

УДК 547.367

**РЕАКЦИИ 1,3-АНИОННОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ  
 $\alpha, \beta$ -НПРЕДЕЛЬНЫХ ТИОЛАТОВ И ИХ АНАЛОГОВ**

*Петров М. Л., Петров А. А.*

Рассмотрены реакции  $\alpha, \beta$ -непредельных тиолатов щелочных металлов и их аналогов солей селенолов и теллуролов, протекающие по схеме 1,3-анионного циклоприсоединения. Выявлены и обобщены основные факторы, определяющие способность непредельных триадных анионов к 1,3-анионному циклоприсоединению, что позволяет прогнозировать направление реакций этих соединений.

Библиография — 93 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	267
II. Взаимодействие с гетероокуленами . . . . .	270
III. Взаимодействие с ацетиленовыми соединениями . . . . .	278
IV. «Смешанная» димеризация с 1,3-диполями Хьюзгена . . . . .	282
V. Заключение . . . . .	284

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Реакции циклоприсоединения нейтральных 1,3-диполей к непредельным соединениям в настоящее время хорошо изучены на многих примерах. Хьюзген сформулировал основные принципы построения 1,3-диполярных систем и предложил синхронный механизм циклоприсоединения. Благодаря этим работам 1,3-диполярное циклоприсоединение превратилось в важный метод синтеза гетероциклических соединений [1].

$\alpha, \beta$ -Непредельные соединения серы и ее аналогов (селена и теллура) обычно участвуют в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения как довольно активные диполярофилы, причем благодаря специальному влиянию атома серы образуется другой региоизомер циклоаддукта, чем в случае  $\alpha, \beta$ -непредельных кислородсодержащих соединений. Однако местом реакции остается кратная связь [2].

В последнее время стали известны и такие реакции  $\alpha, \beta$ -непредельных соединений серы, в которых они выступают не в качестве диполярофилов, а как 1,3-диполи. Так, группой советских и зарубежных химиков активно изучается взаимодействие с диполярофилами 1,2-дитиол-3-тионов, устойчивых квазиароматических соединений [2, 3]. Дрозд и соавт. распространяли рассматриваемую реакцию и на аллильные и пропаргильные производные эфиров дитиокарбоновых кислот [4, 5]. Во всех этих случаях циклизация сопровождается сигматропным сдвигом.

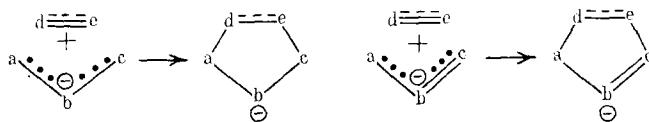
Известны и другие примеры 1,3-диполярной активности соединений серы, например, аддуктов сероуглерода с фосфинами или диамиами [2].

Недавно были получены нитримсульфиды, по строению и реакционной способности аналогичные классическим 1,3-диполярным системам — окисям нитрилов [6].

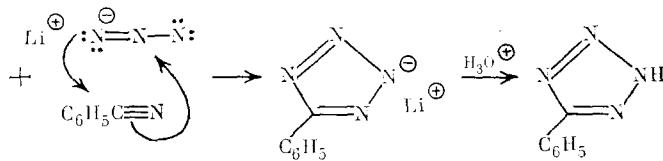
Таким образом, способность к 1,3-диполярному циклоприсоединению, ранее известная только для соединений кислорода и азота, в последнее время доказана и для соединений серы.

1,3-Диполярное циклоприсоединение в рамках принципа сохранения орбитальной симметрии в ходе химической реакции, является частным случаем разрешенного по симметрии  $[n_4 + n_2]$ -процесса циклоприсоединения.

динения аллильных анионов к непредельным соединениям [7]. Поэтому аллильный и пропаргильный анионы были положены в основу классификации октет-стабилизированных 1,3-диполей [8].



Возможность участия таких анионов в реакциях циклоприсоединения аналогично «классическим» 1,3-диполям была предсказана Вудвордом и Хоффманом [7]. Эти реакции с участием  $\alpha,\beta$ -непредельных анионов по предложению Кауфмана получили название «1,3-анионное циклоприсоединение» (1,3-АП) [9]. К ним можно отнести и давно известные реакции циклоприсоединения неорганических азидов (анионные 1,3-диполи) к кратным связям [1].

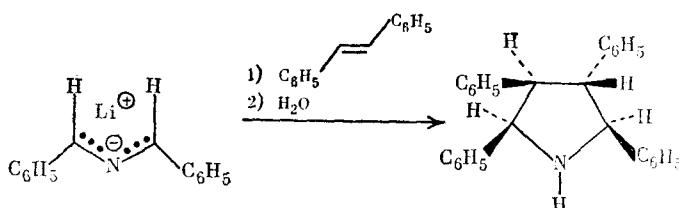


Реакцию 1,3-АП для незамещенного аллильного аниона осуществить пока не удалось. Но аллильные анионы, имеющие в положении 2 заместители, способные стабилизировать заряд на центральном атоме триады, вступают в реакцию 1,3-АП с активированными алкенами. Так, 2-циано-1,3-дифенилаллиллитий реагирует с *транс*-стильбеном строго стереоспецифично с образованием соответствующих циклопентанов. *цик*-Стильбен не реагирует с этой солью, чем подтверждается согласованный механизм образования новых связей [10].

Участие пропаргильных анионов в реакциях 1,3-АП не исследовалось, хотя и высказано предположение, что димеризация 1,3-дифенилпропина под действием литий-диизопропиламида проходит через 1,3-АП 1,3-дифенилпропаргил-анион [9].

Исследование этой предсказанной теорией ключевой реакции получило развитие лишь после 1974 г. благодаря работам Кауфмана и соавт., посвященным азотсодержащим аллильным анионам [9]. Этой группой химиков было показано, что в реакциях 1,3-АП с участием разнообразных непредельных соединений («анионофилов», по терминологии Кауфмана) наиболее активен 1,3-дифенил-2-азааллиллитий.

Изучение реакций 1,3-АП 2-азааллиллитиевых соединений с простыми алкенами показало их большое сходство с реакциями 1,3-диполей аллильного типа [8]. Так, простые незамещенные алкены не реагируют с 2-азааллиллитиевыми соединениями, так же, как и с обычными 1,3-диполями. Только введение в диполярофил фенильных заместителей (стирол, стильтбены) или увеличение напряженности кратной связи (норборнен, аценафтилен) приводит к 1,3-АП. Такие реакции проходят исключительно региоселективно, так же как и для обычных 1,3-диполей. *транс*-Стильбен более активен в реакциях 1,3-АП, чем *цик*-стильбен. 1,3-АП в большинстве случаев проходит стереоспецифично: *транс*-стильбен образует с 2-циано-1,3-дифенил-2-азааллиллитием только один конформер тетрафенилпирролидина.



Эти данные указывают на согласованный механизм 1,3-АП. Кроме перечисленных алkenов, довольно активны в реакциях 1,3-АП с 2-азааллиллитиевыми соединениями также алкадиены и, как недавно показано, арилаллены [11]. Введение в алкены элементоорганических заместителей, включающих такие элементы IV—VI групп 3-го и 4-го периодов, как S, Se, P, As, Si, Ge, благоприятствует реакциям 1,3-АП [12].

Реакции 1,3-АП 2-азааллиллитиевых соединений с алкинами и нитрилами часто приводят к гетероароматическим продуктам, так как сопровождаются отщеплением водорода.

Особенно большое влияние на реакции 1,3-АП оказывает природа кратной связи в анионофиле. Так же, как и в реакциях с обычными 1,3-диполями, в случае циклоприсоединения к 2-азааллиллитиевым анионам кислородсодержащие анионофилы менее активны по сравнению с серу- и азотсодержащими. Альдегиды, кетоны, двуокись углерода реагируют с 2-азааллиллитиевыми соединениями с образованием только линейных аддуктов. Уникально активен в реакциях 1,3-АП сероуглерод [9].

Таким образом, реакции 1,3-АП относительно хорошо изучены только для азотсодержащих аллильных анионов. Результаты этих исследований подытожены в обзорной работе [9] и включены в справочное издание по общей органической химии [13].

В самые последние годы был изучен еще один тип реакций 1,3-АП с участием серусодержащих соединений, а именно  $\alpha,\beta$ -непредельных тиолатов, а также их аналогов по VIa группе. Эти реакции сделали доступными новые группы серусодержащих гетероциклов и тем самым значительно расширили возможности использования 1,3-АП в органическом синтезе. Обобщению полученных авторами обзора и другими химиками результатов в области изучения активности  $\alpha,\beta$ -непредельных тиолатов в реакциях 1,3-АП и посвящен настоящий обзор.

$\alpha,\beta$ -Непредельные тиолаты генетически связаны с тиоальдегидами, тиокетонами и тиокетенами, и поэтому изучение их реакционной способности способствует расширению области применения различных тионных соединений в органическом синтезе.

Этиленовые тиолаты как соли ентиолов — таутомерной формы тионных соединений — известны сравнительно давно, в то время как соли ацетиленовых тиолов — «енольной» формы тиокетенов — впервые получены лишь в 1962 г. [14]. Для  $\alpha,\beta$ -непредельных тиолатов наиболее хорошо изучены реакции электрофильного замещения. В отличие от енолатов, реагирующих как по кислородному, так и по углеродному центру, непредельные тиолаты взаимодействуют с электрофилами только по тиольному реакционному центру [15]. Этиленовые селенолаты и тем более теллуролаты были до последнего времени малодоступными или неизвестными соединениями вследствие нестабильности исходных соединений  $\text{C}=\text{Se}$  и  $\text{C}=\text{Te}$  [16]. Соли  $\alpha,\beta$ -ацетиленовых селенолов и отчасти теллуролов, благодаря работам прежде всего Аренса и его школы, легко доступны [14].

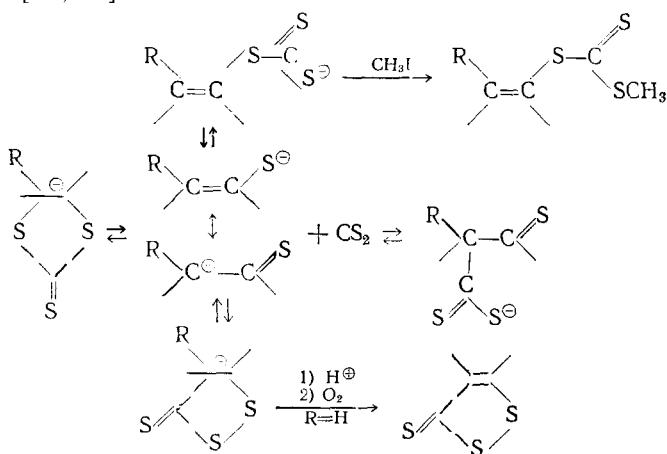
Нуклеофильный характер гетероатома в  $\alpha,\beta$ -непредельных тиолатах и их аналогах, а также известные данные по реакционной способности 1,3-диполей «аллильного типа» [8] определили выбор в качестве объектов исследования таких анионофилов, как гетерокумулены и активированные ацетилены, прежде всего сероуглерод, уникальная активность которого в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения хорошо известна [1]. Кроме того,  $\alpha,\beta$ -непредельные тиолаты были успешно введены в реакции «смешанной» димеризации с классическими 1,3-диполями Хьюзгена. Такие реакции достаточно хорошо изучены для  $\alpha,\beta$ -непредельных соединений трехвалентного фосфора [2]. Последние рассматриваются как 1,3-диполярные системы с отрицательным зарядом на атоме фосфора и положительным на крайнем атоме углерода кратной связи.

## II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ГЕТЕРОКУМУЛЕНАМИ

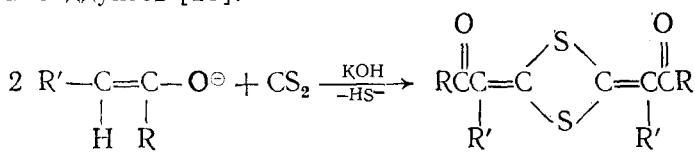
### 1. $\alpha, \beta$ -Этиленовые тиолаты

2-Алкил(арил)этентиолаты обычно получают в виде смесей *Z*- и *E*-изомеров при действии на соответствующие этилтиоэтины щелочных металлов в жидким аммиаке [17, 18].

Несмотря на то, что сероуглерод проявляет уникальную активность как в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения, так и в 1,3-АП, 2-алкил(арил)этентиолаты с большим трудом вступают в реакцию 1,3-АП с этим анионофилем. При этом образование продуктов циклоприсоединения не является единственным направлением реакции. Незамещенный этентиолат, как и аллильный анион, циклоаддуктов с сероуглеродом не образует [19, 20].



Реакция 2-алкил(арил)замещенных этентиолатов щелочных металлов с сероуглеродом приводит после нейтрализации и окисления кислородом воздуха к соответствующим 1,2-дитиол-3-тионам с небольшим выходом. Присоединение идет преимущественно по тиольному центру. При обработке реакционной смеси иодистым метилом образуются метил-1-алкенилтириокарбонаты. В то же время при добавлении к реакционной смеси иода в качестве окислителя получается только ди-1-алкенилдисульфид [20]. В отличие от тиолатных, енолатные анионы с сероуглеродом дают продукты С-присоединения и не образуют циклоаддуктов [21].



Для выяснения причины такого различия в поведении енолатов и  $\alpha, \beta$ -непредельных тиолатов в реакции с сероуглеродом было оценено распределение заряда в системах  $C(2)=C(1)-X$  ( $X=S, O$ ) по спектрам ЯМР  $^{13}C$  и на основе квантовохимических расчетов [22]. Было установлено, что максимальный отрицательный заряд в обоих случаях находится на гетероатоме, но неравномерность в распределении заряда ярче выражена в случае ентиолатов, чем енолатов. Для ентиолатов можно говорить о сильном нуклеофильном центре на  $S$  и слабом на  $C(2)$ , а в енолатном анионе имеются два нуклеофильных центра приблизительно равной силы ( $O$  и  $C(2)$ ).

Эти данные согласуются с направлением нуклеофильного присоединения алкентиолатов по электрофильному атому углерода сероуглерода. Но вопрос о направлении присоединения енолатов и механизм реакции [3+2]-циклоприсоединения алкентиолатов к сероуглероду остается открытым.

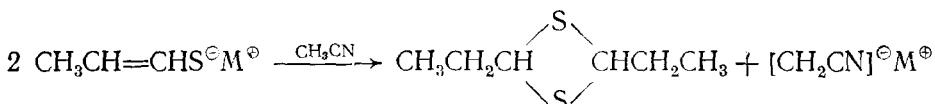
Для реакций 1,3-АП в еще большей степени, чем для 1,3-диполярного циклоприсоединения, реальна возможность протекания реакции не только по согласованному механизму, но и по ступенчатому [8, 9].

В свою очередь, можно было полагать, что реакции енолата с сероуглеродом относятся, также как и реакции алкентиолатов, к типу  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -циклоприсоединения, но предполагаемый циклоаддукт неустойчив из-за нестабильности связи O—S. Подобное предположение было высказано в литературе для реакций енолатов с карбонильными соединениями [23].

Для подтверждения этого предположения и для объяснения причин наблюдаемой высокой региоселективности реакции были проанализированы данные квантовохимического расчета енолятных и ентиолятных ионов и сероуглерода с помощью закономерностей, установленных теорией возмущений молекулярных орбиталей в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения [22]. Подобный анализ вполне оправдан, так как и 1,3-АП относится к реакциям  $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -циклоприсоединения.

Как показывают расчеты, для реакций как ентиолатов, так и енолатов с сероуглеродом расположение энергетических уровней граничных орбиталей относится к типу I по Сустману. Однако оценка регионарности циклоприсоединения ентиолатов и енолатов с сероуглеродом на основе метода энергии стабилизации дает разный результат для этих взаимодействий. В случае ентиолатов точно предсказывается наблюдаемый региоизомер циклоаниона (1,2-дитиол-3-тион, а не 1,3-дитиол-2-тион), для енолата энергии стабилизации разных региоизомеров циклоаддукта примерно равны. Реакция енолата с сероуглеродом не является циклоприсоединением. В то же время этот же метод правильно предсказывает экспериментально известное направление нуклеофильного присоединения ентиолатов и енолатов к сероуглероду [22]. Таким образом, предполагается, что образование 1,2-дитиол-3-тионов в реакциях алкентиолатов с сероуглеродом проходит по согласованному механизму с образованием сразу же циклоаниона, а не продукта нуклеофильного присоединения, который затем после нейтрализации под действием окислителя циклизуется [20, 22].

В продуктах реакции 1-пропентиолатов с сероуглеродом обнаружена также смесь *Z*- и *E*-изомеров 2,4-дизил-1,3-дитиетана, димера пропентиола, образованию которого способствует присутствие слабых протонодоноров [19, 20].

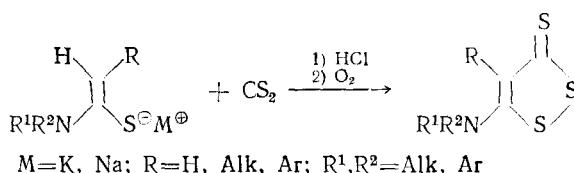


$\text{M}=\text{Li, Na, K}$

Подобная димеризация наблюдается и для тиокетонов в присутствии оснований [24].

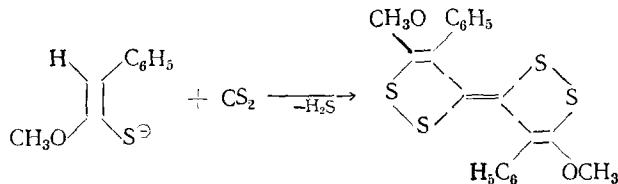
Значительно более активны в реакциях 1,3-АП с сероуглеродом 1-гетерозамещенные этентиолаты. Если исходить из того, что способность 1,3-диполя к реакциям циклоприсоединения прямо связана со способностью заместителей к дестабилизации диполя и стабилизации переходного состояния [8], то легкость 1,3-АП должна уменьшаться в следующем ряду гетероатомов в положении 1 этентиолата:  $\text{N} > \text{O} > \text{S}$ .

Действительно, замещенные 1-аминоэтентиолаты реагируют с сероуглеродом уже при  $-55^\circ\text{C}$ , образуя с хорошим выходом только замещенные 5-амино-1,2-дитиол-3-тионы [25–27].

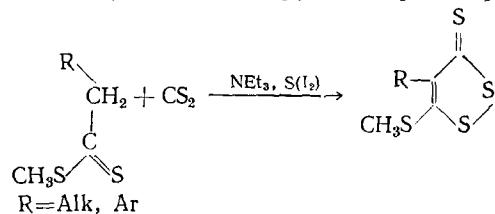


При этом необходимо отметить, что замещенные 1-аминоэтентиолаты, полученные реакцией тиоамидов с амидами калия или натрия в жидким аммиаке, существуют исключительно в виде *Z*-изомеров [28].

В то же время 1-метокси-2-фенилэтентиолат реагирует с сероуглеродом только при комнатной температуре, а лучше при нагревании, причем неожиданно образуется продукт окислительной димеризации промежуточного циклоаниона — 4,4'-дифенил-5,5'-диметокси-1,1',2,2'-тетра-тиафульвален [29].



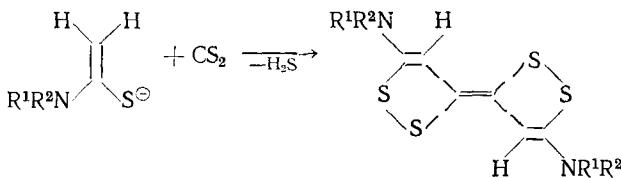
1-Метилтиоэтентиолы в реакциях с сероуглеродом дают только следы 1,2-дитиол-3-тионов. Циклоаддукты удалось получить только реакцией дитиоэфиров с сероуглеродом в присутствии триэтиламина и окислителей (S или I<sub>2</sub>) в сольватирующем растворителе [25].



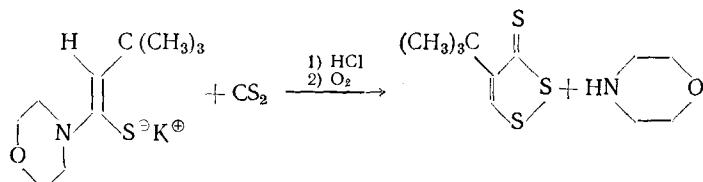
*N,N*-дизамещенные 1-амино-1-пропентиолаты активно реагируют с се-  
роуглеродом независимо от строения заместителей у атома азота с об-  
разованием только *N,N*-дизамещенных 4-метил-5-амино-1,2-дитиол-3-  
тионов [26].

Значительно более существенное влияние на ход реакции с сероуглеродом оказывает природа заместителя в  $\beta$ -положении N-замещенных  $\alpha$ -аминоэтилолатов [27].

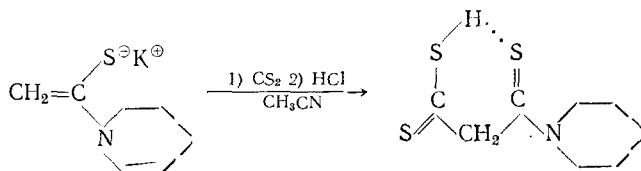
Так, в отсутствие  $\beta$ -заместителя, кроме обычного продукта 1,3-АП, образуются и продукты конкурирующей окислительной димеризации — замещенные 5,5'-диамино-1,1'2,2'-тетратриафульвалены [27, 29].



Введение объемистого заместителя в  $\beta$ -положение этентиолата приводит к тому, что реакция с сероуглеродом сопровождается отщеплением молекулы амина и образованием 4-трит-бутил-1,2-дитиол-3-тиона [27].

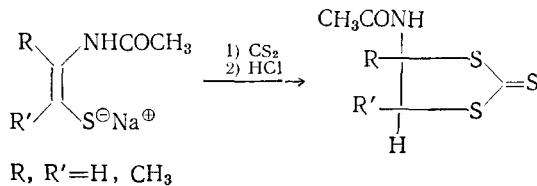


Циклическую структуру промежуточных продуктов подтверждает образование монопиперидида тритиомалоновой кислоты при взаимодействии 1-пиперидиноэтентиолата калия с сероуглеродом в присутствии ацетонитрила.



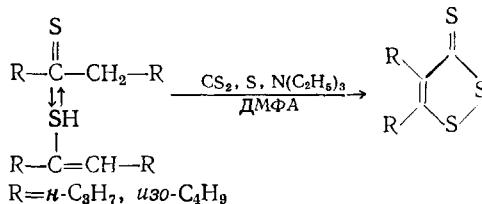
Выделенное соединение не окисляется кислородом воздуха в соответствующий 1,2-дитиол-3-тион [27].

В литературе известен только один пример образования 1,3-дитиолан-2-тионов, а не 1,2-тигиолов в реакциях 1-алкентиолатов с сероуглеродом, а именно, при взаимодействии 2-ацетамидоэтентиолата с сероуглеродом [30].



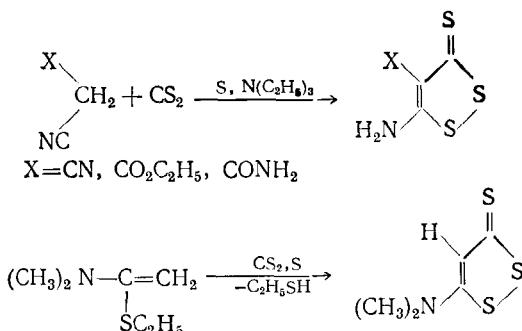
R, R'=H, CH<sub>3</sub>

Образование 1-алкентиолатов можно предполагать как промежуточную стадию в некоторых методах синтеза 1,2-дитиол-3-тионов, прежде всего, в реакции тиокетонов с сероуглеродом в присутствии основания — тритиламина, и окислителя — серы [24].

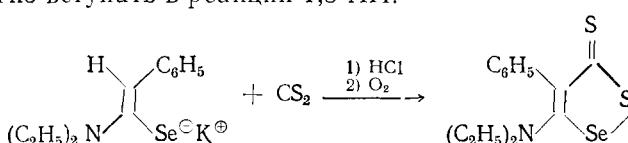


R=C=CH-R  
R=n-C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>, iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Это может иметь место и при взаимодействии алкилзамещенных енаминов со смесью серы и сероуглерода [31], а также в реакциях нитрилов, имеющих в  $\alpha$ -положении подвижные атомы водорода, с сероуглеродом и серой в присутствии оснований [32, 33] и в экзотермической реакции кетен-N,S-ацеталей с сероуглеродом и серой в диметилформамиде [34].



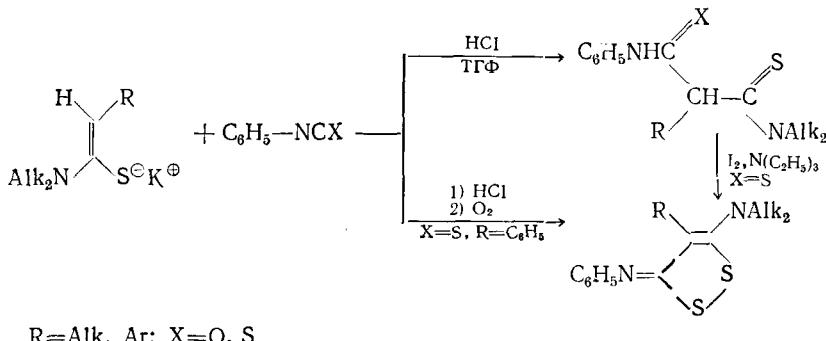
Недавно полученные  $\alpha,\beta$ -этиленовые селенолаты — изоэлектронные аналоги 1-алкентиолатов, имеющие в  $\alpha$ -положении аминогруппу, также способны легко вступать в реакции 1,3-АП.



Реакция сопровождается образованием, наряду с тиоселенолом, также соединений с дитиольной структурой, поскольку в селенолатном анионе происходит замена селена серой [35].

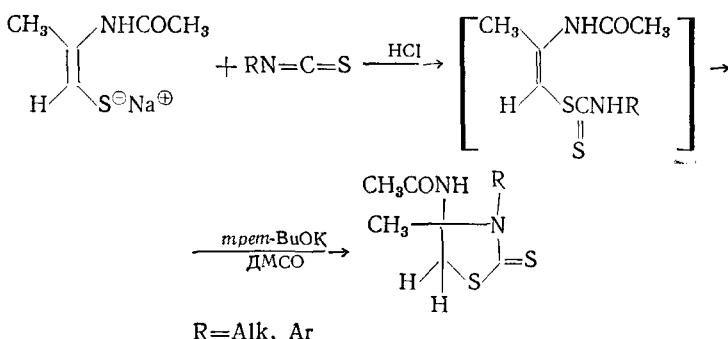
Фенилизотиоцианат, как и сероуглерод, является активным диполярофилом и анионофилом в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения и 1,3-АП [1, 9]. В отличие от сероуглерода, его молекула асимметрична и, как показано на примере реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения, он способен взаимодействовать по связям  $C=S$  и  $C=N$  [1]. Однако в реакциях 1,3-АП 2-азааллильных анионов фенилизотиоцианат взаимодействует только по связи  $C=N$  [9].

Наиболее активные в реакциях 1,3-АП с сероуглеродом N,N-дизамещенные 1-аминоэтентиолы присоединяют фенилизотиоцианат и фенилизотиоцианат по углеродному реакционному центру с образованием производных дитио- и монотиомалоновых кислот соответственно [36].

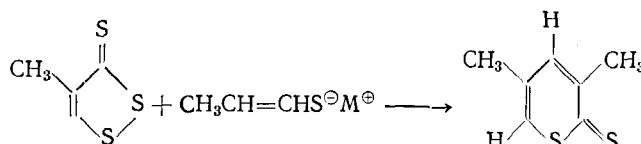


Продукты реакции этентиолатов с фенилизотиоцианатом окисляются иодом до соответствующих 3-фенилимино-1,2-дитиолов. Необычное место нуклеофильного присоединения (по углеродному центру 1-этентиолата) и образование циклоаддукта в реакции 2-фенил-1-пиперидиноэтентиолата с фенилизотиоцианатом позволяет предположить согласованный механизм присоединения. Образование производных тиомалоновых кислот происходит вследствие высокой нестабильности соответствующих циклоанионов. Фенильный заместитель несколько повышает устойчивость циклоаниона, который после нейтрализации окисляется в 1,2-дитиол [28, 36].

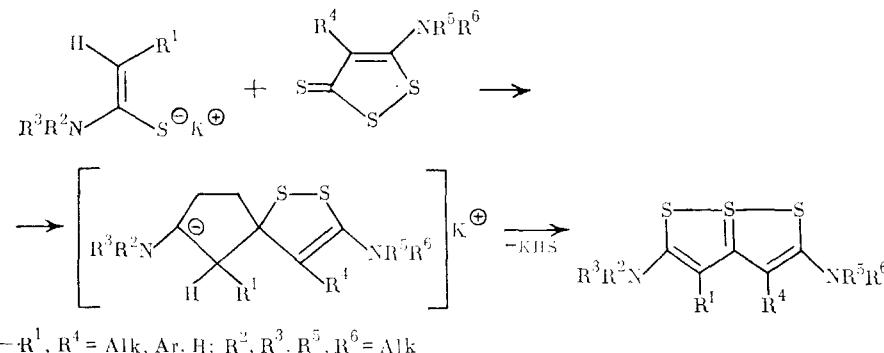
2-Ацетамидоалкентиолаты натрия реагируют с изотиоцианатами, образуя после нейтрализации линейные продукты нуклеофильного присоединения, предположительно, замещенные дитиокарбаматы, которые циклизуются в тиазолидин-2-тионы при нагревании в диметилсульфоксиде в присутствии *трет*- $C_4H_9OK$  [30].



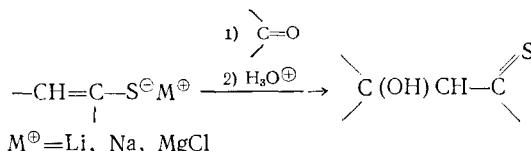
Этентиолаты могут реагировать даже с 1,2-дитиол-3-тионами. Так, в результате конденсации 4-метил-1,2-дитиол-3-тиона с 1-пропентиолатом натрия или калия образуется 3,5-диметилтиапиран-2-тион [20].



А взаимодействие N,N-дизамещенных 5-амино-1,2-дитиол-3-тионов с избытком N,N-дизамещенных 1-аминоэтентиолатов калия приводит к производным 1,6,6a S(IV)-тритиапенталена [37].



Для азааллильных анионов показано, что на 1,3-АП большое влияние оказывает природа гетеродвойной связи. Так, альдегиды, кетоны, диоксид углерода реагируют с 2-азааллиллитиевыми соединениями с образованием только линейных продуктов [9]. 1-Алкениолаты реагируют с карбонильными соединениями аналогично [38—40].

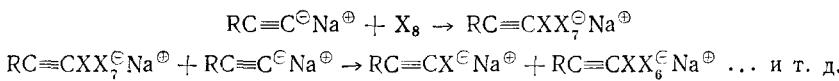


## 2. $\alpha, \beta$ -Ацетиленовые тиолаты

$\alpha, \beta$ -Ацетиленовые тиолаты — изоэлектронные аналоги 1,3-диполярных систем пропаргильного типа, таких как нитрилимиды, нитрилимины, диазониевые бетаины [8, 41]. Вместо атома азота роль центра, на котором стабилизируется заряд, выполняет атом углерода в *sp*-гибридизации, имеющий большую электроотрицательность, чем атом серы [42].

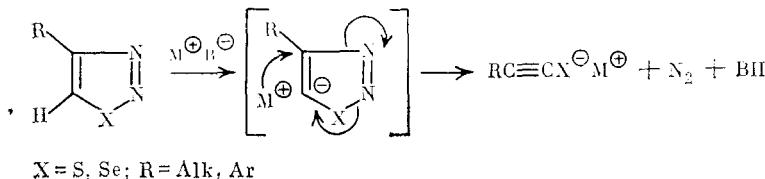
Циклоанионы, образующиеся при 1,3-АП  $\alpha, \beta$ -ацетиленовых тиолатов, более стабильны, чем в случае  $\alpha, \beta$ -этиленовых тиолатов, так как имеют характер циклопентенильного и циклопентадиенильного аниона [43]. Однако как сам циклопентадиенильный анион, так и его гетероаналоги легко подвергаются циклоэлиминированию по «необъяснимой» причине (по выражению Хьюзгена [41]). Вероятно, только при наличии таких стабилизирующих заместителей, как ароматические группировки, реакции 1,3-АП для  $\alpha, \beta$ -ацетиленовых тиолатов могут иметь место. Активирующее влияние таких заместителей отмечено для 2-азааллильных анионов [9] и для  $\alpha, \beta$ -этиленовых тиолатов [19, 20, 25, 27].

$\alpha, \beta$ -Ацетиленовые тиолы и их аналоги неизвестны и, предположительно, весьма нестабильны [44]. В форме солей щелочных металлов они, тем не менее, легко доступны. Метод получения  $\alpha, \beta$ -ацетиленовых тиолатов, сelenолатов и теллуролатов взаимодействием ацетиленидов с халкогенами в жидким аммиаке был предложен еще в 1962 г. [45].



$\text{R} = \text{Alk, Ar}; \text{X} = \text{S, Se, Te}$

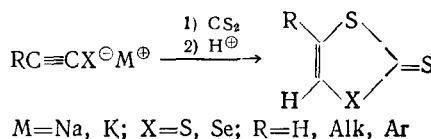
Основной недостаток этого метода — получение солей с примесью полиэлементных производных. Наиболее удобный способ получения солей  $\alpha, \beta$ -ацетиленовых тиолов и сelenолов — это разложение 4-замещенных — 1,2,3-тиа- и 1,2,3-сelenадиазолов сильными основаниями (амиды и гидриды щелочных металлов, алкиллитий) [46—49].



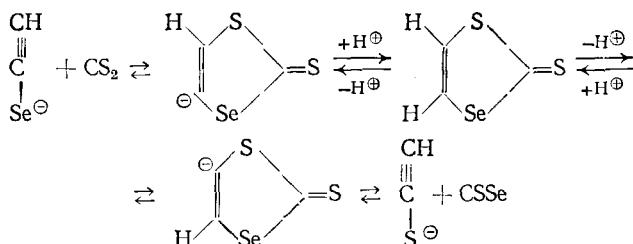
Существует также удобный препаративный вариант метода получения важной группы тиолатов и селенолатов — 2-арилэтинтиолатов и 2-арилэтинсelenолатов калия — действием KOH на соответствующие тиа- и селенадиазолы [49, 50].

Получение 2-фенилэтинтиолатов и 2-фенилэтинсelenолатов калия в чистом виде позволило исследовать их с помощью ИК- и ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии. Анализ спектральных данных и данных квантовохимического расчета показал существенную неравномерность распределения заряда в системе  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ). В сelenолатном анионе эта неравномерность выражена больше, чем в тиолатном [51]. Наличие в молекулах  $\alpha,\beta$ -ацетиленовых тиолатов и селенолатов сильного нуклеофильного центра на гетероатоме хорошо согласуется с направлением реакций алкилирования и ацилирования [44, 51]. Неравномерностью распределения заряда в этих анионах предопределяется возможность их участия в реакциях 1,3-АП.

По сравнению с  $\alpha,\beta$ -этиленовыми тиолатами, их ацетиленовые аналоги более активно реагируют с гетерокумуленами, содержащими связи  $\text{C}=\text{S}$ . Так, установлено, что как  $\alpha,\beta$ -ацетиленовые тиолаты [52—57], так и аналогичные селенолаты [49, 57—60] взаимодействуют с сероуглеродом, образуя только 1,3-дитиол-2-тионы и 1,3-тиаселенол-2-тионы соответственно.



Некоторые авторы предлагают для этой реакции механизм обычного нуклеофильного присоединения (образование соли тритиоугольной кислоты) с последующим внутримолекулярным присоединением аниона по тройной связи [52]. Подобный механизм реакции привлекается для объяснения результата взаимодействия ацетиленида натрия последовательно с селеном и сероуглеродом; при этом, кроме ожидаемого 1,3-тиаселенол-2-тиона, образуются еще и 1,3-дитиол-2-тион, 1,3-дитиол-2-селен, 1,3-тиаселенол-2-селен, 1,3-диселенол-2-тион [60].



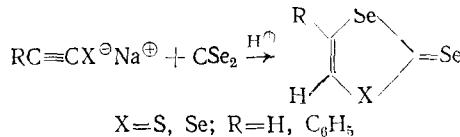
Более вероятен другой механизм реакции. Образующийся в ходе согласованного 1,3-АП этинесленолата к сероуглероду 1,3-тиаселенол-2-тион подвергается 1,3-анионному циклоэлиминированию [61] до этинтиолата и CSSe. Последний далее реагирует аналогично сероуглероду.

Введение заместителей, повышающих стабильность циклоаниона, препятствует 1,3-анионному циклоэлиминированию. Поэтому в ходе 1,3-АП 2-арилэтинсelenолатов с сероуглеродом образуются только 5-арил-1,3-тиаселенол-2-тионы [49, 50].

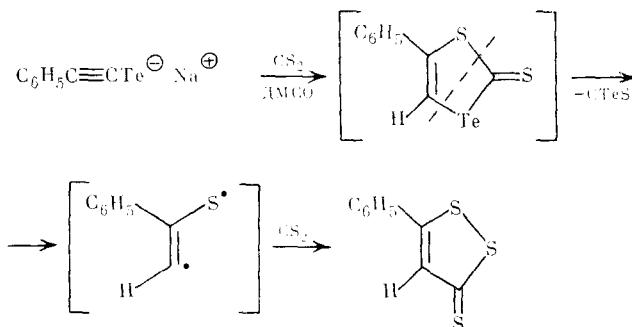
Влияние заместителей на 1,3-АП изучено с помощью метода конкурирующих реакций на примере взаимодействия 2-(*n*-R-фенил)этинселе-

нолатов калия с сероуглеродом. Обнаружено, что введение электрondonорных заместителей способствует, а электроноакцепторных—препятствует циклоприсоединению. Как и следовало ожидать, электроноакцепторные заместители стабилизируют гетеропропаргильную систему  $C \equiv CSe$ , а электрondonорные, наоборот, дестабилизируют ее [49].

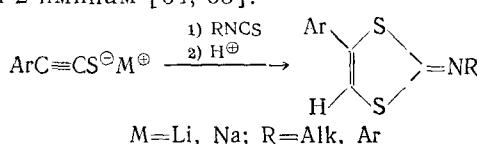
Аналогично ацетиленовые тиолаты и их аналоги реагируют и с  $\text{Cs}_2$  [60, 62].



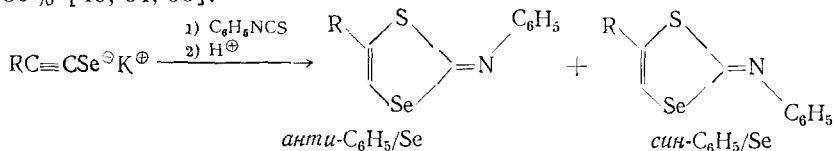
Взаимодействие 2-фенилэтинцеллуролата натрия с сероуглеродом привело к образованию 5-фенил-1,2-дитиол-3-тиона, чем подтверждается первоначальное образование 5-фенил-1,3-тиателлурол-2-тиона. Только из продуктов его распада взаимодействием с новой молекулой сероуглерода может получиться 5-фенил-1,2-дитиол-3-тион [63].



В отличие от  $\alpha, \beta$ -этиленовых тиолатов, реакции 1,3-АП  $\alpha, \beta$ -ацетиленовых тиолатов с изотиоцианатами приводят только к N-замещенным 4-арил-1,3-дитиол-2-иминам [64, 65].

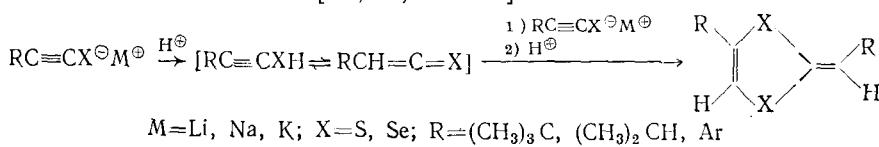


2-Арил(алкил)этинселенолаты калия при взаимодействии с фенил-изотиоцианатом образуют 5-арил(алкил)-1,3-тиаселенол-2-фенилимины в виде смесей *син-* и *анти*-изомеров, отличающихся расположением фенильного ядра у атома азота относительно атома селена, с выходом 60–80% [49, 64, 66].

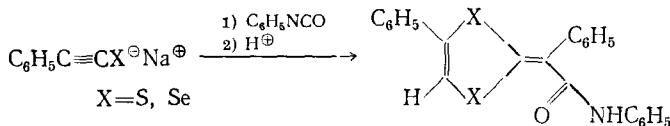


В случае арилзамещенных селенолатов в качестве основного продукта образуются *анти*-изомеры, а в случае алкилзамещенных — *син*-изомеры [49].

В отсутствие гетерокумуленов и при применении протонодоноров с  $pK_a < 18$  (вода, метанол, кислоты)  $\alpha, \beta$ -ацетиленовые тиолаты и селенолаты «димеризуются» в *cis*-2,  $\omega$ -диарил(алкил)-1,4-дитиафульвены или их селеновые аналоги [53, 57, 67—69].

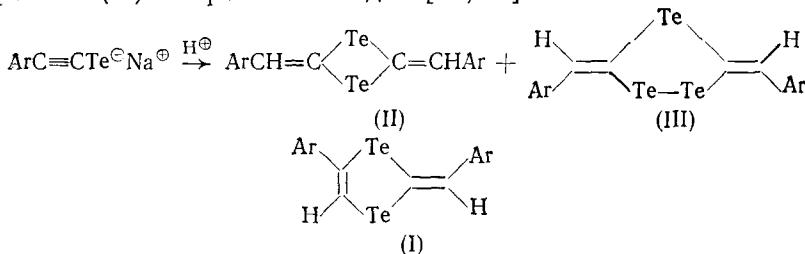


Стереоселективность данной реакции [68, 69] и кинетические закономерности [70] подтверждают согласованное 1,3-АП 2-арилзамещенных этиниолатов и этинсelenолатов к промежуточно образующимся из них тио- или селенокетенам. Такой механизм подтверждается и необычным характером взаимодействия 2-фенилэтиниолата или 2-фенилэтинсelenолата натрия с фенилизоцианатом [64].



Образование «1,4-дихалькогенфульвенов» хорошо согласуется со значительно большей реакционной способностью тионных соединений по сравнению с карбонильными в реакциях 1,3-АП и 1,3-диполярного циклоприсоединения [1, 9].

Соли 2-арилэтиниллурола в среде диметилсульфоксида и других подобных растворителей при нейтрализации эфирным раствором HCl образуют не дитетиллурафульвены(I) как ожидалось по аналогии с соединениями серы и селена, а смеси *цикло*- и *транс*-2,4-диарилиден-1,3-дителлуретанов(II) с хорошим выходом [63, 71].

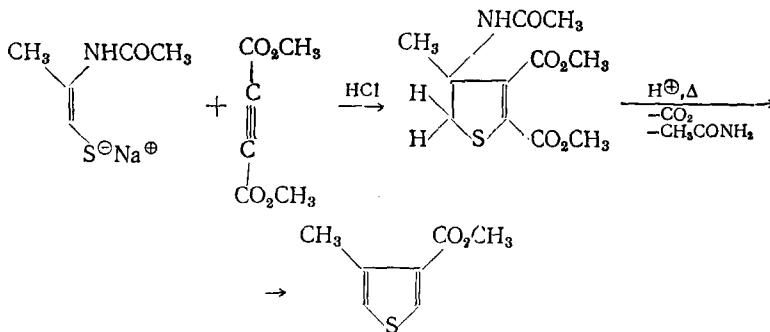


В качестве примеси с незначительным выходом был выделен *цис*-3,5-дibenзилиден-1,2,4-трителлурол (III) [72]. Нейтрализация теллуролатов трифторуксусной кислотой приводит все-таки к дитетлуролофульвенам (I) [73]. Роль диметилсульфоксида весьма существенна [63]. При неполной замене диэтилового эфира на диметилсульфоксид [71—73] выход 1,3-дитетлуретана (II) резко снижается.

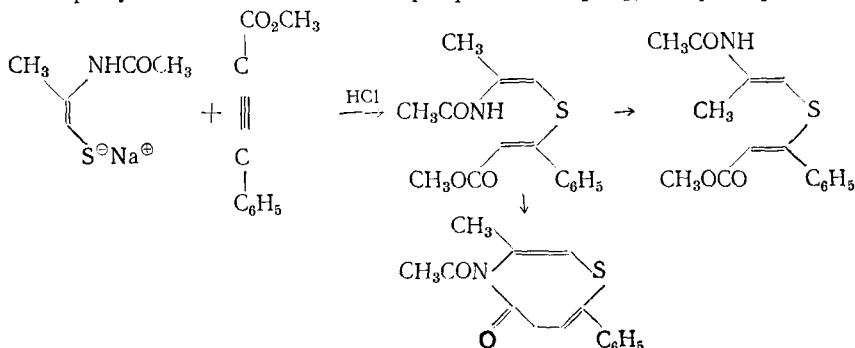
### III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Эфиры ацетиленкарбоновых кислот, так же как и гетерокумулены, являются активными акцепторными диполярофилами или анионофилами в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения или 1,3-АП [1, 9]. Однако было показано, что в условиях реакции N-замещенных 1-аминоэтентиолатов с эфирами ацетиленкарбоновых кислот последние легко полимеризуются [74].

В то же время взаимодействие 2-ацетамидо-1-пропентиолата натрия с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты приводит с хорошим выходом к продукту [3+2]-циклогенерации — диметиловому эфиру 4-ацетамидо-4-метил-4,5-дигидротиофен-2,3-дикарбоновой кислоты и продукту его дальнейшего превращения — метиловому эфиру 4-метил-3-тиофенкарбоновой кислоты [75].

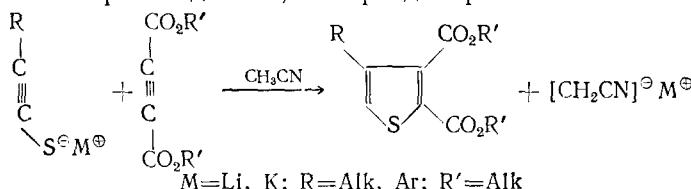


Изучение взаимодействия 2-ацетамидо-1-пропентиолата с другими анионофилами, содержащими тройную связь (метиловым эфиrom или нитрилом фенилпропиоловой кислоты), показало, что в обоих случаях образуются только линейные аддукты — замещенные дивинилсульфины, а также продукты их дальнейших превращений [74], например:



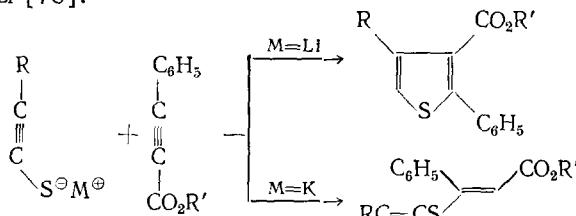
В отличие от  $\alpha, \beta$ -этиленовых тиолатов, реакции 1,3-АП  $\alpha, \beta$ -ацетиленовых тиолатов с тройной связью более энергетически выгодны, так как легче происходит перераспределение заряда: образуется более стабильный циклоанион тиофеновой структуры.

Так, установлено, что  $\alpha, \beta$ -ацетиленовые тиолаты реагируют с эфирами ацетилендикарбоновой кислоты по схеме [3+2]-циклоприсоединения с образованием производных 2,3-тиофендикарбоновой кислоты [50, 76].



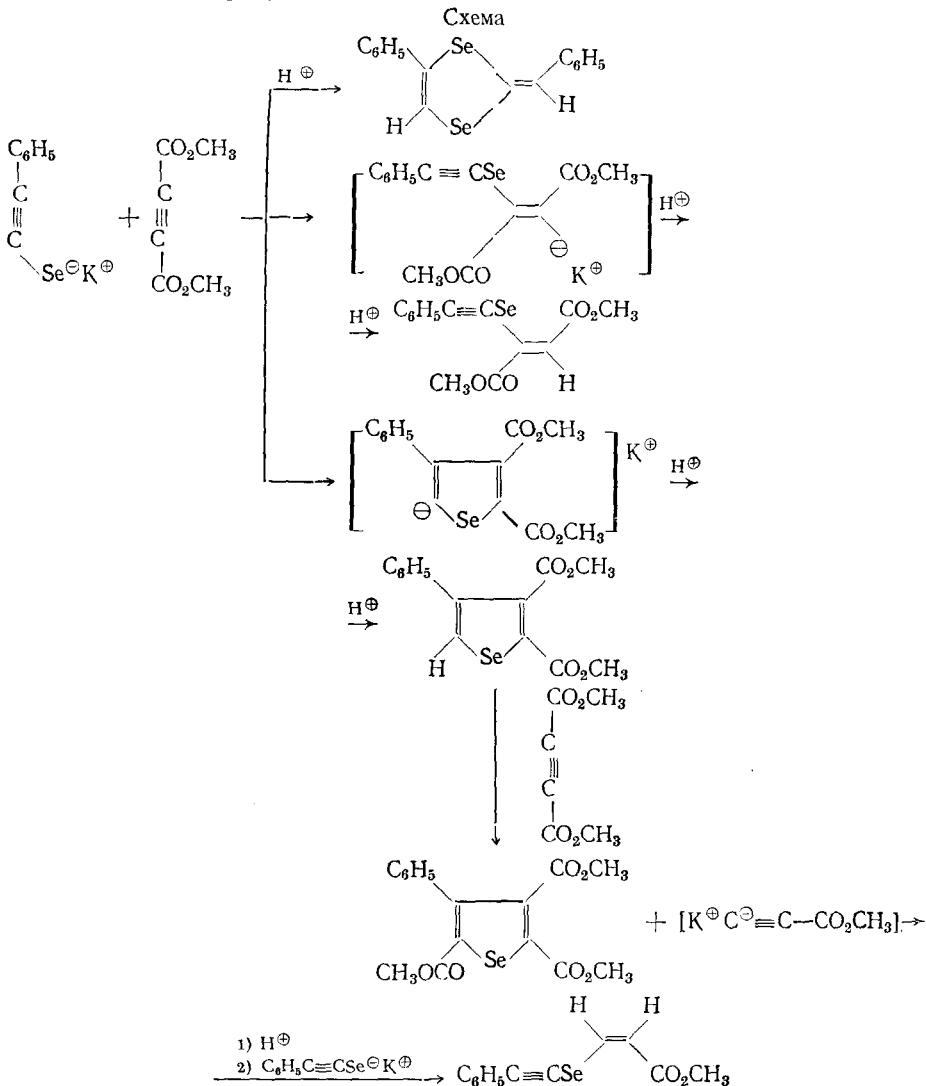
Реакция лучше всего идет в аprotонных неполярных и слабополярных растворителях (бензол, ТГФ) в присутствии доноров протонов с  $pK_a$  20—25 (ацетон, ацетонитрил). В этих условиях раствор 2-фенилэтинтиолата калия в смеси тетрагидрофурана и ацетонитрила содержит только ионные пары, как показало изучение электропроводности этих растворов [77]. Роль растворителя как протонодонора для циклоаниона была подтверждена проведением реакции 2-фенилэтинтиолата калия с диметиловым эфиrom ацетилендикарбоновой кислоты в присутствии дейтероацетона. При этом был получен диметиловый эфири 4-фенил-5-дeтирий-2,3-тиофендикарбоновой кислоты. При проведении реакции без протонодонора, либо с донорами протонов с  $pK_a < 18$ , либо в присутствии «мягкого» донора протонов  $(CH_3)_3CBr$  вместо циклизации идет реакция «димеризации» ацетилентиолов до *cis*-2,  $\omega$ -диарил-1,4-дитиафульвенов [50].

Изучение взаимодействия 2-арилэтинтиолатов с несимметричными диполярофилами — эфирами фенилпропиоловой кислоты — показало существенную зависимость направления реакции от природы катиона. Так, 2-арилэтинтиолаты лития образуют только один из возможных региоизомеров циклоаддукта — алкиловый эфири 2-фенил-4-арил-3-тиофенкарбоновой кислоты с выходом 65—82 %. В тех же условиях 2-арилэтинтиолаты калия образуют не циклические аддукты, а *E*-изомеры продуктов нуклеофильного присоединения по тройной связи эфиров фенилпропиоловой кислоты [78].



Отсутствие продуктов нуклеофильного присоединения к эфирам ацетилендикарбоновых кислот можно объяснить лучшей стабилизацией циклоаниона под действием двух карбоксильных групп.

С целью изучения реакционной способности ацетиленовых сelenолатов в реакциях 1,3-АП с ацетиленовыми соединениями и определения влияния природы гетероатома были изучены реакции 2-фенилэтинсelenолата с активным анионофилом — диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты [79].



При тщательном анализе продуктов реакции наряду с обычным продуктом 1,3-АП — диметиловым эфиром 4-фенил-2,3-сelenофенодикарбоновой кислоты [80, 81] обнаружен продукт нуклеофильного присоединения — диметиловый эфир *Z*-(2-фенилэтинилсelenо)бутендиовой кислоты, а также триметиловый эфир 4-фенил-2,3,5-сelenофентрикарбоновой кислоты. Образование производных сelenофентрикарбоновой кислоты можно представить как результат карбоксиметилирования аниона сelenофена диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты. Получающийся при этом метилпропиолат присоединяет исходный сelenолат, образуя эфир *Z*-3-(2-фенилэтинилсelenо)пропеновой кислоты. В качестве побочного продукта получается, как обычно, 2,  $\omega$ -дифенил-1,4-дисelenофулен [53]. Образование этих продуктов реакции свидетельствует в пользу промежуточного существования аниона замещенного сelenофена, получающегося в ходе согласованной реакции 1,3-АП.

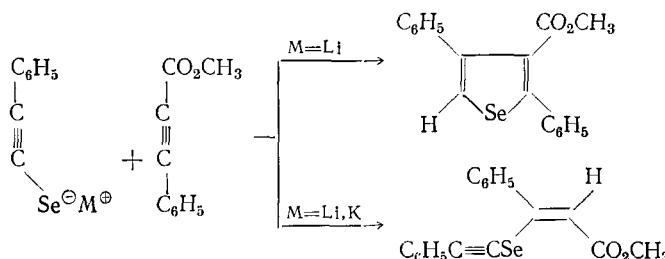
При переходе от ацетиленовых тиолатов к селенолатам возрастает отрицательный заряд на гетероатоме [51], что должно способствовать протеканию реакции нуклеофильного присоединения гетероаниона. Действительно, в реакции ацетиленовых тиолатов с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты продукты нуклеофильного присоединения по тройной связи эфира не обнаружены [50]. Ацетиленовые селенолаты уже дают небольшое количество продуктов нуклеофильного присоединения, хотя в основном образуются продукты 1,3-АП [79].

С целью изучения влияния катиона на селективность реакций 1,3-АП ацетиленовых селенолатов исследовано взаимодействие 2-фенилэтинсelenолата лития с тем же анионофилом — эфиром ацетилдикарбоновой кислоты. При этом не обнаружен продукт нуклеофильного присоединения, а образуется продукт 1,3-АП, при существенном увеличении выхода продукта димеризации [79].

Все эти данные позволяют предположить, что влияние катиона на направление реакций селенолатов с эфирами ацетиленкарбоновых кислот обусловлено различным состоянием селенолатов в реакционной среде, т. е. различной ионностью связи селен—металл.

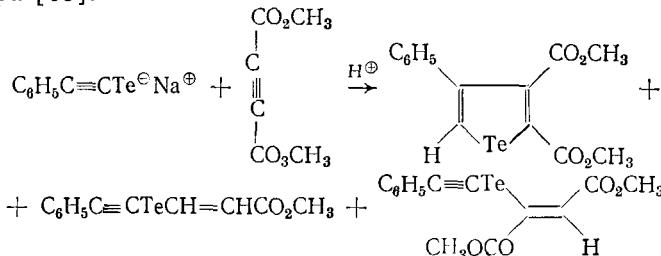
Поскольку известно, что краун-эфиры существенно изменяют состояние солей в растворах благодаря координации с катионами, было изучено взаимодействие калиевой соли 2-фенилэтинсelenола с тем же анионофилом в присутствии дibenzo-18-крауна-6. При этом был получен только продукт циклоприсоединения с хорошим выходом [79].

Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения обычно высоко региоспецифичны [1]. Для определения региоспецифичности исследуемых реакций было изучено взаимодействие 2-фенилэтинсelenолатов с несимметричными анионофилами — эфирами фенилпропиоловой кислоты [79, 82]. При этом было обнаружено, что литиевая соль образует только один из возможных региоизомеров — метиловый эфир 2,4-дифенил-3-сelenофенкарбоновой кислоты наряду с продуктом нуклеофильного присоединения исходного селенолата по тройной связи анионофила — метиловым эфиром *Z*-3-(2-фенилэтинилсelenо)-3-фенилпропеновой кислоты.



В то же время калиевая соль 2-фенилэтинсelenола (более нуклеофильная, чем литиевая соль) образует с тем же анионофилом только продукт нуклеофильного присоединения той же *Z*-конфигурации.

Взаимодействие 2-фенилэтинтеллуролата натрия с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты привело к диметиловому эфиру 4-фенил-2,3-теллурофендикарбоновой кислоты. Как и для селенолатов, циклизация сопровождается нуклеофильным присоединением по тройной связи эфира [63].

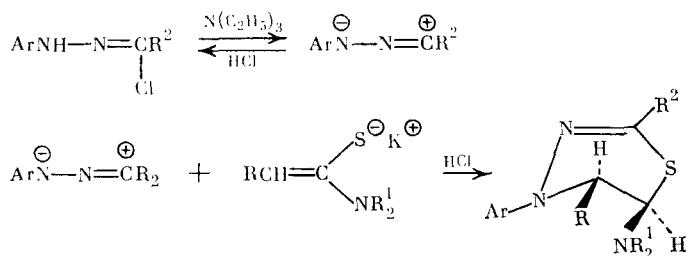


Выход теллурофена значительно ниже выхода тиофена [50] или селенофена [79] в аналогичных реакциях.

#### IV. «СМЕШАННАЯ» ДИМЕРИЗАЦИЯ С 1,3-ДИПОЛЯМИ ХЮЗГЕНА

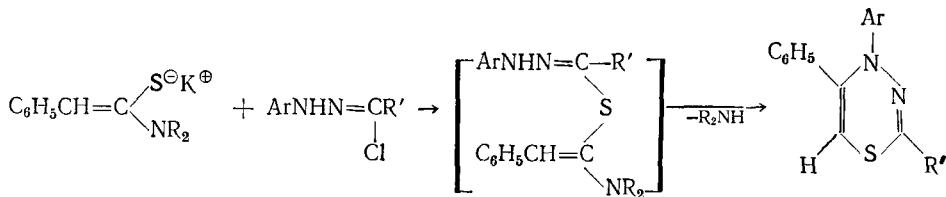
Этентиолаты вступают в реакции «смешанной» димеризации [2] с такими 1,3-диполярными системами, которые образуются при отщеплении HCl под действием оснований [1]. Полученная в процессе реакции солянокислая соль основания реагирует как донор протонов при нейтрализации циклоаниона.

Так, если гидразонойилхлорид обработать триэтиламином превратить в нитрилимин и последний без выделения ввести в реакцию с N-замещенными 1-аминоалкентиолатами, то в основном получают продукт [3+3]-циклоприсоединения — 5,6-дигидро-4Н-1,3,4-тиадиазины [83].



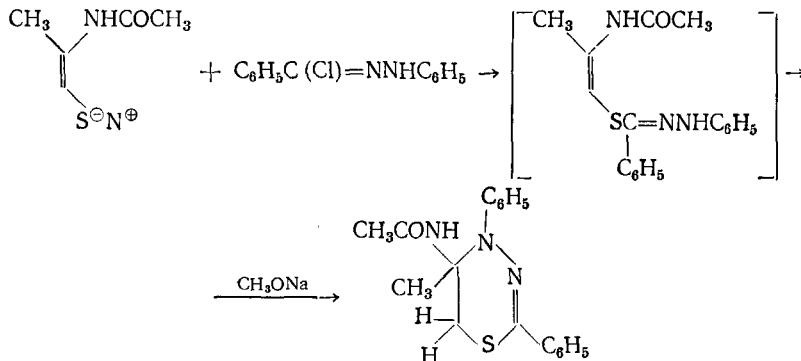
Хотя стерически возможно образование обоих конформационных изомеров типа «полукресла» или «полуванный» с любым взаимным расположением заместителей, однако, судя по спектру ПМР, в действительности образуется только конформер типа «полукресла». [83].

В то же время 1-N,N-диалкиламинозамещенные 2-фенилэтиниолаты реагируют с N-фенилгидразониолхлоридами в условиях, исключающих генерирование нитрилимина, с образованием только 4Н-1,3,4-тиадиазинов [83, 84], т. е. реакция сопровождается отщеплением амина.



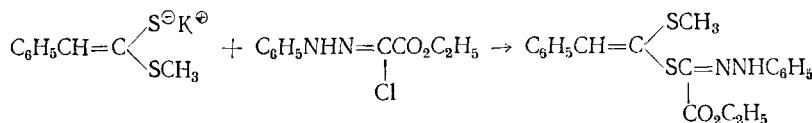
В условиях реакции 5,6-дигидро-4Н-1,3,4-тиадиазин не превращается в 4Н-1,3,4-тиадиазин, но легко отщепляет молекулу амина в присутствии эквимолярного количества кислоты или на поверхности силикагеля [83].

2-Ацетамидоэтентиолат натрия реагирует с N-фенилбензогидразониилхлоридом с образованием 5-ацетамидо-5,6-дигидро-1,3,4-тиадиазина. Продукт нуклеофильного замещения галогена в гидразониилхлориде тиолатом предлагается в качестве промежуточного [85].

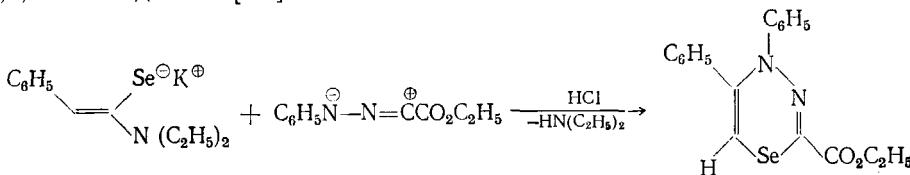


Менее реакционноспособный 1-метилтио-2-фенилэтентиолат калия

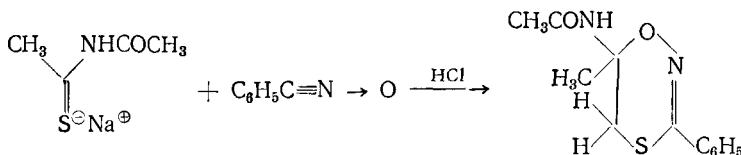
образует с N-фенил-С-хлоргидразоном этилглиоксилата только линейный продукт нуклеофильного замещения хлора [83].



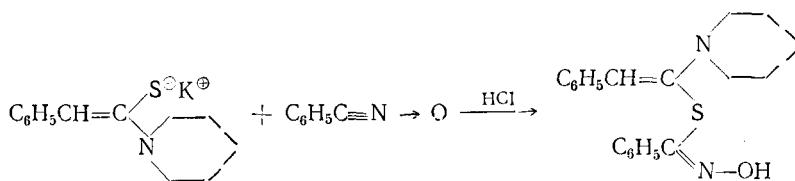
Однако 1-диэтиламино-2-фенилэтенсelenолат калия легко вступает в реакцию [3+3]-цикlopрисоединения с нитрилиминами, полученными из тех же гидразониилхлоридов, образуя 4,5-дифенил-2-этоксикарбонил-4Н-1,3,4-селенадиазин [86].



2-Ацетамидоэтентиолаты натрия реагируют и с другим широко используемым 1,3-диполем — бензонитрилоксидом [1], образуя 6-ацетамино-5,6-дигидро-1,4,2-оксатиазины.

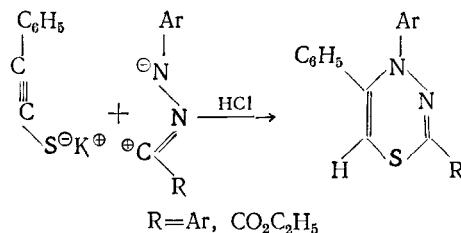


И здесь предполагается, что реакция проходит по двухступенчатому механизму [85]. В то же время при взаимодействии 1-пиперидино-2-фенилэтентиолата калия с бензонитрилоксидом был получен только 1-пиперидино-2-фенилэтенил(бензидроксимиол)сульфид [87].



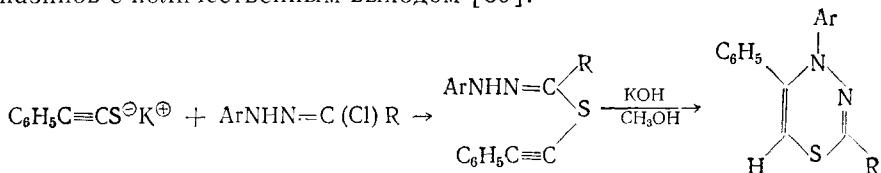
Ацетиленовые аналоги этентиолатов и этенсelenолатов также способны вступать в реакции [3+3]-цикlopрисоединения с обычными диполями — нитрилиминами.

Так, 2-фенилэтинтиолат калия реагирует с нитрилиминами, генерированными из N-арилгидразониилхлоридов действием оснований, по схеме [3+3]-цикlopрисоединения с образованием 2,4,5-тризамещенных 4Н-1,3,4-тиадиазинов с хорошим выходом [88, 89].



При проведении реакции 2-фенилэтинтиолата калия с N-арилгидразониилхлоридами в отсутствие основания образуются с количественным выходом продукты нуклеофильного замещения атома галогена — соответствующие N-арилгидразониил-2-фенилэтинилсульфиды [89], при обработке которых сильными основаниями (KOH в метаноле) легко про-

текает их внутримолекулярная циклизация с образованием 4Н-1,3,4-тиадиазинов с количественным выходом [89].



Однако под влиянием триэтиламина внутримолекулярная циклизация не происходит. Это не позволяет однозначно считать, что взаимодействие 2-фенилэтинтиолата с нитрилимином проходит только по двухступенчатому механизму.

## V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из  $\alpha,\beta$ -непредельных гетероанионов элементов VIA группы достаточно ясно выраженной способностью к 1,3-АП обладают только производные серы и селена, имеющие сравнимую электроотрицательность гетероатома и крайнего атома C(2) аниона. Как показано на примере  $\alpha,\beta$ -этиленовых тиолатов, наибольшее влияние на активность непредельных анионов серы и селена в реакциях циклизации имеет введение в анион заместителей, выравнивающих распределение заряда и  $p,\pi$ -электронной плотности на C(2) и S [21, 28].

Не менее существенно влияние природы гетероатома. Так, в ряду  $\alpha,\beta$ -ацетиленовых тио-, селено- и теллуролатов возрастает основность гетероатома, что способствует протеканию реакций нуклеофильного присоединения аниона к кратной связи анионофилла [50, 63, 79].

С другой стороны, енолаты имеют достаточно равномерное распределение заряда и  $p,\pi$ -электронной плотности на атомах C(2) и O триады [21, 28], однако циклоаддуктов не образуют. Возможно, вследствие слабых трансмиссионных свойств кислородного мостика [90], перераспределение заряда при образовании циклоаниона затруднено.

Большинство изученных закономерностей реакций 1,3-АП  $\alpha,\beta$ -непредельных гетероанионов хорошо объясняется с позиций механизма согласованного циклоприсоединения.  $\alpha,\beta$ -Непредельные гетероанионы подгруппы серы ведут себя как 1,3-диполярные системы типа I (по Сустману) или как донорные 1,3-диполи [21, 28, 51, 74]. Введение электронодонорных заместителей способствует, а электроноакцепторных — препятствует реакциям 1,3-АП аниона соответственно дестабилизируя или стабилизируя его заряд. Важную роль при реакциях 1,3-АП играет устойчивость промежуточных циклоанионов, которая возрастает под влиянием заместителей, особенно ароматических [28]. Аналогично реакциям 1,3-диполярного циклоприсоединения [1], на реакционную способность непредельных анионов влияет строение анионофилла. Только акцепторные анионофилы с заместителями, способными к стабилизации заряда, образуют устойчивые циклоаддукты с  $\alpha,\beta$ -непредельными гетероанионами [51].

Накопленные данные о влиянии характера и положения заместителей на реакционную способность гетеропропаргильных и гетероаллильных анионов, а также известные литературные данные о реакциях 1,3-АП азааллильных анионов [9] и аллильных анионов [10] позволяют сформулировать общие положения, на основе которых можно тот или иной непредельный трехатомный анион отнести к системам, способным вступать в реакции 1,3-АП.

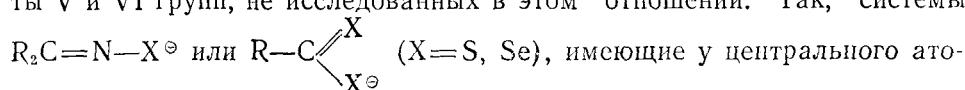
1. Необходимо равномерное распределение  $p,\pi$ -электронной плотности на крайних атомах триады. Оно может быть достигнуто или за счет их примерно одинаковой электроотрицательности, или введением соответствующих заместителей.

2. Так как реакции 1,3-АП  $\alpha,\beta$ -непредельных анионов к анионофилам сопровождаются циклическим сдвигом заряда при образовании циклоаниона, связи и атомы, входящие в состав  $\alpha,\beta$ -непредельных анионов,

должны обладать хорошими трансмиссионными свойствами. Связи как в анионе, так и в анионофиле должны обладать высокой поляризаемостью.

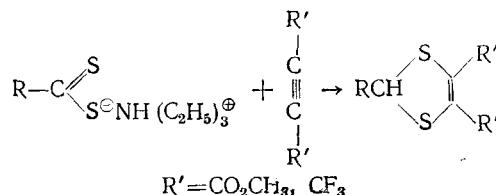
3. Промежуточно образующийся циклический анион должен быть стабилизирован или повышенной электроотрицательностью центрального атома триады, или сопряжением с заместителем, или удалением анионной группировки. В противном случае реакция будет идти с образованием линейных продуктов присоединения по кратным связям с сохранением той же региоселективности, что и при циклоприсоединении.

Используя эти принципы, можно предсказать реакционную способность в реакциях 1,3-АП гетероаллильных анионов, содержащих элементы V и VI групп, не исследованных в этом отношении. Так, системы



ма такие заместители, как арил, гетарил,  $CH=CHR$ ,  $C\equiv CR$ , должны проявлять активность в реакциях 1,3-АП.

Действительно, недавно найдено, что триалкиламмониевые соли ароматических и гетероароматических дитиокарбоновых кислот [91—93] взаимодействуют с активными анионофилами, образуя соответствующие 1,3-дитиолы.



#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Huisgen R.* Angew. Chem., 1963, B. 75, S. 604.
2. Галишев В. А., Чистоклотов В. Н., Петров А. А. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 1801.
3. Богомолова Г. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МСХА им. К. А. Тимирязева, 1979.
4. Попова О. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МСХА им. К. А. Тимирязева, 1981.
5. *Drozd V. N., Zefirov N. S.* Sulfur Reports, 1981, v. 1, p. 271.
6. *Sander M. J., Dye S. L., Miller A. G., Granwell J. R.* J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 510.
7. *Вудворд Р., Хоффман Р.* В кн.: Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971, с. 97.
8. *Huisgen R.* J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 403.
9. *Kauffmann T.* Angew. Chem., 1974, B. 86, S. 715.
10. *Ford W. T., Luteri G. F.* J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 5330.
11. *Vo-Quang L., Vo-Quang G., Ponet M. J., Simonnin M. P.* Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 4343.
12. *Kauffmann T.* Topics in Current Chemistry, 1980, v. 92, p. 109.
13. Тэнант Д. В кн.: Общая органическая химия, т. 3. М.: Химия, 1982, с. 528.
14. *Brandsma L., Wijers H., Arens J. F.* Rec. trav. chim., 1962, v. 81, p. 583.
15. *Реутов О. А., Курц А. Л.* Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1964.
16. Бегнall K. В кн.: Химия селена, теллура и полония. М.: Атомиздат, 1971, с. 157.
17. *Brandsma L., Schuij P., Schuij-Laros D., Meier J., Wijers H.* Intern. J. Sulfur Chem., 1971, v. 6B, p. 85.
18. *Петров М. Л., Бунина Н. А., Петров А. А.* Журн. орг. химии, 1978, т. 14, с. 210.
19. *Петров М. Л., Бунина Н. А., Петров А. А.* Там же, 1977, т. 13, с. 2448.
20. *Бунина Н. А., Петров М. Л., Петров А. А.* Там же, 1979, т. 15, с. 2306.
21. *Gates P., Moore D. R., Lynch T. R.* Canad. J. Chem., 1971, v. 49, p. 1456.
22. *Петров М. Л., Комаров В. Я., Ионин Б. И.* Журн. орг. химии, 1981, т. 17, с. 2032.
23. *Mulzer J., Brüntrup G., Finke J., Zippel M.* J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 7723.
24. *Couturier R., Paquer D., Viber A.* Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 1670.
25. *Бунина Н. А., Петров М. Л., Петров А. А.* Журн. орг. химии, 1980, т. 16, с. 13.
26. *Бобылев В. А., Петров М. Л., Петров А. А.* Там же, 1981, т. 17, с. 1392.
27. *Бобылев В. А., Петров М. Л., Петров А. А.* Там же, 1982, т. 18, с. 274.
28. *Бобылев В. А., Петров М. Л., Комаров В. Я., Васильев В. В., Ионин Б. И.* Там же, 1983, т. 19, с. 20.
29. *Бобылев В. А., Петров М. Л., Петров А. А.* Авт. свид. СССР 914559 (1981); Бюл. изобр., 1982, № 6, с. 107.
30. *Hoff S., Blok A. P.* Rec. trav. chim., 1974, v. 93, p. 75.
31. *Mayer R., Wittig P., Fabian J., Heitmüller R.* Chem. Ber., 1964, B. 97, S. 654.

32. *Gewald K.* Z. Chem., 1963, B. 3, S. 26.
33. *Gewald K.* J. prakt. Chem., 1966, B. 311, S. 214.
34. *Mukajama T., Aizawa S., Yamaguchi T.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, p. 2641.
35. *Петров М. Л.* и др. Журн. орг. химии, 1982, т. 18, с. 2619.
36. *Бобылев В. А., Петров М. Л., Петров А. А.* Там же, 1981, т. 17, с. 2285.
37. *Бобылев В. А., Петров М. Л., Петров А. А.* Авт. свид. СССР 1004387 (1982); Бюл. изобр., 1983, № 10, с. 106.
38. *Tamaru J. et al.* J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 7806.
39. *Goasdoue C. et al.* J. Organomet. Chem., 1981, v. 208, p. 279.
40. *Goasdoue C., Goasdoue N., Gaudemar M.* Ibid., 1984, v. 263, p. 273.
41. *Huisgen R.* Angew. Chem. Int. Ed., 1980, v. 19, p. 947.
42. *Гордон А., Форд Р.* В кн.: Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 95.
43. *Grundler W.* Z. Chem., 1981, B. 21, S. 198.
44. *Mayer R., Kröber H.* Ibid., 1975, B. 15, S. 91.
45. *Brandsma L., Wijers H. E., Jonker C.* Rev. trav. chim., 1964, v. 83, p. 208.
46. *Raap R., Micelish R. G.* Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 1057.
47. *Lalezari I., Shafiee H., Yalpani M.* J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 338.
48. *Лайшев В. В., Петров М. Л., Петров А. А.* Авт. свид. СССР 859361 (1981); Бюл. изобр., 1981, № 32, с. 114.
49. *Лайшев В. З., Петров М. Л., Петров А. А.* Журн. орг. химии, 1982, т. 18, с. 514.
50. *Родионова Л. С., Петров М. Л., Петров А. А.* Там же, 1978, т. 14, с. 2050.
51. *Лайшев В. З.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1981.
52. *Mayer R., Gebhardt B., Fabian J., Müller A. K.* Angew. Chem., 1964, B. 76, S. 143.
53. *Mayer R., Hunger B., Prousa R., Müller A. K.* J. prakt. Chem., 1967, B. 35, S. 294.
54. *Mayer R., Gebhardt B.* Chem. Ber., 1964, B. 97, S. 1298.
55. *Mayer R., Gewald K.* Angew. Chem., 1967, B. 79, S. 298.
56. *Shafiee A., Assadi F. J.* Heterocycl. Chem., 1980, v. 17, p. 549.
57. *Shafiee A., Vosooghi M., Lalezari I.* Ibid., 1980, v. 17, p. 545.
58. *Mayer K., Müller A. K.* Z. Chem., 1964, B. 4, S. 382.
59. *Shafiee H., Lalezari I., Savabi F.* Synthesis, 1977, p. 764.
60. *Engler E. M., Patel U. V.* J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 387.
61. *Bianchi G., Micheli C., Gandolji R.* Angew. Chem., 1979, B. 91, S. 781.
62. *Poleschner H., Fanghanel E.* J. prakt. Chem., 1982, B. 324, S. 691.
63. *Лайшев В. З., Петров М. Л., Петров А. А.* Журн. орг. химии, 1981, т. 17, с. 2064.
64. *Spies H., Gewald K., Mayer R.* J. prakt. Chem., 1971, B. 313, S. 804.
65. *Родионова Л. С., Петров М. Л., Петров А. А.* Авт. свид. СССР 833969 (1981); Бюл. изобр., 1981, № 20, с. 104.
66. *Лайшев В. З., Петров М. Л., Петров А. А.* Авт. свид. СССР 876644 (1981); Бюл. изобр., 1981, № 40, с. 89.
67. *Raap R.* Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 2251.
68. *Schaffiee A., Lalezari I.* J. Heterocycl. Chem., 1973, v. 10, p. 11.
69. *Lalezari I., Shafiee A., Yalpani H.* J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 338.
70. *Ghahremani M. H., Davalian D., Yalpani M., Partovi M. H.* Ibid., 1974, v. 39, p. 3906.
71. *Bender S. L., Haley N. F., Luss R. H.* Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 1495.
72. *Lakshminikantham M. V. et al.* Ibid., 1981, v. 22, p. 4199.
73. *Lakshminikantham M. V., Cava P. M., Albeck M., Engman L.* Chem. Commun., 1981, p. 828.
74. *Бобылев В. А.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1982.
75. *Петров М. Л., Бунина Н. А., Петров А. А.* Журн. орг. химии, 1978, т. 14, с. 2619.
76. *Петров М. Л., Чистоклетов В. Н., Петров А. А.* Там же, 1976, т. 12, с. 2035.
77. *Родионова Л. С.* и др. Журн. общ. химии, 1985, т. 55, с. 415.
78. *Родионова Л. С., Петров М. Л., Петров А. А.* Журн. орг. химии, 1981, т. 17, с. 2071.
79. *Лайшев В. В., Петров М. Л., Петров А. А.* Там же, 1982, т. 18, с. 281.
80. *Петров М. Л., Родионова Л. С., Петров А. А.* Там же, 1977, т. 13, с. 1564.
81. *Shafiee A., Lalezari I., Savabi F.* Synthesis, 1977, p. 765.
82. *Петров М. Л., Лайшев В. З., Петров А. А.* Журн. орг. химии, 1981, т. 17, с. 667.
83. *Бобылев В. А.* и др. Там же, 1981, т. 17, с. 2289.
84. *Петров М. Л.* и др. Там же, 1981, т. 17, с. 1100.
85. *Hoff S., Zwanenburg E.* Rec. trav. chim., 1973, v. 92, p. 929.
86. *Бобылев В. А.* и др. Журн. орг. химии, 1982, т. 18, с. 229.
87. *Петров М. Л.* и др. Там же, 1982, т. 18, с. 1771.
88. *Петров М. Л., Чистоклетов В. Н., Петров А. А.* Авт. свид. СССР 537999 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 45, с. 92.
89. *Зачиняев Я. В.* и др. Журн. орг. химии, 1980, т. 16, с. 938.
90. *Графиков Б. Н.* В кн.: Гетероатомные производные ацетилена. М.: Наука, 1981, с. 263.
91. *Дрозд В. Н., Попова О. А.* Журн. орг. химии, 1980, т. 16, с. 2616.
92. *Кузьмина Н. Я., Петров М. Л., Петров А. А.* Там же, 1984, т. 20, с. 2511.
93. *Петров М. Л.* и др. Там же, 1984, т. 20, с. 2662.