

УДК 547.462+547.738+547.317.8+547.321

## РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИТИОКИСЛОТ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

*Дрозд В. Н., Петров М. Л., Кузьмина Н. Я., Вязгин А. С.*

Обобщены данные по реакциям присоединения дитиокарбоновых, дитиокарбаминовых и других гетерозамещенных дитиокислот к соединениям с кратной связью. Показано, что характер присоединения зависит от природы дитиокислот: дитиокарбаминовые и ксантогеновые кислоты присоединяются по ионному механизму, для дитиокарбоновых кислот наряду с ионным возможно и радикальное присоединение, а также — циклоприсоединение.

Библиография — 126 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	94
II. Дитиокарбаминовые и ксантогеновые кислоты . . . . .	95
III. Дитиокарбоновые кислоты . . . . .	102

### I. ВВЕДЕНИЕ

В отличие от детально изученных реакций присоединения карбоновых кислот по кратным связям, реакции их серных аналогов — дитиокислот привлекли внимание исследователей относительно недавно. Интерес к этим реакциям связан как с активным развитием химии органических соединений серы, так и с практическим применением эфиров дитиокислот — продуктов взаимодействия непредельных соединений с дитиокислотами.

На основе реакций солей дитиокислот с ацетиленами получают дивинилсульфид и его производные [1—4]. Виниловые эфиры различных дитиокислот нашли применение в синтезе полимерных материалов [5—9]. Продукты взаимодействия дитиокислот с непредельными соединениями обладают достаточно широким спектром биологического действия. Так, эфиры дитиокарбаминовых кислот проявляют инсектицидную, акарцидную, нематоцидную и фунгицидную активность [10—13]. Из продуктов взаимодействия дитиокислот с непредельными соединениями получены разнообразные гетероциклические производные серы. Можно, например, отметить синтез серных аналогов производных пиримидина, входящих в состав нуклеиновых кислот — урацила и тимина [14], а также синтез производных тетратиафульвалена, применяемых для получения «органических металлов» — ион-радикальных солей, обладающих проводящими свойствами [15].

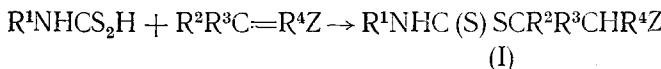
В связи с несомненной практической ценностью эфиров дитиокислот, их свойства и способы получения достаточно детально рассмотрены в целом ряде книг, монографий и обзоров [1—4, 16—19]. Однако в них не приводятся реакции присоединения дитиокислот к непредельным соединениям.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению особенностей реакций присоединения дитиокислот по кратным связям разнообразных непредельных соединений.

## II. ДИТИОКАРБАМИНОВЫЕ И КСАНТОГЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ

### 1. Присоединение дитиокарбаминовых и ксантогеновых кислот к двойным связям

Первые реакции дитиокислот с непредельными соединениями были осуществлены на примере взаимодействия незамещенной и N-монозамещенной дитиокарбаминовой кислоты с алканами, активированными электроноакцепторными заместителями. Региоселективность реакции, проведение реакции в полярных растворителях (вода, спирт) позволяют утверждать, что во всех случаях реализуется ионное присоединение дитиокарбаминовой кислоты с образованием дитиоэфиров (I) с высокими выходами (60—90%) [20—26]:

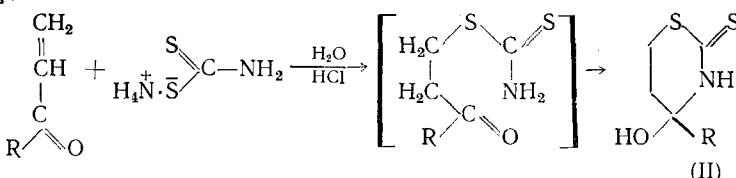


$\text{R}^1 = \text{H, Alk}; \text{R}^2, \text{R}^4 = \text{H, Alk}; \text{R}^3 = \text{H, Alk, Ar, CCl}_3;$

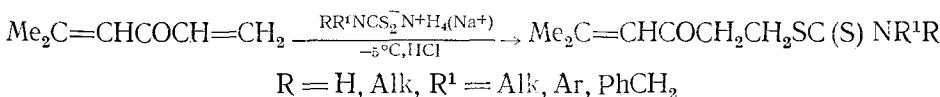
$\text{Z} = \text{CHO, CONAlk}_2, \text{COAlk, CO}_2\text{Alk, CN}$

Исключительно ионный характер присоединения объясняется, вероятно, тем, что незамещенная и N-монозамещенные дитиокарбаминовые кислоты, генерированные действием  $\text{HCl}$  на аммонийные соли, в условиях реакции могут вести себя как внутренние соли  $\text{R}\overset{+}{\text{NH}_2}\text{C}(\text{S})\text{S}^-$ .

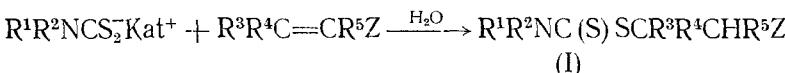
Дитиоэфиры (I), полученные конденсацией дитиокарбаминовой или N-алкилдитиокарбаминовых кислот с  $\alpha,\beta$ -этиленовыми карбонильными соединениями, превращали с помощью внутримолекулярной циклизации в соответствующие 1,3-тиазины (II) [21, 23, 24] иногда без выделения (I) [22]:



При взаимодействии дитиокарбаминовых кислот с замещенными дивинилкетонами атака направляется на менее замещенную двойную связь [26]:



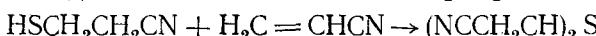
Реакции солей дитиокарбаминовых кислот с алкенами, активированными электроноакцепторными заместителями, так же приводят к дитиоэфирам (I) [13, 27—35]:



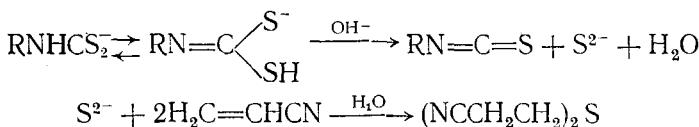
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, Alk, } (\text{CH}_2)_n; \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5 = \text{H, Me, Ph}; \text{Z} = \text{COAlk, }$

$\text{CO}_2\text{Alk, CONH}_2, \text{CN, NO}_2, \text{SO}_2\text{Alk}; \text{Kat} = \text{K, Na, NH}_4, \text{AlkNH}_3, \text{Alk}_2\text{NH}_2, \text{Alk}_3\text{NH}$

В ряде работ [29, 30] отмечено, что наряду с дитиоэфирами (I) в реакционной смеси присутствуют значительные количества сульфидов  $(\text{ZCHRCHR})_2\text{S}$  (III), а при наличии избытка основания сульфид становится основным продуктом. Предложен возможный механизм образования этих соединений:



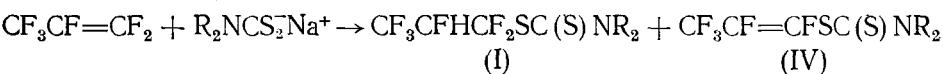
Однако не исключается возможность генерирования сульфид-иона при перегруппировке дитиокарбамат-аниона в изотиоцианат под действием основания:



Для увеличения выхода (I) было предложено проводить реакцию в присутствии уксусной кислоты и при охлаждении (при 0°C) [30].

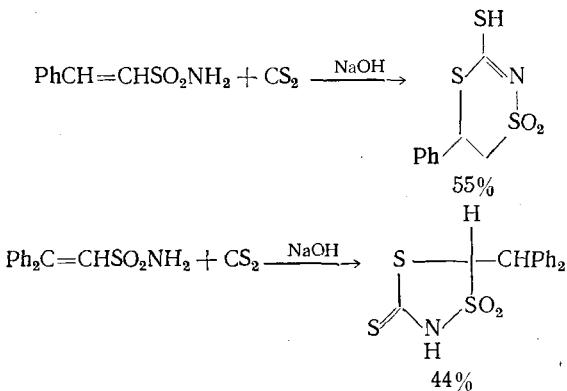
Реакция солей дитиокарбаминовых кислот с активированными алкенами обратима и сопровождается изомеризацией алканов [10, 31, 34, 36—38]: при взаимодействии триэтиламмониевой соли N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты с диметилфумаратом равновесие достигается при накоплении в смеси 82% продукта реакции (I) [39].

Реакция перфторпропена с натриевой солью N,N-диалкилдитиокарбаминовой кислоты в среде хорошо сольватирующих растворителей (диметилформамид) наряду с ожидаемым продуктом (I) присоединения дитиокарбамат-аниона по двойной связи дает и продукты (IV) замещения атома фтора у двойной связи на дитиокарбаматную группировку [40]:



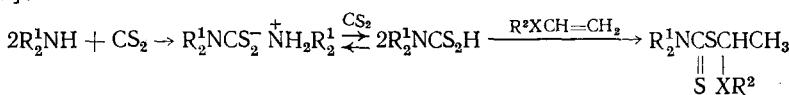
Однако авторы [40] доказали, что смесь (*Z*)- и (*E*)-изомеров (IV) образуется при элиминировании фтористого водорода из дитиоэфира (I) в условиях реакции.

Реакцию, описанную в работах [41, 42], можно отнести к примерам внутримолекулярного нуклеофильного присоединения дитиокарбаматиона к двойной связи:



При наличии донорных заместителей в *para*-положении фенильного кольца выходы возрастают до 95 %.

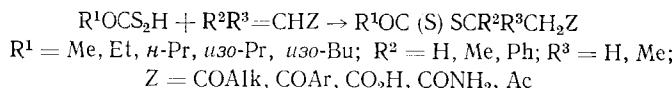
Недавно исследована реакция органилдитиокарбаминовых кислот, образующихся из сероуглерода и вторичного амина, с алкилвиниловыми эфирами и тиоэфирами; в общем случае взаимодействие протекает как электрофильное присоединение, приводя к 1-алкокси- и 1-алкилтио-1-(органилдитиокарбамоил)этанам с выходом от 77% до количественного [43, 44]:



$X = O, S$

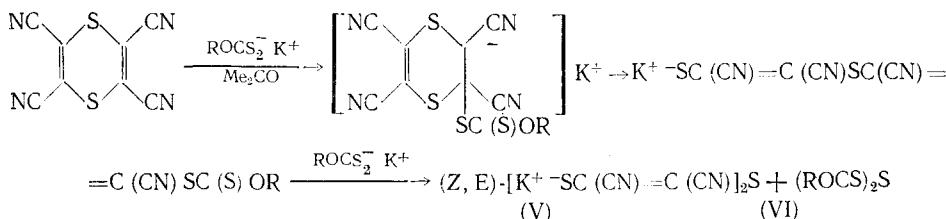
Алкилвиниловые эфиры в исследуемой реакции, как и ожидалось, оказались более реакционноспособными, чем алкилвинилсульфиды: первые реагируют при  $45 - 55^{\circ}\text{C}$ , вторые — при  $100^{\circ}\text{C}$ .

Известны многочисленные примеры ионного присоединения О-алкилксантогеновых кислот к активированным алканам [45—47]:

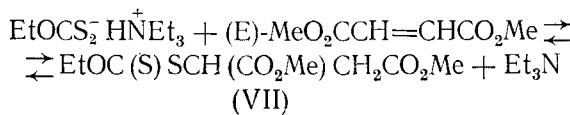


Свободные ксантогеновые кислоты генерируют действием  $H_2SO_4$  на калиевые соли соответствующих кислот [45].

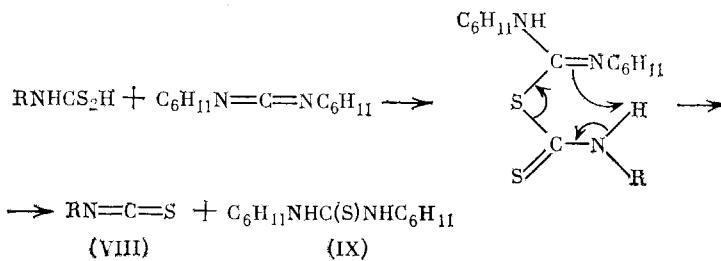
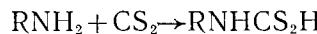
Исследована реакция О-алкилксантогената калия с тетрациано-1,4-дитином и тетрацианотиофеном [48]. Нуклеофильная атака двойной связи в этом случае всегда сопровождается раскрытием цикла с образованием соединений (V) и (VI):



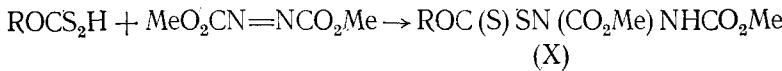
Аналогично дитиокарбаматам, реакция ксантогената триэтиламмония с диметилфумаратом обратима [39]; равновесие достигается при накоплении в реакционной смеси 67 % аддукта (VII):



В случае гетеродвойной связи ( $C=N$ ) реакции с дитиокарбаминовой кислотой проходят сложнее, хотя также предполагается первоначальное образование продукта нуклеофильного присоединения [49]. Так, дитиокарбаминовая кислота с дициклогексилкарбодиимидом образует изотиоцианат (VIII) и N,N'-дициклогексилтиомочевину (IX):



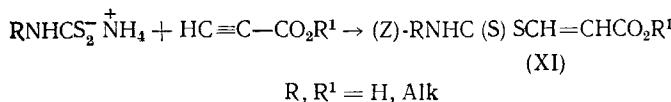
При взаимодействии диметилового эфира азодикарбоновой кислоты с О-алкилксантогеновыми кислотами выделен продукт (X) нуклеофильного присоединения по связи  $N=N$  [45]:



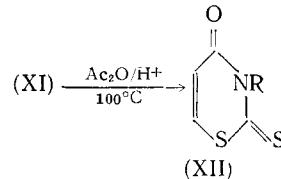
## 2. Присоединения дитиокарбаминовых и ксантогеновых кислот к алкинам и нитрилам

В реакции с дитиокарбаминовыми кислотами вступают только алкены, активированные электроноакцепторными заместителями. Взаимодействие носит исключительно ионный характер. Так, свободная дитиокарбаминовая кислота и ее N-моноалкильные производные, полученные из аммонийных солей *in situ*, присоединяются к тройной связи пропиоловой

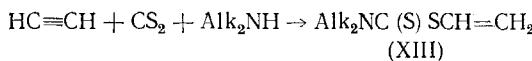
кислоты и ее эфиров при низкой температуре с образованием S-виниловых эфиров дитиокарбаминовой кислоты (XI) [14, 50, 51]:



Все полученные аддукты типа (XI) имеют (*Z*)-конфигурацию, и при нагревании в уксусном ангидриде в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  циклизуются в соответствующие 1,3-тиазины (XII) [14]:

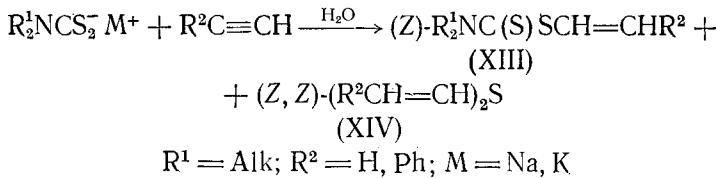


В последние годы широко изучены реакции солей дитиокарбаминовых кислот с неактивированными алкинами. Первым примером таких реакций, по-видимому, следует считать синтез S-винил-N,N-диалкилдитиокарбаматов (XII) из ацетилена, сероуглерода и вторичных алифатических аминов в присутствии следов KOH [52, 53]:

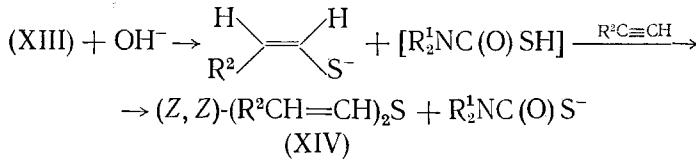


Было отмечено, что лучшие выходы (XIII) (52–60%) получаются при давлении 13–18 ата и температуре 130°C в диметилформамиде или воде [53].

Логическим продолжением этих исследований явилась серия работ Трофимова с сотр., посвященная изучению взаимодействия дитиокарбамат-анионов с неактивированными ацетиленами [1–4, 54]. Реакцию проводят в полярных аprotонных растворителях: ДМСО, ТГФ, ГМФТА, диоксане, содержащих 1–6% воды. Продуктами реакции являются соответствующие S-виниловые эфиры дитиокарбаминовых кислот (XIII) и дивинилсульфиды (XIV):



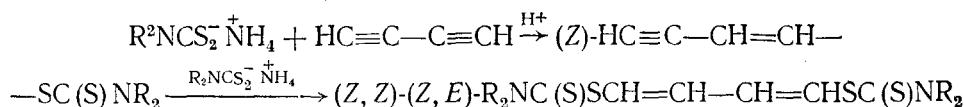
Дивинилсульфиды (XIV) являются продуктами вторичных превращений S-виниловых эфиров (XIII) [1–4].



Дивинилсульфиды (XIV) особенно легко образуются в «суперосновных средах» (ДМСО,  $\text{H}_2\text{O}$ , KOH), где становятся основными продуктами. Наилучшие выходы дитиоэфиров (XIII) получены в ТГФ при избытке дитиокарбамат-анионов, умеренной температуре и большей продолжительности реакции, а также при применении буферных систем, препятствующих накоплению основания в реакционной смеси [54].

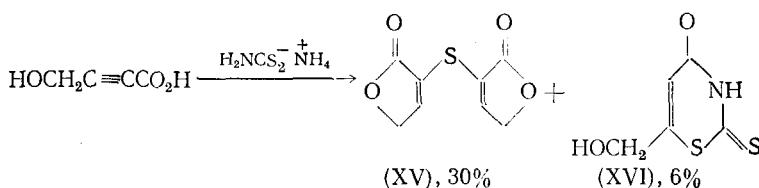
Взаимодействие аммониевых солей диалкилдитиокарбаминовых кислот с диацетиленом приводит к бутениновым эфирам, имеющим исключительно (*Z*)-конфигурацию [55]. Реакция не останавливается на при-

соединении одной молекулы дитиокарбамата:



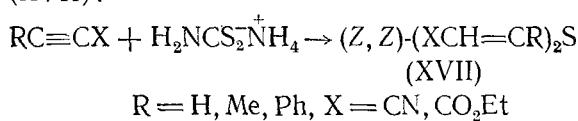
Активированные ацетилены также взаимодействуют с солями дитиокарбаминовой кислоты. Так, взаимодействие пропиоловой кислоты с дитиокарбамат-анионами при комнатной температуре приводит с небольшим выходом к тем же дитиоэфирам (XI) [56], что образуются из N-алкилдитиокарбаминовых кислот *in situ* [14]. Все полученные аддукты типа (XI) имеют (*Z*)-конфигурацию. При нагревании в воде в присутствии бромистоводородной кислоты дитиоэфиры (XI) превращаются в *E*-изомеры, а в случае N-монозамещенной дитиокарбаминовой кислоты дитиоэфиры (XI) циклизуются в 1,3-тиазины (XII) [56].

При взаимодействии аммониевой соли дитиокарбаминовой кислоты с 4-окс-2-бутиновой кислотой основным продуктом является дивинилсульфид (ХIV); паряду с ним образуется небольшое количество 1,3-тиазина (XVI):



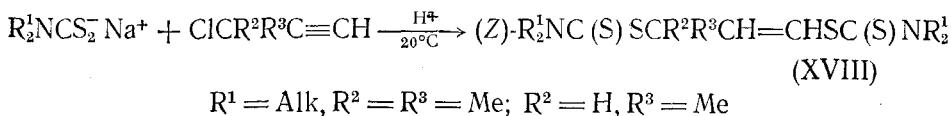
Реакция с этиловым эфиром этой кислоты приводит к существенному увеличению выхода соединения (XVI) (до 64%), однако ни в первом, ни во втором случаях линейные аддукты не выделены [51].

По данным работы [57], единственными продуктами реакции аммониевой соли дитиокарбаминовой кислоты с функциональными производными замещенной и незамещенной пропиоловой кислоты являются дивинилсульфиды (XVII):



Данные ПМР убедительно свидетельствуют о том, что полученные аддукты (XVII) имеют  $(Z, Z)$ -конфигурацию. При УФ-облучении или нагревании  $(Z, Z)$ -изомеры переходят в  $(Z, E)$ -форму. Образование  $(Z, Z)$ -дивинилсульфида (XVII) авторы [57] объясняют *транс*-нуклеофильным присоединением по тройной связи. Это мнение разделяют почти все авторы [54—56]. Однако авторы работы [14], проводившие подобные исследования, считают, что конфигурация аддуктов в данном случае не свидетельствует о преимущественном *транс*-присоединении сернистых нуклеофилов к тройной связи, а отражает в действительности лишь тот факт, что  $(Z)$ -изомер более устойчив в кристаллическом состоянии.

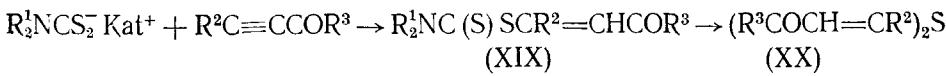
При взаимодействии с третичными пропаргилхлоридами дитиокарбамат-анон первоначально замещает атом хлора и только затем присоединяется по тройной связи [58]:



Продукт (XVIII) имеет  $(Z)$ -конфигурацию, но при нагревании до  $50^\circ\text{C}$  изомеризуется [58].

$\alpha$ -Ацетиленовые кетоны взаимодействуют с солями N,N-диалкилдитиокарбаминовых кислот с образованием соответствующих S-виниловых дитиоэфиров (XIX), легко переходящих при нагревании в дивинилсуль-

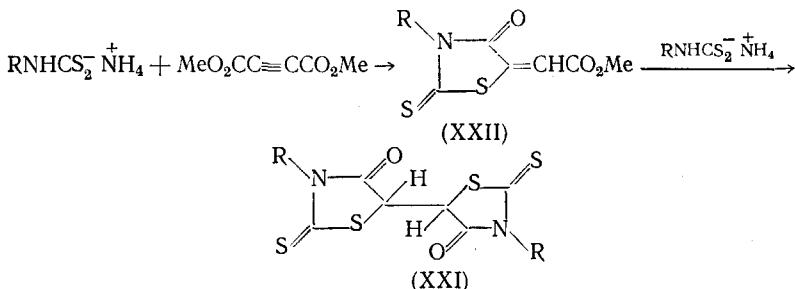
фиды (XX) [59, 60]:



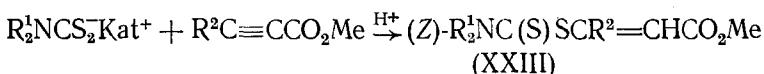
$R^1 = Alk; R^2, R^3 = H, Me, Ph; Kat = Na, K, NH_4$

Проведение реакции в двухфазной системе (вода — диэтиловый эфир) позволяет избежать осмоляния продуктов (XIX) и образования дивинилсульфидов (XX) [59]. Дитиоэфиры (XIX) образуются в виде смесей (*Z*) - и (*E*) -изомеров с преимущественным содержанием (*Z*) -изомера. Появление (*E*) -изомера, формально соответствующее нарушению правила *транс*-присоединения, обусловлено легкостью перехода (*Z*) → (*E*). Понижение активационного барьера изомеризации объясняют сильным сквозным сопряжением в системе S—C=C—C=O, разрыхляющим связь C=C [1]. При введении в указанную реакцию дитиокарбамата аммония ( $R^1=H$ ) единственным продуктом является дивинилсульфид (XX) [60].

Природа продуктов реакции дитиокарбаматов аммония с диметиловым эфиром ацетиленкарбоновой кислоты (ДМАД) существенно зависит от условий ее проведения. При взаимодействии ДМАД с избытком N-алкилдитиокарбамата аммония образуется бис-тиазолидоны (XXI). С другой стороны, если аммонийную соль добавлять к избытку ДМАД, продуктами реакции являются тиазолидоны (XXII) [61]:

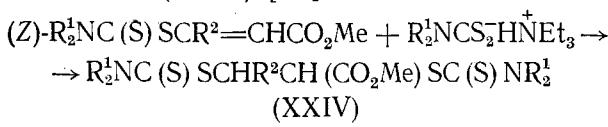


Соли N,N-дизамещенных дитиокарбаминовых кислот реагируют с эфирами ацетиленкарбоновых кислот регио- и стереоспецифично, с образованием только линейных продуктов (XXIII) (*транс*-нуклеофильное присоединение), независимо от электронных свойств заместителей у атома азота, а также от природы катиона и растворителя [39, 62, 63]:



$R^1 = Alk, PhCH_2; R^2 = H, CO_2Me, Ph; Kat = Na, HNEt_3$

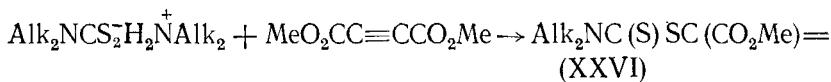
При избытке соли дитиокарбаминовой кислоты аддукт (XXIII) присоединяет вторую молекулу дитиокарбаминовой кислоты, образуя смесь *d,l*- и мезо-форм диметиловых эфиров 2,3-бис(*N,N*-диалкилтиокарбамоилтио)янтарной кислоты (XXIV) [39]:



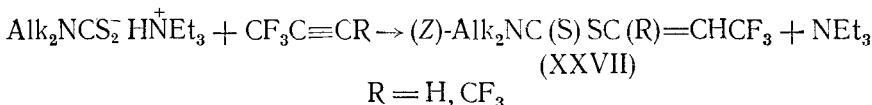
$R^1 = Et, R^2 = CO_2Me$

Вероятно, причиной нестереоспецифичности присоединения второй молекулы дитиокарбаминовой кислоты является частичная изомеризация аддукта (XXIV) в термодинамически более устойчивый диастереоизомер в присутствии основания. Это предположение подтверждается данными работы [64]: при взаимодействии ДМАД с солями вторичных аминов и *N,N*-диалкилдитиокарбаминовых кислот были обнаружены только термодинамически более устойчивые *эритро*-изомеры  $\alpha$ -амино- $\beta$ -дитиокарбамоилсукининатов (XXV). На первой стадии дитиокарбамат-анион нуклеофильно атакует тройную связь ДМАД с образованием моноаддукта

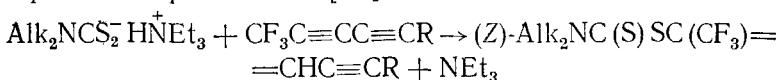
(XXVI). Образование диаддукта (XXV) — следствие присоединения вторичного амина к (XXVI):



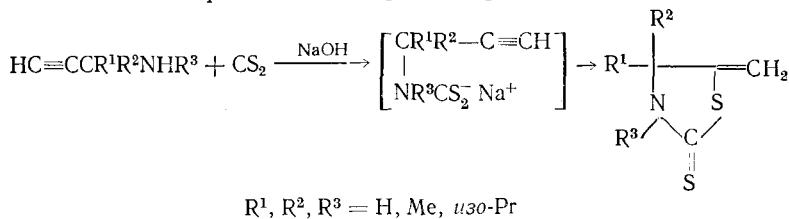
Ацетиленовые и диацетиленовые соединения, активированные трифторметильной группой ( $\sigma$ -акцепторным заместителем), также взаимодействуют с триэтиламмонийными солями  $N,N$ -диалкилдитиокарбаминовых кислот регио- и стереоспецифично, образуя только линейные аддукты вида (XXVII) [63, 65]:



К трифторметилдиацетиленам дитиокарбамат-анион присоединяется против правила Марковникова [63]:

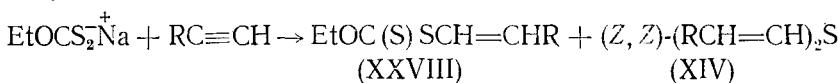


Кроме межмолекулярного взаимодействия дитиокарбаматов и ацетиленов есть примеры внутримолекулярного нуклеофильного присоединения данных солей к тройной связи [66—69]:

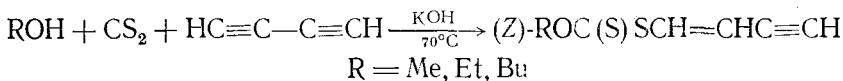


Выход максимальен при  $\text{R}^3 = \text{H}$  [67].

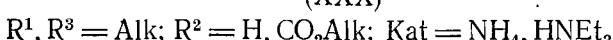
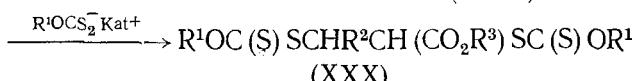
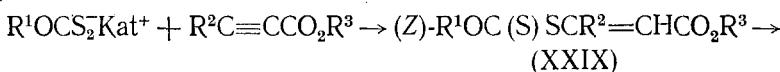
Менее подробно, чем для дитиокарбаматов, изучено присоединение к ацетиленам солей ксантогеновых кислот. Так, отмечено, что подобно дитиокарбаматам, этилксантогенат-анион взаимодействует с неактивированными ацетиленами [70]. Основным продуктом реакции является дивинилсульфид (XIV), хотя в определенных условиях можно выделить промежуточный виниловый эфир (XXVIII):



Присоединение ксантогенат-аниона к диацетилену в спиртовом растворе приводит к образованию соответствующих винилацетиленовых дитиоэфиров ( $Z$ )-конфигурации [71]:

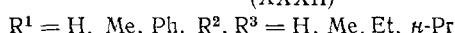
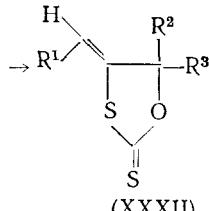
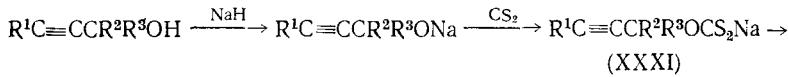


Такие активированные ацетилены, как производные ацетиленкарбоновых кислот, также присоединяют алкилксантогенаты регио- и стереоспецифично с образованием соответствующих виниловых дитиоэфиров (XXIX):

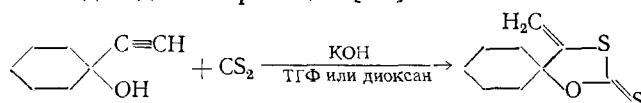


Аддукт (XXIX) ( $R^1=Et$ ,  $R^2=CO_2Me$ ) может реагировать со второй молекулой ксантогената, образуя продукт присоединения состава 2:1 вида (XXX) [39].

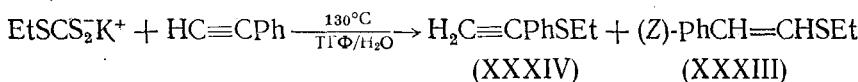
По схеме внутримолекулярного присоединения ксантогенатов к тройной связи протекает реакция сероуглерода с замещенными пропаргиловыми спиртами [72, 73]:



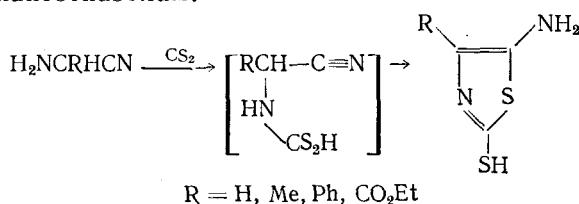
Интермедиаты (XXXI) могут быть выделены алкилированием иодистым метилом в виде метиловых эфиров [74, 75]. Предложены и другие условия эксперимента для данной реакции [76]:



В литературе описан один пример взаимодействия этилтритиокарбоната калия с фенилацетиленом [77]. При этом образуется смесь «обычного» (XXXIII) и «аномального» (XXXIV) продукта присоединения аниона:



Возможна также внутримолекулярная нуклеофильная циклизация с участием тройной связи углерод — азот. Так, в работах [78—80] показано, что реакция сероуглерода с  $\alpha$ -аминонитрилами приводит к 5-амино-2-меркаптоизолам:



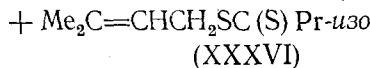
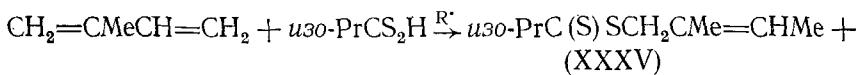
### III. ДИТИОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Производные дитиокарбаминовой и ксантогеновой кислот находят широкое применение в промышленности. В то же время химия дитиокарбоновых кислот  $RCS_2H$ , где  $R=Ar, Alk$ , по ряду причин изучена значительно хуже, чем химия производных дитиокарбаминовой и ксантогеновой кислот [16—18]. Указанные соединения существенно отличаются и от родственных им карбоновых и монотиокарбоновых кислот. Прежде всего,  $RCS_2H$  являются более сильными кислотами, чем  $RCOSH$  и  $RCO_2H$  (величины  $pK_a$  равны 2,55; 3,33 и 4,75 соответственно при  $R=Me$  [81]), и характер их взаимодействия с непредельными соединениями может быть другим.

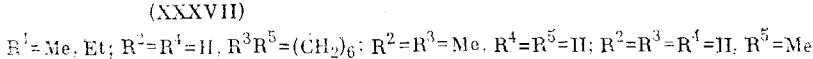
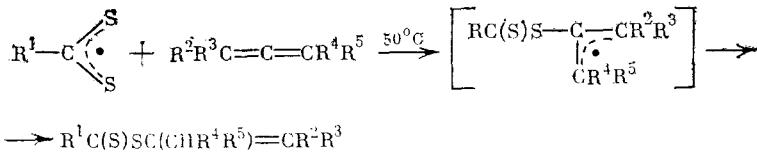
## 1. Присоединение дитиокарбоновых кислот к непредельным соединениям

Для дитиокарбаминовых кислот и других гетерозамещенных дитиокислот примеров радикального присоединения к непредельным соединениям нет. Наоборот, для алифатических дитиокарбоновых кислот подробно изучены реакции радикального присоединения к алканам, диенам, алленам, соединениям с напряженной двойной связью (норборна-диен) [9, 82—85]. Отличительные особенности этих реакций состоят в следующем: дитиокарбоновые кислоты присоединяются по двойным связям неактивированных электроноакцепторными заместителями алканов; реакция инициируется в присутствии источника свободных радикалов и приводит к образованию не только продуктов присоединения — соответствующих дитиоэфиров, но и к продуктам циклоприсоединения (см. следующий раздел).

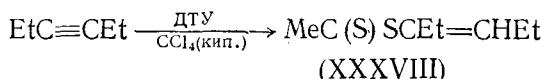
Однако в определенных условиях циклизация может и не наблюдаться. Так, при взаимодействии дитиобензойной кислоты со стиролом в присутствии азо-*bis*-изобутиронитрила образуется исключительно  $\alpha$ -фенилэтилдитиобензоат [84]. Введение источника свободных радикалов в систему изопрен — дитионизомасляная кислота приводит к образованию только смеси дитиоэфиров (XXXV) и (XXXVI) [83] — продуктов 1, 4-присоединения дитиокарбоновой кислоты к олефину:



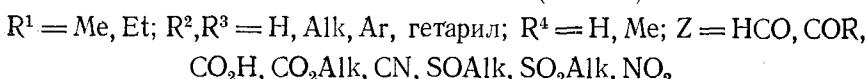
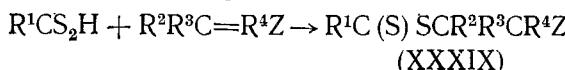
Присоединение дитиокислот к алленам в мягких условиях (40—50° С) приводит к виниловым дитиоэфирам (XXVII) [85]:



Взаимодействие дитиокарбоновых кислот с алкилацетиленами практически не изучено, однако имеются сведения, что свободнорадикальное присоединение дитиоуксусной кислоты (ДТУ) к 3-гексину приводит к смеси (*Z*) - и (*E*) - виниловых дитиоэфиров (XXXVIII) [83]:

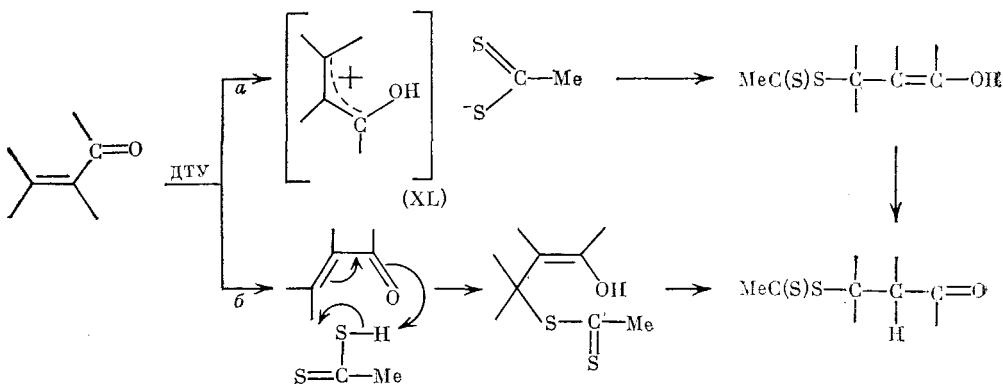


Известный способ получения эфиров дитиокарбоновых кислот можно считать первым примером термического взаимодействия свободных дитиокарбоновых кислот с алкенами, активированными электроноакцепторными заместителями [17, 87]:

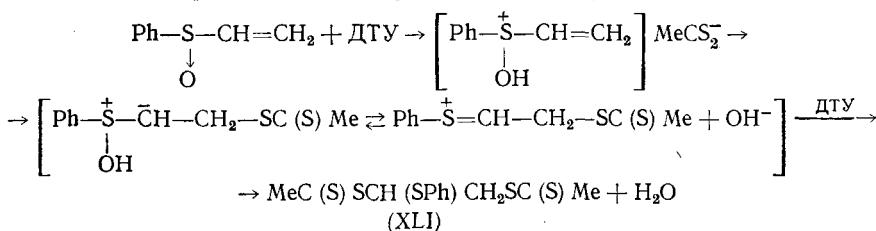


В 1972 г. Оае с сотр. [88] при рассмотрении механизма этой реакции предложили два альтернативных варианта, один из которых (путь *a*) предполагает первоначальное протонирование электроотрицательной группы с образованием интермедиата (XLI) и последующей нуклео-

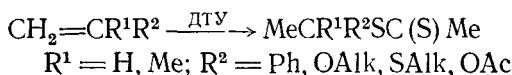
фильтрной атакой дитиоацетат-анионом, а другой (путь б) — согласованное присоединение:



В той же работе [88] найдено, что ДТУ может выступать как реагент, восстанавливающий сульфоксиды, сульфоневые илиды и сульфимииды в соответствующие сульфиды. Так, при взаимодействии ДТУ с фенилвинилсульфоксидом образуется продукт (XLI) присоединения по кратной связи с одновременной перегруппировкой Пуммерера:

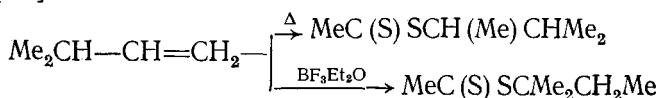


Для алканов с заместителями, не способными к протонированию с образованием интермедиатов типа (XL), взаимодействие с дитиокарбоновыми кислотами приводит к продуктам присоединения по правилу Марковникова:

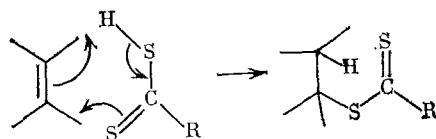


Виниловые эфиры и тиоэфиры вступают в реакцию гораздо легче, чем стирол.

Дальнейшие исследования [9, 82—85] показали, что термическое ( $40$ — $80^\circ\text{C}$ ) присоединение дитиокарбоновых кислот к алканам протекает довольно быстро лишь при активации двойной связи соседним ароматическим кольцом, карбонильной группой или гетероатомом. В случае простых алканов это очень медленный процесс даже при температурах  $\sim 120^\circ\text{C}$ . Присутствие кислот Льюиса ( $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ) вызывает более быстрое, по сравнению с согласованным, ионное присоединение, которое сопровождается обычными для этого типа реакции перегруппировками, например [83]:

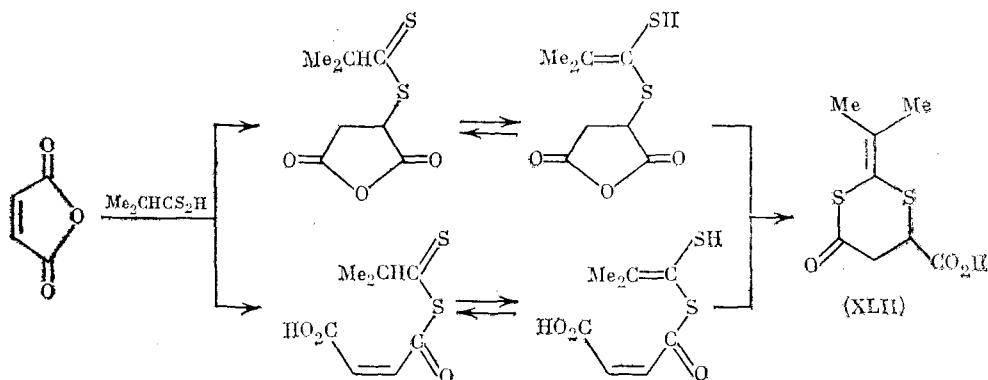


Изучение термической реакции на примере дейтеро-ДТУ показало [83], что имеет место (*Z*)-присоединение. По мнению авторов [83], наиболее вероятный механизм термического присоединения дитиокарбоновых кислот к алканам — бимолекулярная реакция без ионного или радикального интермедиата. Наиболее удобно представить это присоединение как протекающее в результате согласованногоperiциклического сдвига (по аналогии с «еновыми синтезами»):

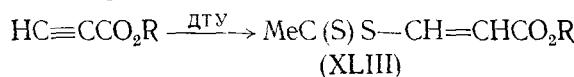


Наличие сопряжения в алкене увеличивает его реакционную способность.

Малеиновый ангидрид реагирует с дитиоизомасляной кислотой количественно, без катализаторов, давая 1,3-дитиан (XLII). Можно предположить, что присоединение в этом случае начинается по C=C-связи, а затем происходит циклизация через ентиольную форму дитиоэфира; однако авторы работы [9] не исключают возможности первоначального раскрытия ангидриданного цикла:

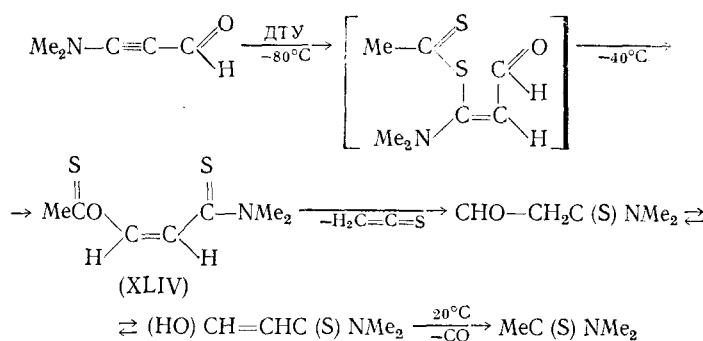


Реакция ДТУ с пропиоловой кислотой при комнатной температуре приводит с количественным выходом к продукту (XLIII) присоединения по Михаэлю [смесь (Z)- и (E)-изомеров в соотношении 6 : 4]. Метилпропиолат реагирует с ДТУ в кипящем  $\text{CCl}_4$  и дает смесь (Z)- и E-изомеров (XLIII) в соотношении 5 : 95; в присутствии кислот Льюиса соотношение изомеров 25 : 75 [86],



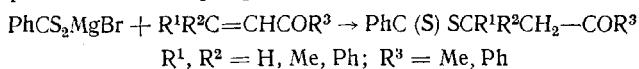
$\text{R} = \text{H}, \text{Me}$

Реакция ДТУ с «пушпульным» ацетиленом — замещенным инамином — приводит к крайне неустойчивому продукту присоединения, который уже при  $-40^\circ\text{C}$  перегруппировывается в соединение (XLIV). Однако в отличие от продуктов присоединения тиокарбоновых кислот, реакция на этом не заканчивается: при нагревании до комнатной температуры ощепляется сначала тиокетен, затем оксид углерода; продуктом реакции является тиоацетамид [89]:



Описано несколько примеров взаимодействия солей дитиобензойной кислоты с  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельными кетонами, протекающих с образованием

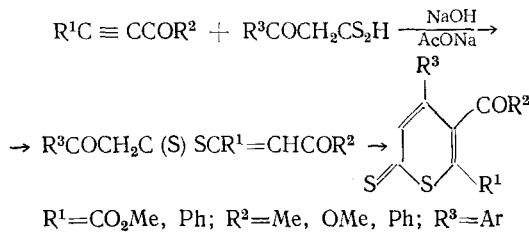
продуктов присоединения [90]:



Было отмечено, что дитиобензоат натрия более реакционноспособен, чем магниевая соль; он реагирует также с бензохиноном и 1,2-дигидро-1-метиленнафтилин-2-оном [90].

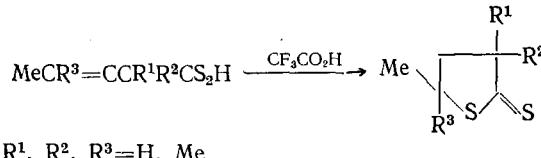
Взаимодействие дитиобензоата триэтиламмония с метилпропиолатом в ацетонитриле при  $-17^{\circ}\text{C}$  в присутствии эквимолярного количества уксусной кислоты протекает стереоселективно как *транс*-присоединение с преимущественным ( $>95\%$ ) образованием (*Z*)- $\text{PhC(S)-CH=CH-CO}_2\text{Me}$  (общий выход 88%) [39].

Конденсация солей  $\beta$ -кетодитиокарбоновых кислот с ДМАД [91] и  $\alpha$ -ацетиленовыми кетонами [92] проходит через стадию нуклеофильного присоединения дитиокарбоновых кислот к тройной связи и приводит к замещенным тиопиранам; в ряде случаев продукты присоединения по Михаэлю были выделены и охарактеризованы [91].

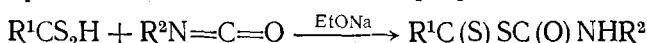


По-видимому, аналогично протекает реакция  $\beta$ -хлор- $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных альдегидов и кетонов с алифатическими дитиокарбоновыми кислотами [92, 93].

Описанное в работе [94] превращение непредельных дитиокарбоновых кислот в  $\gamma$ -дитиолактоны можно рассматривать как пример внутримолекулярного присоединения дитиокарбоновых кислот к двойной связи:



Есть несколько примеров взаимодействия дитиокарбоновых кислот с гетеронепредельными соединениями. Так, реакция ароматических дитиокарбоновых кислот с арилизоцианатами приводит к соответствующим продуктам присоединения по связи  $C=N$  [95]:



При действии ДТУ на дициклогексилкарбодиимид образуются дициклогексилиомочевина и нестабильный ангидрид ДТУ [49]:



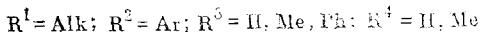
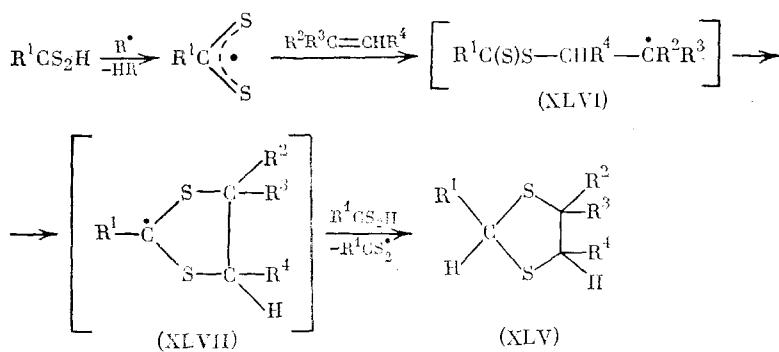
## **2. Циклоприсоединение дитиокарбоновых кислот к непредельным соединениям**

а) Радикальное [3+2]-цикlopрисоединение

Как было показано выше, многие аддукты дитиокарбоновых кислот с непредельными соединениями могут затем образовывать циклические производные. Однако дитиокарбоновые кислоты в присутствии источника свободных радикалов могут и непосредственно вступать в реакции циклизации с кратными связями.

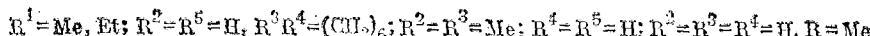
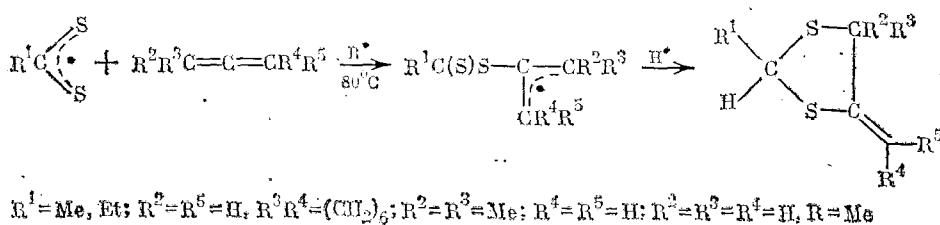
Так, взаимодействие ДТУ со стиролом в присутствии азо-бис-изобутиронитрила приводит не к дитиоэифрам, а к 1,3-дитиоланам (XLV),

причем выход возрастает с увеличением концентрации катализатора [82]:

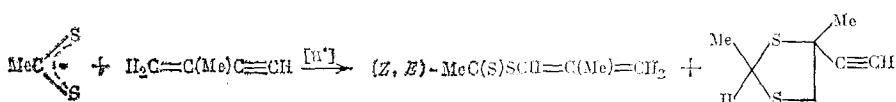


Использование в реакции дейтеро-ДТУ показало, что дейтерирование идет исключительно по атому С(2) дитиоланового кольца. Более подробные исследования показали [84], что дитиоланы (XLV) образуются преимущественно в случае алканов с фенильным заместителем при реакции с алифатическими дитиокарбоновыми кислотами. Циклизация (XLVI)  $\rightarrow$  (XLVII) представляет собой нетривиальный случай тиофильного радикального присоединения по связи  $\text{C}=\text{S}$ .

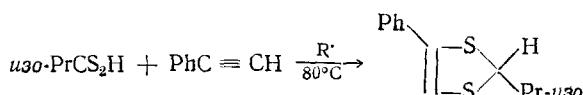
Образование 1,3-дитиоланов наблюдается при взаимодействии дитиокарбоновых кислот с алленами в присутствии источника свободных радикалов и при кипячении в бензоле [85]:



Для винилацетиленовых соединений возможно как свободнорадикальное присоединение, так и циклоприсоединение дитиокарбоновых кислот [86]:



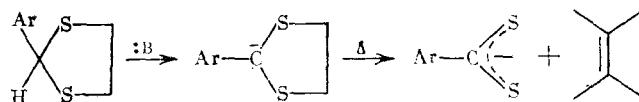
В той же работе [86] показано, что при взаимодействии дитиоизомаслянной кислоты с фенилацетиленом в присутствии азо-бис-изобутиронитрила (при кипячении в бензоле) образуется 2-изопропил-4-фенил-1,3-дитиол:



### б) Анионное [3+2]-циклоприсоединение дитиоат-анионов

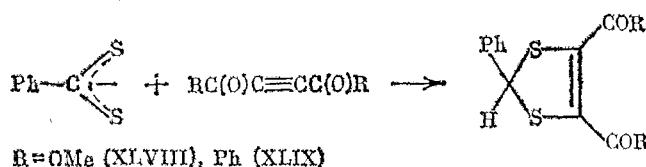
Анионы дитиокарбоновых кислот — изоэлектронные аналоги аллильных анионов. Как известно, процесс циклоприсоединения аллильных анионов к непредельным соединениям разрешен по симметрии [96]. Хотя для самого аллильного аниона эту реакцию осуществить не удалось, такое циклоприсоединение известно для аза- и диазааллильных анионов [97] и большой группы  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных тиоат-анионов и их аналогов (Se, Te) [98].

В 1979 г. предложен метод синтеза ароматических дитиокарбоновых кислот, исходя из 1,3-дитиоланов [99]:

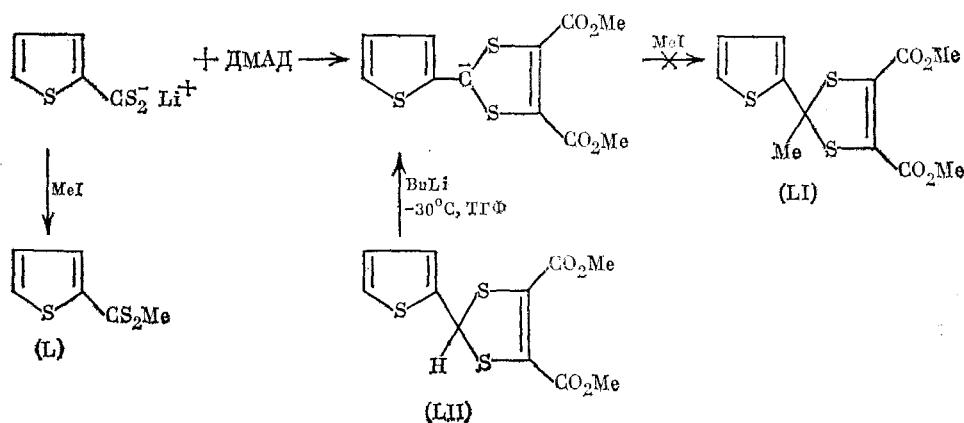


За последние годы этот метод достаточно широко использовали для синтеза производных тритиоугольной кислоты [100—102], а также для получения алифатических дитиокарбоновых кислот из 2-замещенных 1,3-дитиоланов [103]. Указанные синтезы являются примерами анионного [3+2]-циклоэлиминирования. Логично было предположить, что при соответствующем подборе реагентов и условий удастся осуществить и обратную реакцию анионного [3+2]-цикlopрисоединения 1,3-дитиааллильных систем по кратным связям.

Действительно, при взаимодействии дитиобензоата триэтиламмония с ДМАД или дibenзоилацетиленом в ацетонитриле или метаноле при комнатной температуре были получены соответствующие 1,3-дитиолы (XLVIII), (XLIX) [104, 105]:



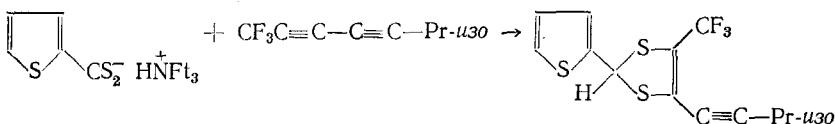
Авторы работ [106, 107] предположили, что 1,3-диполярная активность является общим свойством 1,3-дитиааллильных анионных систем. Однако неожиданно оказалось, что природа радикала у центрального углеродного атома дитиоатной группировки оказывает решающее влияние на характер образующихся продуктов присоединения: в реакцию циклоприсоединения вступают анионы ароматических или гетероарomaticеских систем ( $Ar =$  фенил, 1-нафтил, 2-тиенил, 2-фурил, N-пирролил) [39, 62, 105, 106]. С другой стороны, соли дитиокарбаминовых и ксантогеновых кислот реагируют с ДМАД только с образованием альтернативных аддуктов нуклеофильного присоединения по тройной связи, причем реакция протекает исключительно стереоспецифично как транс-присоединение [39]. Реакция мало зависит от природы растворителя, и в то же время природа катиона соли существенно влияет на ее ход. Так, введение в реакцию магниевой соли 1-нафтилдитиокарбоновой кислоты привело к снижению выхода циклоаддукта до 3—4%, а литиевая соль 2-тиенилдитиокарбоновой кислоты с ДМАД вовсе не реагирует: после часовой выдержки алкилирование иодистым метилом приводит к образованию только метилового эфира 2-тиенилдитиокарбоновой кислоты (L), а не к ожидаемому 2-метильному производному 1,3-дитиола (LI) [63]:



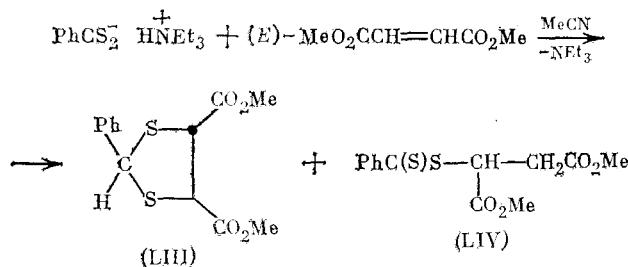
Было убедительно показано, что промежуточный циклический карбанион в виде литиевой соли легко подвергается обратной реакции анионного [3+2]-циклоэлиминирования; при металлизации 1,3-дитиола (LII) (полученного взаимодействием триэтиламмониевой соли 2-тиенилдитиокарбоновой кислоты с ДМАД) бутиллитием в ТГФ при  $-30^{\circ}\text{C}$  с последующим метилированием иодистым метилом в продуктах реакции, как и в предыдущем случае, был обнаружен только метиловый эфир 2-тиенилдитиокарбоновой кислоты (L) [63].

В реакцию циклоприсоединения вступают ацетилены, у которых тройная связь активирована с обеих сторон электроноакцепторными ( $\pi$ - или  $\sigma$ -) заместителями; это эфиры ацетилендикарбоновой кислоты, дibenзоилацетилен [105], метиловый эфир и нитрил фенилпропиоловой кислоты [63], гексафторметил [65].

Ацетилены, у которых тройная связь активирована только одним электроноакцепторным заместителем, реагируют с анионами дитиокарбоновых кислот по схеме анионного стереоселективного *транс*-присоединения [39]; однако в случае реакции триэтиламмониевой соли 2-тиенилдитиокарбоновой кислоты с трифторметилацетиленом наряду с образованием устойчивого ациклического аддукта в реакционной среде был зафиксирован и менее стабильный продукт циклоприсоединения. Только циклоаддукт был выделен при взаимодействии той же соли с изо-пропилтрифторметилдацетиленом [63]:



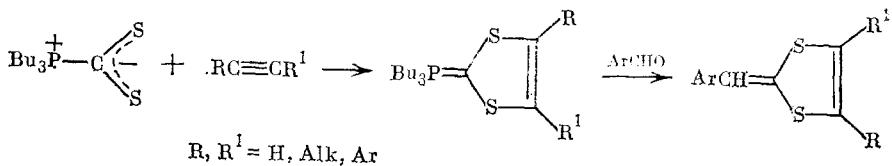
Реакция дитиобензоата триэтиламмония с диметилфумаратом протекает по двум направлениям с образованием как продукта анионного [3+2]-циклоприсоединения (LIII), так и продукта нуклеофильного присоединения по двойной связи по Михаэлю (LIV) в соотношении 2:1 [105]:



Подробное исследование механизма реакции показало, что в условиях реакции аддукт (LIV) при действии основания не может превращаться в циклоаддукт (LIII), минуя стадию распада на исходные компоненты; это косвенно свидетельствует в пользу согласованного механизма циклоприсоединения.

Своеобразными 1,3-дитиаалильными системами, способными к анионному [3+2]-циклоприсоединению, являются бетаины, образующиеся при взаимодействии фосфинов с сероуглеродом, а также формамидиний- и имидазолидинийкарбодитиоаты, полученные из соответствующих тетраминогидридов и сероуглерода.

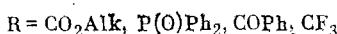
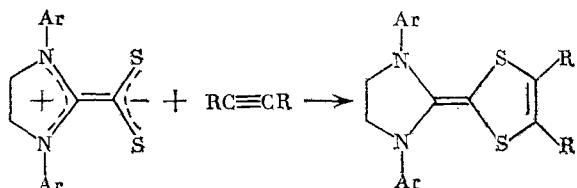
Аддукт сероуглерода с трибутилфосфином реагирует с ацетиленами, имеющими электроноакцепторные заместители, уже при температурах  $-30 \div 0^{\circ}\text{C}$ ; арилацетилены медленно реагируют при комнатной температуре, а сам ацетилен — при температурах выше  $100^{\circ}\text{C}$  с образованием соответствующих фосфорилидов [108, 109]:



При введении в реакционную смесь ароматических альдегидов процесс завершается реакцией Виттига. Необходимо отметить, что кетоны в указанную реакцию не вступают [109].

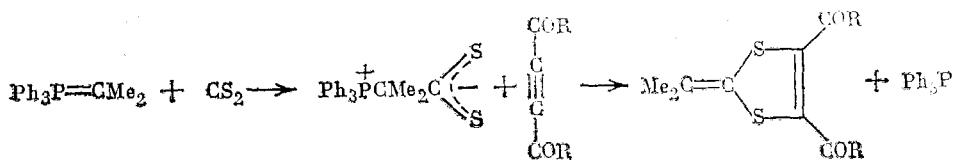
Эта реакция ныне широко применяется для синтеза разнообразных 1,3-дитиольных структур — 2-замещенных 1,3-дитиолов [110] и тетратиафульваленов [111, 112]. Достаточно полный обзор реакций (1,3-дитиолил)триалкилfosфониотетрафторборатов представлен в обзорах [113, 116].

Аналогично реагируют с дважды активированными ацетиленами формамидиний- и имидазолидинийкарбодитиоаты [117], например:

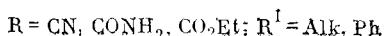
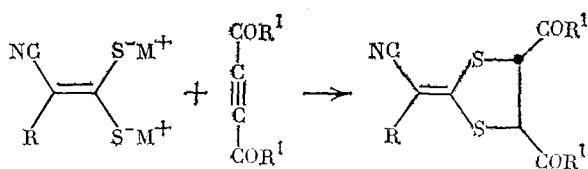


Интересно, что диполярофильные соединения с активированными двойными связями (тетрацианоэтилен, диметиловый эфир дицианоформаровой кислоты, дibenзиловый эфир азодикарбоновой кислоты) не вступают в реакцию [118].

Бетаины, у которых 1,3-дитиааллильная система аниона отделена от положительно заряженного центра атомом углерода, были получены при взаимодействии трифенилфосфонийилидов с сероуглеродом [119—121]. 1,3-Дитиааллильная система полученных  $\alpha$ -(трифенилфосфонио)алкилдитиокарбоксилатов реагирует с тройной связью, активированной с обеих сторон электроноакцепторными заместителями, по схеме анионного [3+2]-циклоприсоединения с образованием 2-алкилиден-1,3-дитиолов; фактором, определяющим такое течение реакции, является последующая стабилизация промежуточно возникающего циклического цвиттериона за счет элиминирования трифенилфосфина и образования экзоциклической двойной связи [112, 113]:



Соли 1,1-венилидендитиолов легко образуются при взаимодействии сероуглерода и соединений с активной метиленовой группой в присутствии оснований. Эти соли, которые можно рассматривать как дианионы соответствующих дитиокарбоновых кислот, также легко реагируют с дважды активированными ацетиленами, давая в качестве продуктов реакции транс-4,5-дизамещенные 2-алкилиден-1,3-дитиоланы [124—126]:



Рассмотренные выше реакции присоединения дитиокислот к непредельным соединениям помимо практической и синтетической важности представляют несомненный интерес и с теоретической точки зрения. Зачастую изменение, казалось бы, не очень существенное, деталей строения реагентов и условий реакции приводят к разительным качественным переходам от одного механизма к другому, которые с современных теоретических позиций иногда бывает нелегко объяснить.

## ЛИТЕРАТУРА

- ✓ 1. Трофимов Б. А., Амосова С. В. В кн.: Диинилсульфид и его производные. Новосибирск: Наука, 1983, с. 119.
2. Trofimov B. A. Sulfur Rep. 1983, V. 3, p. 83.
3. Trofimov B. A., Amosova S. V. Ibid., 1984, v. 3, p. 323.
4. Trofimov B. A. Z. Chem. 1986, B. 26, S. 41.
5. Nakai T., Shioya K., Okawara M. Makromol. Chem., 1967, B. 108, S. 95.
6. Ауцус Г., Накагава У. Яп. заявка 52-132093 (1977); РЖХим, 1978, 19C482.
7. Barnes J., Esslemont G., Holt P. Makromol. Chem., 1975, B. 176, S. 275.
8. Daly W. H., Lee C. D. J. Polym. Sci., 1975, v. 13, p. 105.
9. Gressier J.-C., Levesque G. Bull. Soc. chim. France, 1976, p. 1151.
10. Furdik M., Konecny V., Truchlik S. Acta Fac. Rerum. Natur. Univer. Comenianae (Chemia), 1968, № 13, p. 45.
11. Furdik M., Konecny V., Priebradny S., Truchlik S. Ibid., 1968, № 13, S. 53.
12. Konecny V., Priebradny S., Truchlik S., Sutoris V. Ibid. 1970, № 14, p. 47.
13. Wain R. L., Sobotka W., Spencer D. M. Ann. appl. Biol., 1963, p. 445.
14. Cain E. N., Warrener R. N. Austral. J. Chem., 1970, v. 23, p. 51.
15. Narita M., Pittman C. V. Synthesis, 1976, p. 489.
16. Scheithauer S., Mayer R. Thio- and Dithiocarboxylic Acids and Their Derivatives. In: Topics in Sulfur Chemistry. V. 4./Ed. Senning A. Stuttgart: G. Thieme Publishers, 1979.
17. Янсон Э. Ю. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 2020.
18. Ramadas S. R., Srinivasan P. S., Ramachandran J., Sastry V. Synthesis, 1983, p. 605.
19. Yokoyama M., Imamoto T. Synthesis, 1984, p. 797.
20. Jansen J. E. Пат. США 2440095 (1948); C. A., 1948, v. 42, p. 5473.
21. Jansen J. E., Mathes R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2866.
22. Hoff S., Blok A. P. Rec. trav. chim., 1973, v. 92, p. 631.
23. Garraway J. L. J. Chem. Soc., 1964, p. 4004.
24. Garraway J. L. Ibid., 1964, p. 4008.
25. Акопян Т. Р., Хачатрян Р. М., Вартанян С. А. Арм. хим. журн., 1974, т. 27, с. 319.
26. Акопян Т. Р., Хачатрян Р. М., Вартанян С. А. Там же, 1972, т. 25, с. 975.
27. Delaby R., Damies R., Seyden-Penne R. Compt. rend., 1954, v. 238C, p. 121.
28. Delaby R., Damies R., Seyden-Penne R. Ibid., 1956, v. 242, p. 910.
29. Buess C. M. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 6613.
30. Seyden-Penne R. Ann. chim. (France). 1958, v. 3, p. 599.
31. Kreutzkamp N., Peschel H. Arch. Pharm., 1971, B. 304, S. 477.
32. Schweiger K. Monatsh. Chem., 1980, B. 111, S. 1175.
33. Nagase H. Chem. Pharm. Bull., 1973, v. 21, p. 1132.
34. Hook E. O., Beegle L. C., Wystrach V. P. Пат. США 2786866 (1957), C. A., 1957, v. 51, 12154.
35. Rani R. M., Naidu M. R. S. Indian J. Chem., 1985, v. B24, p. 289.
36. Kreutzkamp N., Oei H. Y., Peschel H. Arch. Pharm., 1971, B. 304, S. 649.
37. Scott W. Пат. США 2414066 (1947); C. A., 1947, v. 41, 2437.
38. Rowan E. V. Пат. США 3945938 (1976); C. A., 1976, v. 84, 181914.
39. Дрозд В. Н., Петров М. Л., Попова О. А., Вязгин А. С. Журн. орган. химии, 1984, т. 20, с. 1189.
40. Kitazume T., Sasaki S., Ishikawa N. J. Fluor. Chem. 1978, v. 12, p. 193.
41. Hasegawa K., Hirooka S., Sasaki T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 696.
42. Hasegawa K., Hirooka S., Sasaki T. Ibid., 1973, v. 46, p. 2894.
43. Недоля Н. А., Комелькова В. И., Трофимов Б. А. Журн. орган. химии, 1985, т. 21, с. 1173.
44. Трофимов Б. А., Амосова С. В., Иванова Н. И., Тарасова О. А., Альперт М. Л., Дмитриева Г. В., Сигалов М. В. Там же, 1986, т. 22, с. 2145.
45. Kreutzkamp N., Peschel H. Pharmazie, 1970, B. 25, S. 322.
46. Garraway J. L. J. Chem. Soc., 1962, p. 4072.
47. Царенко С. В., Гнатюк П. П., Игнатов В. А., Малий В. А. Изв. вузов. Химия, хим. технология, 1980, т. 23, с. 836.
48. Simmons H. E., Vest R. D., Vladuchick S. A., Webster O. W. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 5113.
49. Nikolajczyk M., Kielbasinski P. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 233.
50. Warrener R. N., Cain E. N. Chem. Ind., 1964, p. 1989.
51. Warrener R. N., Cain E. N. Austral. J. Chem., 1971, v. 24, p. 785.
52. Handy C. T., Sauer J. C. Пат. США 2579384 (1951); C. A., 1952, v. 46, 6149.
53. Sayer J. C. J. Org. Chem., 1959, v. 24, p. 1592.

54. Трофимов Б. А., Иванова Н. И., Амосова С. В. Журн. орган. химии, 1979, т. 15, с. 2337.
55. Соколянская Л. В., Вавилова А. Н., Волков А. Н., Трофимов Б. А. Там же, 1981, т. 17, с. 2269.
56. Garraway J. L. J. Chem. Soc., 1962, p. 4077.
57. Kishida L., Terada A. Chem. Pharm. Bull., 1968, v. 16, p. 1351.
58. Азербаев И. Н., Цой Л. А., Айтхожаева М. Ж., Ким Д. Г., Красномолова Л. П. В сб.: Биологически активные соединения. Л.: Наука, 1968, с. 116.
59. Трофимов Б. А., Амосова С. В., Иванова Н. И., Верещагин Л. И., Гаврилов А. Д. А. с. СССР 556137 (1975); Б. И., 1977, № 16, с. 4.
60. Baddar F. G., Al-Hajjar T. N., El-Raues N. R. J. Heterocycl. Chem., 1976, v. 13, p. 691.
61. Nagase H. Chem. Pharm. Bull., 1973, v. 21, p. 279.
62. Кузьмина Н. Я., Петров М. Л., Петров А. А. Журн. орган. химии. 1984, т. 20, с. 2551.
63. Кузьмина Н. Я. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1985.
64. Angadiyavar C. S., Gudy M. N., George M. V. Indian J. Chem., 1972, v. 10, p. 888.
65. Петров М. Л., Турбанова Е. С., Кузьмина Н. Я., Степанова Н. П., Петров А. А. Журн. орган. химии, 1984, т. 20, с. 2662.
66. Batty J. W., Weedon B. C. L. J. Chem. Soc., 1949, p. 786.
67. Азербаев И. Н., Айтхожаева М. Ж., Цой Л. А. В сб.: Химия ацетилена и технология карбида кальция. Алма-Ата: Казахстан, 1972, с. 154; РЖХим, 1973, 8Ж416.
68. Hanefeld W. Arch. Pharm., 1984, B. 317, S. 297.
69. Hanefeld W., Schlitzer M., Gösseln J. V. Ibid., 1985. B. 318, S. 185.
70. Трофимов Б. А., Амосова С. В., Гусарова Н. К., Коростова С. Е., Салимгареева Ф. Г., Скатова Н. Н., Воронков М. Г. Доклады IV Всесоюз. конф. по химии ацетилена. Т. 2, Алма-Ата: Казахстан, 1972, с. 455.
71. Волков А. Н., Вавилова А. Н., Трофимов Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 2808.
72. Tomita K., Nagano M., Oka H. Chem. Pharm. Bull., 1968, v. 16, p. 914.
73. Tomita K., Nagano M. Ibid., 1968, v. 16, p. 1324.
74. Tomita K., Nagano M. Ibid., 1968, v. 16, p. 1907.
75. Tomita K., Nagano M. Ibid., 1968, v. 16, p. 1911.
76. Bergold W., Dimroth P., Pasedach H., Schefczik E. 100 Jahre BASF Aus Forsch., 1965, p. 95; C. A., 1965, v. 63, 16322.
77. Иванова Н. И., Сигалов М. В., Амосова С. В., Трофимов Б. А. Журн. орган. химии, 1983, т. 19, с. 515.
78. Cook A. H., Heilbron I., Leavy A. L. J. Chem. Soc., 1947, p. 1598.
79. Cook A. H., Heilbron I., Leavy A. L. Ibid., 1947, p. 1610.
80. Cook A. H., Heilbron I., Leavy A. L. Ibid., 1948, p. 201.
81. Jassen M. J. In: The Chemistry of Carboxilic Acids and Esters. L: Intersci. Publ., 1969, p. 705.
82. Levesque G., Tabak G., Outurquin F. Compt. rend., 1975, t. 280C, p. 1289.
83. Levesque G., Gressier J.-C. Bull. Soc. chim. France, 1976, p. 1145.
84. Levesque G., Tabak G., Outurquin F., Gressier J.-C. Ibid., 1976, p. 1156.
85. Gressier J.-C., Levesque G., Mahjoub A., Thuillier A. Ibid., 1979, p. 355.
86. Levesque G., Mahjoub A. Tetrahedron Letters., 1980, p. 2247.
87. Thompson R. B., Chencik J. A. Пат. США 2846461 (1958); C. A., 1959, v. 53, 2094.
88. Oae S., Yagihara T., Okabe T. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 3203.
89. Neuenschwander M., Bart G., Niederhauser R. Chimia, 1973, B. 27, S. 73.
90. Ramachandran J., Ramadas S. R., Pillai C. N. Org. Preparation and Procedures Int., 1981, v. 13, p. 71.
91. Ramachandran J., Ramadas S. R., Pillai C. N. Ibid., 1981, v. 13, p. 81.
92. Pradère J.-P., Guene A., Duguay G., Guemas J.-P., Quiniou H. Compt. rend. 1963, t. 269C, p. 929.
93. Scheithauer S., Mayer R. Z. Chem., 1969, B. 9, S. 59.
94. Schonufts M., Meijer J., Vermeer P., Brandsma L. Synthesis, 1978, p. 439.
95. Kato S., Mifani T., Miruta M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 3653.
96. Будворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971, с. 97.
97. Kauffmann T. Angew. Chem., 1974, B. 86, S. 715.
98. Петров М. Л., Петров А. А. Успехи химии, 1987, т. 56, с. 267.
99. Gonella N. C., Lashmikantham M. V., Cava M. P. Synth. Commun., 1979, v. 9, p. 19.
100. Tanimoto S., Oida T., Hatanaka K., Sugimoto T. Tetrahedron Letters., 1981, v. 22, p. 655.
101. Hatanaka K., Tanimoto S., Oida T., Okano M. Ibid., 1981, v. 22, p. 5195.
102. Tanimoto S., Oida T., Kokubo T., Okano M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1982, v. 55, p. 339.
103. Lion C. Compt. rend., 1982, v. 294C, p. 431.
104. Дрозд В. Н., Попова О. А. Журн. орган. химии, 1980, т. 16, с. 2616.
105. Дрозд В. Н., Попова О. А., Вязгин А. С., Дмитриев Л. Б. Там же, 1983, т. 19, с. 847.
106. Петров М. Л., Бобылев В. А., Петров А. А. Там же, 1981, т. 17, с. 1772.
107. Петров М. Л., Бобылев В. А., Петров А. А. Там же, 1981, т. 17, с. 1788.

108. Hartzler H. D. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 93, p. 4961.
109. Hartzler H. D. Пат. США 3781281 (1973); РЖХим., 1974, 22H219.
110. Pittman C. U., Narita M. Chem. Commun. 1975, p. 960.
111. Крейцберга Я. Н., Каллара Р. Б., Нейланд О. Я. Химия гетероциклических соединений, 1982, с. 476.
112. Melby L., Russel C., Hartzler H. D., Sheppard W. A. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 2456.
113. Saito M., Gonella N., Cava M. P. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 930.
114. Ходорковский В. Ю., Нейланд О. Я. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1982, с. 131.
115. Ходорковский В. Ю., Нейланд О. Я. Там же, 1985, с. 645.
116. Krief A. Tetrahedron, 1986, v. 42, p. 1209.
117. Behringer H., Falkenberg J. Tetrahedron Letters, 1967, p. 1895.
118. Krasuski W., Nikolaus D., Regitz M. Liebigs Ann. Chem., 1982, S. 1451.
119. Purello G., Findaca P. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1976, p. 692.
120. Bestmann N. J., Engler R., Hartung H., Roth K. Chem. Ber., 1979, B. 112, S. 28.
121. Schaumann E., Grabley F. F. Liebigs Ann. Chem., 1979, S. 1702.
122. Дрозд В. Н., Вязгин А. С. Журн. орган. химии, 1983, т. 19, с. 2210.
123. Дрозд В. Н., Вязгин А. С. Там же, 1985, т. 21, с. 1335.
124. Дрозд В. Н., Вязгин А. С. Там же, 1985, т. 21, с. 454.
125. Дрозд В. Н., Вязгин А. С., Комарова Е. Н. Там же, 1986, т. 22, с. 2443.
126. Юфит Д. С., Стручков Ю. Т., Комаровъ Е. Н., Вязгин А. С., Дрозд В. Н., Там же, 1986, т. 22, с. 2448.

Ленинградский технологический  
институт имени Ленсовета;  
Московская сельскохозяйственная  
академия имени К. А. Тимирязева