

УДК 542.91 : 542.952.1 : 547.333.3 : 547.446.5

**АМИНЫ КАК ДОНОРЫ ГИДРИД-ИОНОВ В РЕАКЦИЯХ
С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ НЕНАСЫЩЕННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**
Кайтмазова Г. С., Гамбарян Н. П., Рохлин Е. М.

Систематизированы реакции восстановления электрофильных кратных связей ($C=C$, $C=O$, $C=N$, $N=N$) аминами (обычно третичными), содержащими атомы водорода в α -положении. Ключевая стадия в таких реакциях — образование соли иммония — формально рассматривается как перенос гидрид-иона от амина к соединению с кратной связью, хотя истинный механизм может быть другим. Рассмотрены дальнейшие превращения образующихся интермедиатов (иммоний-катионов, енаминов, аминокарбенов), в том числе реакции ацилирования и циклоприсоединения. Обсуждаются синтетические возможности этих реакций для получения различных функционально замещенных линейных и гетероциклических соединений.

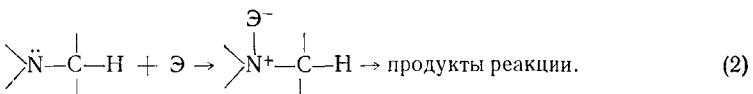
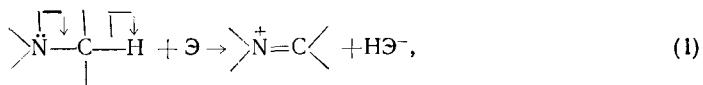
Библиография — 127 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

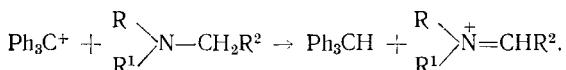
I. Введение	2011
II. Восстановление связи $C=C$	2014
III. Восстановление связи $C=O$	2018
IV. Восстановление других кратных связей	2027

I. ВВЕДЕНИЕ

Алифатические, циклоалифатические и гетероциклические амины, содержащие атомы водорода в α -положении, являются потенциальными донорами гидрид-ионов и могут участвовать в восстановлении достаточно активных электрофильных соединений (уравнение (1)). Эта способность отщеплять гидрид-ион с образованием иммоний-катиона во многих случаях подавляется конкурирующими реакциями, которые начинаются с присоединения электрофильного партнера (уравнение (2)) [1].



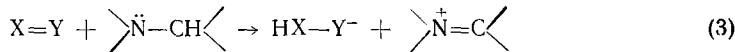
Тем не менее, реакции окисления углеродных фрагментов в аминах довольно широко распространены и могут осуществляться под действием более или менее сильных окислителей, таких, как свободные галогены [2, 3], другие неорганические окислители [4], а также классические акцепторы гидрид-ионов [5, 6] — ионы триарилкарбения [1, 7—12]:



Превращение последнего типа ответственно за термовыцветание триарилметановых красителей, содержащих карбкатионный центр наряду с диалкиламиногруппами [13].

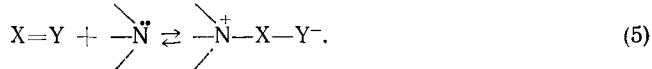
Хорошо известно также электрохимическое окисление аминов [14]. Важное значение в живой природе имеет их ферментативное окисление [4].

К числу реагентов, способных к таким реакциям, которые формально можно рассматривать как отщепление гидрид-иона из α -положения амина, относятся и различные электрофильные ненасыщенные соединения, содержащие кратные связи — активированные олефины, карбонильные соединения, их гетероаналоги и т. п. К настоящему времени накоплен достаточно большой материал по реакциям такого типа (уравнение (3)).



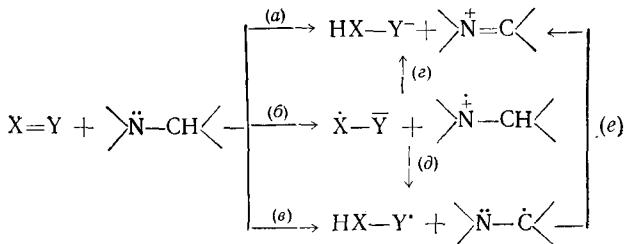
В данном обзоре предпринята попытка систематизировать этот материал, причем в основном рассматриваются термические реакции. Электрохимическому [14] и фотохимическому [15] окислению аминов посвящены обширные обзоры.

В реакции типа (3) обычно вовлекались третичные амины, реже вторичные или первичные. Вероятно, это объясняется тем, что в последних случаях возможны другие превращения, главным образом присоединение по кратной связи (уравнение (4)). Третичные амины также могут присоединяться по кратным связям, например, $C=C$ [16—19] или $C=O$ [20—22], но, как правило, эти реакции обратимы (уравнение (5)).



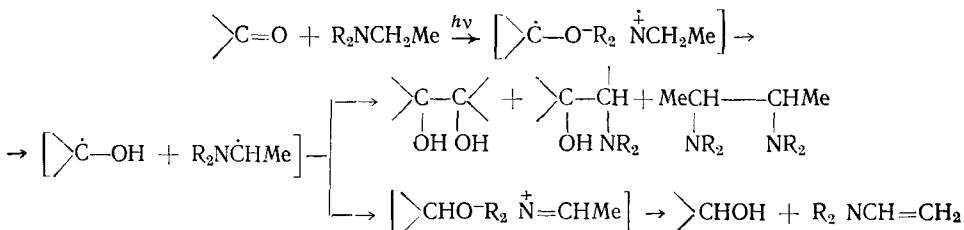
В принципе реакции типа (3) могут осуществляться, по крайней мере, четырьмя путями (схема 1): 1) прямой гидридный перенос (*a*): 2) перенос e^- с образованием ион-радикальной пары (обычно через комплекс с переносом заряда (КПЗ)), затем перенос H^+ и снова перенос e^- (*b*)—(*d*)—(*e*); 3) перенос e^- , затем перенос H^+ (*b*)—(*e*); 4) перенос H^+ с последующим переносом e^- (*b*)—(*e*).

Схема 1



Иногда для рассматриваемого типа реакций предполагается прямой перенос гидрид-иона (вариант (1)), но более вероятными, по-видимому, обычно являются механизмы, включающие промежуточное образование КПЗ (варианты (2) и (3)) [4, 23—27]. В их пользу свидетельствует часто наблюдаемое моментальное изменение окраски при смешении реагентов и известные случаи образования комплексов аминов с различными акцепторами электронов, не сопровождающиеся дальнейшими превращениями [23—25, 28, 29].

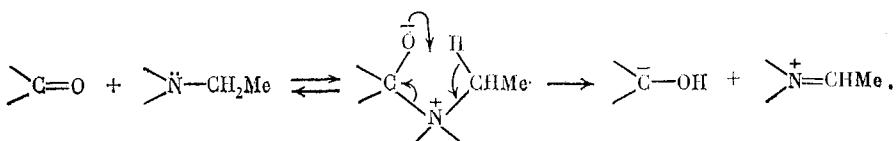
При фотохимическом окислении аминов, как правило, осуществляется вариант (2) [15, 30—33]. Свободные радикалы, образующиеся на стадии (*d*), могут не только диспропорционировать на анион и катион (стадия (*e*)), но и сдваиваться [15, 30—32, 34—37], например:



Кроме того, эти свободные радикалы можно идентифицировать с помощью «ловушки» — трет-нитрозобутана [38]. Не исключено, что в некоторых фотохимических реакциях радикальная пара образуется непосредственно из реагентов за счет переноса Н⁺ (вариант (4)), минуя ион-радикальную стадию [32, 39, 40]. Имеются доказательства того, что механизм зависит от природы растворителя: в неполярных средах непосредственно образуется радикальная пара, а в полярных реакция идет через ион-радикалы [39, 40].

В термических реакциях обычно осуществляется вариант (3) и образование свободных радикалов не наблюдается [23]¹ (см., впрочем [43]). Общая тенденция такова, что в фотохимических реакциях преимущественно образуются продукты сдавивания свободных радикалов (например, пинаконы из карбонильных соединений [15, 30—32]), а в термических — продукты превращения солей иммония.

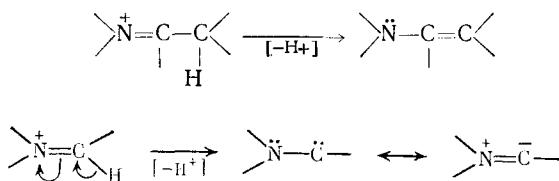
Еще одна возможная схема окисления амина ненасыщенным соединением — фрагментация промежуточно образующегося бетаина с «обычным» перемещением пары электронов при разрыве связи С—N [44—46]², например:



Однако как бы ни шла реакция — через КПЗ, через бетаин или путем прямого переноса гидрид-иона — окисление амина приводит к соли иммония. В большинстве случаев истинный механизм не исследован; тем не менее, основываясь на результате реакции, такое превращение обычно называют гидридным переносом.

В некоторых случаях соль иммония является конечным продуктом, в других — промежуточным (записанным, например, методом ЯМР, или только предполагаемым).

Анионная часть соли иммония HX—Y[−] (CHO^- , $\text{CH}\bar{\text{N}}^-$ и т. п.) может присоединить протон из среды или подвергнуть депротонированию иммоний-катион. В результате отщепления протона из β -положения образуется енамин; при отсутствии атома водорода в этом положении, за счет α -элиминирования может возникать аминокарбен:



Эти реакционноспособные частицы обычно не выделяются, а вступают в дальнейшие реакции, например, с участием следующей молекулы исходного ненасыщенного соединения.

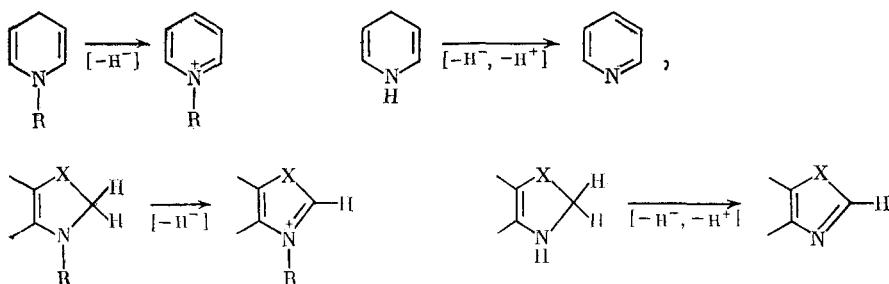
Сильнейшими донорами гидрид-ионов являются дигидроароматические гетероциклы, такие, как 1,4-дигидропиридины³, тиазолины и имидазолины. Так, они способны восстанавливать гексафторацетон [49, 50], гексахлорацетон [28, 51, 52], тиобензофенон [53], трифторацетофе-

¹ Кислотность катион-радикалов третичных аминов незначительна ($pK_a \sim 15$); это, вместе с существенным уменьшением прочности α -С—Н-связи при переходе от амина к его катион-радикалу, говорит в пользу варианта (3), включающего перенос Н⁺ [41]. О различных путях фрагментации катион-радикалов см. [42].

² Под «обычным» направлением можно понимать перемещение пары электронов, образующей связь, к положительно заряженному атому азота, что приводит к расщеплению бетаина на исходные компоненты.

³ Важнейшую роль в биохимических процессах окисления — восстановления играют коферменты типа NADH, содержащие дигидропиридиновый цикл [47, 48].

ион [26, 27], имины и енамины [54], непредельные карбонильные соединения [55–57], галогенхиноны [23], галогенангидриды карбоновых кислот [58]. Движущая сила этих реакций — образование ароматической системы:



Однако достаточно электрофильные кратные связи могут восстанавливаться и обычными алифатическими, жирноароматическими или насыщенными гетероциклическими аминами.

Следует подчеркнуть, что окислительно-восстановительные превращения при взаимодействии аминов с ненасыщенными соединениями представляются важными с разных точек зрения. Так, они позволяют из простых и доступных реагентов синтезировать соединения, которые трудно получить другим путем. Характерные примеры — синтезы на основе триэтиламина с промежуточным образованием неустойчивого диэтилвиниламина (см. ниже). Кроме того, необходимо учитывать ограничения, накладываемые возможностью подобных реакций, при традиционном использовании третичных аминов в качестве основных (или нуклеофильных) реагентов либо катализаторов.

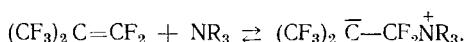
II. ВОССТАНОВЛЕНИЕ СВЯЗИ С=С

Для того, чтобы олефиновая двойная связь проявила достаточную электрофильную реакционную способность, она должна быть активирована электронооттягивающими заместителями. Это условие является необходимым и в случае реакций с аминами — донорами гидрид-иона.

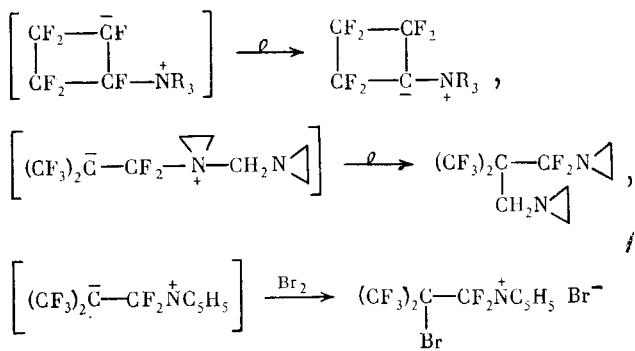
1. Фторолефины

Фторолефины довольно активны в реакциях с нуклеофилами. Однако тетрафторэтапен в обычных условиях с третичными аминами не реагирует; некоторые третичные амины используются в качестве стабилизаторов для предотвращения самопроизвольной полимеризации тетрафторэтапена [59]. Взаимодействие тетрафторэтапена с триэтиламином при γ -облучении приводит лишь к продуктам теломеризации $\text{Et}_2\text{NCHMe}\cdot(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$ [60].

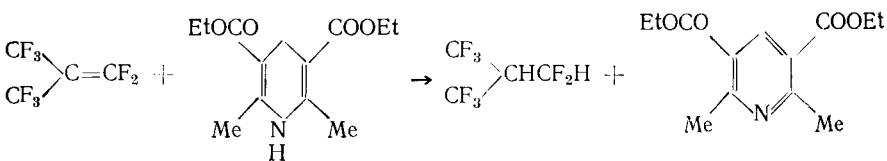
Более электрофильные перфторцикlobутен и перфторизобутилен при реакциях с третичными аминами, очевидно, дают биполярные ионы, например:



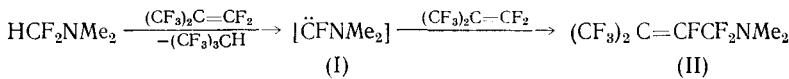
Косвенным подтверждением такой реакции является то, что способность третичных аминов катализировать димеризацию *бис*-трифторметилкетениминов подавляется добавлением перфторизобутилена (скорость реакции уменьшается более, чем в 100 раз) [16]. В некоторых случаях выделены продукты превращения биполярных интермедиатов, образующиеся за счет перегруппировок [16, 17, 61] или реакции с «внешним» электрофилом [62]:



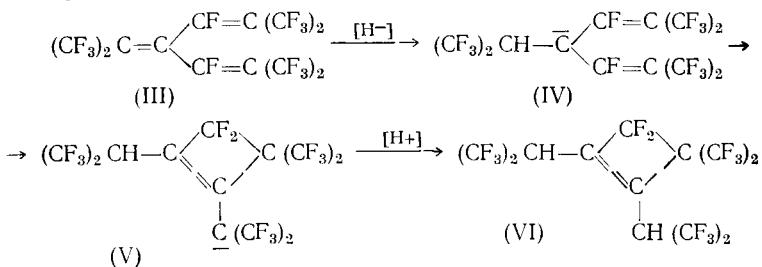
Склонностью к образованию биполярных ионов, в которых гидридная подвижность атомов водорода незначительна, возможно, и объясняется тот факт, что перфторизобутилен не восстанавливается алифатическими или жирноароматическими третичными аминами и только с эфиром Ганча дает небольшие количества дигидрида при 120°С [63]:



С α,α -дифтортриметиламином перфторизобутилен реагирует как де-гидрофторирующий агент, превращая его в аминокарбен (I); последний при взаимодействии со следующей молекулой перфторизобутилена внедряется в связь C—F и дает амин (II) [64]:

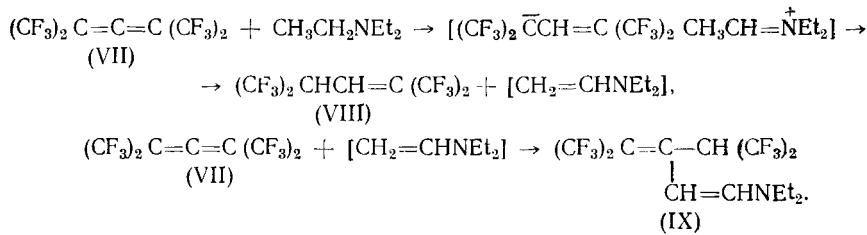


Введение в молекулу перфторизобутилена двух объемистых перфторизобутенильных групп препятствует образованию биполярного иона с третичным амином, не уменьшая в то же время электрофильности фторолефина; поэтому кросс-конъюгированный перфтортриен (III) легко отщепляет гидрид-ион от третичных аминов уже при комнатной температуре с образованием карбаниона (IV). Этот линейный карбанион изомеризуется далее в циклический карбанион (V), а протонирование последнего приводит к замещенному циклобутену (VI) [65]:



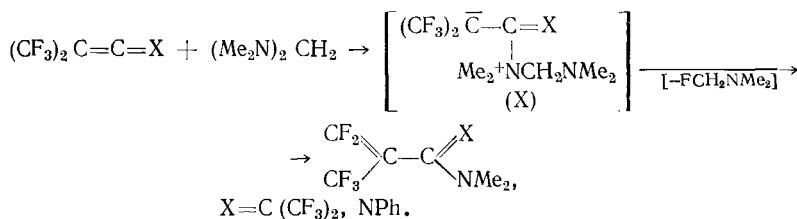
Наиболее активным донором гидрид-иона в этой реакции является 1,3-диметилбензимидазолин; диметилбензиламин и триэтиламин сравнимы по активности.

Третичные амины восстанавливают и кумулированную связь C=C в тетракис-(трифторметил)аллене (VII) [66]. Взаимодействие с триэтиламином при 65°С приводит к образованию дигидроолефина (VIII) и диенамина (IX); последний, очевидно, является продуктом конденсации исходного аллена (VII) с промежуточно образующимся диэтилваниламином:



С 1,3-диметилбензимидазолином аллен (VII) дает дигидроолефин (VIII) уже при комнатной температуре; в качестве доноров протона в этой реакции используются трифенилметан и фенилацетилен [50].

бис-(Диметиламино)метан должен обладать повышенной гидридной активностью по сравнению с триэтиламином. Однако при действии его на тетракис-(трифторметил)аллен или N-фенил-бис-(трифторметил)-кетенимин наблюдается не восстановление, а «алильное» замещение атома фтора на диметиламиногруппу (вероятно, с промежуточным образованием бетаина (X)), причем кумулированная система двойных связей переходит в 1,3-диеновую (или гетеродиеновую) [67]:

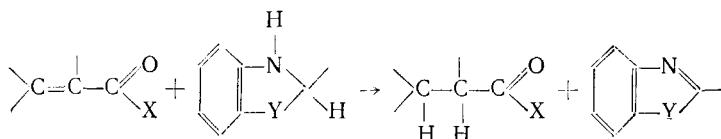


Такое расщепление под действием электрофильных агентов с образованием диметиламинометильного катиона, который связывается с анионной частью электрофила, вообще характерно для бис-(диметиламино)-метана [68, 69].

Таким образом, из изученных фторолефинов и родственных соединений лишь перфтортриен (III) и аллен (VII) вступают в реакцию нуклеофильного ионного гидрирования (ср. [6, 50, 65]) при действии третичных алифатических и жирноароматических аминов.

2. α,β -Ненасыщенные карбонильные соединения и их аналоги

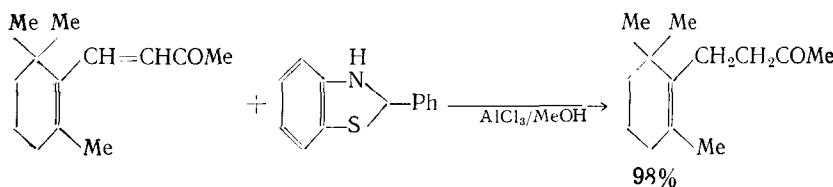
Использование азотсодержащих дигидрогетероароматических соединений в качестве восстановителей позволило в последние годы разработать препаративные методы гидрирования связи $\text{C}=\text{C}$ без затрагивания функциональных групп:



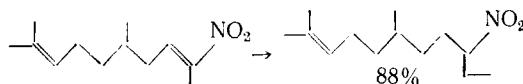
Восстановление большого числа активированных олефинов $\text{RR}'\text{C}=\text{CXY}$ показало, что легкость гидрирования связи $\text{C}=\text{C}$ падает в ряду X, Y: CN, CN>CN, COOR>NO₂, H>COOR, COOR>цианогруппами еще больше увеличивает активность олефина, так что тетрацианэтилен восстанавливается не только дигидрогетероароматическими, но и такими дигидроароматическими соединениями, как 1,2-дигидранафталин [70, 71].

Эфиры α,β -ненасыщенных карбоновых кислот и α,β -ненасыщенные кетоны восстанавливаются дигидрогетероароматическими соединениями только в присутствии кислот Льюиса [56]. В сопряженных диенонах

можно селективно восстановить лишь α,β -C=C-связь [55]:



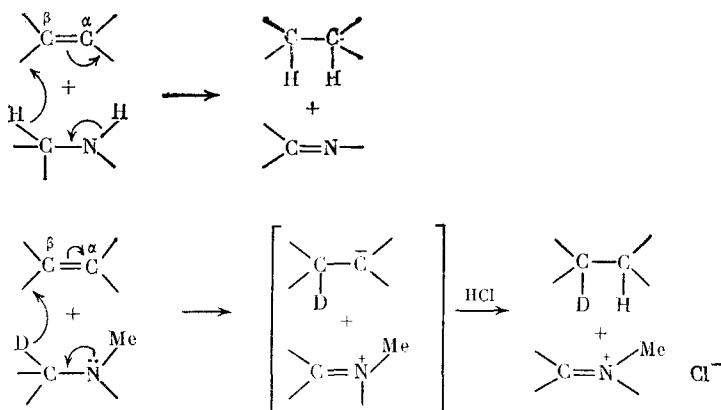
α,β -Непредельные нитросоединения и кетоны восстанавливаются эфиром Ганча или 2-фенилбензимидазолином и в присутствии силикагеля [72—74], например:



Повышение гидридной подвижности в 2-фенилбензтиазолинах введением электронодонорных заместителей в пара-положение фенильного кольца увеличивает скорость гидрирования; это указывает на то, что перенос гидрид-иона является стадией, определяющей скорость реакции [55]. Использование бензтиазолинов и бензимидазолинов, дейтерированных в положениях 2 или 3, показало, что атом водорода из **положения 2** переходит в β -положение, а из положения 3 — в α -положение гидрируемого соединения [55, 57]. При восстановлении 1,3-диметил-2-фенилбензимидазолином атом водорода в α -положении к функциональной группе восстанавливаемого соединения берется из растворителя [56].

В реакции Z-1,2-дибензоил-1,2-дифенилэтилена с 2-фенилбензтиазолином образуется стереоспецифически лишь *мезо*-1,2-дибензоил-1,2-дифенилэтан; *цис*-гидрирование имеет место и при восстановлении этил-фенилпропиолата [55].

Совокупность этих данных показывает, что при гидрировании незамещенными у азота бензтиазолинами и бензимидазолинами имеет место одновременное или почти одновременное перемещение двух атомов водорода к восстанавливаемой связи C=C, а при гидрировании 1,3-диметил-2-фенилбензимидазолином — перемещение гидрид-иона (или соответственно электрона и далее атома водорода см. с. 2012) с последующим присоединением протона из среды [55—57]:



Циклические α,β -ненасыщенные карбонильные соединения — галогенированные хиноны являются сильнейшими акцепторами электронов. Их реакции с третичными аминами рассмотрены в гл. III.

Если связь C=C в ненасыщенном соединении активирована лишь арильными заместителями, этого недостаточно для нуклеофильного ионного гидрирования под действием аминов; олефины типа стирола и стильтбена реагируют с третичными аминами только при облучении, причем образуются продукты присоединения, гидрирования, гидродимеризации и пр. [36, 39, 40, 75, 76].

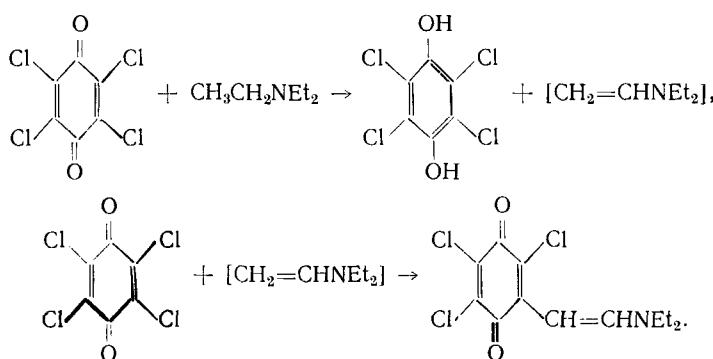
III. ВОССТАНОВЛЕНИЕ СВЯЗИ С=О

Хотя карбонильные соединения проявляют более выраженные электрофильные свойства, чем олефины, все же в отсутствие электроноакцепторных заместителей их активность обычно недостаточна для восстановления под действием аминов. Лишь при облучении бензофенон, ацетофенон и подобные соединения восстанавливаются под действием аминов, поскольку для фотохимически возбужденной карбонильной группы характерны реакции переноса электрона [15]. Однако присутствие сильных электроноакцепторных заместителей в карбонильном соединении делает возможным перенос гидрид-иона к невозбужденной группе С=О. При этом нельзя исключить и восстановления через расщепление бетаина (см. с. 2013).

1. Галогенхиноны

Хлоранил образует с тетраметил-*p*-фенилендиамином [23] или 1,4-диазабицикло[2.2.2]октаном [29] КПЗ и частично или полностью (в полярных растворителях) разделенные ион-радикальные пары.

При взаимодействии с триэтиламином хлоранил восстанавливается в тетрахлоргидрохинон, а образующийся диэтилвинилиамин реагирует со следующей молекулой хлоранила, что приводит к веществу синего цвета — N,N-диэтиламиновинилтрихлорбензохинону [23, 77]:

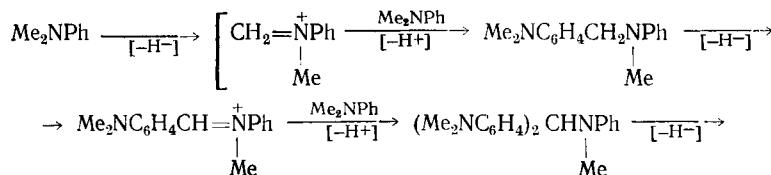


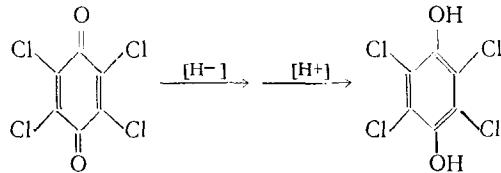
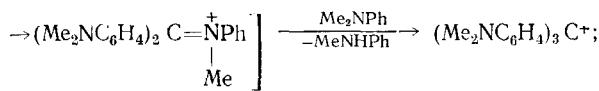
Подобно хлоранилу реагируют другие хлорсодержащие хиноны, а также броманил; иоданил в реакцию с триэтиламином не вступает [77, 78].

Восстановительными свойствами по отношению к хлоранилу обладают также диэтилциклогексиламин, N-этилпиперидин, диэтиланилин, тетраметилэтилендиамин, трибензиламин, диметилбензиламин, trimetilamin, трибутиламин, диметилизобутиламин. В последнем случае образующийся енамин $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHNMe}_2$ идентифицирован в виде 2,4-динитрофенилгидразона изобутаналя [77].

Замена атомов хлора в хлораниле на метоксигруппы приводит к ослаблению окислительных свойств — дихлордиметоксибензохиноны не окисляют третичные амины.

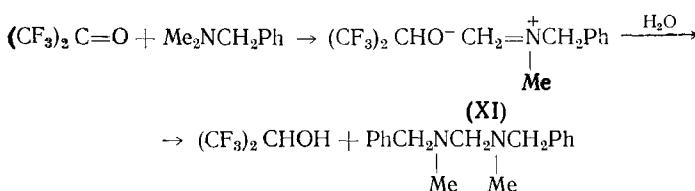
Образование кристаллического фиолетового при действии хлоранила на диметиланилин в мягких условиях можно объяснить последовательным чередованием переноса гидрид-иона к хлоранилу и электрофильной атаки промежуточного иммоний-катиона в пара-положение молекулы диметиланилина [23]:





2. Альдегиды и кетоны

Гексафторацетон, являющийся сильным электрофилом [79], с диметилбензиламином образует устойчивую соль иммония (XI) [49]; при гидролизе соли выделен гексафторизопропиловый спирт и N,N'-диметил-N,N'-дibenзилдиаминометан — продукт конденсации метилбензиламина с формальдегидом. Гидрид-ион в основном отщепляется не от метиленовой, а от метильной группы, что авторы объясняют стерическими препятствиями:

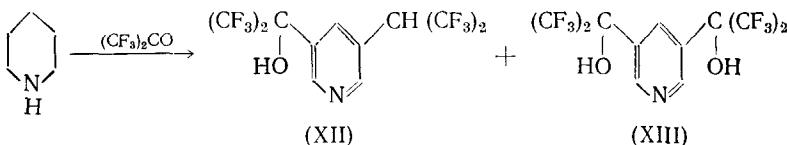


Гексафторацетон восстанавливается в гексафторизопропиловый спирт также под действием триэтиламина [49], диметилизопропиламина [49], этилдициклогексиламина [80] (судьба соответствующих имманий-катионов не изучалась). Диэтилбензиламин и трибензиламин не реагируют с гексафторацетоном даже при нагревании выше 100°C [49], в то время как более сильный акцептор — трифенилкарбений-катион способен отрывать гидрид-ион от трибензиламина [8].

Бензиламин дает с гексафторацетоном аддукт $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{NHCH}_2\text{Ph}$; нагревание аддукта до 160°C с последующим гидролизом приводит к гексафторизопропиловому спирту [49, 81].

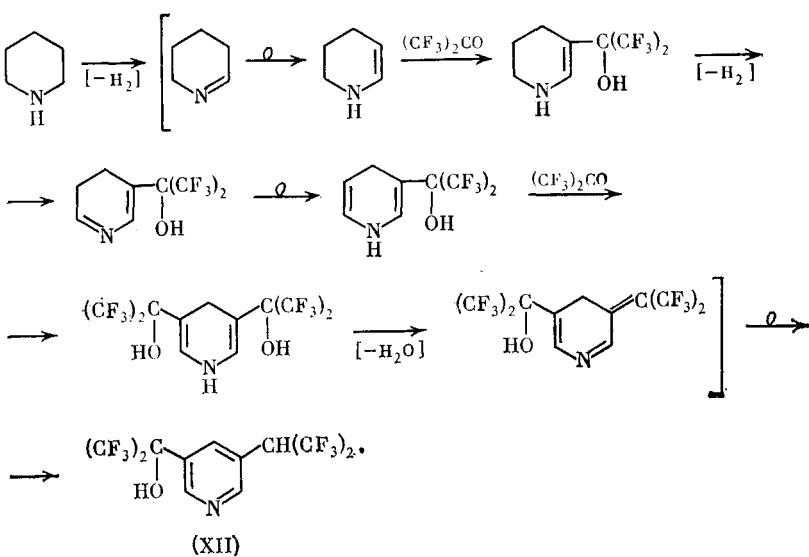
Анион $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}^-$ обнаружен с помощью спектра ПМР в смесях гексафторацетона с триметиламином, триэтиламином или метилдиэтиламином. При избытке гексафторацетона наблюдается сигнал от аниона $(\text{CF}_3)_2\text{CHOC}(\text{CF}_3)_2\text{O}^-$. Оба аниона выделены в виде O-триметилсилильных производных при добавлении триметилхлорсилана [82].

Гексафторацетон способен также окислять индолиновую, пиперидиновую и тетрагидрохинолиновую системы [83—86]⁴. Так, при взаимодействии пиперидина с избытком гексафторацетона образуются замещенные пиридины (XII) и (XIII) [83, 85]:

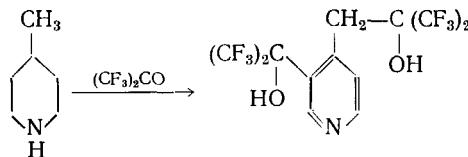


Очевидно, здесь ароматизация является следствием сложной последовательности реакций, включающей не только окисление аминов под действием гексафторацетона, но и оксиалкилирование енаминов, изомеризацию интермедиатов с перемещением двойной связи, а также дегидратацию оксиалкилзамещенных енаминов, например:

⁴ Вторичные гетероциклические амины окисляются и нитробензолом (в присутствии солей переходных металлов) [87, 88].

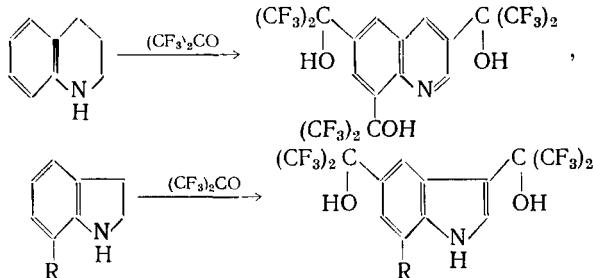


В случае α - и γ -пипеколинов, а также 2,6-диметилпиперидина, помимо окисления, наблюдается оксиалкилирование как гетероциклического ядра, так и метильной группы [85]:



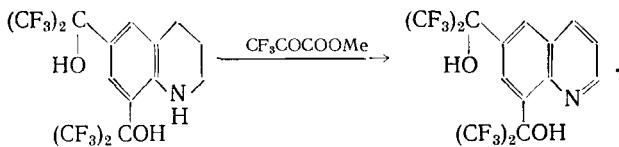
β -Пипеколин замещается только в ядро.

В конденсированных системах — тетрагидрохинолине и индолинах оксиалкилированию могут подвергаться оба цикла [84, 86]:



Показано, что при реакциях пиперидинов и тетрагидрохинолинов замещение происходит до ароматизации системы, так как соответствующие ароматические гетероциклы в этих условиях не вступают в реакцию с гексафторацетоном [84, 85].

Эфир трифтормировиноградной кислоты, подобно гексафторацетону, способен окислять замещенный тетрагидрохинолин [84]:

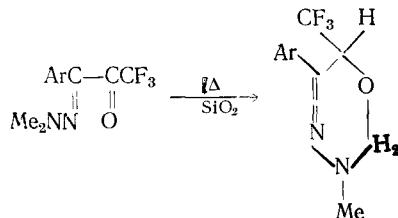


Взаимодействие гексафторацетона с тетраметил-*n*-фенилендиамином останавливается на стадии образования КПЗ [28]. При смешении реагентов раствор сперва приобретает оранжевую окраску («внешний комплекс»), а через несколько секунд — синюю («внутренний комплекс»)⁵.

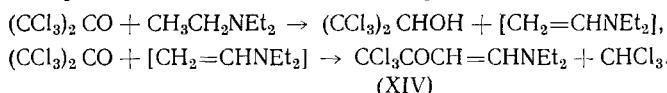
⁵ Обзоры по комплексам с переносом заряда и соответствующую терминологию см. [23—25].

Диметиланилин атакуется гексафторацетоном в пара-положение [89], т. е. возможное окисление его в метилениммониевый катион подавляется конкурирующим электрофильным замещением в бензольном кольце.

Внутримолекулярное окисление — восстановление с участием групп $\text{CF}_3\text{CO}-$ и CH_3N^+ наблюдается при нагревании диметилгидразонов 1,1,1-трифтор-3-арилпропан-2,3-дионов, которое приводит к замещенным оксадиазинам [90, 91]:

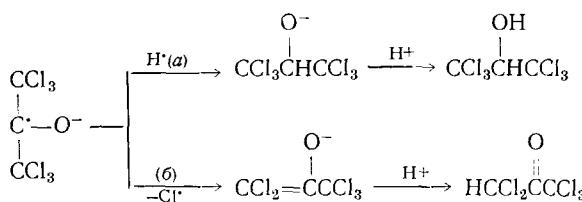


Гексахлорацетон подобно гексафторацетону оказывается достаточно электрофильным для отрыва гидрид-иона от триэтиламина. Однако реакция не останавливается на образовании соли иммония; катион иммонаия депротонируется, и промежуточно образующийся виниламин атакуется второй молекулой гексахлорацетона с одновременным галоформным распадом, что приводит к аминовинилкетону (XIV) [44]:



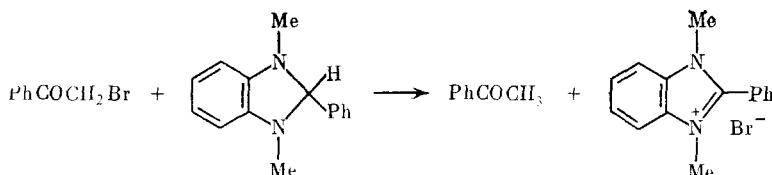
Этилдиизопропиламин реагирует аналогично, причем окисляется только этильная группа.

При действии три-*n*-пропиламина на гексахлорацетон, помимо гексахлоризопропилового спирта, образуется продукт замещения хлора на водород — пентахлорацетон [44]. Авторы предполагают, что здесь гексахлорацетон выступает в роли хлорирующего агента по отношению к енамину (ср. [92, 93]). Не исключено, что оба продукта образуются из одного интермедиата — радикал-аниона гексахлорацетона — за счет конкурирующих реакций присоединения атома водорода (*a*) и отщепления атома галогена (*b*):



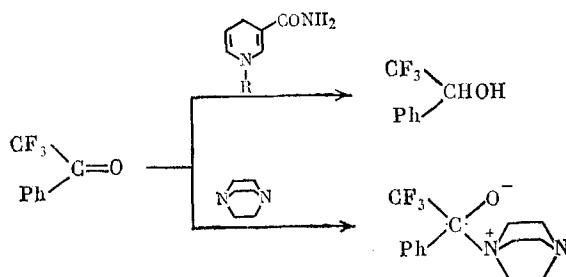
Тетраметил-*n*-фенилендиамин образует с гексахлорацетоном синий комплекс [28]; из реакционной смеси выделены пентахлорацетон и тетрахлорацетон.

Эффективным реагентом для восстановления α -галогенкарбонильных соединений, не затрагивающего карбонильную группу, является 1,3-диметил-2-фенилбензимидазолин [58], например:

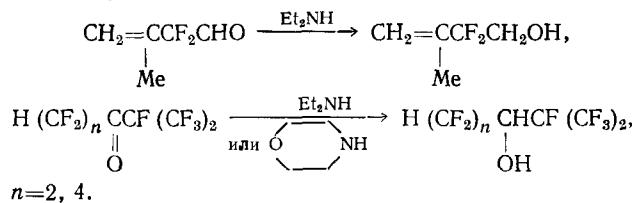


Предполагается, что при этом имеет место прямой гидридный перенос.

Трифторацетофенон, менее активный, чем гексафторацетон, легко восстанавливается производными 1,4-дигидропиридина [26, 27], но с триэтиламином, хинукилином и 1,4-диазабицикло [2,2,2]октаном образует лишь бетаины [20]:

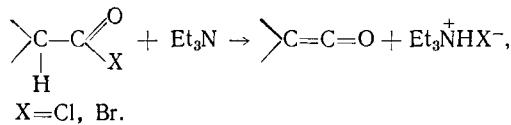


Известны случаи восстановления фторсодержащих карбонильных соединений под действием диэтиламина. Так, 2,2-дифтор-3-метил-3-бутиналь [94] и полифторалкилгептафторизопропилкетоны [95] превращаются в соответствующие спирты:

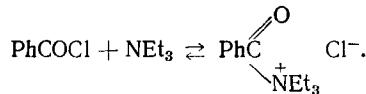


3. Ангириды и галогенангидриды карбоновых кислот

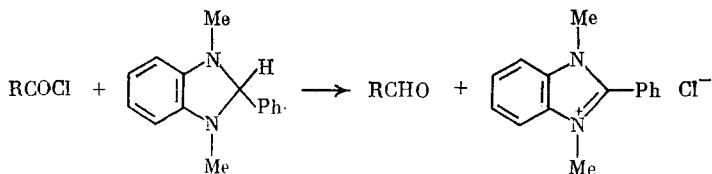
Как уже отмечалось выше, реакции гидридного переноса от третичных аминов конкурируют с непосредственным присоединением электрофила к амину, которое приводит к аммониевым солям. Это особенно наглядно сказывается на реакциях триэтиламина с галогенангидридами карбоновых кислот. Так, если галогенангидрид содержит α -атомы водорода, то происходит дегидрогалогенирование, т. е. амин выступает в роли основания [96]:



С фосгеном [97], с хлорангидридами карбоновых кислот, не содержащими α -атомов водорода [98—100] третичные амины обычно образуют ациламмониевые комплексы, например:



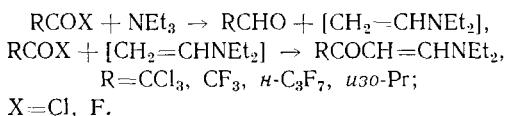
Однако сильнейший донор гидрид-ионов — 1,3-диметил-2-фенилбензимидазолин способен восстанавливать хлорангидриды карбоновых кислот до альдегидов [58]:



$\text{R} = \text{Ph}, n-\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, n-\text{MeOC}_6\text{H}_4, n-\text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_6\text{H}_{11}.$

Вместе с тем, производные полигалогенкарбоновых кислот — ангидриды [101—103], хлорангидриды [46, 102—105] и фторангидриды [104, 105] содержат в своей молекуле настолько электрофильный карбонильный атом углерода, что он способен отщеплять гидрид-ион и от триэтиламина.

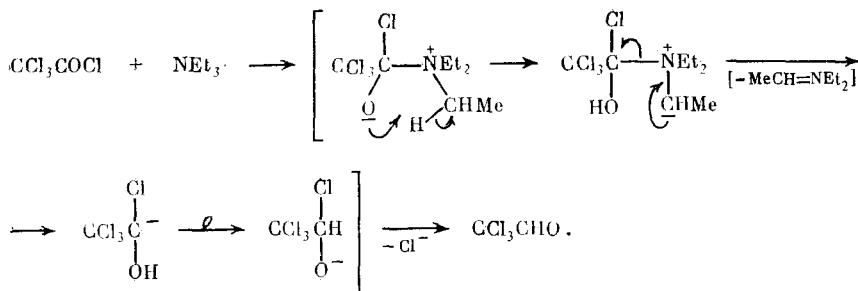
Так, галогенангидриды превращаются в альдегиды, а образующийся диэтилвинилиамин ацилируется второй молекулой реагента, давая аминовинилкетоны:



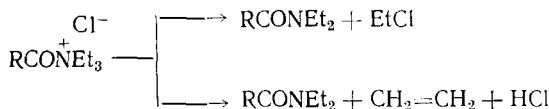
Реакция представляет собой удобный способ синтеза диалкиламино-винилкетонов, выход которых составляет 30—90%. Образующиеся альдегиды обычно не выделялись, поскольку они неустойчивы в условиях реакции. Однако из трихлорацетилхлорида получен хлораль с выходом до 60%, а из хлорангидрида перфтормасляной кислоты — перфторбутилальдегид (в виде 2,4-динитрофенилгидразона) с выходом 16% [104, 105].

Реакции галогенангидридов карбоновых кислот с третичными аминами, вероятнее всего, включают одноэлектронный перенос с образованием КПЗ. Об этом свидетельствует обнаружение соответствующих полос поглощения при слиянии тетраметил-*n*-фенилендиамина с трихлорацетилхлоридом, а также появление окраски при добавлении диэтиламина, трибутиламина и других третичных аминов к трихлорацетилхлориду [104, 105].

Авторы работы [46] предполагают, что восстановление трихлорацетилхлорида триэтиламином включает промежуточное образование бетамина:

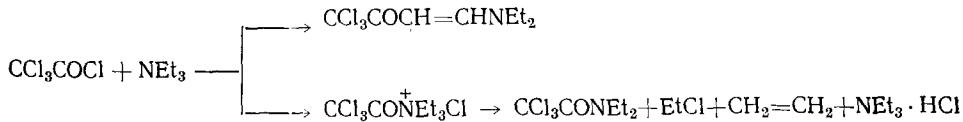


Выделение небольших количеств этилена и диэтиламида трихлоруксусной кислоты они считают результатом атаки О-анионного центра в бетaine не на α -, а на β -атом водорода. Однако эти побочные продукты могли бы образоваться и при разложении соли ациламмония [104]:



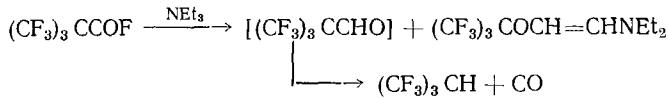
Образование соли ациламмония в принципе не должно препятствовать восстановлению карбонильной группы, если только имеется избыток амина-восстановителя, поскольку электрофильность карбонильного атома углерода в катионе ациламмония должна быть даже большей, чем в исходном галогенангидриде. Действительно, при постепенном добавлении трихлорацетилхлорида к избытку триэтиламина образуется аминовинилкетон с выходом до 90%. При обратном порядке смешения реагентов выделены только следы аминовинилкетона, а в основном получены продукты разложения малоустойчивой соли ациламмония — хлоргидрат триэтиламина, диэтиламид трихлоруксусной кислоты, а

также много смолы:



Фторангидриды не образуют ациламмониевых комплексов (вследствие большой прочности связи C—F), и результат реакции почти не зависит от порядка смешения реагентов [104].

При реакции перфторпивалоилфторида выделяются окись углерода и моногидроперфторизобутан — продукты разложения промежуточно образующегося перфторпивалинового альдегида [104, 105]:

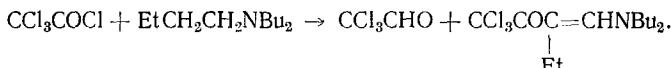


Из фторангидрида α -хлоргексафторизомасляной кислоты образуются аминовинилкетон и продукт замещения хлора на водород [104, 105]:



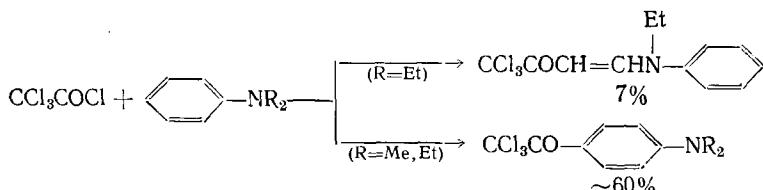
Аналогичное замещение атома брома на водород под действием триэтиламина известно для бромидов CF_3CXYBr ($X, Y = \text{CF}_3, \text{COOR}$) [106].

Подобно триэтиламину с трихлорацетилхлоридом реагирует трибутиламин [104]:



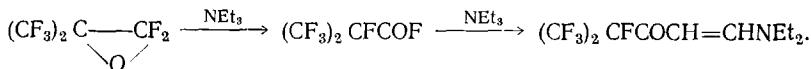
При взаимодействии трихлорацетилхлорида с триметиламином обнаружены лишь продукты разложения ациламмониевой соли [104, 105].

В случае дизетиланилина образуются небольшие количества аминовинилкетона, а основным направлением реакции, как и для диметиланилина, оказалось ацилирование в пара-положение бензольного кольца [104, 105].

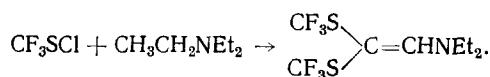


Хлорангидрид перфтормасляной кислоты также ацилирует диэтиланилин в пара-положение. Кроме того, в обоих случаях образуются следы соответствующего триарилметанового красителя — этилового фиолетового или кристаллического фиолетового (ср. стр. 2018).

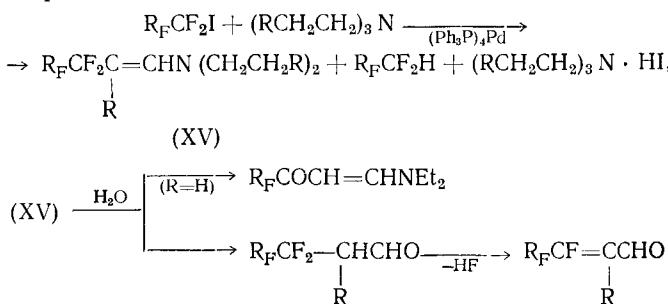
Источниками перфторацилфторидов в реакциях с триэтиламином могут служить оксиды перфторолефинов [104, 105], которые, как известно [107], легко изомеризуются в присутствии катализитических количеств третичных аминов:



Подобно галогенангидридам пергалогенкарбоновых кислот, хлорангидрид трифторметансульфеновой кислоты также способен окислять триэтиламин и конденсироваться с образующимся диэтилвиниламином [108]:



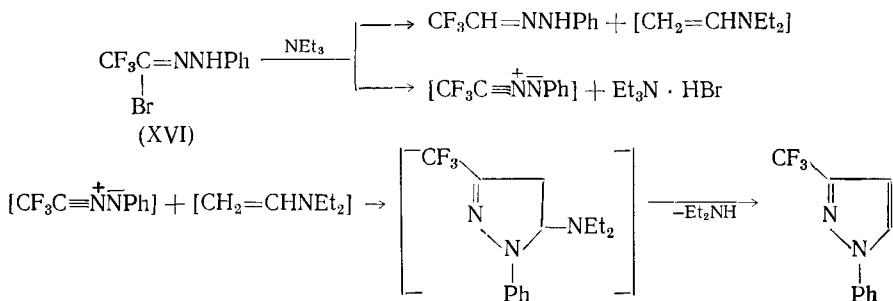
В присутствии катализаторов — соединений переходных металлов — в аналогичную реакцию вступают и перфторалкилиодиды [109, 110]. Гидролиз образующегося амина (XV) приводит к аминовинилкетону или фторсодержащим альдегидам, насыщенным и ненасыщенным:



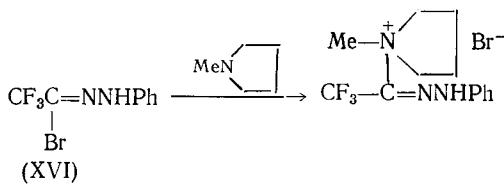
Авторы предлагают свободнорадикальный механизм этой реакции, так как она подавляется при добавлении *n*-динитробензола и *n*-бензохинона.

Фотохимическое восстановление различных полигалогеналканов триэтиламином также протекает по свободнорадикальному механизму [111—113].

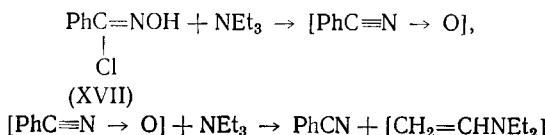
Фенилгидразоноилбромид трифтормукусной кислоты (XVI) восстанавливается триэтиламином, причем образуются фенилгидразон трифторацетальдегида и диэтилвиниламин. Наряду с этим наблюдается обычное дегидрогалогенирование в нитрилимин; последний вступает в реакцию [3+2]-циклоприсоединения с виниламиналом, а последующее отщепление диэтиламина приводит к замещенному пиразолу [114]:

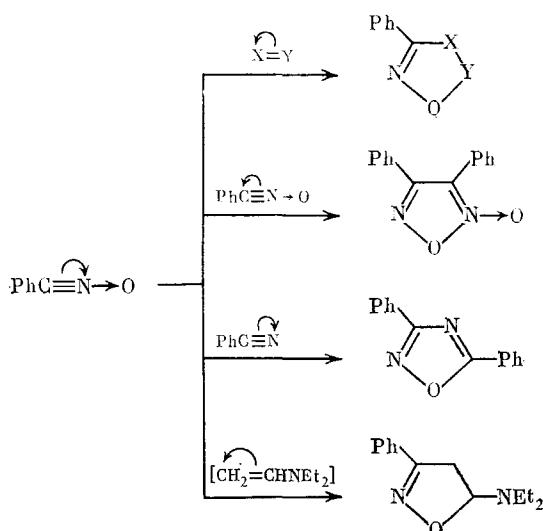


При взаимодействии бромида (XVI) с N-метилпирролидином образуется лишь четвертичная соль; восстановление не обнаружено [114]:



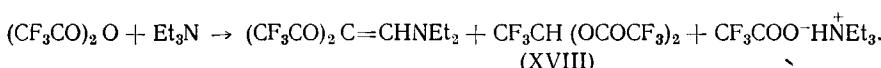
Окисление триэтиламина в диэтилвиниламин наблюдается и при взаимодействии с хлорангидридом бензидроксамовой кислоты (XVII) [115]. Вероятно, в данном случае окислителем является не хлорангидрид (XVII), а продукт его дегидрохлорирования — окись нитрила, которая восстанавливается в нитрил. Таким образом, в смеси появляются два диполярофилы — нитрил и енамин, которые могут конкурировать в реакции циклоприсоединения к окиси нитрила как со специально добавленным «внешним» реагентом-диполярополифилом, так и с самой окисью нитрила:



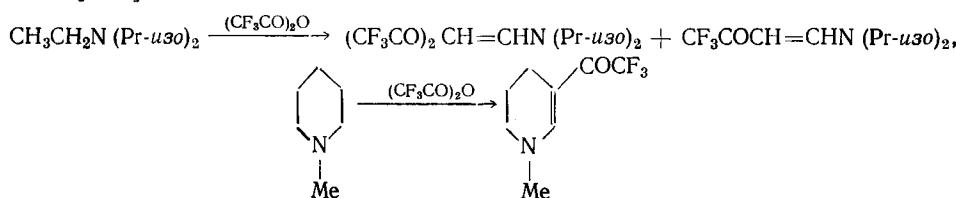


Соотношение продуктов зависит от активности «внешнего» диполярофилла, количества триэтиламина и характера растворителя.

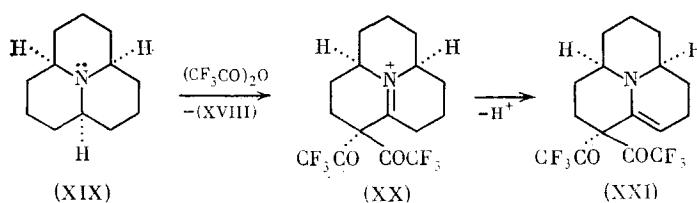
Помимо галогенангидридов, ангидриды полигалогенкарбоновых кислот также легко восстанавливаются третичными аминами, что показано на примере трифторуксусного ангидрида [101, 102]. Образующийся трифторацетальдегид выделен в виде ацилала (XVIII). Промежуточный енамин подвергается ацилированию, причем, в отличие от реакций с галогенангидридами, может замещаться как один [101], так и оба атома водорода [102]:



Аналогично реагирует этилдиизопропиламин, причем окисляется только этильная группа; в случае метилпиперидина окисляется гетероцикл [102]:



Метилдиизопропиламин также окисляется трифторуксусным ангидридом; при этом выделен ацилал (XVIII), а продукт превращения амина не изучен. Обработка трициклического амина (XIX) трифторуксусным ангидридом приводит к ацилалю (XXVIII) и соли иммония (XX), которая после обработки основанием выделена в виде енамина (XXI) [102]:



Авторы предлагают различные схемы механизма окисления, в том числе и включающие одноэлектронный перенос. Для амина (XIX), ввиду того, что α -атомы водорода и неподеленная пара электронов расположены по разные стороны от плоскости молекулы, механизм через циклическое пе-

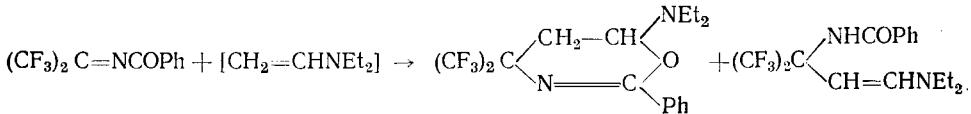
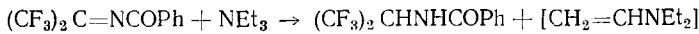
реходное состояние с участием бетаина (см. с. 2013) невозможен; однако, отщепление протона могло бы осуществляться под действием другой молекулы амина. Нельзя исключить также и прямой гидридный перенос.

IV. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ДРУГИЕ КРАТНЫЕ СВЯЗИ

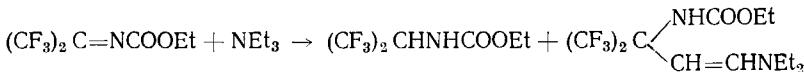
1. Ацилимины фторкетонов

Ацилимины фторкетонов проявляют ярко выраженную электрофильную реакционную способность. Кроме того, для них характерны реакции циклоприсоединения [116]. Эти особенности проявляются при взаимодействии с третичными аминами.

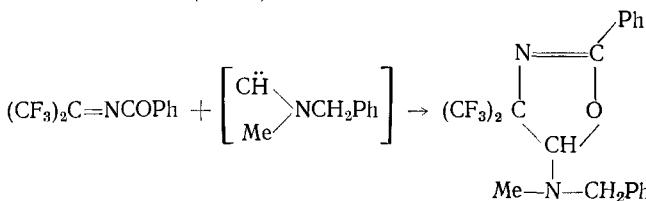
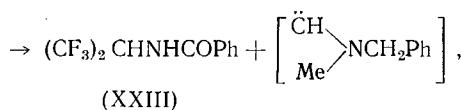
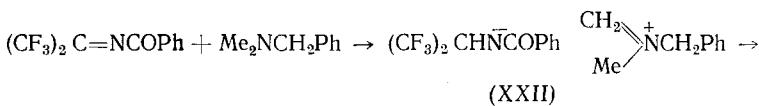
Бензоилимин гексафторацетона легко реагирует с триэтиламином, окисляя его в диэтилвиниламин [117]; этот интермедиат при взаимодействии с исходным иммином, наряду с линейным продуктом присоединения по связи C=N, образует продукт [4+2]-циклоприсоединения:



Труднее реагирует карбэтоксиимин гексафторацетона, причем образуются только линейные продукты [117]:



Диметилбензиламин не содержит в своей молекуле β -атомов водорода, и катион иммония, образующийся на первой стадии реакции, депротонируется в аминокарбен, который улавливается второй молекулой бензоилимина гексафторацетона с образованием продукта [4+1]-цикlopрисоединения [118]:

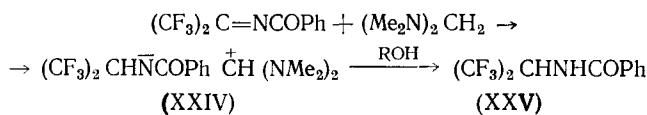


Образованию аминокарбена способствует освещение видимым светом (стадия окисления — образование соли иммония — не требует освещения, так что рассматриваемую реакцию нельзя отнести к фотохимическому окислению). Добавление пиридина также ускоряет реакцию⁶. В темноте соль иммония (XXII) может храниться длительное время, но при нагревании превращается в продукт восстановления (XXIII); продукты превращения амина в данном случае не установлены.

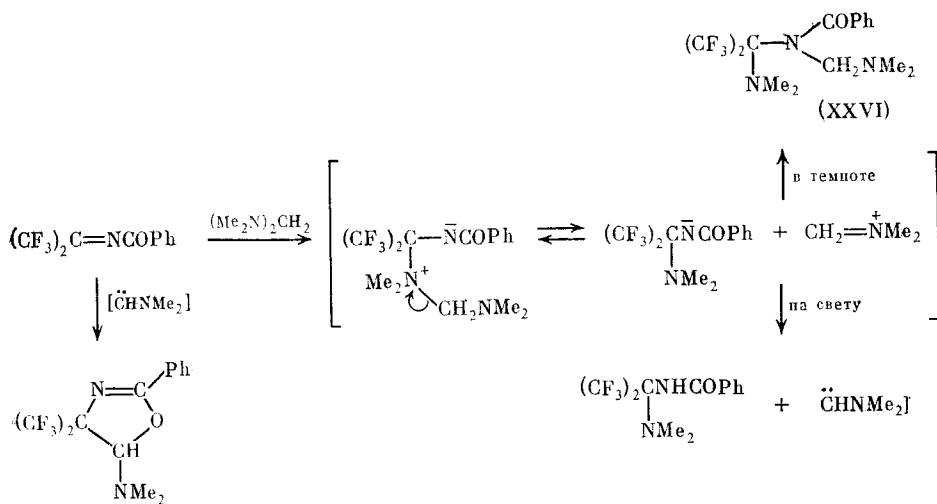
При взаимодействии бензоилимина гексафторацетона с *бис*-ди(метиламино) метаном [122], наряду с гидридным переносом, наблюдается

⁶ О получении аминокарбенов депротонированием иммоний-катионов см. [7, 119—121]. Другой путь образования аминокарбена из третичного амина — дегидрофторирование α,α -дифортриметиламина (ср. с. 2015). Карбен Me_2NCF_2 вступает в циклоприсоединение с двумя молями гексафторацетона, образуя замещенный диоксолан [64].

также отщепление диметиламинометильной группы в виде катионоидной частицы (см. с. 2016). В результате гидридного переноса образуется соль иммония (XXIV), зафиксированная с помощью спектра ЯМР; под действием спирта эта соль превращается в N-бензоилгексафторизопропиламин (XXV):



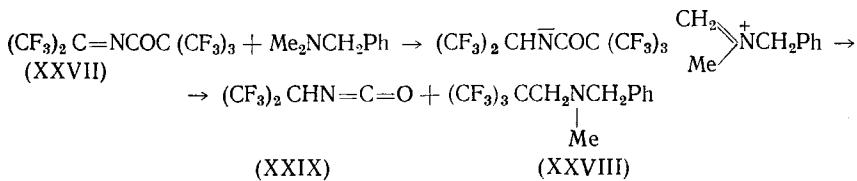
Второе направление реакции — образование бетаина с последующей диссоциацией на анион и диметиламинометильный катион. Далее, в темноте происходит присоединение с образованием ацилированного триамина (XXVI), а на свету диметиламинометильный катион депротонируется в диметиламинокарбен, который улавливается второй молекулой бензоилимина гексафторацетона и в результате получается продукт [4+1]-циклоприсоединения:



Таким образом, в этой реакции *бис*-(диметиламино)метан служит источником гидрид-иона, диметиламинометильного катиона и диметиламинокарбена.

Перфторпивалоилимин гексафторацетона (XXVII) содержит в своей молекуле перфтор-*трет*-бутильную группу, которая легко отщепляется в виде аниона [16]. Это свойство, как правило, определяет ход реакций имина (XXVII).

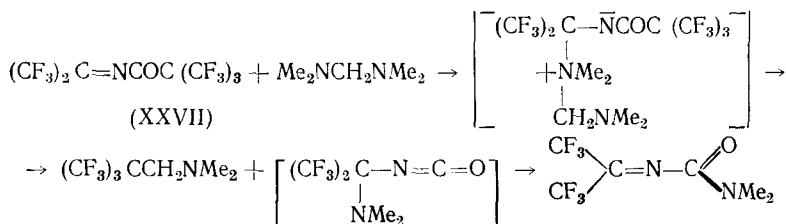
Диметилбензиламин отдает гидрид-ион имину (XXVII), причем образующаяся соль иммония зафиксирована методом ЯМР ^{19}F . Далее катион соли иммония соединяется с отщепляющимся перфтор-*трет*-бутил-анионом, в результате чего получаются амин (XXVIII) и моногидроперфторизопропилизоцианат (XXIX) [123]:



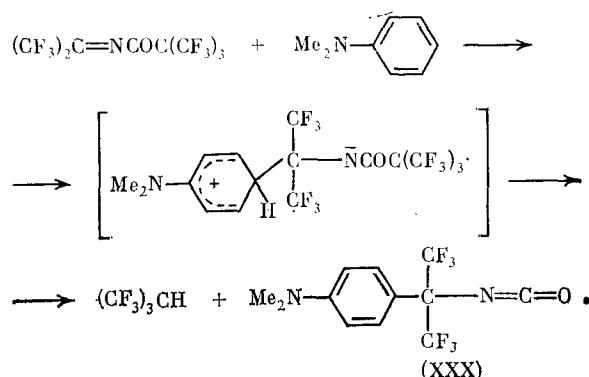
Триэтиламин также реагирует с имином (XXVII) как источник гидрида-иона; при этом выделены изоцианат (XXIX) и моногидроперфторизобутан $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$.

Бис-(диметиламино)метан при реакции с имином (XXVII) является лишь источником диметиламинометильного катиона; гидридный перенос

не обнаружен [122]:



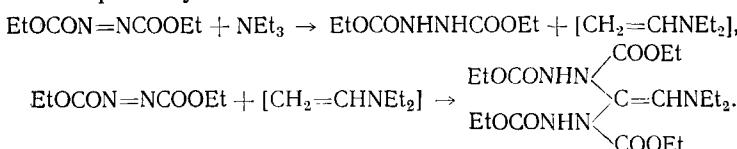
Диметиланилин атакуется имином (XVII) в пара-положение бензольного ядра; отщепление моногидроперфторизобутана приводит к изоцианату (XXX) [123]:



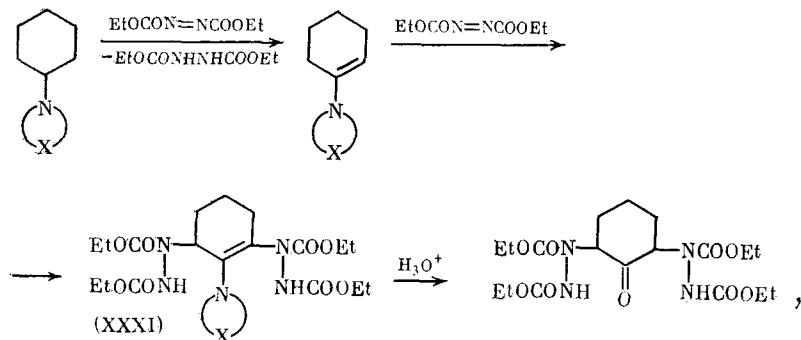
2. Азосоединения

Реакции третичных аминов с дibenзоилдиимиидом и диэтилазодикарбоксилатом напоминают соответствующие реакции с бензоилимином тексафторацетона. Азосоединения дают с высоким выходом продукты восстановления — дibenзоилгидразин и гидразодикарбоновый эфир, а промежуточный енамин с исходным азосоединением дает либо продукты винильного замещения, либо продукты [2+4]-циклоприсоединения.

Так, с триэтиламином азодикарбоксилат образует продукт двойного замещения в промежуточном енамине [124]:



В N-циклогексилзамещенных пирролидина, пиперицина и морфолина окисляется циклогексановое кольцо [124]. Азосоединение атакует промежуточный енамин с образованием *бис*-гидразинов (XXXI):

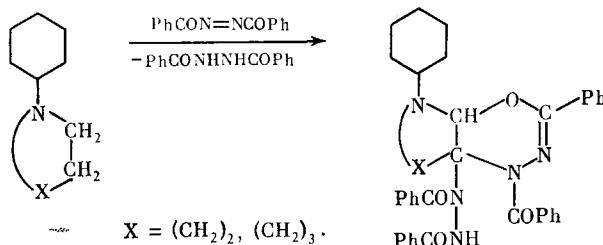


$$X = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_5\text{O}(\text{CH}_2)_2.$$

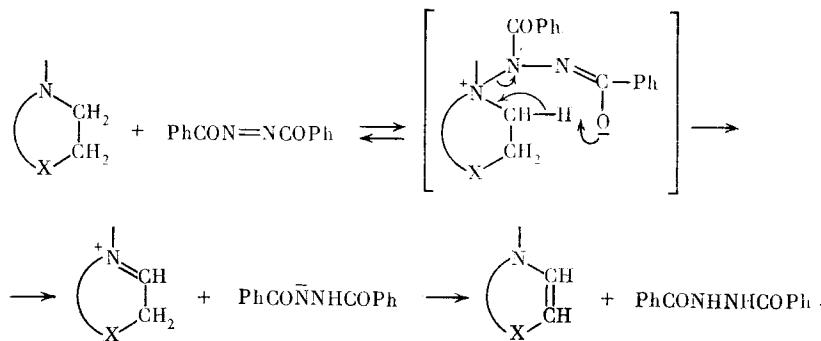
Кислотный гидролиз приводит к 2,6-дизамещенному циклогексанону. Об-

разование 2,6-дизамещенных соединений (XXXI) объясняется известной [125] миграцией двойной связи в подобных енаминах.

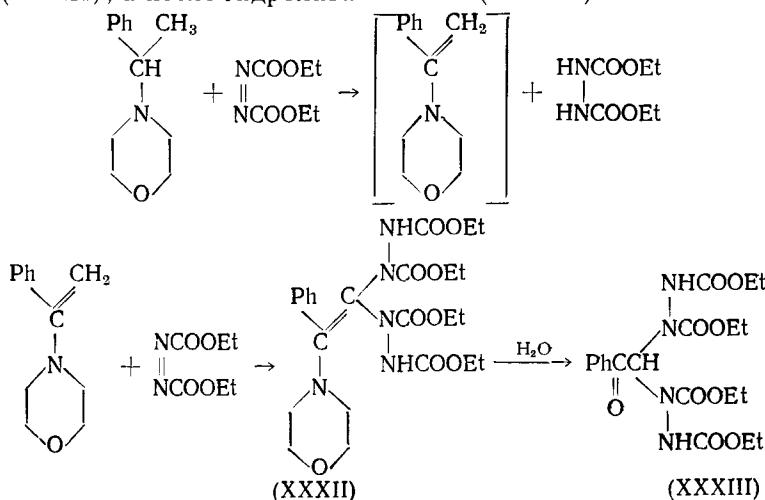
При действии дибензоилдимида, напротив, окисляется не карбоцикл, а гетероцикл [45]. Образующийся енамин реагирует с двумя молями исходного азосоединения, и получается продукт, отвечающий сразу двум направлениям реакции — замене винильного атома водорода и циклоприсоединению:



Различие в направлении окисления объясняют разными механизмами этих реакций [45]. Для азодикарбоксилата предполагается механизм через промежуточное образование КПЗ и свободных радикалов (стирол, добавленный в реакционную смесь, на 20 % превращается в полистирол), а для бензоилдимида — через бетаин:

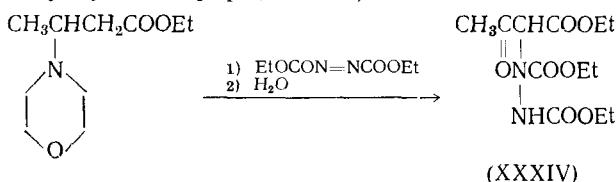


Автор [45] считает, что этим же объясняется и различное поведение N-циклогексиморфолина: дибензоилдимиид, в отличие от азодикарбоксилата, не реагирует с этим амином; это представляется естественным, так как основность морфолинов на 3 порядка меньше основности пирролидинов и пиперидинов, что препятствует образованию бетаина. N-(α -Метилбензил) морфолин также не реагирует с дибензоилдимиидом, но реагирует с азодикарбоксилатом [124]. В результате образуется аддукт (XXXII), а после гидролиза — кетон (XXXIII):



Тот же продукт получен и исходя из заведомого α -морфолиностирола.
2030

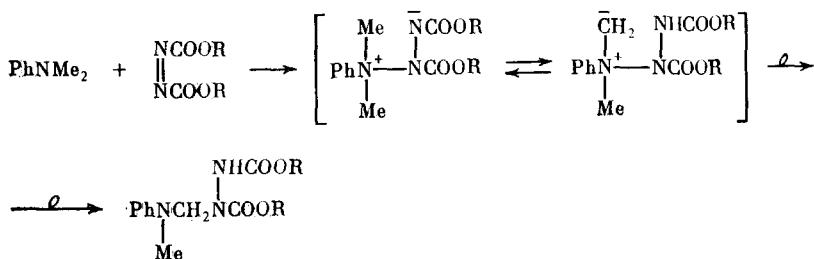
Аналогично из β -морфолиномасляного эфира получен гидразинозамещенный ацетоуксусный эфир (XXXIV) [124]:



(XXXIV)

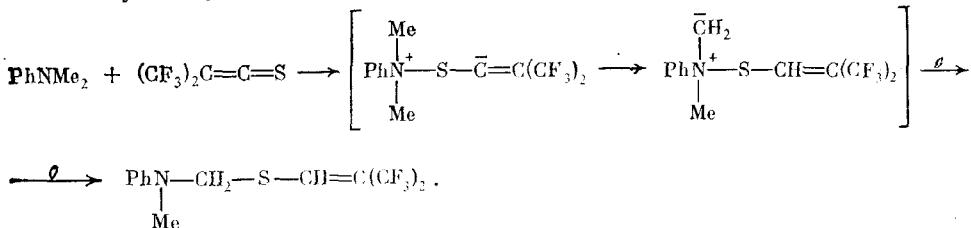
N-Этилпиперидин, N-метилциклогексиламин и N,N-диэтиланилин также восстанавливают азодикарбоновый эфир [124]. Продукты дегидрирования аминов не были выделены, но после кислотного гидролиза в реакционной смеси обнаружены пиперидин в случае N-этилпиперидина и N-этиланилин в случае N,N-диэтиланилина.

Диметиланилин присоединяется к азодикарбоновым эфирам с разрывом C—H-связи метильной группы; предполагается ионный механизм, через бетаин и илидную перегруппировку [126]:



Эту реакцию можно трактовать и как гидридный перенос с последующим присоединением имманий-катиона к аза-аниону.

Аналогично диметиланилин присоединяется к *бис*-(трифторметил)-тиокетену [127]:



Механизм этой реакции, очевидно, ионный — она не подавляется добавлением дифенилпирролидигидразила и замедляется при введении электроноакцепторных заместителей в бензольное кольцо амина. Подобное присоединение простых эфиров к *бис*-(трифторметил)тиокетену чувствительно к добавлению перекисей, так что, возможно, реакция с эфирами является свободнорадикальной [127]. Таким образом, механизм рассматриваемых реакций может коренным образом меняться при незначительных изменениях в природе реагентов.

* * *

Из изложенного материала видно, что восстановление электрофильных ненасыщенных соединений под действием аминов (обычно третичных) довольно широко распространено в органической химии. В некоторых случаях такие реакции имеют синтетическое значение, причем следует ожидать новых успехов в этом направлении. Изучение превращений такого типа важно еще и потому, что иногда они оказываются нежелательными, поскольку могут конкурировать с «обычными» реакциями, в которых амины используются, например, в качестве основных катализаторов. Авторы надеются, что настоящий обзор в какой-то мере стимулирует исследования в данной области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дено Н. К.//Современные проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1967. С. 393.
2. Bellucci G., Berti G., Bianchini R., Orsini L.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 3635.
3. Bellucci G., Bianchini R., Ambrosetti R.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1987. P. 39.
4. Volz H.//Kontakte (Darmstadt). 1986. № 1. S. 12.
5. Парнес З. Н., Курсанов Д. Н., Ляховецкий Ю. И.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1974. Т. 19. С. 324.
6. Курсанов Д. Н., Парнес З. Н., Калинкин М. И., Лойм Н. М. Ионное гидрирование. М.: Химия, 1979.
7. Böhme H., Haake M.//Iminium Salts in Organic Chemistry. Pt 1/Eds H. Böhme et al. N. Y. ets: Wiley, 1976. P. 107.
8. Damico R., Broaddus C. D.//J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 1607.
9. Völz H., Kiltz H. H.//Tetrahedron Lett. 1970. P. 1917.
10. Volz H., Kiltz H. H.//Liebigs Ann. Chem. 1971. B. 752. S. 86.
11. Иванов П. Ю., Бычков Н. Н., Степанов Б. И.//Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 391.
12. Бычков Н. Н., Милаков В. В., Лавров Д. В., Степанов Б. И.//Там же. 1987. Т. 23. С. 1516.
13. Милаков В. В., Бычков Н. Н., Лавров Д. В., Степанов Б. И.//Там же. 1987. Т. 23. С. 664.
14. Shono T.//Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 811.
15. Cohen S. G., Parolla A., Parson G. H.//Chem. Revs. 1973. V. 73. P. 141.
16. Зейфман Ю. В., Тер-Габриелян Е. Г., Гамбарян Н. П., Кнунянц И. Л.//Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 431.
17. Burton D. J., Howelles R. D., Vander Valk P. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4830.
18. Le Berre A., Delacroix A.//Bull. Soc. chim. France. 1973. P. 640.
19. Зильberman Е. Н., Салов В. Н., Краснов В. Л., Атопашев С. Ю.//Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1986. Т. 29. № 4. С. 22.
20. Manion Schilling M. L., Roth H. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 4271.
21. Зейфман Ю. В., Симонян Л. А., Сафонова З. В., Гамбарян Н. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 1367.
22. Гамбарян Н. П., Рохлин Е. М.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 902.
23. Косовер Э. М.//Новые проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1969. С. 36.
24. Хидекель М. А., Тодрес З. В.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1978. Т. 23. С. 483.
25. Беспалов Б. П., Гетманова Е. В., Дюмаев К. М.//Там же. 1978. Т. 23. С. 548.
26. Steffens J. J., Chipman D. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 6694.
27. Ohno A., Yamamoto H., Oka Sh.//Ibid. 1981. V. 103. P. 2041.
28. Dittmer D. C., Lombardo A., Batzold F. H., Greene Ch. S.//J. Org. Chem. 1976. V. 41. P. 2976.
29. Šeršeň F., Koščal S., Baňacký P., Krasnec L.//Coll. Czechosl. Chem. Communis. 1977. V. 42. P. 2173.
30. Лэйрд Т.//Общая органическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1982. С. 802.
31. Chow Y. L., Danen W. C., Nelsen S. F., Rosenblatt D. H.//Chem. Revs. 1978. V. 78. P. 243.
32. Roth H. D., Manion M. L.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 6886.
33. Сердобов М. В., Шапиро А. В., Белостоцкий А. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 2707.
34. Белостоцкий А. М., Косточка Л. М., Сколдинов А. П.//Химия гетероциклических соединений. 1982. С. 1657.
35. Lewis F. D., Ho T.-I.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 7991.
36. Lewis F. D., Ho T.-I.//Ibid. 1980. V. 102. P. 1751.
37. Lewis F. D., Ho T.-I., Simpson J. Th.//J. Org. Chem. 1981. P. 1077.
38. Leaver I. H., Ramsey G. C.//Tetrahedron. 1969. V. 25. P. 5669.
39. Lewis F. D., Simpson J. Th.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 7593.
40. Lewis F. D., Ho T.-I., Simpson J. Th.//Ibid. 1982. V. 104. P. 1924.
41. Nelsen S. F., Ippoliti J. T.//Ibid. 1986. V. 108. P. 4879.
42. Тодрес З. В.//Ион-радикалы в органическом синтезе. М.: Химия, 1986. С. 31.
43. Ohno A., Schio T., Yamamoto H., Oka Sh.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 2045.
44. Talley J. J.//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 823.
45. Marchetti L.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1977. P. 1977.
46. Fraser R. R., Swingle R. B.//Tetrahedron. 1969. V. 25. P. 3469.
47. Лениндже А. Биохимия. М.: Мир, 1974.
48. Яников А. А.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1978. Т. 23. С. 579.
49. Гамбарян Н. П., Кнунянц И. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. С. 722.
50. Иозперо Ж. Э. Дипломная работа, Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1969.
51. Dittmer D. C., Steffa L. J., Potoski J. R., Fouty R. A.//Tetrahedron Lett. 1961. P. 827.
52. Dittmer D. C., Fouty R. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 91.
53. Abeles R. H., Hutton R. F., Westheimer F. H.//Ibid. 1957. V. 79. P. 712.
54. Singh S., Sharma V. K., Gill S., Sahota R. I. K.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1985. P. 437.

55. Chikashita H., Miyazaki M., Itoh K.//*Ibid*. 1987. P. 699.
56. Chikashita H., Itoh K.//*Bull. Chem. Soc. Jap.* 1986. V. 60. P. 1747.
57. Chikashita H., Nishida Sh., Miyazaki M. et al.//*Ibid*. 1987. V. 60. P. 737.
58. Chikashita H., Ide H., Itoh K.//*J. Org. Chem.* 1986. V. 51. P. 5400.
59. Панин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С.//Фторопласти. Л.: Химия, 1978. С. 7.
60. Подхалюзин А. Т.//Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 2359.
61. Костяновский Р. Г., Самойлова З. Е., Червич И. И.//Докл. АН СССР. 1969. Т. 186. С. 835.
62. Зейфман Ю. В., Ланцева Л. Т., Кафыров А. А., Рохлин Е. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1116.
63. Кнунянц И. Л., Красуская М. П., Гамбарян Н. П.//Там же. 1965. С. 723.
64. Кнунянц И. Л., Делягина Н. И., Игумнов С. М.//Там же. 1981. С. 860.
65. Тер-Габриэлян Е. Г., Парнес З. Н., Гамбарян Н. П., Симонян Л. А.//Там же. 1983. С. 1656.
66. Аронов Ю. Е., Чебурков Ю. А., Кнунянц И. Л.//Там же. 1967. С. 1758.
67. Гамбарян Н. П., Дельцова Д. П., Лившиц В. А., Тер-Габриэлян Е. Г.//Там же. 1986. С. 2344.
68. Урушадзе М. В., Абдуганиев Е. Г., Самойлова З. Е. и др.//Там же. 1973. С. 176.
69. Böhme H., Hilp B.//*Chem. Ber.* 1970. B. 103. S. 104.
70. Fatiadi A. J.//*Synthesis*. 1986. P. 249.
71. Heesing A., Müllers W.//*Chem. Ber.* 1980. B. 113. S. 24.
72. Nakamura K., Fujii M., Oka Sh., Ohno A.//*Chem. Lett.* 1985. P. 523.
73. Nakamura K., Fujii M., Ohno A., Oka Sh.//*Tetrahedron Lett.* 1984. V. 25. P. 3983.
74. Burrett A. G. M., Graboski G. G.//*Chem. Revs.* 1986. V. 86. P. 751.
75. Lewis F. D.//*Acc. Chem. Res.* 1979. V. 12. P. 152.
76. Lewis F. D., Ho T. I., Simpson J. Th.//*J. Org. Chem.* 1981. V. 46. P. 1077.
77. Buckley D., Dunstan S., Henbest H. B.//*J. Chem. Soc.* 1957. P. 4880.
78. Buckley D., Dunstan S., Henbest H. B.//*Ibid*. 1957. P. 4901.
79. Middleton J.//*Kirk-Othmer Encycl. of Chem. Technol.* 1980. V. 10. P. 882.
80. Steglich W., Burger K., Dürr M., Burgis E.//*Chem. Ber.* 1974. B. 107. S. 1488.
81. Гамбарян Н. П. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1965.
82. Janzen A. F., Willis C. J.//*Inorg. Chem.* 1967. V. 6. P. 1900.
83. Свиридов В. Д., Чкаников Н. Д., Коломиец А. Ф., Фокин А. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1915.
84. Зеленин А. Е., Чкаников Н. Д., Умнов А. М. и др.//Там же. 1986. С. 2074.
85. Свиридов В. Д., Чкаников Н. Д., Галахов М. В. и др.//Там же. 1989. С. 1652.
86. Зеленин А. Е., Чкаников Н. Д., Коломиец А. Ф., Фокин А. В.//Там же. 1988. С. 121.
87. Imai H., Nishiguchi T., Fukuzumi K.//*J. Org. Chem.* 1977. V. 42. P. 431.
88. Изакович Э. Н., Хидекель М. Л./Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 753.
89. Кнунянц И. Л., Гамбарян Н. П., Чэнь Цин-юнь, Рохлин Е. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1962. С. 684.
90. Kamitoro Y., Hojo M., Masuda R. et al.//*J. Org. Chem.* 1988. V. 53. P. 129.
91. Kamitoro Y., Hojo M., Masuda R. et al.//*Synthesis*. 1988. V. 208.
92. Laskovics F. M., Schulman E. M.//*Tetrahedron Lett.* 1977. P. 759.
93. Laskovics F. M., Schulman E. M.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 6672.
94. Vesely I., Dedeck V.//*Coll. Czechosl. Chem. Commun.* 1985. V. 50. P. 2730.
95. Судьенков Ю. Я., Полтанова Т. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 477.
96. Ward R. S.//*The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*. Pt. 1/Ed. S. Patai. Chichester etc.: Wiley, 1980. P. 223.
97. Babad H., Leiber A. G.//*Chem. Revs.* 1973. V. 73. P. 75.
98. Leduc P., Chabrier P.//*Bull. Soc. chim. France*. 1963. P. 2271.
99. Васнев В. А. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1975.
100. Satchel D. P. N., Satchel P. S.//*The Chemistry of Acyl Halides*/Ed. S. Patai. London etc.: Intersci. Publ., 1972. P. 103.
101. Кржижевский А. М., Мирзабекянц Н. С., Чебурков Ю. А., Кнунянц И. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 2513.
102. Schreiber S. L.//*Tetrahedron Lett.* 1980. V. 21. P. 1027.
103. Пат. 4322537 США/C. A. 1982. V. 97, 55296.
104. Платошкин А. М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1970.
105. Платошкин А. М., Чебурков Ю. А., Кнунянц И. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 112.
106. Коcharян С. Т., Рохлин Е. М., Кнунянц И. Л.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1966. Т. 11. С. 709.
107. Millauer H., Schwertfeger W., Siegemund G.//*Angew. Chem.* 1985. V. 97. P. 164.
108. Gerstenberger M. R. C., Haas A.//*J. Fluorine Chem.* 1983. V. 22. P. 81.
109. Zhou Q.-L., Huang Y.-Z.//*Ibid*. 1988. V. 39. P. 323.
110. Huang Y. Z., Zhou Q.//*Tetrahedron Lett.* 1986. V. 27. P. 2397.
111. Markarian S. A., Fischer H.//*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979. P. 1055.
112. Маркарян Ш. А.//Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 1553.
113. Маркарян Ш. А., Бейлерян Н. М.//Арм. хим. журн. 1984. Т. 37. С. 51.
114. Tanaka K., Maeno S., Mitsuhashi K.//*Bull. Chem. Soc. Jap.* 1985. V. 58. P. 1841.
115. Caramella P., Corsaro A., Compagnini A., Albini F. M.//*Tetrahedron Lett.* 1983. V. 24. P. 4377.
116. Фокин А. В., Коломиец А. Ф., Васильев Н. В./Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 398.

117. Сафронова З. В., Симонян Л. А., Гамбарян Н. П.//Арм. хим. журн. 1979. Т. 32. С. 315.
118. Гамбарян Н. П., Каитмазова Г. С., Карагаманова Э. М. и др./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1102.
119. Böhme H., Sutoyo P./Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 1671.
120. Gross H., Gloede J., Kunath D./Ibid. 1967. P. 4089.
121. Knoll F., Krütt U./Chem. Ber. 1971. B. 104. S. 31.
122. Гамбарян Н. П., Дельцова Д. П., Сафронова З. В./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 1814.
123. Гамбарян Н. П., Дельцова Д. П., Сафронова З. В., Каитмазова Г. С./Там же. 1987. С. 2022.
124. Colonna M., Marchetti L./Gazz. chim. Ital. 1969. V. 99. P. 14.
125. Hickmott P. W./Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 1975.
126. Huisgen R., Jacob F./Liebigs Ann. Chem. 1954. B. 590. S. 37.
127. Raasch M. S./J. Org. Chem. 1972. V. 37. P. 1347.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова
АН СССР, Москва