N-ОКИСЕЙ НИТРИЛОВ

В синтезе гетероциклов с элементоорганическими заместителями достаточно широко используется 1,3-ДЦП с участием в качестве 1,3-диполей N-окисей нитрилов [95, 163—173], которые возникают в ходе превращения и реагируют *in situ*. Реакции приводят к получению N,O-содержащих гетероциклических систем — изоксазолинов (ХCVII), изоксазолинов (ХCVIII) и оксадиазолов (ХCIX), пути синтеза которых отражены на схеме 3.

Схема 3

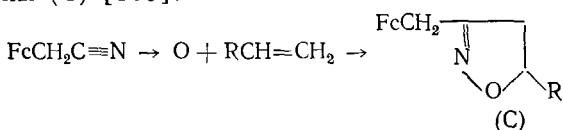


а, б:  $\text{R}_n\text{Э}$ : карборан- и ферроценсодержащие группировки;  $\text{R} = \text{Ar}$ ;  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{алкил, арил}$ ; в:  $\text{R} = \text{FcCH}_2$ ,  $\text{R} = \text{Me}$

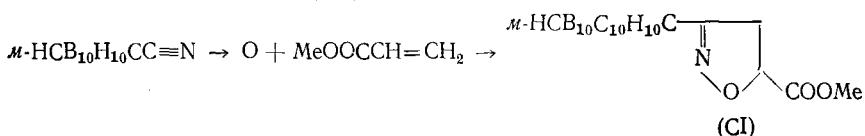
#### 1. Получение гетероциклов на основе элементоорганических N-окисей нитрилов

##### а) Изоксазолины

N-Окись ферроценилацетонитрила, образующаяся из ферроценилнитроэтана, реагирует *in situ* с рядом олефиновых диполярофилов — гептеном-1, стиролом, акрилонитрилом или trimетилсилилэтиленом, образуя изоксазолины (С) [163]:

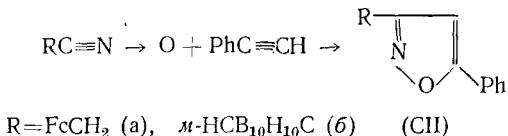


В работе [164] получена N-окись-*m*-карборанилнитрила, которая, реагируя *in situ* с метилакрилатом, приводит к изоксазолину с *m*-карборанильным заместителем (Cl):



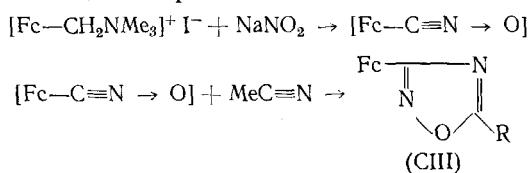
### б) Изоксазолы

При взаимодействии фенилацетилена с N-окисью ферроценилацетонитрила или *m*-карборанилнитрила, получаемых *in situ*, образуются соответствующие изоксазолы (СII) [163, 164]:



### г) Оксадиазолы

Реакция ферроцинилметилтриметиламмонийиода с нитритом натрия и ацетонитрилом, в результате которой образуется ферроцинилоксадиазол (СIII) [165], вероятно, включает стадию образования *in situ* N-окиси ферроцинилацетонитрила:

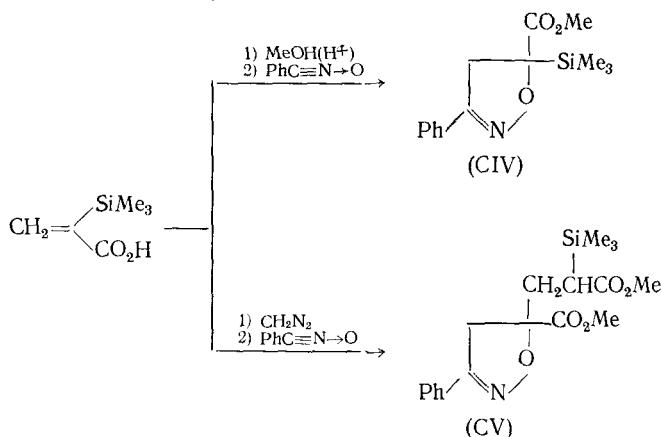


## 2. Получение гетероциклов из N-окисей нитрилов и элементоорганических диполярофилов

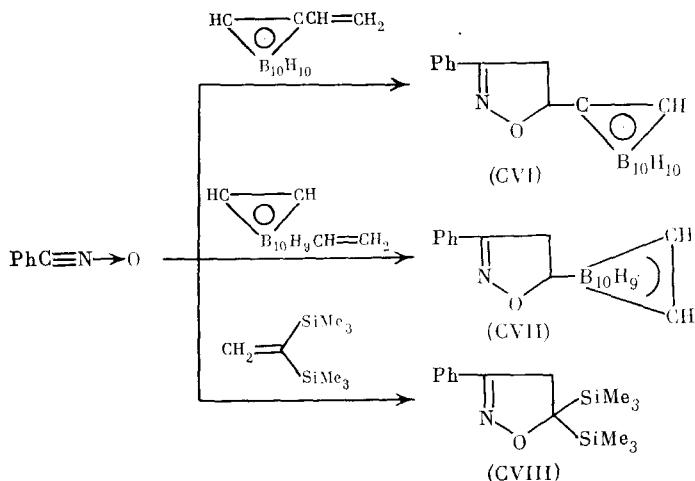
### а) Изоксазолины

В ходе 1,3-ДЦП N-окисей нитрилов к диполярофилам, содержащим двойную связь, образуются изоксазолины (ХCVII) (схема 3, путь а).

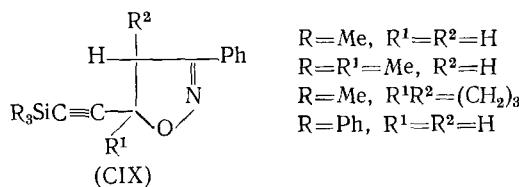
Так, обработка окиси бензонитрила метиловым эфирем  $\alpha$ - trimетилсилилакриловой кислоты дает изоксазолин (CIV). При взаимодействии 2- trimетилсилилакриловой кислоты с избытком диазометана в эфире при 0°C с последующей реакцией с окисью бенzonитрила приводит в основном к продукту (CV) [95, 166]:



Окись бенzonитрила в ходе 1,3-ДЦП к непредельным соединениям *o*-карборана образует изоксазолины с *o*-карборанильным заместителем (CVI), (CVII), а при взаимодействии с 1,1-*bis*(trimethylsilyl)этиленом приводит к дисилилированному изоксазолину (CVIII) [164, 166].

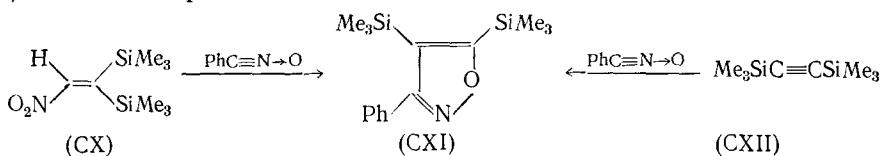


При изучении конкурентного реагирования N-окиси бензонитрила с диполярофилами, содержащими этиленовую и ацетиленовую кратные связи, установлено, что 1,3-ДЦП происходит исключительно по новому реакционному центру и приводит к изоксазолинам с органокремний-этиильными заместителями [167, 168]. Так, при взаимодействии 1,3-ениновых кремнийуглеводородов (1-триметилсилилбутен-3-ина-1-триметилсилил-3-метилбутен-3-ина-1, 1-триметилсилилэтинилцикlopентена и 1-трифенилсилил-бутен-3-ина-1) с окисью бенzonитрила получаются соединения (CIX) с хорошими выходами [168].

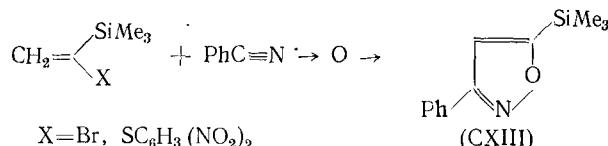


### б) Изоксазолы

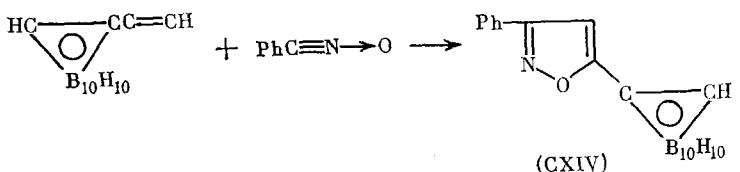
Дисилированные изоксазолы типа (CXI) получаются вместо ожидаемых изоксазолинов (схема 3, путь *a*) при взаимодействии нитровинилиден-бис-триметилсилана (CX) с окисью бензонитрила [95, 166]. Строение изоксазола (CXI) в общем не вызывает сомнения, так как он получен встречным синтезом из бис(триметилсилил)ацетилена (CXI). Ранее изоксазол (CXI) был получен из окиси бенzonитрила и бис(триметилсилил)ацетилена в работе [169].



Аналогично вместо изоксазолинов образуется изоксазол (СХIII) при взаимодействии с окисью бензонитрила ( $\alpha$ -бромвинил)триметилсилана или [ $\alpha$ -(2,4-динитрофенил-тио)винил]триметилсилана [166].

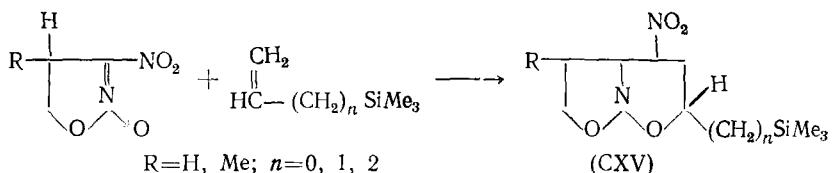


1-Этинил-*o*-карборан в ходе 1,3-ДЦП к окиси бензонитрила образует, как и следует ожидать, *o*-карборанилзамещенный изоксазол (C XIV) [164]:



### в) Изоксазолидины

N-Окиси 3-нитроизоксазолинов реагируют с кремнийолефинами, образуя бициклические изоксазолидины (CXV) [170]:

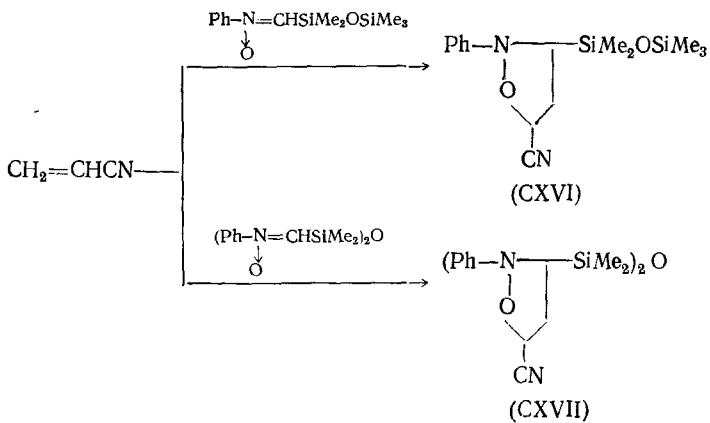


## V. СИНТЕЗЫ С УЧАСТИЕМ НИТРОНОВ

### 1. Получение гетероциклов на основе элементоорганических нитронов

#### а) Изоксазолидины

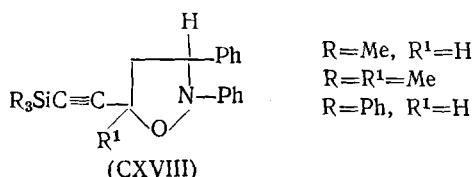
Кремнийорганические нитроны в ходе 1,3-ДЦП к соединениям, содержащим двойную связь, образуют производные полностью насыщенных N,O-содержащих гетероциклов — изоксазолидинов. Однако эти 1,3-диполи проявляют слабое сродство к олефинам — продукты циклоприсоединения (CXVI), (CXVII) получаются лишь при длительном стоянии реагентов с невысокими выходами [171]:



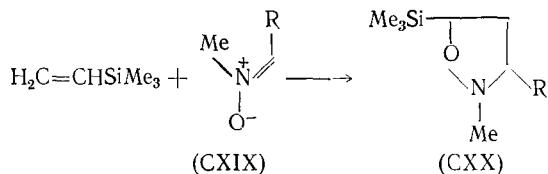
### 2. Получение гетероциклов из нитронов и элементоорганических диполярофилов

#### а) Изоксазолидины

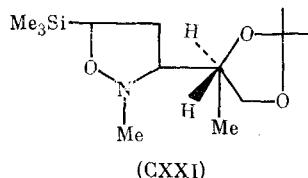
Присоединение  $\alpha$ ,N-дифенилнитрона к кремнийэтинилалкенам (1-три-метилсилилбутен-3-ину-1,1- trimetilsiiliil-3-metilbuten-3-inu-1 и 1-три- фенилсилилбутен-3-ину-1) происходит от двойной связи с образованием 2,3-дифенил-5-органилсилилэтинилизоксазолидинов (CXVIII) [168]:



Винилтристиметилсилан при взаимодействии с нитроном (**CXIX**) образует 5-триметилсилированный изоксазолидин (**CXX**) [172, 173]:



Установление возможности протекания этой реакции позволило авторам [173] использовать данный принцип при получении двух стереоизомерных изоксазолидинов (CXXI) в ряду дезоксисахаров:



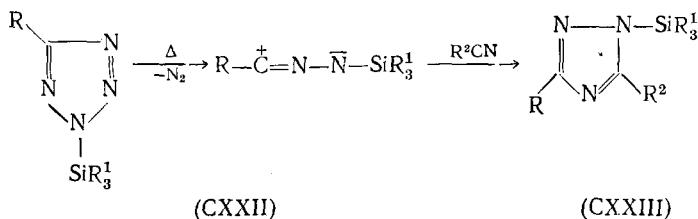
## VI. СИНТЕЗЫ С УЧАСТИЕМ НИТРИЛИМИНОВ

Нитрилимины относятся к числу 1,3-диполей, реагирующих исключительно *in situ*. В ходе реакций 1,3-ДЦП они образуют пиразолины (в реакциях с олефинами) [168, 174] или 1,3,4-триазолы (с нитрилами в качестве диполярофилов) [114].

## **1. Получение гетероциклов на основе элементоорганических нитрилиминов**

a) Триазолы

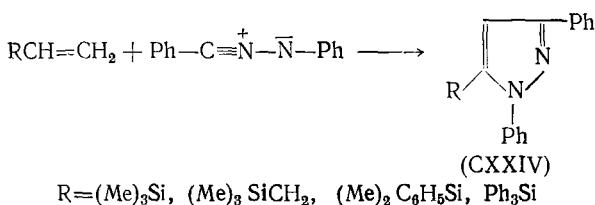
Силилированные нитрилимины (СХХII), выделяющиеся при нагревании N-силилированных тетразолов, в ходе 1,3-ДЦП к нитрилам образуют 2-триметилсилил-1,2,4-триазолы (СХХIII) [114]:



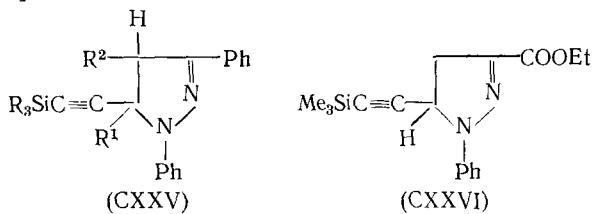
## 2. Получение гетероциклов из нитрилиминов и элементоорганических диполярофилов

### а) Пиразолины

Диметилвинилсилан, триметилвинилсилан и трифенилвинилсилан реагируют с дифенилнитрилимином, образуя с удовлетворительным выходом производные 1,3-дифенил-2-пиразолина с кремнийорганическими заместителями в положении 5 гетерокольца (CXXIV) [174]. Диполяро-фильтрация активность двойной связи в триметилаллилсилане значительно ниже и 2-пиразолины образуются с более низкими выходами.



2,3-Единовые кремнийуглеводороды (1-тритиометилсилилбутен-3-ин-1, 1-тритиометилсилил-3-метилбутен-3-ин-1, 1-тритиометилсилилэтинилциклоалкин и 1-трифенилсилилбутен-3-ин-1) реагируют с дифенилнитрилимином также по двойной связи с образованием 2-пиразолидинов (СХХV) [168]. 1-Тритиометилсилилбутен-3-ин присоединяет С-карбэтоокси-N-фенилнитрилимин, давая 1-фенил-3-карбэтоокси-5-тритиометилсилилэтинил-2-пиразолин (СХХVI) [168].



## VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный в настоящем обзоре материал отчетливо свидетельствует о широких возможностях использования 1,3-диполярного циклоприсоединения в синтезах гетероциклов с элементоорганическими заместителями. Этот аспект имеет важное значение для химии гетероциклических соединений, так как позволяет избежать использования готовых гетероциклов, получение которых связано зачастую с многостадийным синтезом или с применением труднодоступных исходных реагентов [40—43].

Данный обзор посвящен 1,3-ДЦП, однако уже сейчас ясно [42, 66], что другие типы циклоприсоединения, использующиеся для построения гетероциклических систем, могут быть также рассмотрены как универсальные методы получения гетероциклов с элементоорганическими заместителями: «2+1=3» в синтезах трехчленных, «2+2=4» — четырехчленных, «4+2=6» — шестичленных гетероциклов. Примеры подобных реакций для элементоорганических реагентов в литературе имеются. Так, в результате [2+2]-циклоприсоединения гетерокумуленов к кобальтовому комплексу синтезированы металлоциклические соединения [175, 176].

Трифенилстибазосульфониларены при реакции [2+2]-циклоприсоединения к диэтиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты образуют четырехчленный стибаазацикл [177].

Кроме того, надо принять во внимание, что пятичленные гетероциклические системы с элементоорганическими заместителями могут быть получены по аналогии с данными [42, 44, 178] в результате [4+1]-циклоприсоединения, а конденсированные гетероциклы — в процессе внутримолекулярного 1,3-циклоприсоединения [66].

В связи с изложенным представляется перспективным разнообразить как 1,3-диполи, так и диполярофилы введением элементоорганических заместителей, а также использовать другие виды циклоприсоединения с целью расширения типов гетероциклов с элементоорганическими фрагментами. Полезной в этой связи является также разработка новых методов синтеза элементоорганических диполей и диполярофилов (см., например [179—186]).

Значительный интерес, на наш взгляд, может представить изучение физико-химических свойств, строения и реакционной способности гетероциклов с элементоорганическими заместителями; эта область химии гетероциклических и элементоорганических соединений является малоизученной, а отсюда некоторые из приведенных выше данных о строении гетероциклов с элементоорганическими заместителями вызывают сомнение. В частности, подобные гетероциклы с металлогорганическими заместителями содержат одновременно донорные (гетероатомы N, O, S) и акцепторные ( $M=Ge, Sn, Pb$  и др.) центры. Поэтому большинство из них должны [1, 2] иметь олиго- или полимерную структуру. Этот вопрос остается пока открытым, так как в рассмотренных нами работах молекулярные массы синтезированных гетероциклов зачастую не измерялись,

как не проводились и масс-спектрометрические исследования. Отметим, в этой связи, что описываемые в работах [107—111] димеры (L), особенно димеры германийпроизводных пиразолов, могут иметь и другую структуру (с участием атомов Ge и N пиразольного цикла), которая весьма характерна для бор-, алюминий- и других элементоорганических производных азолов [1, 2, 6].

Широкие возможности получения гетероциклов с элементоорганическими заместителями с помощью 1,3-ДЦП и других типов циклоприсоединения и исследование природы этого процесса могут быть рассмотрены и в другом аспекте, связанном с изучением механизмов реакций металлогорганических соединений [187], включая и разнообразные типы элементотропных процессов [7—13]. В этой связи недостаточно изученным представляется влияние природы элементов, входящих в рассмотренные в настоящем обзоре фрагменты 1,3-диполей и диполярофилов, на механизм 1,3-ДЦП [61, 65, 188, 189].

Наконец, как в плане углубленного изучения 1,3-ДЦП, так и с точки зрения синтеза гетероциклов, включающих элементы в цикл, представляет интерес изучение соответствующих силильных [190—196] и других элементоорганических реагентов [175—177, 197—201]. Определенные успехи в этой малоизученной области имеются. В работе [190] описан, видимо, первый пример синтеза гетероциклов методом 1,3-ДЦП при участии диполярофила с атомом кремния в реакционном центре — реакция 1,1-диметил-2,2-бис(триметилсилил)-1-силаэтилена и триметилсилазида. Однако образование силатриазольного цикла требует более строгих доказательств, как это сделано на примере синтеза кобальтсодержащих [175] и мышьяксодержащих [177] гетероциклов.

После синтеза силиленов [191—196] естественны стали попытки ввести их в качестве диполярофилов в реакцию 1,3-ДЦП (см., например, [194]). Однако, как было показано, образующийся в ходе этой реакции продукт циклоприсоединения неустойчив; в результате выделялся дисилациклопропан [194].

Указанные аспекты представляются нам перспективными и могут послужить прогрессу как теоретической химии, так и химии гетероциклических и элементоорганических соединений.

Подчеркнем, что недавно вышли в свет монографии [202, 203], тематически связанные с настоящим обзором. Однако рассмотренные нами аспекты 1,3-диполярного циклоприсоединения, как общего метода синтеза гетероциклических соединений, в этих изданиях не нашли достаточного отражения.

## ЛИТЕРАТУРА

- Гарновский А. Д. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1972.
- Гарновский А. Д., Осипов О. А., Кузнецова Л. И., Богдашев Н. Н. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 177.
- Poller P. C. The Chemistry of Organotin Compounds. L.: Logos Press Ltd., 1970, p. 94.
- Несмеянов А. Н., Кравцов Д. Н., Жуков А. П., Кочергин П. М., Семин Г. К. Докл. АН СССР, 1968, т. 179, с. 102.
- Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И. Борорганические полимеры. М.: Наука, 1975, с. 61.
- Трофименко С. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 1660.
- Fraendorfer E., Rusca J. J. Organomet. Chem., 1984, v. 265, p. 157.
- O'Brien D. H., Chang Po Hrung. Ibid., 1971, v. 27, p. 185.
- Cotton F. A. In: Dynamic NMR Spectroscopy/Ed. Jackman E., Cotton F. A. N. Y.—L.: Acad. Press, 1975, p. 377.
- Минкин В. И., Олехнович Л. П., Жданов Ю. А. Молекулярный дизайн таутомерных систем. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1977, с. 60.
- Torocheshnikov V. N., Sergeyev N. M., Victorov N. A., Goldin I. S., Poddubny V. I., Koltsova A. N. J. Organomet. Chem., 1974, v. 70, p. 347.
- Федоров Л. А., Кравцов Д. Н., Переходов А. С. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 1304.
- Сергеев Н. М. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1981, с. 98.
- Брень В. А., Черноиванов В. А., Борисенко Н. И., Константиновский Л. Г., Брень Ж. И., Минкин В. И. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 107.

15. Лукевич Э. Я., Пестунович А. Е. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 1994.
16. Несмиянов А. Н., Кочеткова Н. С. Там же, 1974, т. 43, с. 1513.
17. Norhochi O., Tsutomi O., Shin-ichi N., Isco I. Chem. Pharm. Bull., 1978, v. 26, p. 359.
18. Maryanoff B. E., Keeley S. L., Persico F. J. Med. Chem., 1983, v. 26, p. 226.
19. Лукевич Э. Я., Кименис А. А., Веверис М. М., Атаре З. А., Попова Э. Н. Хим.-фармацевт. журн., 1982, т. 16, с. 1201.
20. Gronowitz S. In: *Adv. Heterocycl. Chem.* v. 1. Ed. Katritzky A. R. N. Y.: Acad. Press, 1963, p. 75.
21. Иоффе С. Т., Несмиянов А. Н. Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
22. Андреанов К. А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1971.
23. Талааев Т. В., Кочешков К. А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. М.: Наука, 1971.
24. Гарновский А. Д., Рябухин Ю. И., Кужаров А. С. Координац. химия, 1984, т. 10, с. 1011.
25. Новые направления химии тиофена/Под ред. Гольдфарба Я. Л., Беленького Л. И. М.: Наука, 1976, с. 96.
26. Симонов А. М. Химия гетероцикл. соединений, 1982, с. 1589.
27. Fraser P. J., Roper W. R., Stone F. G. A. J. Organomet. Chem., 1973, v. 50, p. C54.
28. Abel E. W., Towers G. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1979, p. 814.
29. Gompper R., Gottmair E. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 2865.
30. Krause E., Renwanz G. Chem. Ber., 1932, B. 65, S. 777.
31. Rausch M. D., Criswell T. R., Igantowitz A. K. J. Organomet. Chem., 1968, v. 13, p. 419.
32. Garber L. L., Brubaker G. H. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 309.
33. Ullénus C. Acta Chem. Scand., 1972, v. 26, p. 3383.
34. Макарова Л. Г., Несмиянов А. Н. Методы элементоорганической химии. Ртуть. М.: Наука, 1965, с. 94.
35. Панов Е. М., Кочешков К. А. Докл. АН СССР, 1958, т. 123, с. 295.
36. Посон П. Химия металлорганических соединений. М.: Мир, 1970, с. 52, 53.
37. Booth B. L., Haszeldine R. N., Taylor M. B. J. Organomet. Chem., 1966, v. 6, p. 570.
38. Cook J., Green M., Stone F. G. A. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 173.
39. Fraser P. J., Roper W. R., Stone F. G. A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, p. 102.
40. Гетероциклические соединения Т. С./Под ред. Эльдерфильда Р. М. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
41. Гетероциклические соединения, т. 7 и 8/Под ред. Эльдерфильда Р. М. М.: Мир, 1965 и 1969.
42. Пакетт Л. Основы современной химии гетероциклических соединений, М.: Мир, 1971.
43. Иванский В. И. Химия гетероциклических соединений. М.: Высш. шк. 1978.
44. Гримметт М. Р. Общая органическая химия, т. 8/Под ред. Бартона Д., Оллиса У. Д. М.: Химия, 1985, с. 429.
45. Щуковская Л. Л., Будакова Л. Д., Пальчик Р. И. Журн. общ. химии, 1972, т. 43, с. 1989.
46. Паушкин Я. М., Шевчик А. М., Романовская Д. П. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, с. 114.
47. Neuse E. N., Bednarick L. Synthesis, 1977, p. 481.
48. Поляков Б. В., Твердохлебов В. П., Целинский И. В., Бакстова Н. М., Фролова Г. М. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 2046.
49. Дрыгина О. В., Гарновский А. Д. Химия гетероциклик. соединений, 1983, с. 579.
50. Дрыгина О. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1981.
51. Красников В. В., Дорофеенко Г. Н. Химия гетероциклик. соединений, 1979, с. 21.
52. Huisgen R. Angew. Chem., 1963, B. 75, S. 604.
53. Хьюзен Р. Успехи химии, 1966, т. 35, с. 150.
54. Хьюзен Р., Грэши Р., Сойер Дж. В кн.: Химия алканов/Под ред. Патая С. Л. Л.: Химия, 1969, с. 444.
55. Фукс Р., Вийе Г. Г. В кн.: Химия ацетиленовых соединений/Под ред. Вийе Г. Г. М.: Химия, 1973, с. 266.
56. Ulrich H. Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes. N. Y.: Acad. Press, 1967.
57. Bastide J., Hamlin J., Texier F., Vo Quant V. Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2555, 2871.
58. Kaufmann T. Angew. Chem., 1974, B. 86, S. 715.
59. Black D. St., Grozier R. F., Davis V. C. Synthesis, 1975, p. 205.
60. Huisgen R. Pure Appl. Chem., 1981, v. 53, p. 171.
61. Тартаковский А. А., Членов И. Е. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 252.
62. Хусаинов Н. Г., Пудовик А. Н. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1507.
63. Круглая О. А., Вязанкин Н. С. Там же, 1980, т. 49, с. 679.
64. Галищев В. А., Чистоклетов В. Н., Петров А. А. Там же, 1980, т. 49, с. 1801.
65. Самуилов А. Д., Коновалов А. И. Там же, 1984, т. 53, с. 566.
66. Караев С. Ф., Гараева Ш. В., Сладков А. М. Там же, 1984, т. 53, с. 853.
67. Тертов Б. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1975.
68. Iddon B., Lim B. L. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1983, pt. 1, p. 271.

69. Lappert M. F., Poland J. S. In: *Adv. Organomet. Chem./Ed. by Stone C. F. G. A.*, West R. N. Y.: Acad. Press, 1970, v. 9, p. 397.
70. Lappert M. F., Poland J. S. *J. Chem. Soc., C*, 1971, p. 3910.
71. Schöllkopf U., Hoppe D., Rieber N., Jakobi V. *Lieb. Ann. Chem.*, 1969, B. 730, S. 1.
72. Seydel D., Dow A. W., Menzel H., Flood T. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 1080.
73. Seydel D., Menzel H., Dow A. W., Flood T. C. *J. Organomet. Chem.*, 1972, v. 44, p. 279.
74. Brook A. G., Jones P. F. *Canad. J. Chem.*, 1971, v. 49, p. 1841.
75. Lappert M. F., Poland J. S. *Chem. Commun.*, 1969, p. 156.
76. Bassindale A. R., Brook A. G. *Canad. J. Chem.*, 1974, v. 52, p. 3474.
77. Cowell G. W., Ledwith A. *Quart. Rev.*, 1970, v. 24, p. 113.
78. Grünig R., Lorberth J. *J. Organomet. Chem.*, 1974, v. 69, p. 213.
79. Круглая О. А., Федорьева И. Б., Федорьев В. В., Калихман И. Д., Вязанкин Н. С. Журн. общ. химии, 1978, т. 48, с. 1431.
80. Круглая О. А., Федорьева И. Б., Федорьев В. В., Вязанкин Н. С., Калихман И. Д. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 2790.
81. Lappert M. F., Lorberth J. *Chem. Commun.*, 1967, p. 836.
82. Lorberth J. *J. Organomet. Chem.*, 1971, v. 27, p. 303.
83. Lorberth J., Schmock F., Zange G. *Ibid.*, 1973, v. 54, p. 23.
84. Krommes P., Lorberth J. *Ibid.*, 1975, v. 93, p. 339.
85. Krommes P., Lorberth J. *Ibid.*, 1976, v. 120, p. 131.
86. Seydel D., Flood T. C. *Ibid.*, 1971, v. 29, p. C25.
87. Grünig R., Lorberth J. *Ibid.*, 1977, v. 129, p. 55.
88. Crossman I. M., Haszeldine R. N., Tipping A. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, p. 483.
89. Aoyama T., Sudo K., Shioiri T. *Chem. Pharm. Bull.*, 1982, v. 30, p. 3849.
90. Aoyama T., Sioiri T. *Ibid.*, 1982, v. 30, p. 3450.
91. Aoyama T., Sudo K. *Heterocycles*, 1983, v. 20, p. 163.
92. Дьяконов И. А., Репинская И. Б., Голодников Г. В. Журн. орган. химии, 1966, т. 2, с. 2256.
93. Захаркин Л. И., Гребенников А. В., Савина Л. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1130.
94. Cunico R. F., Leen H. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 7613.
95. Padwa A., McDonald J. C. *J. Org. Chem.*, 1983, v. 48, p. 3189.
96. Birkofler L., Franz M. *Chem. Ber.*, 1967, B. 100, S. 2681.
97. Birkofler L., Franz M. *Ibid.*, 1971, B. 104, S. 3062.
98. Шаранина Л. Г., Завгородний В. С., Петров А. А. Журн. общ. химии, 1968, т. 38, с. 1146.
99. Guillerm G., Leguan M. *Compt. rend.*, 1969, v. 269 C, p. 853.
100. Шелудяков В. Д., Кикторов Н. А., Ткачев А. С., Миронов В. Ф. Журн. общ. химии, 1974, т. 47, с. 90.
101. Guillerm G., L'Honore A., Veniard L., Pourcelot G., Beniam J. *Bull. Soc. chim. France*, 1973, p. 2739.
102. Matesson D. S. *J. Org. Chem.*, 1962, v. 27, p. 4293.
103. Чистоклетов В. Н., Петров А. А. Журн. общ. химии, 1972, т. 42, с. 1865.
104. Завгородний В. С., Петров А. А. Там же, 1964, т. 34, с. 1931.
105. Завгородний В. С., Малеева А. И., Петров А. А. Там же, 1971, с. 41, с. 2231.
106. Демина М. М., Медведева А. С., Процук Н. И., Калихман И. Д., Вязанкин Н. С. Там же, 1979, т. 49, с. 1331.
107. Медведева А. С., Демина М. М., Процук Н. И., Калихман И. Д., Бродская Э. И., Калабин Г. А., Вязанкин Н. С. Там же, 1980, т. 50, с. 1775.
108. Medvedeva A. S., Demina M. M., Kalikhman J. D., Vyazankin N. S. III Intern. Conf. Organomet. and Coord. Chem. Germanium, Tin and Lead. Dortmund, 1980, p. 66.
109. Медведева А. С., Демина М. М., Борисова А. И., Калихман И. Д., Вязанкин Н. С. Журн. общ. химии, 1981, т. 51, с. 1324.
110. Medvedeva A. S., Demina M. M., Borisova A. I., Mardorskaja O. M., Kalikhman J. D., Brodskaja E. I., Vyazankin N. S. *J. Organomet. Chem.*, 1982, v. 231, p. 109.
111. Медведева А. С., Миргородская О. И., Демина М. М., Калихман И. Д., Вязанкин Н. С. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 2247.
112. Медведева А. С., Демина М. М., Сафонова Л. П., Калихман И. Д., Витковский В. Ю., Вязанкин Н. С. Там же, 1983, т. 53, с. 2251.
113. Бекмухаметов Р. Р. В сб.: Современные проблемы органической химии. Вып. 5. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976, с. 105.
114. Ettenhuber E., Rühlmann K. *Chem. Ber.*, 1968, B. 101, S. 743.
115. Peterson W. R., Arkles B., Washburne S. S. *J. Organomet. Chem.*, 1976, v. 121, p. 285.
116. Birkofler L., Ritter P. *Chem. Ber.*, 1963, B. 96, S. 2750.
117. Birkofler L., Wegner P. *Ibid.*, 1966, B. 99, S. 2512.
118. Birkofler L., Kaiser W. *Lieb. Ann. Chem.*, 1975, S. 266.
119. Birkofler L., Franz M., Schmidberg G. *Org. Mass Spectrom.*, 1974, v. 8, p. 347.
120. Birkofler L., Ritter A., Uhlenbrank K. *Chem. Ber.*, 1963, B. 96, S. 3280.
121. Tsuge O., Kanomasa S., Matsuda K. *Chem. Letters*, 1983, p. 1131.
122. Lieber E., Kleane F. M. *Chem. Ind.*, 1961, p. 747.
123. Lieber E., Rao C. N. R., Klane F. M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1963, v. 25, p. 631.
124. Reichle W. T. *Inorg. Chem.*, 1964, v. 3, p. 402.
125. Thayer J. S., West R. *Ibid.*, 1964, v. 3, p. 406.

126. Gorth H., Henry M. C. J. Organomet. Chem., 1967, v. 9, p. 117.  
 127. Leijten J. G. A., van der Kerk G. J. M. Rec. trav. chim., 1964, v. 83, p. 295.  
 128. Kreuter P., Weis Ch., Boehme T., Kemmerich T., Beck W., Spencer D., Mason R. Z. Naturforsch., 1972, B, 276, S. 745.  
 129. George T. A., Lappert M. F. J. Organomet. Chem., 1968, v. 14, p. 327.  
 130. Sisiolo K., Nabika K., Isida T., Kozima S. Ibid., 1971, v. 33, p. 337.  
 131. Dunn P., Oldfield D. Austral. J. Chem., 1971, v. 24, p. 645.  
 132. Beck W., Fehlhammer W. P. Angew. Chem., 1967, B, 79, S. 146; Inter. Ed., 1967, v. 6, p. 169.  
 133. Bock H., Bauder M. Chem. Ber., 1969, B, 102, S. 3637.  
 134. Davis A. G., Harrison P. G. J. Organomet. Chem., 1967, v. 8, p. 19.  
 135. Синица А. Д., Пархоменко Н. А., Марковский Й. Н. Журн. общ. химии, 1977, т. 47, с. 232.  
 136. Лазукина Л. А., Кухарь В. П. Журн. орган. химии, 1979, т. 15, с. 2216.  
 137. Addison C. C., Sutton D. Progress Inorg. Chem., 1967, v. 3, p. 105.  
 138. Beck W., Fehlhammer W. P. Chem. Ber., 1969, B, 102, S. 3637.  
 139. Fehlhammer W. P., Dahl L. F. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 3370, 3377.  
 140. Beck W., Burger K., Fehlhammer W. P. Chem. Ber., 1971, B, 104, S. 1816.  
 141. Beck W., Schorpp K. Ibid., 1975, B, 108, S. 3317.  
 142. Fehlhammer W. P., Bartel K., Patel W. J. Organomet. Chem., 1975, v. 87, p. C34.  
 143. Fehlhammer W. P., Kemmerich T., Beck W. Chem. Ber., 1979, B, 112, S. 468.  
 144. Fehlhammer W. P., Bartel K., Völkle A., Achatz D. Z. Naturforsch. 1982, B, 37b, S. 1044.  
 145. Fehlhammer W. P., Beck W. Ibid., 1983, B, 39b, S. 546.  
 146. Erbe J., Beck W. Chem. Ber., 1983, B, 116, S. 3867.  
 147. Kreutzer P. H., Weis J. Ch., Bock H., Erbe J., Beck W. Ibid., 1983, B, 116, S. 2691.  
 148. Андрианов К. А., Сидоров В. И., Хананашвили Л. М. Докл. АН СССР, 1964, т. 158, с. 868.  
 149. Andrianov K. A., Sidorov V. I., Khananashvili L. M. J. Organomet. Chem., 1965, v. 4, p. 360.  
 150. Андрианов К. А., Сидоров В. И., Хананашвили Л. М. Журн. общ. химии, 1968, т. 36, с. 168.  
 151. Bassindale A. R., Brook A. G., Jones O. F., Stewart J. A. G. J. Organomet. Chem., 1978, v. 152, p. 25C.  
 152. Захаркин Л. И., Гребенников А. В. Журн. общ. химии, 1969, т. 39, с. 575.  
 153. Himbert G., Frank D., Regitz M. Chem. Ber., 1976, B, 109, S. 370.  
 154. Frank D., Himbert G., Regitz M. Ibid., 1978, B, 111, S. 183.  
 155. Boyer J. H., Mack C. H., Goebel N., Morgan L. R. J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 1051.  
 156. Акимова Г. С., Чистоклетов В. Н., Петров А. А. Журн. орган. химии, 1967, т. 3, с. 968.  
 157. Акимова Г. С., Чистоклетов В. Н., Петров А. А. Там же, 1968, т. 4, с. 389.  
 158. Lorkowski H.-J., Pannier R. J. pr. Chem., 1969, B, 311, S. 958.  
 159. Washburne S. S., Peterson W. R. J. Organomet. Chem., 1970, v. 21, p. 427.  
 160. Билков Л. В., Маstryukova B. C., Садатова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул. М.: Химия, 1978, с. 155.  
 161. Жакова И. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1983.  
 162. Колодяжный Ю. В., Жакова И. В., Булгаревич С. Б., Садименко А. П., Гарновский А. Д. Журн. общ. химии, 1983, т. 53, с. 2266.  
 163. Швехгеймер Г. А., Эволинский В. И., Кобрakov К. И., Крапивин А. М. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 636.  
 164. Калинин В. Н., Астахин А. В., Казанцев А. В., Захаркин Л. И. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1932.  
 165. Kondo T., Yamamoto K., Danda H., Kitada M. J. Organomet. Chem., 1973, v. 61, p. 361.  
 166. Padwa A., MacDonald J. G. Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 3219.  
 167. Стадничук М. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленситета, 1969.  
 168. Колокольцева И. Г., Чистоклетов В. Н., Стадничук М. Д., Петров А. А. Журн. общ. химии, 1968, т. 38, с. 1820.  
 169. Birkofer L., Stilke R. Chem. Ber., 1974, B, 107, S. 3717.  
 170. Швехгеймер Г. А., Арсланов Е. В., Барановски А. Roczn. Chem., 1972, т. 46, с. 1249.  
 171. Светкин Ю. В., Колесник Ю. Р. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 907.  
 172. DeShong P., Leginus J. M. J. Org. Chem., 1984, v. 49, p. 3421.  
 173. DeShong P., Leginus J. M. Tetrahedron Letters, 1984, v. 25, p. 5355.  
 174. Колокольцева И. Г., Чистоклетов В. Н., Петров А. А. Журн. общ. химии, 1970, т. 40, с. 2612.  
 175. Werner H., Heisler B., Burschka A. Chem. Ber., 1982, B, 115, S. 3069.  
 176. Werner H., Wolf J., Schubert H. Ibid., 1983, B, 1116, p. 2848.  
 177. Куплесник З. И., Белая Ж. Н., Пинчук А. М. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, с. 462.  
 178. Общая органическая химия, т. 3/Под ред. Бартона Д., Оллиса У. Д. М.: Химия, 1982, с. 518, 612, 613, 644, 709.  
 179. Боеев В. И., Домбровский А. В. Там же, 1984, т. 54, с. 1192.  
 180. Ефимов И. В., Казанкова М. А., Луценко И. Ф. Там же, 1982, т. 52, с. 2375.

181. Ефимов И. В., Калганов Б. Е., Казанкова М. А., Луценко И. Ф. Там же, 1982, т. 52, с. 459.
182. Corriu R. I. P., Huyng V., Moreau I. I. E. J. Organomet. Chem., 1983, v. 20, p. 283.
183. Rajagopalan S., Zweifel G. Synthesis, 1984, p. 111.
184. Smith J. G., Quinn N. P., Viswamithan M. Synth. Commun., 1983, v. 13, p. 773.
185. Plavac N., Bersohn M. Ibid., 1983, v. 13, p. 867.
186. Hibino J., Matsubara S., Morizawa J., Oshima K., Nozaki H. Tetrahedron Letters, 1984, v. 25, p. 2151.
187. Реготов О. А., Белецкая И. П., Соколов В. И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. М.: Химия, 1972.
188. Huisgen S. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 2291.
189. Stephan E. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 1623.
190. Wiberg N., Pfeiner G. Angew. Chem., 1977, v. 89, S. 343.
191. West R., Fink M., Michl J. Science, 1981, v. 214, p. 1343.
192. Masamune S., Vuji H., Shu M., Thomas B., Blonie I. F. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 1150.
193. Weittenbruch M., Schäfer A., Thom K. L. Z. Naturforsch., 1983, v. B38, S. 1695.
194. Masamune S., Murakami S. H., Snow I. T., Tohita H. Organometallics, 1984, v. 3, p. 333.
195. Masamune S., Mirakani S., Williams D. J. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 7776.
196. Marakami S., Collins S., Masamune S. Tetrahedron Letters, 1984, v. 25, p. 2131.
197. Lavayaaiere H., Douss G., Satge I., Barrau I., Traore M. Angew. Chem., 1982, B. 97, S. 455.
198. Satge I. Pure and Appl. Chem., 1984, v. 56, p. 137.
199. Walker J. A., Knobler C. B., Hawthorne M. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 3370.
200. D'Errico I. J., Miserle L., Curtis H. D. Inorg. Chem., 1983, v. 22, p. 849.
201. Cowley A. H. Polyhedron, 1984, v. 3, p. 389.
202. 1,3-Dipolarcycloaddition in Chemistry, v. 1—2/Ed. by Padwa A. N. Y.: J. Wiley Intersci., 1984.
203. Comprehensive Heterocyclic Chemistry, v. 5/Ed. by Katritzky A. R., Charles W. N. Y.: Pergamon Press, 1984.

НИИ физической и органической химии  
при Ростовском государственном ун-те  
им. М. А. Суслова