

УДК 547.367

РЕАКЦИИ 1,3-АНИОННОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ α, β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ТИОЛАТОВ И ИХ АНАЛОГОВ

Петров М. Л., Петров А. А.

Рассмотрены реакции α, β -непредельных тиолатов щелочных металлов и их аналогов солей селенолов и теллуридов, 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 гетерокумуленами	270
III. Взаимодействие с ацетиленовыми соединениями	278
IV. «Смешанная» димеризация с 1,3-диполями Хьюзена	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].

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

В последнее время стали известны и такие реакции α, β -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. распространили рассматриваемую реакцию и на аллильные и пропаргильные производные эфиров дитиокарбоновых кислот [4, 5]. Во всех этих случаях циклизация сопровождается сигматропным сдвигом.

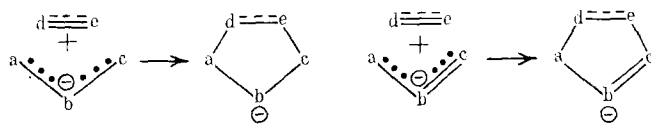
Известны и другие примеры 1,3-диполярной активности соединений серы, например, аддуктов сероуглерода с фосфинами или диаминами [2].

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

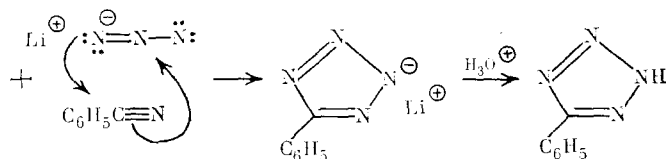
Таким образом, способность к 1,3-диполярному циклоприсоединению, ранее известная только для соединений кислорода и азота, в последнее время доказана и для соединений серы.

1,3-Диполярное циклоприсоединение в рамках принципа сохранения орбитальной симметрии в ходе химической реакции, является частным случаем разрешенного по симметрии [$\pi 4_s + \pi 2_s$]-процесса циклоприсое-

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 α,β -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].

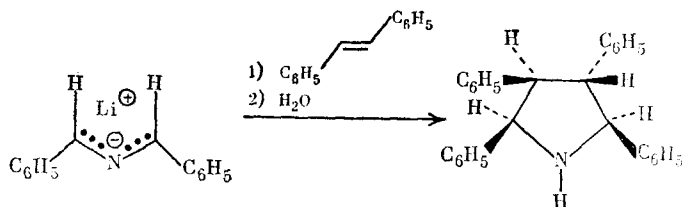


Реакцию 1,3-АП для незамещенного аллильного аниона осуществить пока не удалось. Но аллильные анионы, имеющие в положении 2 заместители, способные стабилизировать заряд на центральном атоме триады, вступают в реакцию 1,3-АП с активированными алкенами. Так, 2-циано-1,3-дифенилаллиллиний реагирует с *транс*-стильбеном строго стереоспецифично с образованием соответствующих циклопентанов. *цис*-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-дизопропиламида 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-азааллиллиний.

Изучение реакций 1,3-АП 2-азааллиллиниевых соединений с простыми алкенами показало их большое сходство с реакциями 1,3-диполей аллильного типа [8]. Так, простые незамещенные алкены не реагируют с 2-азааллиллиниевыми соединениями, так же, как и с обычными 1,3-диполями. Только введение в диполярнофил фенильных заместителей (стирол, стильбены) 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 *цис*-стильбен. 1,3-АП в большинстве случаев проходит стереоспецифично: *транс*-стильбен образует с *цис*-1,3-дифенил-2-азааллиллинием только один конформер тетрафенилпирролидина.



Эти данные указывают на согласованный механизм 1,3-АП. Кроме перечисленных алкенов, довольно активны в реакциях 1,3-АП с 2-азааллиллитиевыми соединениями также алкадиены и, как недавно показано, арилаллены [11]. Введение в алкены элементарноорганических 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 алкнами 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 серосодержащих соединений, а именно α,β -непределельных тиолатов, а также их аналогов по VIa группе. Эти реакции сделали доступными новые группы серосодержащих 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 α,β -непределельных тиолатов в реакциях 1,3-АП и посвящен настоящий обзор.

α,β -Непределельные 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 α,β -непределельных тиолатов наиболее хорошо изучены реакции электрофильного замещения. В отличие от енолатов, реагирующих как по кислородному, так и по углеродному центру, непределельные тиолаты взаимодействуют с электрофилами только по тиольному реакционному центру [15]. Этиленовые селенолаты и тем более теллуrolаты были до последнего времени малодоступными или неизвестными соединениями вследствие нестабильности исходных соединений >C=Se и >C=Te [16]. Соли α,β -ацетиленовых селенолов и отчасти теллуолов, благодаря работам прежде всего Аренса и его школы, легко доступны [14].

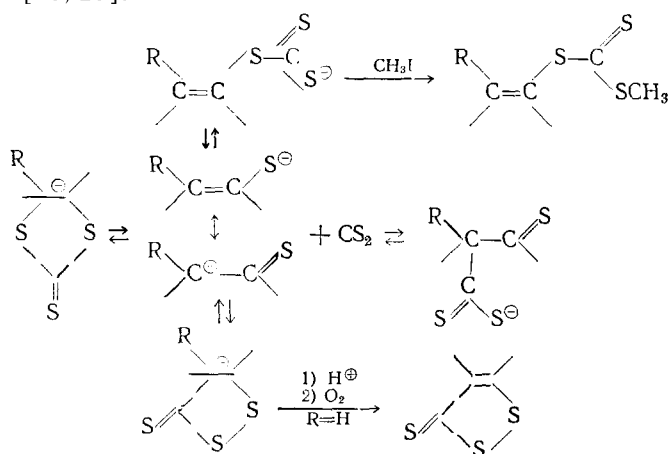
Нуклеофильный характер гетероатома в α,β -непределельных тиолатах и их аналогах, а также известные данные по реакционной способности 1,3-диполей «аллильного типа» [8] определили выбор в качестве объектов исследования таких анионофилов, как гетерокумулены и активированные ацетилены, прежде всего сероуглерод, уникальная активность которого в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения хорошо известна [1]. Кроме того, α,β -непределельные тиолаты были успешно введены в реакции «смешанной» димеризации с классическими 1,3-диполями Хьюзена. Такие реакции достаточно хорошо изучены для α,β -непределельных 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

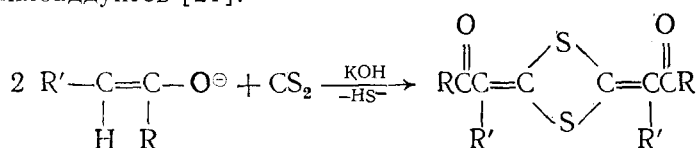
1. α, β -Этиленовые тиолаты

2-Алкил(арил)энттиолаты обычно получают в виде смесей *Z*- и *E*-изомеров при действии на соответствующие этилтиоэтенны щелочных металлов в жидком 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)энттиолаты с большим трудом вступают в реакцию 1,3-АП с этим анионофилом. При этом образование продуктов циклоприсоединения не является единственным направлением реакции. Незамещенный энттиолат, как и аллильный анион, циклоаддуктов с сероуглеродом не образует [19, 20].



Реакция 2-алкил(арил)замещенных энттиолатов 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 реакционному центру. При обработке реакционной смеси иодистым метилом образуются метил-1-алкенилтритиокарбонаты. 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 C-присоединения и не образуют циклоаддуктов [21].



Для выяснения причины такого различия в поведении енолатов и α, β -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 энттиолатов, чем енолатов. Для энттиолатов 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 алкенттиолатов по электрофильному атому углерода сероуглерода. Но вопрос о направлении присоединения енолатов и механизм реакции [3+2]-циклоприсоединения алкенттиолатов к сероуглероду остается открытым.

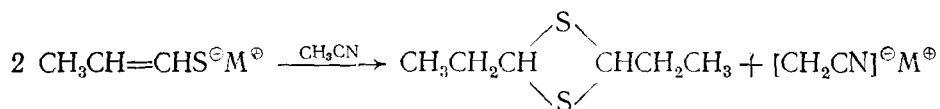
Для реакций 1,3-АП в еще большей степени, чем для 1,3-диполярного циклоприсоединения, реальна возможность протекания реакции не только по согласованному механизму, но и по ступенчатому [8, 9].

В свою очередь, можно было полагать, что реакции енолата с сероуглеродом относятся, также как и реакции алкантиолатов, к типу $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -циклоприсоединения, но предполагаемый циклоаддукт неустойчив из-за неустойчивости 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 Сулману. Однако оценка регионаправленности 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 алкантиолатов 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-диэтил-1,3-дитиетана, димера пропентиола, образованию которого способствует присутствие слабых протонодоноров [19, 20].

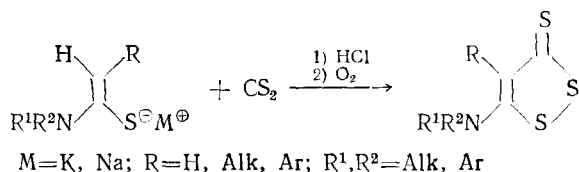


$\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$

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

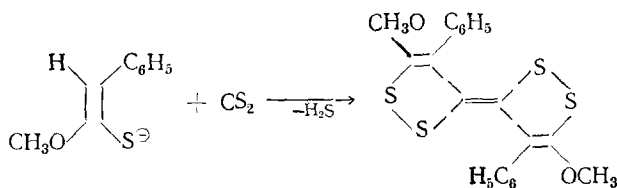
Значительно более активны в реакциях 1,3-АП с сероуглеродом 1-гетерозамещенные энтиолаты. Если исходить из того, что способность 1,3-диполя к реакциям циклоприсоединения прямо связана со способностью заместителей к дестабилизации диполя и стабилизации переходного состояния [8], то легкость 1,3-АП должна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

Действительно, замещенные 1-аминоэнтиолаты реагируют с сероуглеродом уже при -55°C , образуя с хорошим выходом только замещенные 5-амино-1,2-дитиол-3-тионы [25–27].

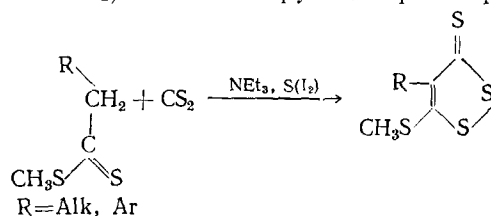


При этом необходимо отметить, что замещенные 1-аминоэнтантиолаты, полученные реакцией тиоамидов с амидами калия или натрия в жидком аммиаке, существуют исключительно в виде *Z*-изомеров [28].

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



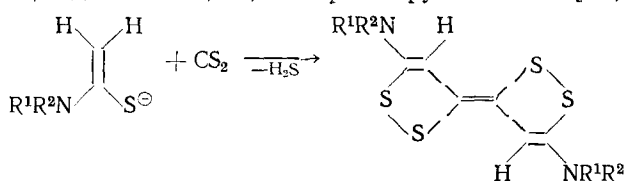
1-Метилтиоэнтантиолаты в реакциях с сероуглеродом дают только следы 1,2-дитиол-3-тионов. Циклоаддукты удалось получить только реакцией дитиоэфиров с сероуглеродом в присутствии триэтиламина и окислителей (S или I₂) в сольватирующем растворителе [25].



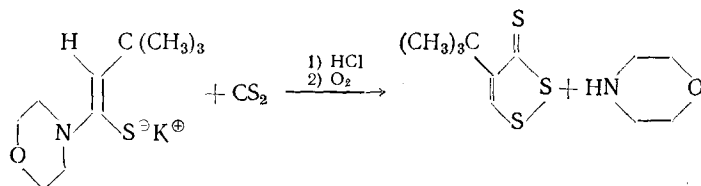
N,N-дизамещенные 1-амино-1-пропентиолаты активно реагируют с сероуглеродом независимо от строения заместителей у атома азота с образованием только N,N-дизамещенных 4-метил-5-амино-1,2-дитиол-3-тионов [26].

Значительно более существенное влияние на ход реакции с сероуглеродом оказывает природа заместителя в β-положении N-замещенных α-аминоэнтантиолатов [27].

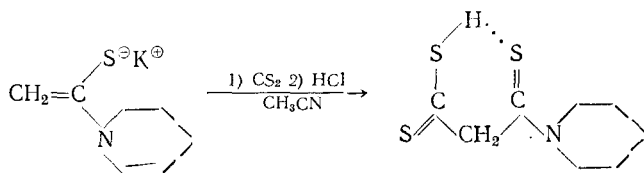
Так, в отсутствие β-заместителя, кроме обычного продукта 1,3-АП, образуются и продукты конкурирующей окислительной димеризации — замещенные 5,5'-диамино-1,1',2,2'-тетратиафульвалены [27, 29].



Введение объемистого заместителя в β-положение энтантиолата приводит к тому, что реакция с сероуглеродом сопровождается отщеплением молекулы амина и образованием 4-трет-бутил-1,2-дитиол-3-тиона [27].

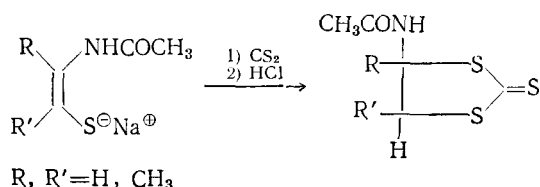


Циклическую структуру промежуточных продуктов подтверждает образование монопиперида тритиомалоновой кислоты при взаимодействии 1-пиперидиноэнтантиолата калия с сероуглеродом в присутствии ацетонитрила.

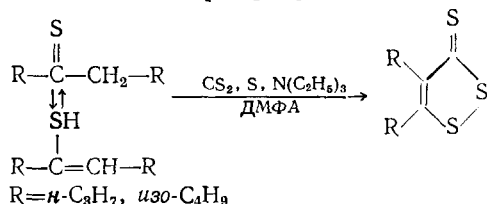


Выделенное соединение не окисляется кислородом воздуха в соответствующий 1,2-дитиол-3-тион [27].

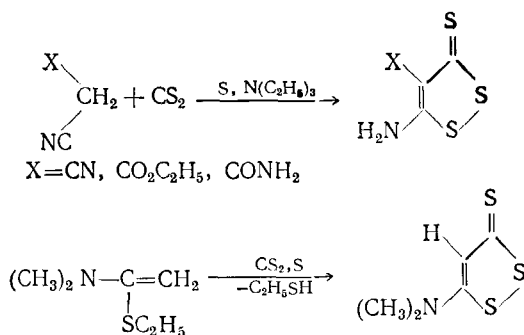
В литературе известен только один пример образования 1,3-дитиолан-2-тионов, а не 1,2-тиолов в реакциях 1-алкантиолатов с сероуглеродом, а именно, при взаимодействии 2-ацетамидоэтантиолатата с сероуглеродом [30].



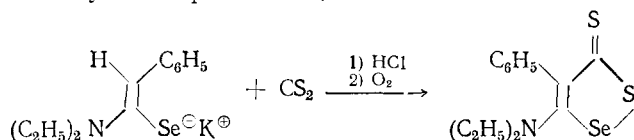
Образование 1-алкантиолатов можно предполагать как промежуточную стадию в некоторых методах синтеза 1,2-дитиол-3-тионов, прежде всего, в реакции тиокетонатов с сероуглеродом в присутствии основания — триэтиламина, и окислителя — серы [24].



Это может иметь место и при взаимодействии алкилзамещенных енаминов со смесью серы и сероуглерода [31], а также в реакциях нитрилов, имеющих в α-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].



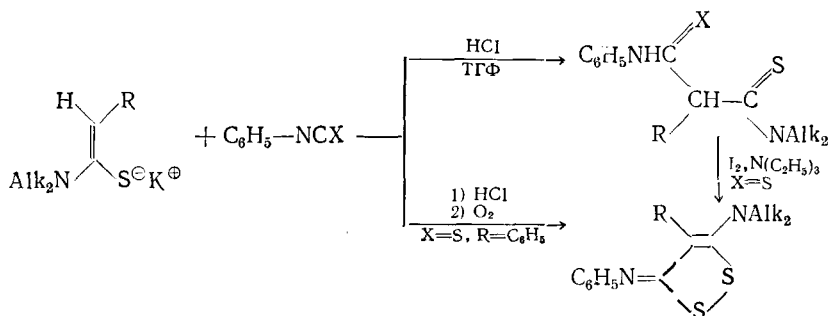
Недавно полученные α,β-этиленовые селенолаты — изоэлектронные аналоги 1-алкантиолатов, имеющие в α-положении аминогруппу, также способны легко вступать в реакции 1,3-АП.



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 дипольрофилом 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].

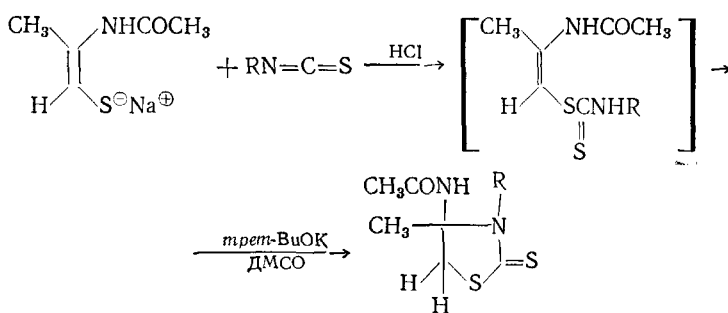
Наиболее активные в реакциях 1,3-АП с сероуглеродом N,N -дизамещенные 1-аминоэтантиолаты присоединяют фенилизотиоцианат и фенилизотиоцианат по углеродному реакционному центру с образованием производных дитио- и монотиомалоновых кислот соответственно [36].



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

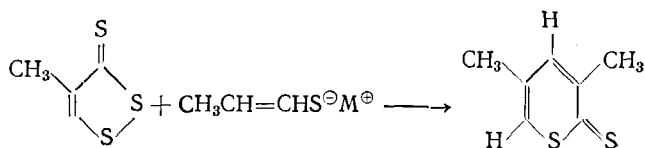
Продукты реакции этантиолатов с фенилизотиоцианатом окисляются иодом до соответствующих 3-фенилимино-1,2-дитиолов. Необычное место нуклеофильного присоединения (по углеродному центру 1-этантиолата) и образование циклоаддукта в реакции 2-фенил-1-пиперидиноэтантиолата с фенилизотиоцианатом позволяет предположить 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-Ацетамидоалкантиолаты 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 *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$ [30].

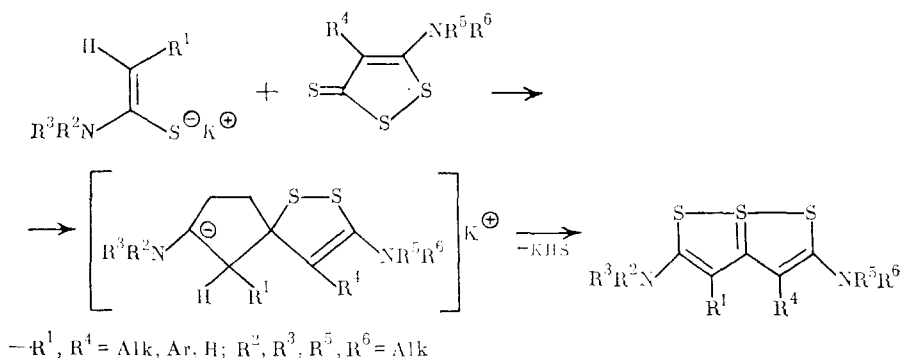


$R=\text{Alk, Ar}$

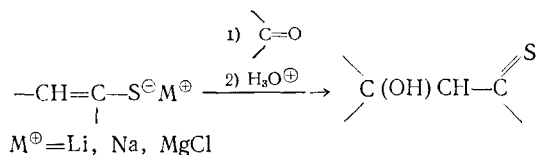
Этантиолаты могут реагировать даже с 1,2-дитиол-3-тионами. Так, в результате конденсации 4-метил-1,2-дитиол-3-тиона с 1-пропентиолатом натрия или калия образуется 3,5-диметилтиапиран-2-тион [20].



А взаимодействие *N,N*-дизамещенных 5-амино-1,2-дитиол-3-тионов с избытком *N,N*-дизамещенных 1-аминоэантиолатов калия приводит к производным 1,6,6а *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-Алкантиолаты реагируют с карбонильными соединениями аналогично [38—40].

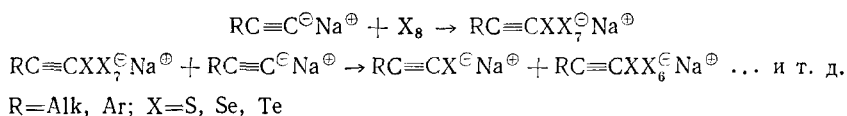


2. α, β -Ацетиленовые тиолаты

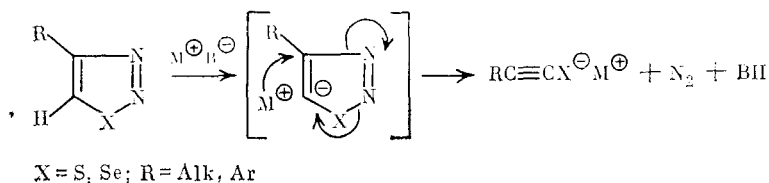
α, β -Ацетиленовые тиолаты — изоэлектронные аналоги 1,3-диполярных систем пропаргильного типа, таких как нитрилимиды, нитрилимины, диазониевые бетайны [8, 41]. Вместо атома азота роль центра, на котором стабилизируется заряд, выполняет атом углерода в *sp*-гибридизации, имеющий большую электроотрицательность,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

Циклоанионы, образующиеся при 1,3-АП α, β -ацетиленовых тиолатов, более стабильны, чем в случае α, β -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 Хьюзена [41]). Вероятно, только при наличии таких стабилизирующих заместителей, как ароматические группировки, реакции 1,3-АП для α, β -ацетиленовых тиолатов могут иметь место. Активирующее влияние таких заместителей отмечено для 2-азааллильных анионов [9] и для α, β -этиленовых тиолатов [19, 20, 25, 27].

α, β -Ацетиленовые тиолы и их аналоги неизвестны и, предположительно, весьма нестабильны [44]. В форме солей щелочных металлов они, тем не менее, легко доступны. Метод получения α, β -ацетиленовых тиолатов, селенолатов и теллуrolатов взаимодействием ацетиленидов с халкогенами в жидком аммиаке был предложен еще в 1962 г. [45].



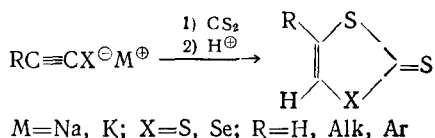
Основной недостаток этого метода — получение солей с примесью полиэлементных производных. Наиболее удобный способ получения солей α, β -ацетиленовых тиолов и селенолов — это разложение 4-замещенных — 1,2,3-гиа- и 1,2,3-селенадиазолов сильными основаниями (амиды и гидриды щелочных металлов, алкиллитий) [46—49].



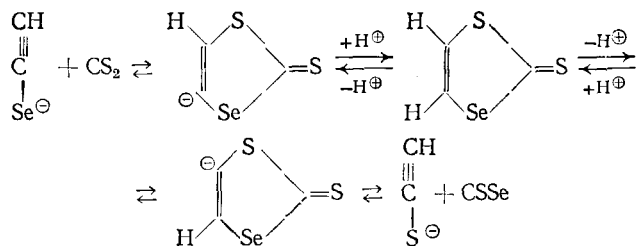
Существует также удобный препаративный вариант метода получения важной группы тиолатов и селенолатов — 2-арилэтинтиолатов и 2-арилэтинселенолатов калия — действием КОН на соответствующие тиа- и селенадиазолы [49, 50].

Получение 2-фенилэтинтиолатов и 2-фенилэтинселенолатов калия в чистом виде позволило исследовать их с помощью ИК- и ЯМР ^{13}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 селенолатном анионе эта неравномерность выражена больше, чем в тиолатном [51]. Наличие в молекулах α, β -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 α, β -этиленовыми тиолатами, их ацетиленовые аналоги более активно реагируют с гетерокумуленами, содержащими связи $\text{C}=\text{S}$. Так, установлено, что как α, β -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-селон, 1,3-тиаселенол-2-селон, 1,3-диселенол-2-тион [60].



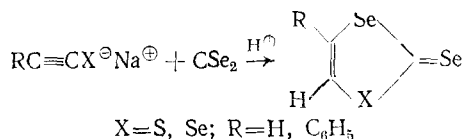
Более вероятен другой механизм реакции. Образующийся в ходе согласованного 1,3-АП этинселенолата к сероуглероду 1,3-тиаселенол-2-тион подвергается 1,3-анионному циклоэлиминированию [61] до этин-тиолата и CSSe . Последний далее реагирует аналогично сероуглероду.

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

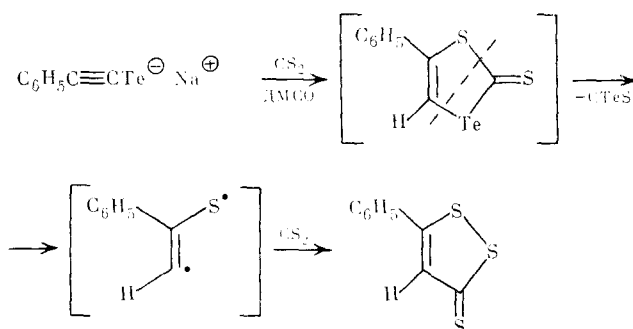
Влияние заместителей на 1,3-АП изучено с помощью метода конкурирующих реакций на примере взаимодействия 2-(*n*-R-фенил)этинселе-

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

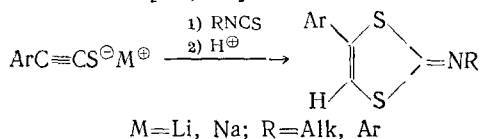
Аналогично ацетиленовые тиолаты и их аналоги реагируют и с CSe_2 [60, 62].



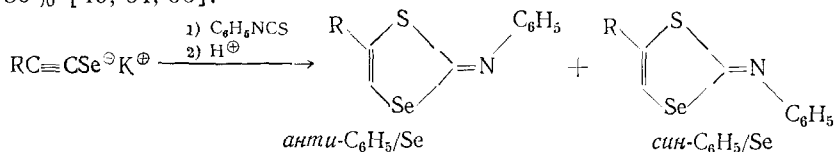
Взаимодействие 2-фенилэтинтеллуrolата натрия с сероуглеродом привело к образованию 5-фенил-1,2-дитиол-3-тиона, чем подтверждается первоначальное образование 5-фенил-1,3-тиателлуrol-2-тиона. Только из продуктов его распада взаимодействием с новой молекулой сероуглерода может получиться 5-фенил-1,2-дитиол-3-тион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



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

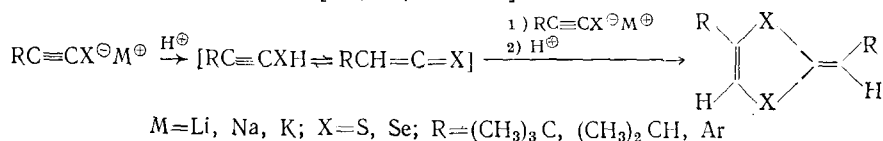


2-Арил(алкил)этинселенолаты калия при взаимодействии с фенил-изотиоцианатом образуют 5-арил(алкил)-1,3-тиаселенол-2-фенилимины в виде смесей *син*- и *анти*-изомеров, отличающихся расположением фенильного ядра у атома азота относительно атома селена, с выходом 60—80% [49, 64, 66].

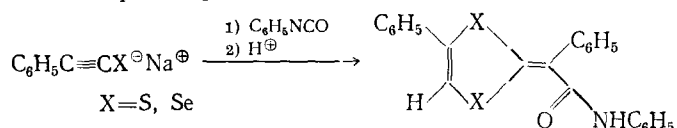


В случае арилзамещенных селенолатов в качестве основного продукта образуются *анти*-изомеры, а в случае алкилзамещенных — *син*-изомеры [49].

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

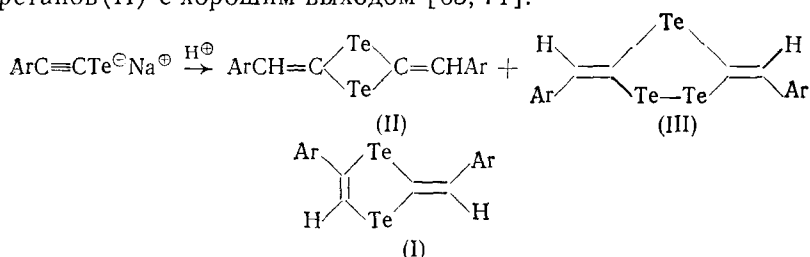


Стереоселективность данной реакции [68, 69] и кинетические закономерности [70] подтверждают согласованное 1,3-АП 2-арилзамещенных этилтиолатов и этилселенолатов к промежуточно образующимся из них тию- или селенокетенам. Такой механизм подтверждается и необычным характером взаимодействия 2-фенилэтилтиолат или 2-фенилэтилселенолат натрия с фенилизотиоцианатом [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-арилэтилтеллуrolа в среде диметилсульфоксида и других подобных растворителей при нейтрализации эфирным раствором HCl образуют не дителлурафульвены (I) как ожидалось по аналогии с соединениями серы и селена, а смеси *цис*- и *транс*-2,4-диарилиден-1,3-дителлуретанов (II) с хорошим выходом [63, 71].

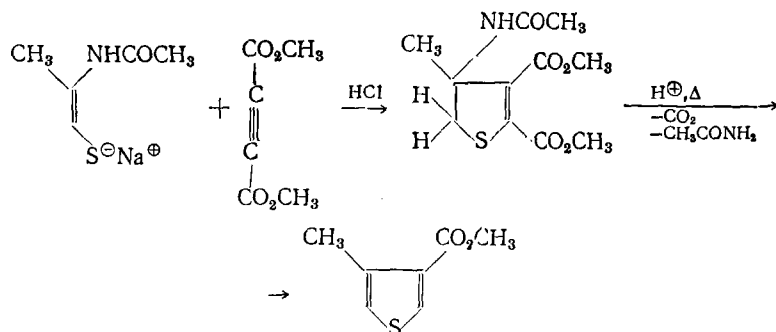


В качестве примеси с незначительным выходом был выделен *цис*-3,5-дибензилиден-1,2,4-трителлуrol (III) [72]. Нейтрализация теллуrolатов трифторуксусной кислотой приводит все-таки к дителлуrolофульвенам (I) [73]. Роль диметилсульфоксида весьма существенна [63]. При неполной замене диэтилового эфира на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

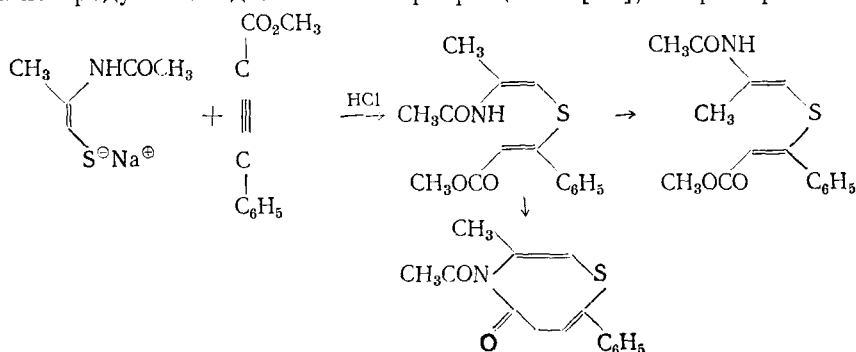
III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

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-аминоэтилтиолатов с эфирами ацетиленкарбоновых кислот последние легко полимеризуются [74].

В то же время взаимодействие 2-ацетамидо-1-пропениолат натрия с диметилловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты приводит с хорошим выходом к продукту [3+2]-циклоприсоединения — диметилловому эфиру 4-ацетамидо-4-метил-4,5-дигидротиофен-2,3-дикарбоновой кислоты и продукту его дальнейшего превращения — метилловому эфиру 4-метил-3-тиофенкарбоновой кислоты [75].

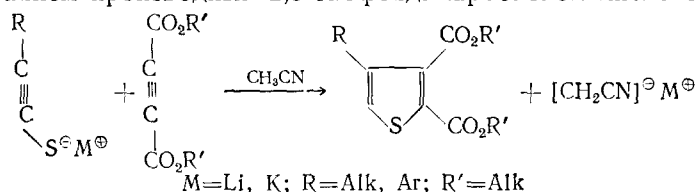


Изучение взаимодействия 2-ацетилен-1-пропентиолата с другими анионофилами, содержащими тройную связь (метилэфиром или нитрилом фенилпропионовой кислоты), показало, что в обоих случаях образуются только линейные аддукты — замещенные дивинилсульфиды, а также продукты их дальнейших превращений [74], например:



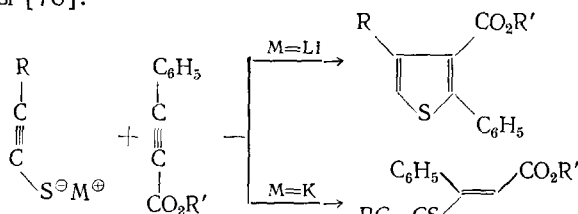
В отличие от α , β -этиленовых тиолатов, реакции 1,3-АП α , β -ацетиленовых тиолатов с тройной связью более энергетически выгодны, так как легче происходит перераспределение заряда: образуется более стабильный циклоанион тиофеновой структуры.

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



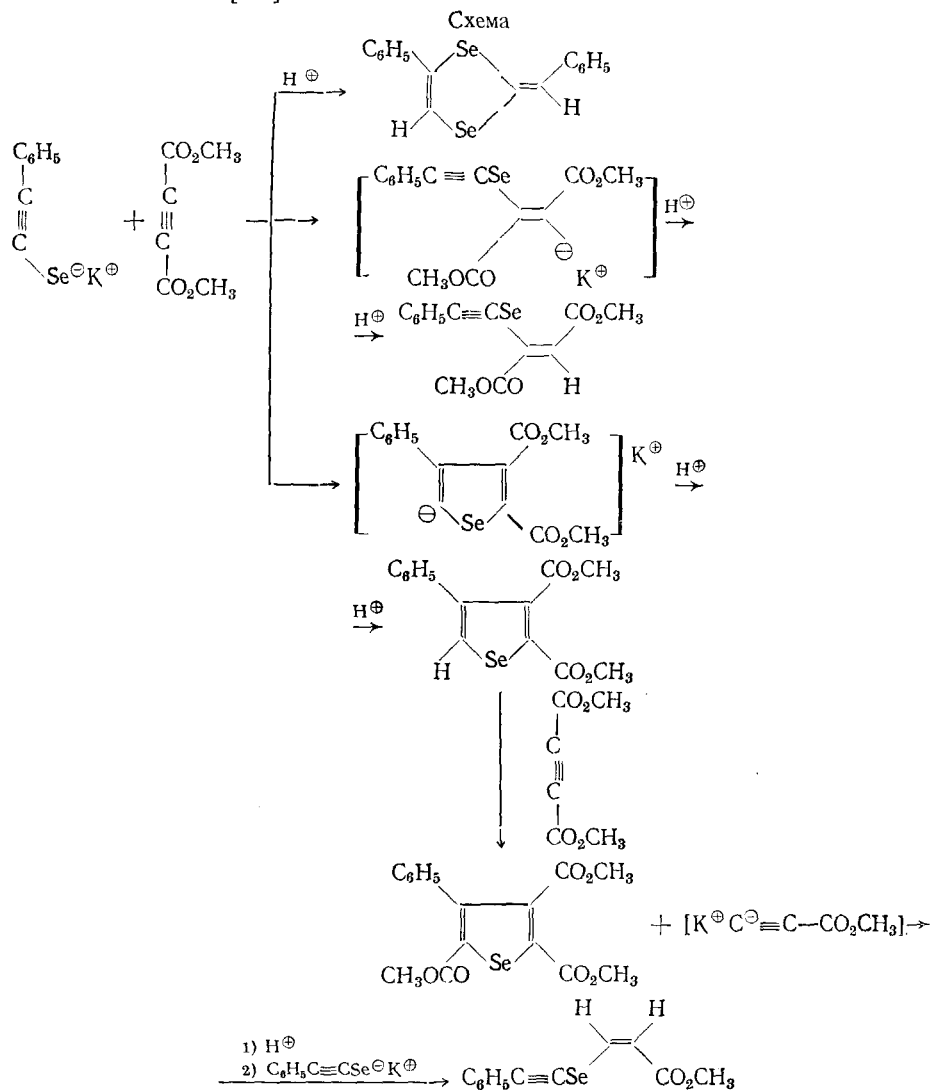
Реакция лучше всего идет в апротонных неполярных и слабополярных растворителях (бензол, ТГФ) в присутствии доноров протонов с pK_a 20—25 (ацетон, ацетонитрил). В этих условиях раствор 2-фенилэтинтиолата калия в смеси тетрагидрофурана и ацетонитрила содержит только ионные пары, как показало изучение электропроводности этих растворов [77]. Роль растворителя как протонодонора для циклоаниона была подтверждена проведением реакции 2-фенилэтинтиолата калия с диметилэфиром ацетилендикарбоновой кислоты в присутствии дейтероацетона. При этом был получен диметилэфир 4-фенил-5-дейтерий-2,3-тиофендикарбоновой кислоты. При проведении реакции без протонодонора, либо с донорами протонов с $pK_a < 18$, либо в присутствии «мягкого» донора протонов $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ вместо циклизации идет реакция «димеризации» ацетиленитиолов до *цис*-2, ω -диарил-1,4-дитиафульбенов [50].

Изучение взаимодействия 2-арилэтинтиолатов с несимметричными дипольрофилами — эфирами фенилпропионовой кислоты — показало существенную зависимость направления реакции от природы катиона. Так, 2-арилэтинтиолаты лития образуют только один из возможных региоизомеров циклоаддукта — алкиловый эфир 2-фенил-4-арил-3-тиофендикарбоновой 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 фенилпропионовой 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 селенолатов в реакциях 1,3-АП с ацетиленовыми соединениями и определения влияния природы гетероатома были изучены реакции 2-фенилэтинселенолата с активным анионофилом — диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты [79].



При тщательном анализе продуктов реакции наряду с обычным продуктом 1,3-АП — диметилowym эфиром 4-фенил-2,3-селенофендикарбоновой кислоты [80, 81] обнаружен продукт нуклеофильного присоединения — диметилowym эфир Z-(2-фенилэтинилселено)бутендиовой кислоты, а также триметилowym эфир 4-фенил-2,3,5-селенофентрикарбоновой кислоты. Образование производных селенофентрикарбоновой кислоты можно представить как результат карбоксиметилирования аниона селенофена диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты. Получающийся при этом метилпропионат присоединяет исходный селенолат, образуя эфир Z-3-(2-фенилэтинилселено)пропеновой кислоты. В качестве побочного продукта получается, как обычно, 2, ω-дифенил-1,4-диселенофульвен [53]. Образование этих продуктов реакции свидетельствует в пользу промежуточного существования аниона замещенного селенофена, получающегося в ходе согласованной реакции 1,3-АП.

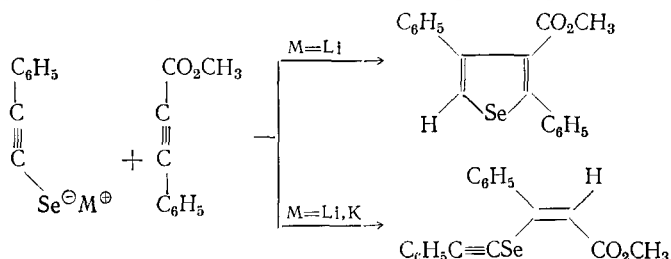
При переходе от ацетиленовых тиолатов к селенолатам возрастает отрицательный заряд на гетероатоме [51], что должно способствовать протеканию реакции нуклеофильного присоединения гетероаниона. Действительно, в реакции ацетиленовых тиолатов с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты продукты нуклеофильного 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-фенилэтинселенолата 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.

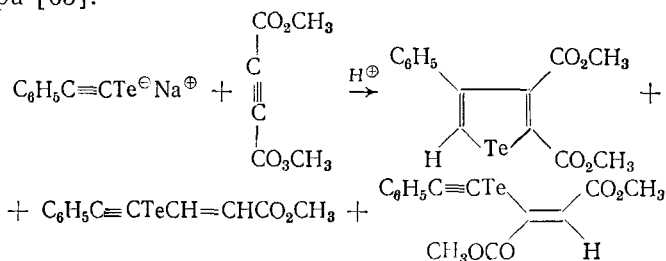
Поскольку известно, что краун-эфиры существенно изменяют состояние солей в растворах благодаря координации с катионами, было изучено взаимодействие калиевой соли 2-фенилэтинселенола с тем же анионофилом в присутствии дибензо-18-крауна-6. При этом был получен только продукт циклоприсоединения с хорошим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

Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения обычно высоко региоспецифичны [1]. Для определения региоспецифичности исследуемых реакций было изучено взаимодействие 2-фенилэтинселенолатов 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-селенофенкарбоновой кислоты наряду с продуктом нуклеофильного присоединения исходного селенолата по тройной связи анионофила — метиловым эфиром *Z*-3-(2-фенилэтинилселено)-3-фенилпропеновой кислоты.



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

Взаимодействие 2-фенилэтинтеллуrolата 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].

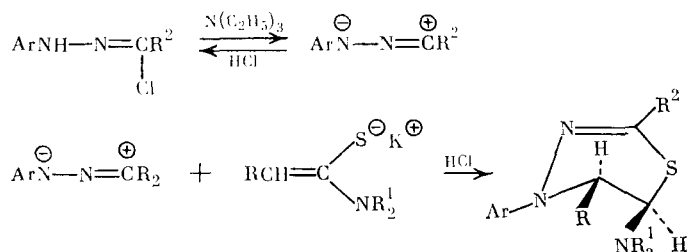


Выход теллурофена значительно ниже выхода тиофена [50] или селенофена [79] в аналогичных реакциях.

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

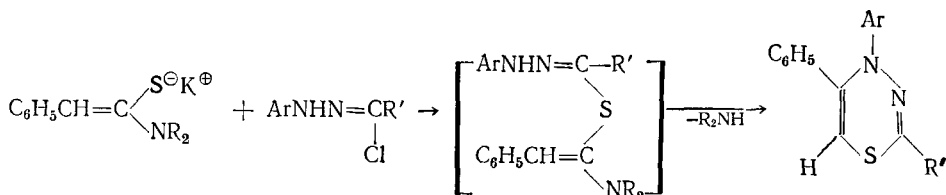
Этентиолаты вступают в реакции «смешанной» димеризации [2] с такими 1,3-диполярными системами, которые образуются при отщеплении HCl под действием оснований [1]. Полученная в процессе реакции солянокислая соль основания реагирует как донор протонов при нейтрализации циклоаниона.

Так, если гидразоноилхлорид обработкой триэтиламино превратить в нитрилимин и последний без выделения ввести в реакцию с N-замещенными 1-аминоалкантиолатами, то в основном получают продукт [3+3]-циклоприсоединения — 5,6-дигидро-4Н-1,3,4-тиадазины [83].



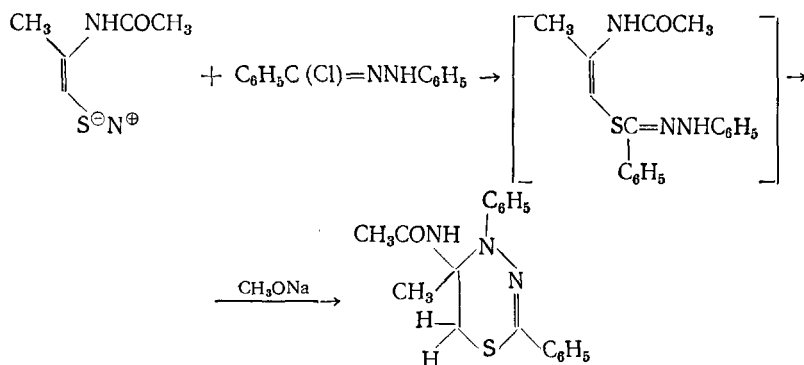
Хотя стерически возможно образование обоих конформационных изомеров типа «полукресла» или «полуванны» с любым взаимным расположением заместителей, однако, судя по спектру ПМР, в действительности образуется только конформер типа «полукресла». [83].

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



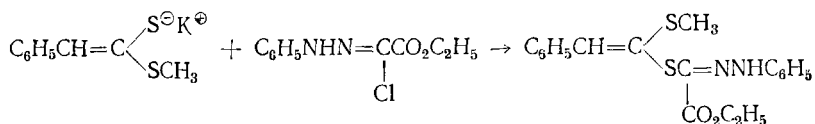
В условиях реакции 5,6-дигидро-4Н-1,3,4-тиадазин не превращается в 4Н-1,3,4-тиадазин, но легко отщепляет молекулу амина в присутствии эквимольного количества кислоты или на поверхности силикагеля [83].

2-Ацетидаэтентиолат натрия реагирует с N-фенилбензгидразоноилхлоридом с образованием 5-ацетида-5,6-дигидро-1,3,4-тиадазина. Продукт нуклеофильного замещения галогена в гидразоноилхлориде тиолатом предлагается в качестве промежуточного [85].

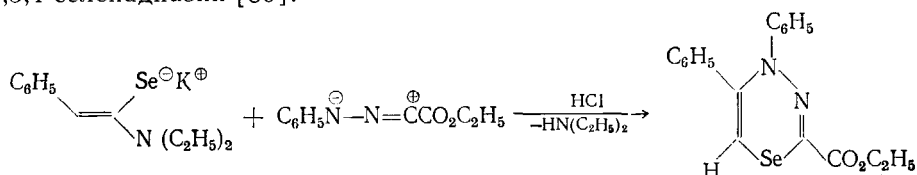


Менее реакционноспособный 1-метилтио-2-фенилэтентиолат калия

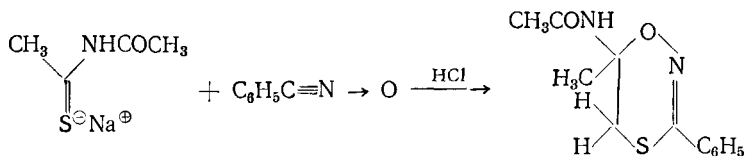
образует с N-фенил-С-хлоргидразоном этилглиоксилата только линейный продукт нуклеофильного замещения хлора [83].



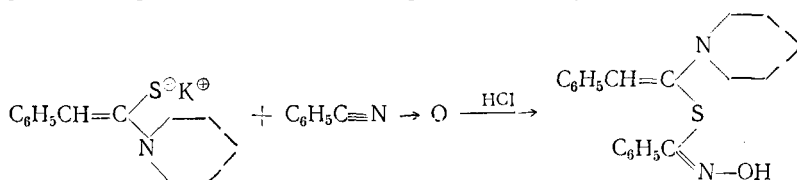
Однако 1-диэтиламино-2-фенилэтенселенолат калия легко вступает в реакцию [3+3]-циклоприсоединения с нитрилиминами, полученными из тех же гидразоноилхлоридов, образуя 4,5-дифенил-2-этоксикарбонил-4Н-1,3,4-селенадиазин [86].



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

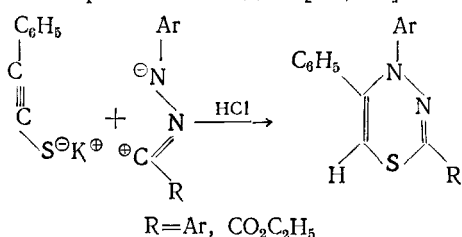


И здесь предполагается, что реакция проходит по двухступенчатому механизму [85]. В то же время при взаимодействии 1-пиперидино-2-фенилэтилат калия с бензонитрилоксидом был получен только 1-пиперидино-2-фенилэтил(бензгидроксимонил)сульфид [87].



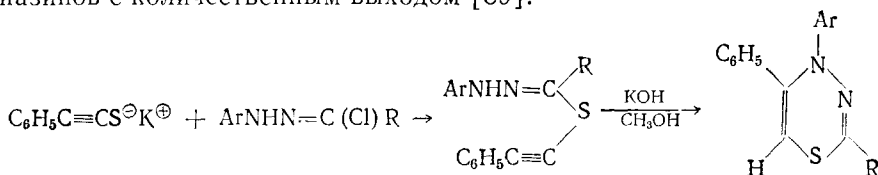
Ацетиленовые аналоги этилатов и этенселенолатов также способны вступать в реакции [3+3]-циклоприсоединения с обычными диполями — нитрилиминами.

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



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

текает их внутримолекулярная циклизация с образованием 4Н-1,3,4-тиадазинов 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 α,β -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 С(2) аниона. Как показано на примере α,β -этиленовых тиолатов, наибольшее влияние на активность непредельных анионов серы и селена в реакциях циклизации имеет введение в анион заместителей, выравнивающих распределение заряда и p,π -электронной плотности на С(2) и S [21, 28].

Не менее существенно влияние природы гетероатома. Так, в ряду α,β -ацетиленовых тио-, селено- и теллуrolатов возрастает основность гетероатома, что способствует протеканию реакций нуклеофильного присоединения аниона к кратной связи анионофила [50, 63, 79].

С другой стороны, енолаты имеют достаточно равномерное распределение заряда и p,π -электронной плотности на атомах С(2) и О 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 α,β -непредельных гетероанионов хорошо объясняется с позиций механизма согласованного циклоприсоединения. α,β -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-АП азалазольных циклоприсоединения [1], на реакционную способность непредельных анионов влияет строение анионофила. Только акцепторные анионофилы с заместителями, способными к стабилизации заряда, образуют устойчивые циклоаддукты с α,β -непредельными гетероанионами [51].

Накопленные данные о влиянии характера и положения заместителей на реакционную способность гетеропротаргильных 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.

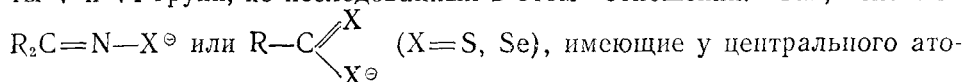
1. Необходимо равномерное распределение p,π -электронной плотности на крайних атомах триады. Оно может быть достигнуто или за счет их примерно одинаковой электроотрицательности, или введением соответствующих заместителей.

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

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

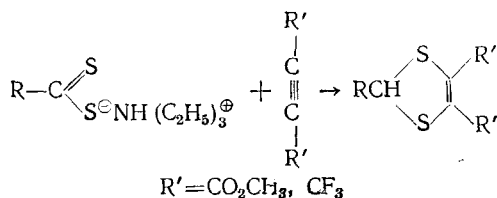
3. Промежуточно образующийся циклический анион должен быть стабилизирован или повышенной электроотрицательностью центрального атома триады, или сопряжением с заместителем, или удалением анионной группировки. В противном случае реакция будет идти с образованием линейных продуктов присоединения по кратным 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., Чистоклетов 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. Тэннант 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. Бегналл К. В кн.: *Химия селена, теллура и полония*. М.: Атомиздат, 1971, с. 157.
17. Brandsma L., Schuijl P., Schuijl-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 I. 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., Micetish 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. В., 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. В. 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., Gandolfi R. Angew. Chem.*, 1979, B. 91, S. 781.
62. *Poleschner H., Fanghänel E. J. prakt. Chem.*, 1982, B. 324, S. 691.
63. Лайшев В. В., 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. В., 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. *Ghandehari 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. *Lakshmikantham M. V. et al. Ibid.*, 1981, v. 22, p. 4199.
73. *Lakshmikantham 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. В., 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. Трофимов Б. Н. В кн.: Гетероатомные производные ацетиленов. 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.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета