

Кислотнокатализируемое ацилирование карбонильных соединений

С.М.Лукьянов, А.В.Коблик

Научно-исследовательский институт физической и органической химии Ростовского государственного университета

344104 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/3, факс (863) 228 – 5667

Обобщены сведения о реакциях О- и С-ацилирования карбонильных соединений, протекающего в условиях кислотного катализа. Описаны свойства малоизученных до сих пор продуктов этих реакций — ацилалей, α -галогеналкилацилатов, енолацилатов. Охарактеризованы ацилоксикарбокатионы, возникающие при ацилировании альдегидов и кетонов. Обсуждены найденные недавно новые реакции карбонильных соединений, приводящие к разнообразным гетероциклическим и полифункциональным соединениям. Библиография — 275 ссылок.

Оглавление

I. Введение	3
II. Ацилалей	4
III. Енолацилаты	6
IV. α -Галогеналкилацилаты	8
V. Ацилоксикарбониевые ионы	10
VI. Прямое О-ацилирование альдегидов и кетонов	16
VII. Кислотнокатализируемое С-ацилирование карбонильных соединений	19
VIII. Электрофильный катализ ацилкатионами	21

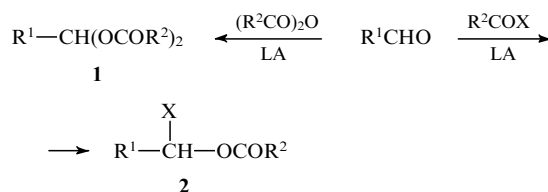
I. Введение

Ацилирование карбонильных соединений традиционно представляется как наращивание углеродной цепи с одновременным введением карбонильной функции. К таким реакциям относятся сложноэфирные конденсации и родственные реакции (Клайзена, Дикмана, Дарзана и др.).^{1–6} Эти процессы катализируются основаниями, а происходящее в ряде случаев О-ацилирование обычно рассматривается как нежелательная побочная реакция. Препаративное применение этих методов оказалось настолько успешным и плодотворным, что аналогичные превращения, катализируемые кислотами, стали восприниматься как представляющие, скорее, академический, нежели практический интерес. Лишь в некоторых ситуациях, когда кислотный и основной катализ приводят к разным продуктам (например, ацилирование несимметричных кетонов), разработана методология синтезов.^{1,2} Исключе-

ние составляет, пожалуй, только ацилирование кетонов ангидридами в присутствии трифторида бора.^{5,6}

Методы катализируемого основаниями ацилирования карбонильных соединений совершенствовались и модифицировались (например, реакции Тейлора – Мак-Киллопа и Пассерини,^{7,8} метод межфазного катализа,⁹ применение ацил-анионов¹⁰), тогда как реакции, катализируемые кислотами, оставались гораздо менее исследованными. Это объясняется сложностью эффективной стабилизации катионоидных интермедиатов, так как химия карбокатионов пока менее изучена по сравнению с химией карбанионов.¹¹

Несмотря на то, что уже 30 лет назад подчеркивалась важность реакций карбонильных соединений с апротонными кислотами,¹² работ в этой области до сих пор остается немного. Вместе с тем с начала века известны две реакции альдегидов с ангидридами и галогенангидридами кислот в присутствии кислот Льюиса, приводящие соответственно к ацилалам **1** и α -галогеналкилацилатам **2**.



LA — кислота Льюиса; X = Cl, Br

С.М.Лукьянов. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник отдела химии гетероциклических соединений НИИФХХ РГУ. Телефон: (8632) 28 – 0894

Область научных интересов: электрофильные реакции карбонильных соединений, химия гетерокарбониевых ионов, молекулярные перегруппировки, механизмы образования гетероциклов.

А.В.Коблик. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник того же отдела НИИФХХ РГУ.

Область научных интересов: химия кислородсодержащих гетероциклов, неперелетные карбокатионы, нуклеофильное замещение в гетероароматическом ряду.

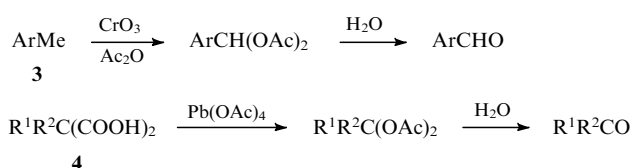
Дата поступления 24 апреля 1995 г.

Судьба этих производных может служить иллюстрацией отношения химиков-синтетиков к кислотнокатализируемым реакциям карбонильных соединений: свойства ацилалей до настоящего времени почти не изучены, а об α -галогенал-

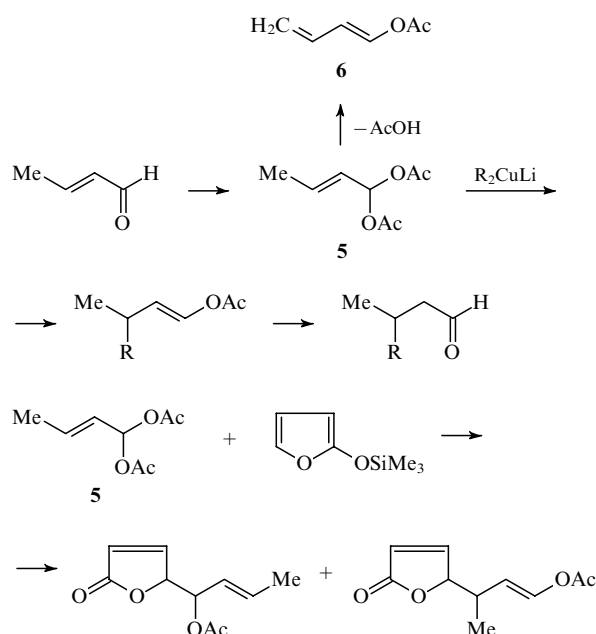
килацилатах вспомнили лишь в 60-е годы в серии статей под общим названием «Забытая реакция карбонильных соединений» (гл. IV).

II. Ацилалли

Сложные эфиры геминальных диолов (ацилалли, диацилаты альдегидов) известны уже более 120 лет. Одним из первых описан диацетат хлораля.¹³ Впоследствии был разработан препаративный метод кислотнокатализируемого *O*-ацилирования алифатических и ароматических альдегидов уксусным ангидридом в присутствии разнообразных катализаторов.^{14,15} Скупые сведения об ацилаллах можно найти в монографической литературе разных лет.^{5,16–18} Многие годы ацилалли рассматривались лишь как удобные интермедиаты в синтезе альдегидов и кетонов окислением метиларенов **3** смесью $\text{CrO}_3\text{—Ac}_2\text{O}$ (см.^{5,18,19}) или окислительным декарбоксилированием производных малоновой кислоты и ее замещенных **4**.⁵



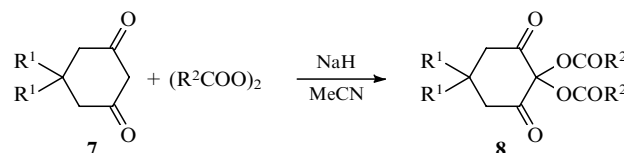
Только в последнее время появился интерес к ацилалам как к соединениям, имеющим самостоятельное синтетическое значение. Ацилалли могут быть удобными предшественниками не только альдегидов, но и енолацилатов, например, в преобразовании кротонового альдегида в 1-ацетоксибутадиен (**6**)²⁰ и другие труднодоступные соединения.^{21,22}



гем-Диацетатная группировка оказалась довольно устойчивой к разбавленным кислотам, но легко удаляемой в слабощелочных средах.²¹ Тем самым она удачно дополняет широко известную ацетальную защиту альдегидных групп.²³ В литературе встречаются упоминания о применении ацилальной защиты, однако этот вопрос выходит за пределы настоящего обзора, посвященного главным образом активированию (а не пассивированию) карбонильной функции.

В начале 80-х годов несколько публикаций были посвящены синтезу ацилалей кислотнокатализируемым ацилированием альдегидов уксусным ангидридом. Диацетаты алифатических и ароматических альдегидов с высокими выхо-

дами получают в присутствии PCl_3 (см. работу²⁴ и цитируемую там литературу). Замена последнего на FeCl_3 позволяет расширить круг альдегидов и сократить время синтеза ацилалей. В работе²¹ приведены подробные спектральные (ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C) и масс-спектрометрические характеристики ряда ацилалей.²¹ Применение твердой суперкислоты «Nafion-H» исключает нежелательную обработку реакционных смесей водой и упрощает выделение продуктов ацилирования.²⁵ В ряде статей^{26–29} упоминается синтез ацилалей с использованием протонных кислот (серной, хлорной, метансульфоновой). Серия ацилалей **8** получена ацилоксилированием 1,3-циклогександионов **7** диацилпероксида-ми.³⁰

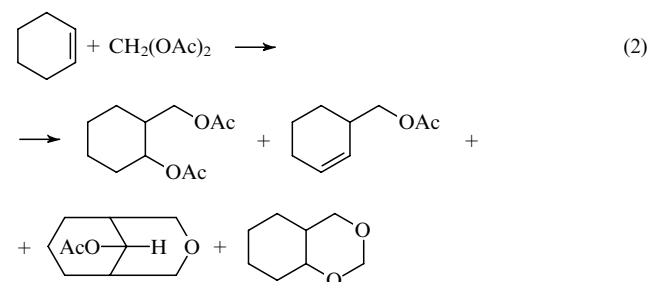
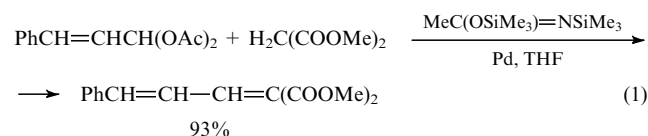


$\text{R}_2^1 = \text{Me}_2, -(\text{CH}_2)_5-$; $\text{R}^2 = \text{Ar}, \text{PhCH}_2\text{O}$

Соединения **8** представляют собой ацилалли кетонов. В ранних публикациях отмечалось, что кетоны не образуют *гем*-диацетатов.¹⁴ Впоследствии было показано, что циклогексанон и его 4-алкилпроизводные при действии Ac_2O и H_2SO_4 дают соответствующие енолацетаты, при этом из реакционных смесей были выделены в небольших количествах неизвестные ранее 1,1-диацетаты.³¹ Однако из циклопентанона в тех же условиях образуется только ациаль.³² В работах Мазура и соавт.^{33,34} описано получение ацилалей кетонов действием трихлоруксусного ангидрида без катализатора. Но взаимодействие кетонов (главным образом циклических) с Ac_2O требует присутствия кислоты.³⁴ Интересно, что циклобутанон реагирует с Ac_2O и HClO_4 , тоже образуя только 1,1-диацетат.³⁴ Очевидно, что напряжение в малых циклах препятствует превращению ацилалей в енолацилаты.

Механизм образования ацилалей альдегидов и кетонов изучался с применением смешанных ангидридов²¹ и меченых изотопом ^{18}O исходных кетонов.^{33,34} Было показано, что ацилирование имеет обратимый характер и протекает с участием двух молекул ангидрида. Описаны также условия проведения гидролиза ацилалей, при которых происходит образование карбонильных соединений,^{35–37} и преобразование диацилатов в енолацилаты.^{31,33,38}

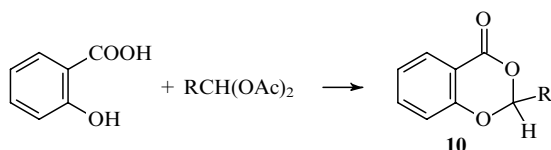
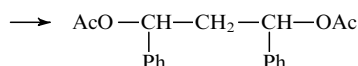
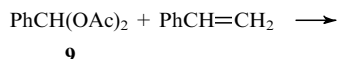
Ацилалли вступают во многие реакции, характерные для альдегидов, например, конденсации с CH -кислотами³⁹ и с алкенами по схеме реакции Принса (уравнения (1) и (2)).^{40–42}



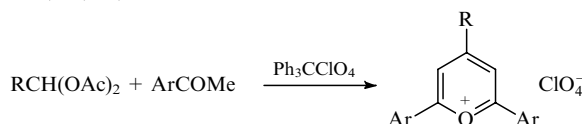
Вместе с тем в ряде случаев с помощью ацилалей реализованы превращения, в которых сами альдегиды неэффективны. Так, в реакции бензальдиацетата (**9**) со стиролом

удается избежать теломеризации, обычно происходящей при использовании смесей альдегида с карбоновой кислотой (схема 1).⁴³ Кислотнокатализируемое взаимодействие альдегидов с салициловой кислотой протекает как алкилирование ароматического ядра, тогда как с применением ациалей получен ряд 2-замещенных 4-кето-1,3-бензодиоксанов **10**.⁴⁴ Ациалы реагируют с метилкетонами в присутствии трифенилметилперхлората, образуя соли пирилия **11** и 2-бензопирилия **12**.²⁹

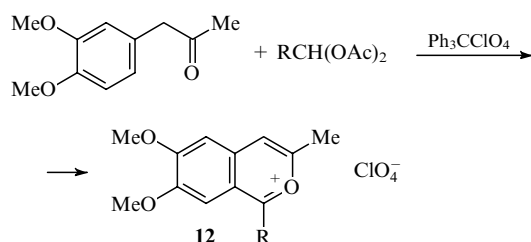
В присутствии SnCl_4 метилендиацетат (**13**) подвергается



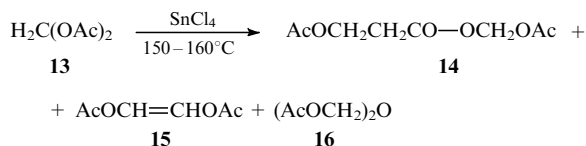
R = Me, Ph, Ar, PhCH=CH



R = H, Me, Ph, Ar



R = H, Me, Ph, Ar

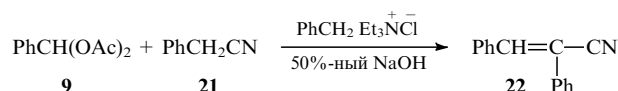
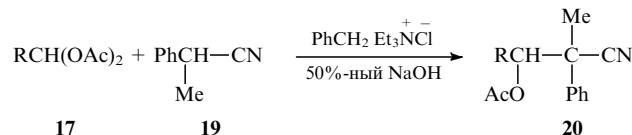
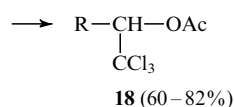
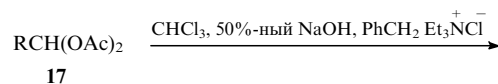


самоконденсации до полиэфирных производных **14–16**.⁴⁵ Недавно было обнаружено, что диацетаты алифатических и ароматических альдегидов **17** реагируют с CHCl_3 в условиях межфазного катализа (схема 2) с замещением одной из ацетоксигрупп на CCl_3 . Удлинение углеродной цепи на один атом дает ацетаты α -трихлорметилкарбинолов **18**.^{46,47} По-видимому, реакция имеет общий характер и может быть распространена на другие источники карбанионов. Так, аналогичные превращения выполнены с фенилметилацетонитрилом (**19**) и фенилацетонитрилом (**21**) (схема 2).⁴⁸

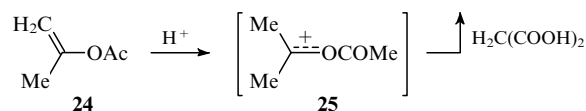
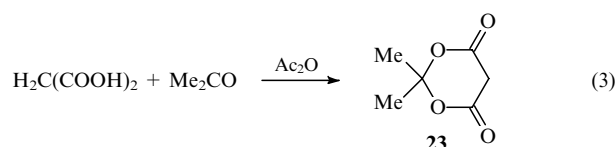
Полученные продукты замещения (18, 20, 22) являются ценными производными для последующих превращений.

Самый известный в настоящее время ациаль — изопропилиденмалонат, или кислота Мельдрума (**23**) (см. обзоры^{49–51}). Совсем недавно она стала объектом повышенного интереса химиков как важный предшественник целого ряда синтонов, субоксида углерода, а также как исходное вещество для синтеза жирноароматических кетонов и весьма труднодоступных 1,3,5-трикарбонильных соединений.^{52, 53} Кислоту Мельдрума получают кислотнокатализируемым ацетилированием ацетона уксусным ангидридом и малонон-

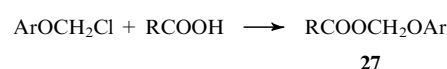
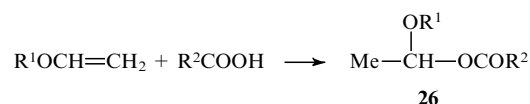
Схема 2



вой кислотой (реакция (3)),⁵⁴ а также ацидолизом изопропенилацетата (**24**).⁵⁵

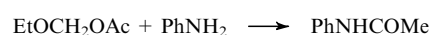
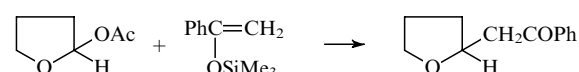
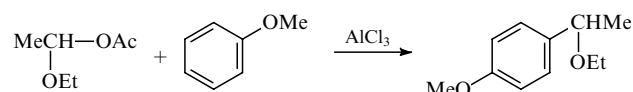
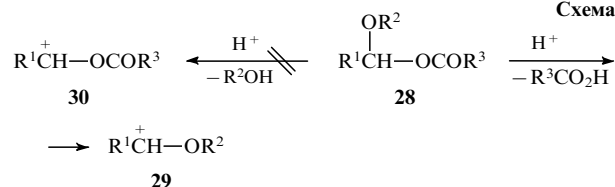


В литературе ацилаллами называют также смешанные геминальные α -ацилоксиалкиловые эфиры (**26**, **27**), получаемые в результате реакций карбоновых кислот с простыми виниловыми эфирами^{56–59} или с хлорметиларилловыми эфирами.⁶⁰



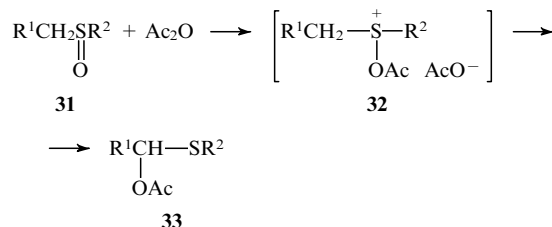
Соединения **26**, **27**, **28** примечательны тем, что в их превращениях всегда происходит замещение ацилокси-, а не алкоксигруппы, т. е. образуются более стабильные алкоксикарбениевые ионы (**29**) (см. гл. V). Этот вывод подтвержда-

Схема 3



ется кинетическими исследованиями.⁶¹ Ряд примеров таких реакций показан на схеме 3.^{62–65}

В этом разделе уместно упомянуть также о своеобразных сернистых гетероаналогах ациалей (соединение **33**), которые образуются в реакции Пуммерера.^{7, 66} По существу, эта реакция представляет собой ацилирование сернистых аналогов кетонов — сульфоксидов **31**.

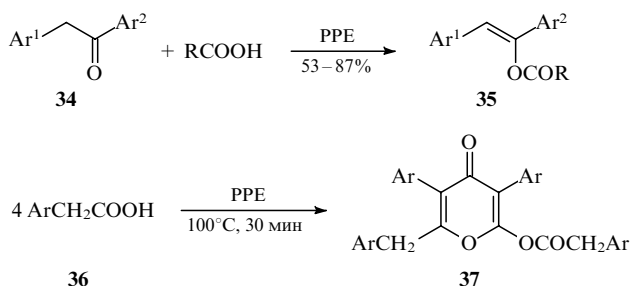


Описаны также ациали, образованные кетонами и неорганической кислотой — гемаинальные диперхлораты $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{OClO}_3)_2$.⁶⁷

III. Енолацилаты

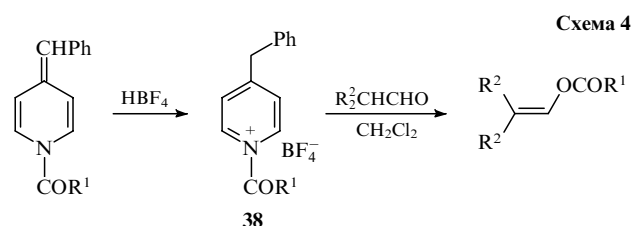
По сравнению с ациалами сложные виниловые эфиры, т. е. енолацилаты, гораздо более известны благодаря широкому применению главным образом винилацетата. Важное место занимают методы синтеза на основе енолацилатов, особенно в химии стероидов. Обширная литература по енолацилатам обобщена в ряде обзоров.^{68–71} Следует отметить работы, посвященные модифицированию известных методов синтеза, например, ацетоксимеркурирования алкинов,^{72, 73} а также образованию енолацилатов в необычных условиях (термическое раскрытие циклобутеновых производных,⁷⁴ электрохимическое ацилирование инденонов⁷⁵) и необычных енолацилатов (бензолсульфонатов,⁷⁶ трифлатов^{77–79}). Интересны синтезы енолацилатов из α -галогенированных альдегидов и кетонов действием хлорангидридов кислот в присутствии цинка.^{80, 81}

Что касается методов синтеза енолацилатов кислотнокатализируемым ацилированием карбонильных соединений, то наряду с новыми примерами использования традиционных способов (обработка кетонов Ac_2O в присутствии хлорной⁸² или серной⁸³ кислот) предложены и новые варианты этого подхода. Так, дезоксибензоины **34** реагируют с карбоновыми кислотами или их ангидридами в полифосфорном эфире (PPE), образуя продукты О-ацилирования **35**.⁸⁴ Установлено, что арилуксусные кислоты **36** в этих условиях способны к четырехкратному самоацилированию до α -ацилокси- γ -пиронов **37**.⁸⁵

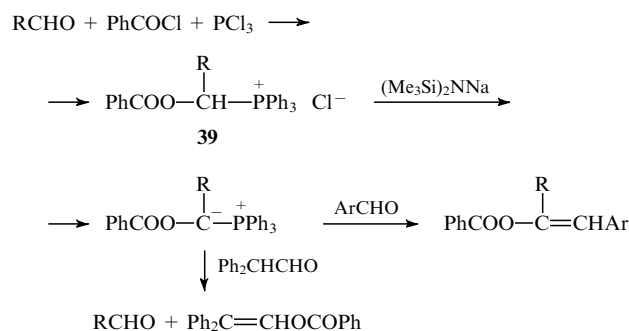


Ar = Ph, 4-NO₂C₆H₄

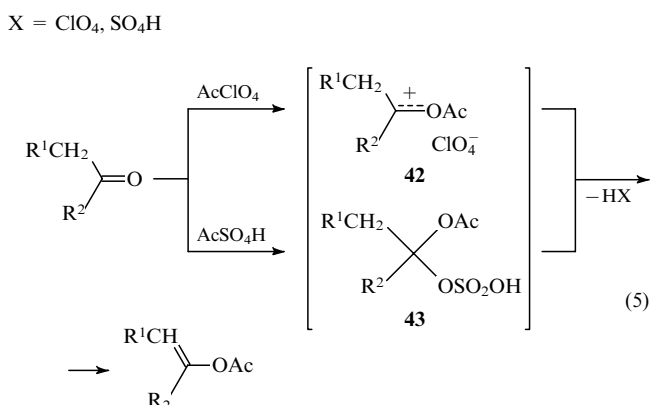
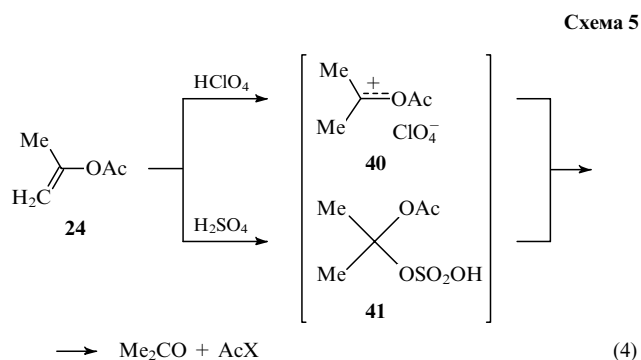
Применение смеси $\text{Ac}_2\text{O} + \text{Me}_3\text{SiCl}$ представляет новый метод синтеза енолацетатов из стероидных кетонов.⁸⁶ Эта смесь действует как ацилирующий агент, причем триметилхлорсилан расщепляет Ac_2O , образуя триметилсилилацетат и ацетилхлорид.⁸⁶ Кроме этого, в качестве ацилирующих средств использованы *N*-ацилпиридиниевые соли **38**⁸⁷ и ацилоксиалкилфосфониевые соли **39** (схема 4).⁸⁸



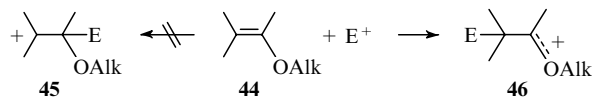
R¹ = Prⁱ, Ph, Ar; R² = Me, Ph



Специальными исследованиями меченых (¹⁸O) кетонов было подтверждено, что ациали являются интермедиатами на пути к енолацилатам при кислотнокатализируемом ацилировании кетонов уксусным ангидридом.³⁴ Показана зависимость скорости реакции от нуклеофильности аниона протонной кислоты. Так, при ацилировании циклогексанона Ac_2O степень конверсии кетона в енолацетат в присутствии HClO_4 достигает 80% через 20 мин, а в присутствии H_2SO_4 — лишь 10% спустя 10 ч.³⁴ В этой же работе³⁴ изучены реакции циклических кетонов с изопропенилацетатом **24** в присутствии хлорной и серной кислот. Контроль процессов методом ПМР показал, что с HClO_4 реакции идут гораздо быстрее, чем с H_2SO_4 , поскольку в первом случае интермедиаты (**40**, **42**) имеют катионоидное строение, тогда как во втором — это существенно ковалентные структуры (**41**, **43**) (схема 5).



Среди реакций енолацетатов особый интерес представляет взаимодействие последних с катионоидными электрофилами (Е). Как известно, простые виниловые эфиры **44** всегда присоединяют электрофильную частицу к атому углерода двойной связи, наиболее удаленному от эфирного кислорода, и затем превращаются в карбонильные соединения (см. работы^{89,90}, а также⁷⁰, с.351). Это обусловлено образованием алкоксикарбениевых ионов **46**, гораздо более стабильных, чем альтернативные карбокатионы **45** (даже третичные).^{91–93}



Именно этой разницей в стабильности катионов **45** и **46** объясняется протекание пинаколиновой перегруппировки с миграцией групп от атома углерода, связанного с эфирным кислородом^{94,95} (см.¹, с.461). Надо сказать, что представления о резонансной стабилизации карбокатионов гетероатомами при карбениевом центре стали настолько обыденными, что любые карбоканиевые ионы с первого взгляда воспринимаются как заведомо устойчивые. Будь это действительно так, настоящий обзор можно было бы не продолжать.

Упомянутым выше представлениям вполне соответствуют многие описанные в литературе примеры реакций электрофильного присоединения к сложным виниловым эфирам. Так, енолацетат пропионового альдегида (**47**), как и пропенилэтиловый эфир (**48**), с ацетатом ртути образует α -ацетоксимеркурпропионовый альдегид (**49**) (схема 6).^{96,97} Ацилирование винилацетатов **50** дает ацилали β -кетоальдегидов **52** через ацилоксикарбениевые ионы **51**.^{98,99} При нитровании 1-ацетоксикетоксенов **53** получают нитрокетоны **54**,¹⁰⁰ а при ацилировании — 1,3-дикетоны **55**.¹⁰¹ Диэтоксикарбокатион (**56**), образуемый из этилортоформиата, также атакует дальний от эфирного кислорода конец двойной связи C=C в енолацетате 3-оксобутанала (**57**).¹⁰²

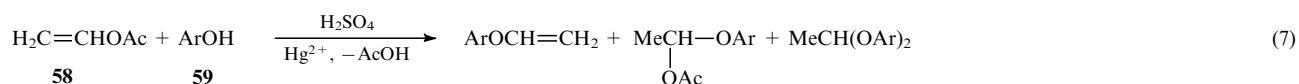
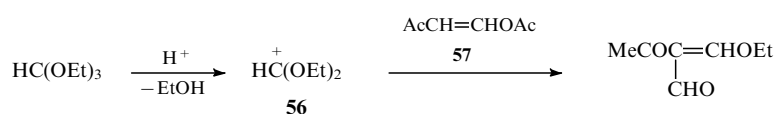
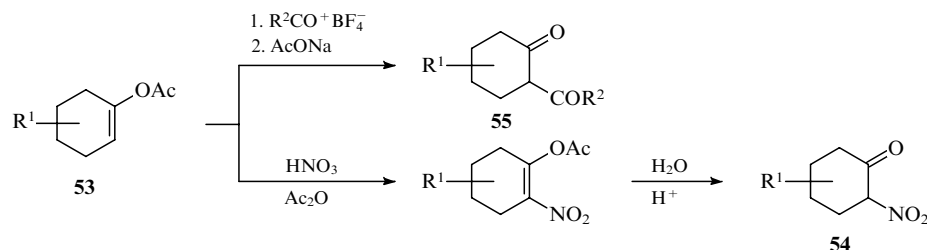
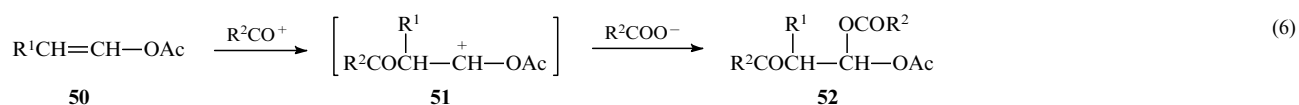
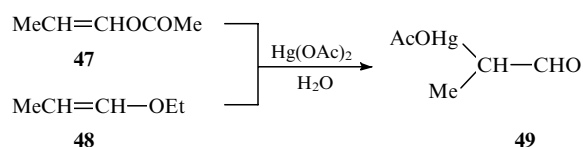
Присоединение фенолов **59** к несущему ацетоксигруппу C(α)-атому винилацетата **58** обеспечивается протонированием последнего по метиленовой группе.¹⁰³ Все использованные в этих реакциях енолацетаты имели первичный или вторичный атом углерода на дальнем от кислорода конце двойной связи (здесь и далее для удобства обозначаемый как β -углеродный атом).

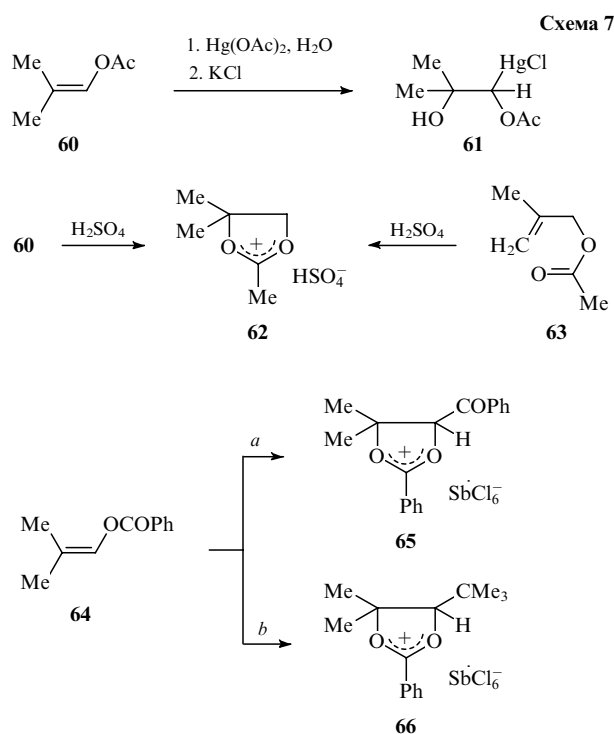
Однако недавно было обнаружено, что енолацетаты, содержащие третичный β -углеродный атом, реагируют с электрофилами принципиально иначе. Так, енолацетат изомасляного альдегида (**60**) в условиях ацилоксимеркурирования⁹⁶ дает не альдегид, а производное 1,2-диола **61**.¹⁰⁴ При растворении енолацетата **60** в 98%-ной серной кислоте образуется соль 1,3-диоксоланя **62**, ПМР-спектр которой в точности соответствует спектру продукта протонирования метиллацетата (**63**).¹⁰⁵ При бензоилировании и алкилировании енолбензоата (**64**) в малонуклеофильных средах выделены соответственно 4-бензоил- (**65**) и 4-*трет*-бутил-1,3-диоксоланиевые соли (**66**).¹⁰⁴ Следует подчеркнуть, что названные соли 1,3-диоксоланя **62**, **65** и **66** являются производными 1,2-диола, в которые они легко превращаются при гидролизе (схема 7).¹⁰⁶

Таким образом, если енолацетат имеет разветвление у дальнего от кислорода конца двойной связи C=C, то электрофильная частица присоединяется к C(α)-атому, несущему кислород. Из этого следует, что альтернативные катионы — ацилоксикарбениевый (**67**) и третичный карбениевый (**68**) — весьма близки по энергии (см. гл. VI) (схема 8).

Этот вывод согласуется с результатом алкилирования енолацетата **47** в тех же условиях, приводящего к гексахлорантимонату 1,3-диоксания (**73**).¹⁰⁴ Схема реакции предполагает образование ацилоксикарбениевого иона **70**, более стабильного, чем вторичный карбокатион **69**, и две последовательные миграции водорода и метильной группы (схема 9).

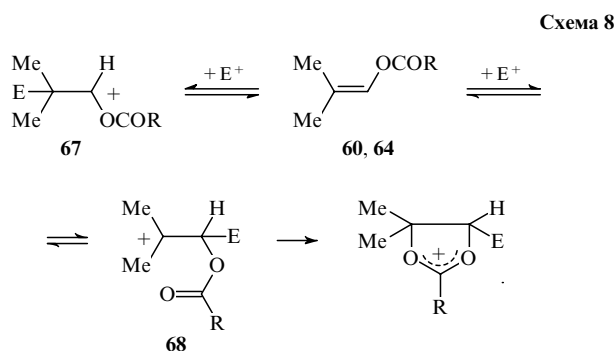
Схема 6



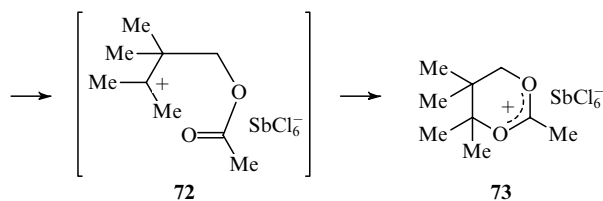
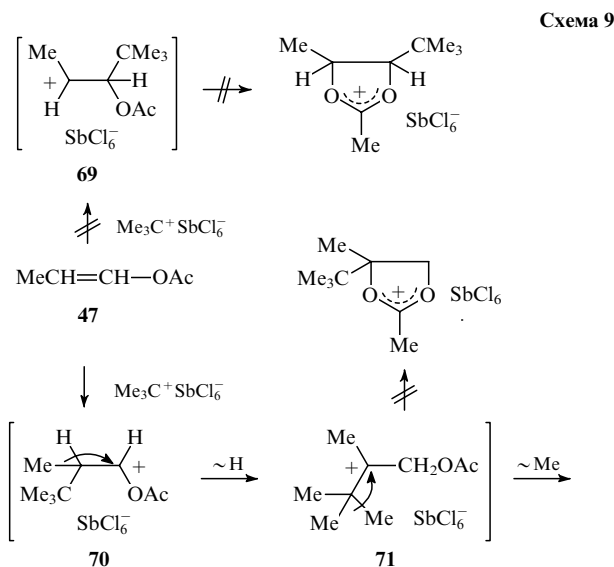


a: $\text{PhCO}^+ \text{SbCl}_6^-$, -10°C , CH_3NO_2 ;

b: $\text{Me}_3\text{C}^+ \text{SbCl}_6^-$, -60°C , CH_2Cl_2



R = Me, Ph



В заключение отметим, что при кислотнокатализируемом ацилировании альдегидов и кетонов образуются енолацилаты, если в реакционных средах присутствуют основания, способные элиминировать протон из продукта О-ацилирования карбонильного соединения. Эту функцию могут выполнять изопропенилацетат,³⁴ пиридин⁸⁷ или ацетат-анион при повышенной температуре. На холоду происходит нуклеофильное присоединение ацилат-анионов, сопровождающееся образованием ациалей. При использовании иных ацилирующих средств, таких как ацилгалогениды, роль подобного нуклеофила должен играть атом галогена.

IV. α -Галогеналкилацилаты

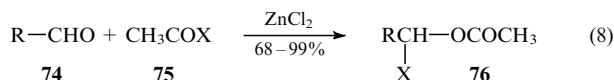
Реакция кислотнокатализируемого ацилирования альдегидов хлорангидридами кислот была открыта в 1901 г.^{107, 108} В присутствии безводного хлорида цинка из формальдегида и ацетальдегида были получены α -хлоралкиловые эфиры карбоновых кислот **2**. Позднее было опубликовано несколько работ, в которых эта реакция была распространена на высшие альдегиды и акролеин.^{109–112}

Интерес к α -галогеналкилацилатам **2** возник лишь во второй половине века в связи с возможным использованием их для синтеза виниловых мономеров,¹¹³ но главным образом как к объектам для исследования механизмов нуклеофильного замещения. В 60–70-х годах Эуранто и соавт. (см. работы^{114–120} и цитируемую в них литературу) опубликовали большую серию статей с результатами весьма подробных исследований некаталитического гидролиза разнообразных сложных α -галогенэфиров в большом диапазоне условий. Известные к тому времени методы синтеза α -галогеналкилацилатов были обобщены в специальной статье¹²¹, где перечислены преимущества и недостатки десяти разнообразных подходов. Предпочтение отдано способам хлорирования алкилкарбоксилатов и присоединения галогенов и галогеноводородов к енолацилатам. Пять из этих методов, включая и ацилирование альдегидов, были использованы авторами работы¹²¹ для получения образцов для кинетических исследований. Краткие исторические обзоры по обсуждаемой теме приведены также в статьях^{109, 113}.

Однако самому взаимодействию карбонильных соединений с ацилгалогенидами было найдено препаративное применение лишь в конце 60-х годов, когда Нойеншвандер и соавт.^{122, 123} разработали новый метод получения фульвенов. Оказалось, что только α -хлоралкилацетаты способны эффективно реагировать с цикlopentadiеном, образуя разнообразно замещенные фульвены с выходами до 70%.^{122–125} Ни предшествующие им карбонильные соединения, ни родственные простые α -хлорэфиры в эту реакцию не вступают. Тщательное исследование процесса формирования ключевых исходных — α -галогеналкилацилатов (ацилхлорметанов) — стало предметом серии статей. Так, в работах^{126, 127} описывается препаративная применимость реакции галогенацилирования карбонильных соединений для получения α -галогеналкилацилатов.

При взаимодействии алифатических альдегидов **74** с ацилгалогенидами **75** равновесие реакции настолько смещено в сторону продуктов **76**, что его константа не определяется методом ПМР. Редкое препаративное применение этой реакции авторы объясняют низкими выходами целевых соединений **76** из-за несовершенства техники их выделения. Этот

недостаток устраняется при использовании низких температур (от -10 до 0°C) и удалении катализатора (ZnCl_2) до фракционной перегонки реакционных смесей.

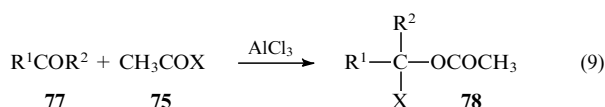
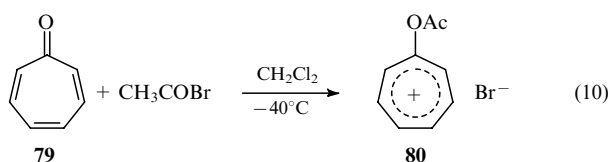


R = H, Me, Et, Pr, Prⁱ, Bu, Bu^t, Bu^t, CH=CH₂, CH=CHOAc,

CH=CHCl, C≡CH, Ph, Ar, ; X = Cl, Br

Галогенацирование α,β -непредельных альдегидов протекает легко (выходы 68–94%).¹²⁷ Положение равновесия в реакциях ароматических альдегидов, в отличие от алифатических, уже доступно измерению, причем заместители с +*M*- и +*I*-эффектами заметно смещают его влево. Поэтому с такими исходными, как 4-метокси- и 4-диметиламинобензальдегид, следует использовать избыток ацетила хлорида. Прочие ароматические альдегиды позволяют получать продукты **76** с выходами 96–99%.

Выходы продуктов **78** галогеналкилирования кетонов **77** достигают 76–93%, причем отмечается их зависимость от величины цикла алициклических кетонов. Для циклобутанона и циклогексанона равновесие реакции сдвинуто в сторону продуктов **78**, тогда как в случае цикlopentanона и циклогептанона — в сторону реагентов. Ароматические кетоны (например, ацетофенон) практически не образуют α -галогеналкилалкилатов. Особое место в этом ряду занимает тропон (**79**), из которого получен продукт **80** ионного строения.

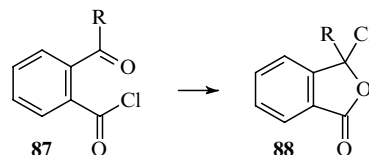

$$R^1, R^2 = \text{Me}, -(\text{CH}_2)_n-, n = 3, 5; X = \text{Cl}, \text{Br}$$


В работе ¹²⁸ проведен анализ побочных продуктов галогенацетилирования альдегидов, имеющий целью оптимизацию условий синтеза. В процессе исследования варьировались структура алифатических альдегидов, длительность реакций, концентрация катализатора и исходных реактантов, а также полярность растворителя. Сделаны выводы, что для эффективного подавления побочных процессов нужно использовать: а) разбавленные растворы, б) неполярные растворители, в) увеличенные концентрации ацетилгалогенида, например, прикапыванием альдегида в реакционную смесь, г) низкие температуры, д) более высокие концентрации растворенного в ацилгалогениде катализатора.

Влияние условий взаимодействия на положение равновесия показанных выше процессов (реакции (8), (9)) подробно обсуждено в статье¹²⁹. Определены константы равновесия в зависимости от структуры карбонильного компонента, природы ацилгалогенида, полярности растворителя и температуры. Результаты точных измерений¹²⁹ полностью соответствуют перечисленным выше практическим рекомендациям.

Наконец, обстоятельно обсуждены возможные механизмы галогенацирования карбонильных соединений:¹³⁰ два «полярных» (*a*, *b*), синхронный (*c*) и кетенный (*d*) (схема 10). Кинетическими измерениями с помощью метода ПМР показано, что алифатические ацилгалогениды реагируют по «полярному» механизму *b* через интермедиаты **84** и **85**, т. е. без ионизации, тогда как ароматические хлорангидриды — по механизму *a* с участием ацилоксикарбокатионов **82**.¹³⁰ Это объясняется меньшей энергией (т. е. большей стабильностью) бензоилкатионов (**81**, $R^1 = Ar$) по сравнению с алифатическими ацилкатионами.

В связи с изложенным выше следует отметить давно известное внутримолекулярное взаимодействие функциональных групп в хлорангидридах γ - и δ -кето- и альдегидокربоновых, а также *o*-ацилбензойных кислот **87**.



Большинство таких соединений устойчиво только в форме циклических α -хлоралкилацилатов **88**, образованию которых лишь в отдельных случаях препятствуют стерические факторы.^{131–134} В обзорной статье¹³⁵ проанализировано

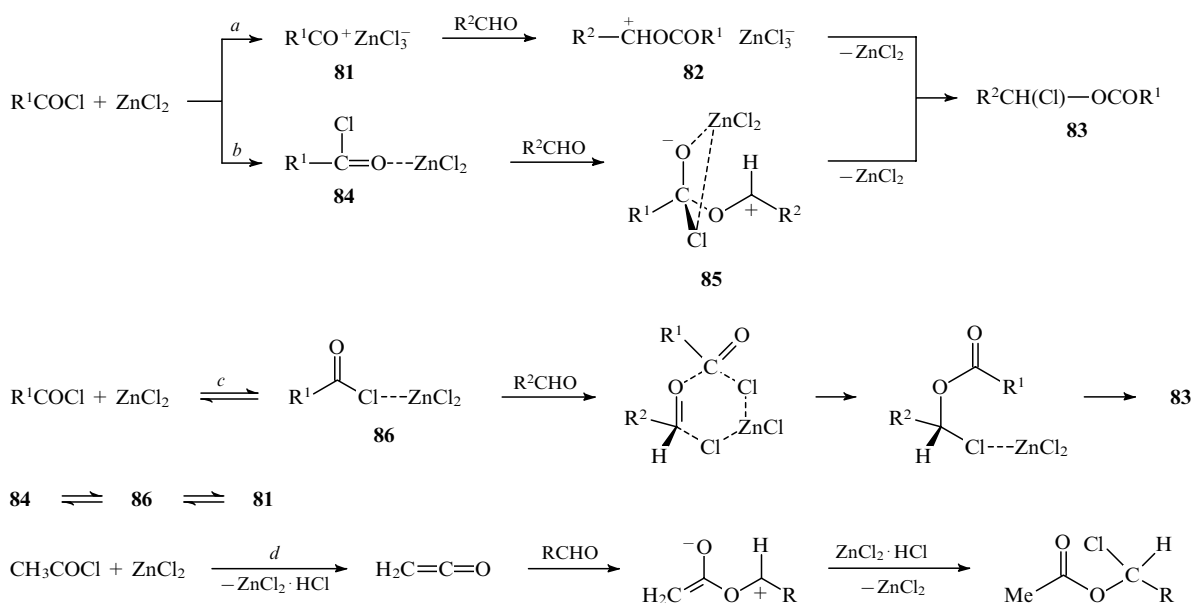


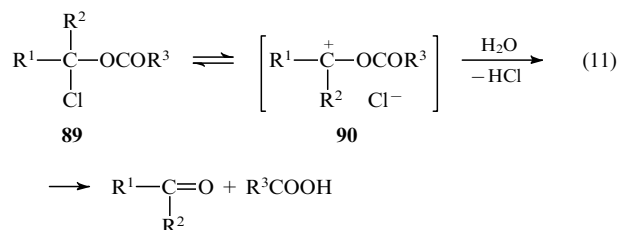
Схема 10

более ста подобных структур как алифатических, так и ароматических, и приведена обширная библиография. В работах ^{133–135} категорически отрицается существование таутомерного равновесия между открытой (**87**) и циклической (**88**) формами.

Как уже отмечалось, сведений о синтетическом применении α -галогеналкилацилатов пока имеется очень мало. Эти соединения могут действовать как алкилирующие средства в реакциях с 2-(триметилсилилокси)фураном,²² пиридином¹¹³ и вторичными аминами,¹³⁶ с серебряными солями *N*-нитрозогидроксиламинов,¹³⁷ с фенолами¹³⁸ и даже при создании связи «углерод–марганец».¹³⁹ Однако при изменении условий те же α -галогенэфиры ведут себя как ацилирующие агенты.^{136, 138, 140} Подобно ацилалам (гл. II), α -хлоралкил-ацетаты обменивают атом хлора на трихлорметильную группу в условиях межфазного катализа.¹⁴¹ Но наиболее интересные свойства сложных α -хлорэфиров были обнаружены при их использовании в синтезе кислородсодержащих гетероциклов (гл. V).

V. Ацилоксикарбениевые ионы

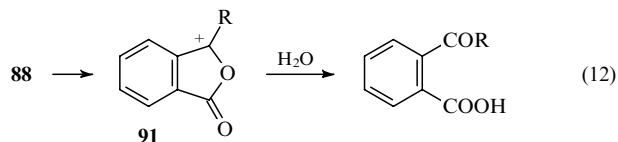
Кинетические исследования гидролиза сложных α -галогенэфиров (**83** и **89**) показали, что большинство этих соединений реагирует по механизму S_N1 (см.^{114–120}), причем интермедиатами процессов гидролиза являются ацилоксикарбениевые ионы (**82** и **90**).



Обнаружено,¹¹⁵ что α -хлорэтилбензоат (**89**, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Ph}$) гидролизуется по мономолекулярному механизму почти в 100 раз быстрее, чем хлорметилбензоат (**89**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Ph}$), сольволиз которого идет по механизму S_N2 . Вторичные α -галогеналкилацилаты (**89**, R^1 , $\text{R}^2 = \text{Alk}$, $\text{R}^3 = \text{Me}$, Et , CCl_3) гидролизуются в 1000 раз быстрее, чем первичные (**89**, $\text{R}^1 = \text{Alk}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Ph}$).¹¹⁶ α -Хлорбензильные сложные эфиры (**89**, $\text{R}^1 = \text{Ar}$, $\text{R}^2 = \text{H}$,

$\text{R}^3 = \text{Ph}$) обменивают атом хлора также по мономолекулярному механизму.^{118, 119}

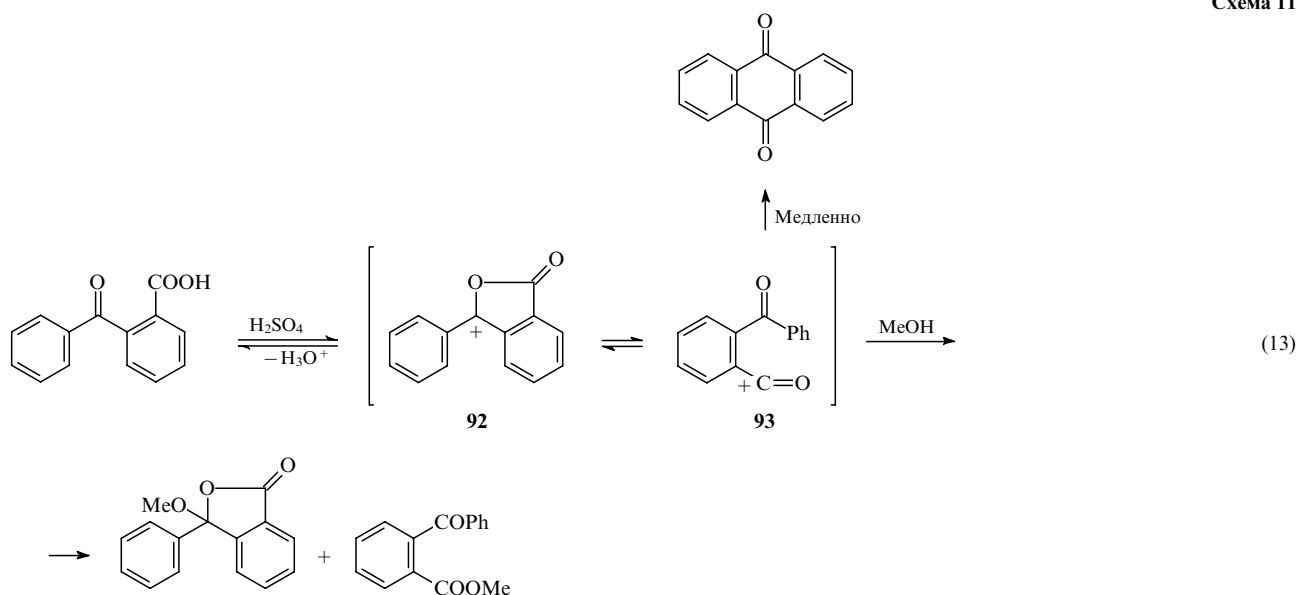
На образование циклических ацилоксикарбокатионов **91** указывают результаты кинетических исследований гидролиза вышеупомянутых циклических α -хлоралкилацилатов **88**.^{133, 134, 142}



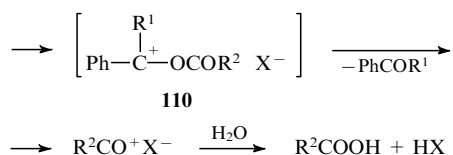
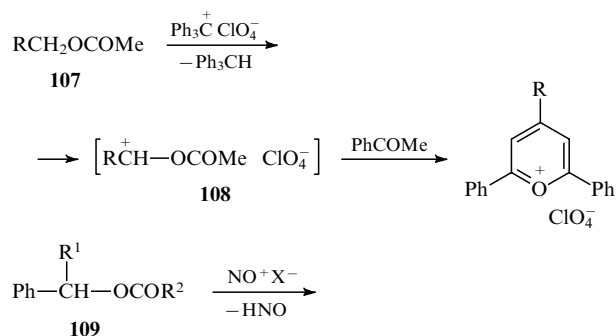
Гидролиз ацилалей **1** также может протекать разными путями. Этилидендиацетат $\text{MeCH}(\text{OAc})_2$ реагирует по механизму $A_{AC}2$,³⁶ как и *n*-нитробензальдиацетат $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OAc})_2$ (см.³⁷). Однако *n*-метоксibenзальдиацетат $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OAc})_2$ подвергается мономолекулярному гидролизу через ацилоксикарбениевые ионы.³⁷ Показано, что сложные эфиры первичных α -хлорспиртов взаимодействуют с кислород- и азотсодержащими нуклеофилами по бимолекулярному механизму,^{136, 138} тогда как аналогичные простые α -хлорэфиры — по механизму S_N1 (см.⁹⁴). Известно,⁸⁹ что простые виниловые эфиры гидролизуются по тому же механизму в 10^4 раз быстрее, чем винилацетат, для которого предполагалось образование π -комплекса с протоном. Но уже ближайший гомолог винилацетата — изопропенилацетат (**24**) — легко превращается в ацилоксикарбокатион **40**,^{143, 144} зафиксированный методом ПМР.¹⁴⁵ Образование ацилоксикарбениевых ионов предполагалось при ацетоллизе α -ацетоксистиrolа $\text{PhC}(\text{OAc})=\text{CH}_2$ (см.¹⁴⁶) и формировании фталидов из *o*-ароилбензойных кислот.¹⁴⁷

На основании этих результатов можно сделать вывод, что генерирование ацилоксикарбокатионов **90** является значительно более энергозатратным процессом по сравнению с образованием родственных алкоксикарбокатионов **46** и очень сильно зависит как от строения предшественника (ацилаль, енолацетат, α -галогеналкилацилат), так и от условий превращения. О высокой энергии ацилоксикарбокатионов говорит необычное течение электрофильного присоединения к β -разветвленным енолацетатам (гл. III), а также некоторые косвенные свидетельства, например, возможность существования равновесия между ацилоксикарбениевым (причем существенно стабилизированным) **92** и ацилиевым **93** ионами (схема 11).¹⁴⁸

Схема 11



Окислительное дегидрирование сложных эфиров **107** и **109** протекает с промежуточным образованием ацилоксикарбениевых катионов **108** и **110**.^{149, 157}



Ионы ацилоксикарбения **113**, **115**, **117**, **119**, **121** возникают при конденсации *o*-ацетилбензойной кислоты (**111**) с салициловыми альдегидами **112**,^{158, 159} при ионизации смешанных ангидридов **114**,¹⁶⁰ ацилировании α -дiazокетонов **116**,¹⁶¹ кислотной обработке диацетата цитраля (**118**),¹⁶² при жидкофазном окислении кетонов **120**.¹⁶³ (схема 13).

Выше были рассмотрены (гл. III) реакции нитрования енолацетатов циклогексана **53**¹⁰⁰ и формилирования моноенолацетата формилацетона **57**,¹⁰² при которых также образуются ацилоксикарбениевые ионы, в качестве промежуточных продуктов. Предполагается, что последние являются интермедиатами в кислотнокатализируемых пре-

Схема 13

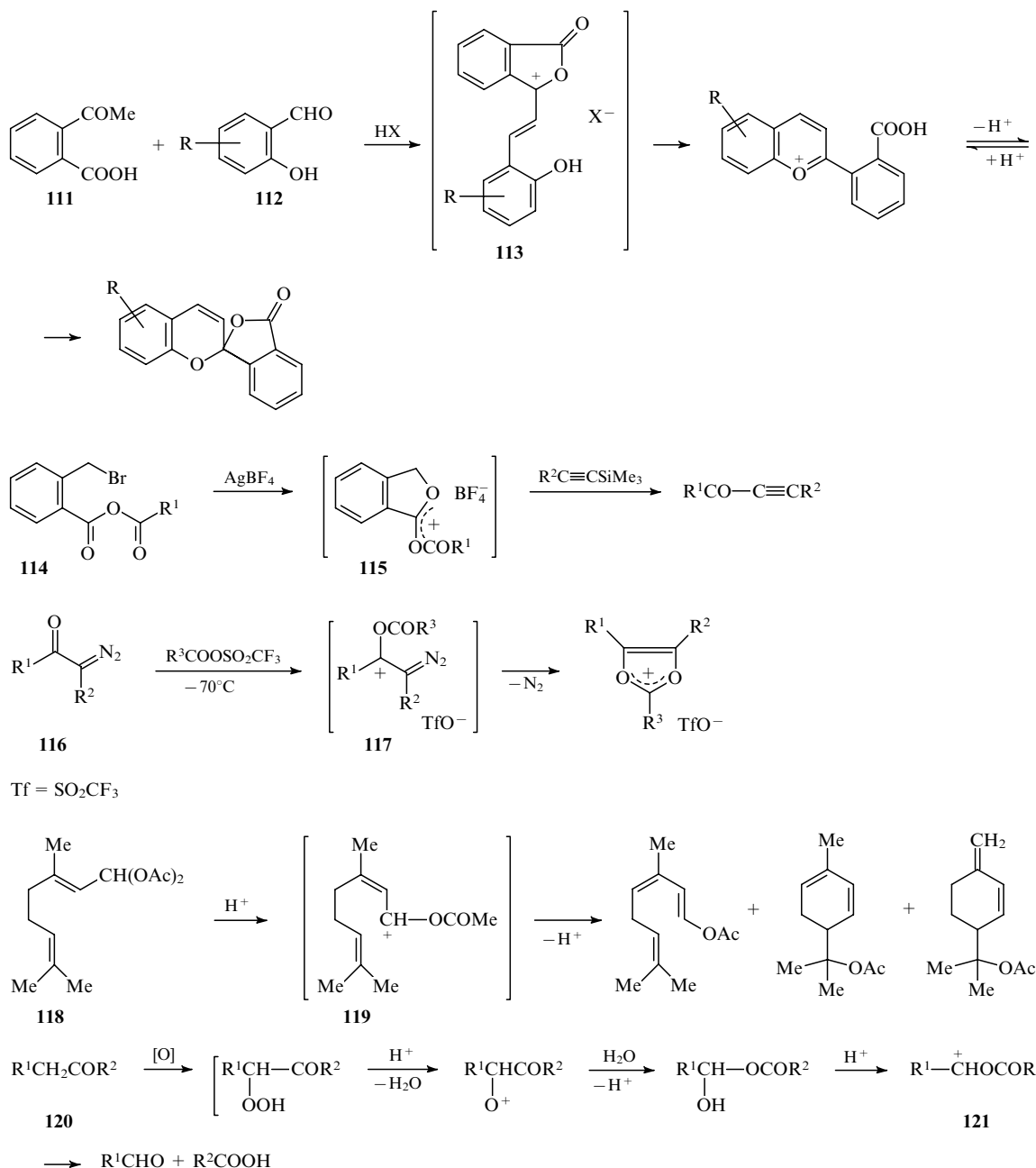
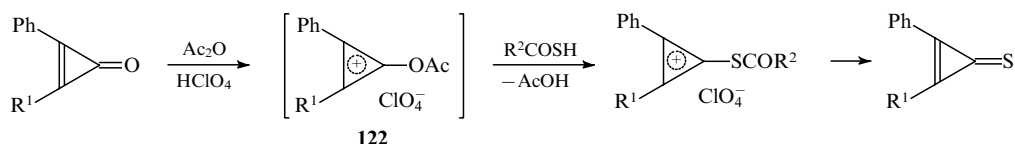
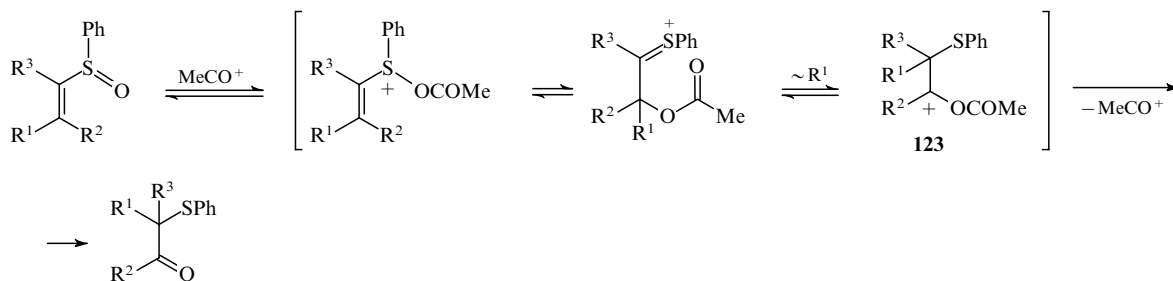


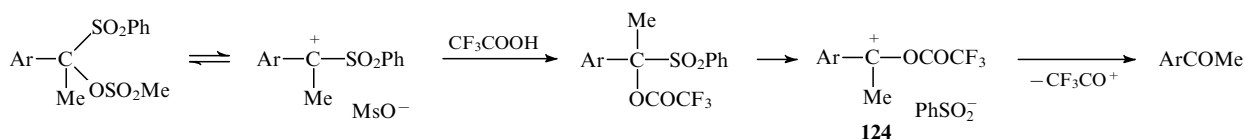
Схема 14



$\text{R}^1 = \text{Me, Ph}; \text{R}^2 = \text{Me, Ar}$

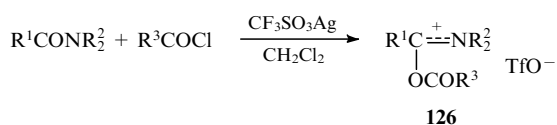
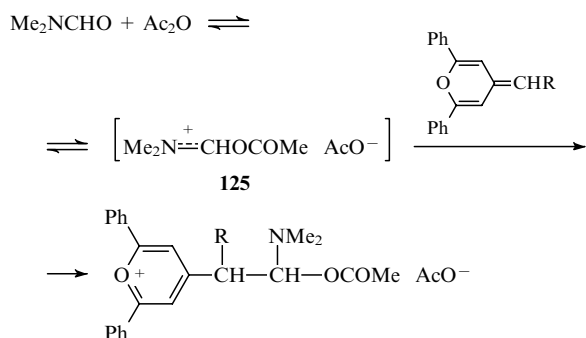


$\text{R}^1 = \text{H, Me}$

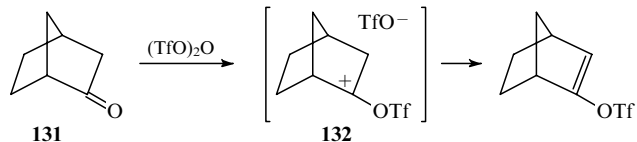
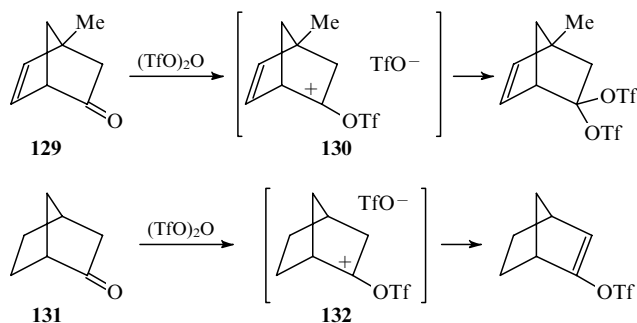
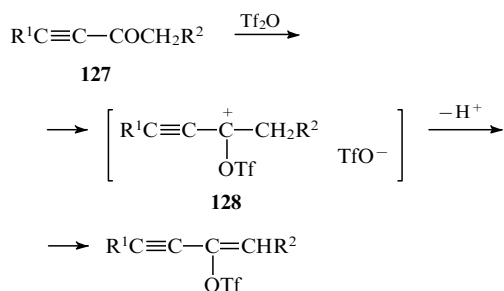


вращениях серосодержащих соединений (соединения **122–124**, схема 14).^{164–166}

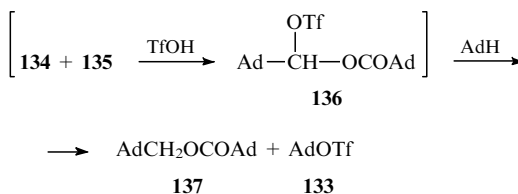
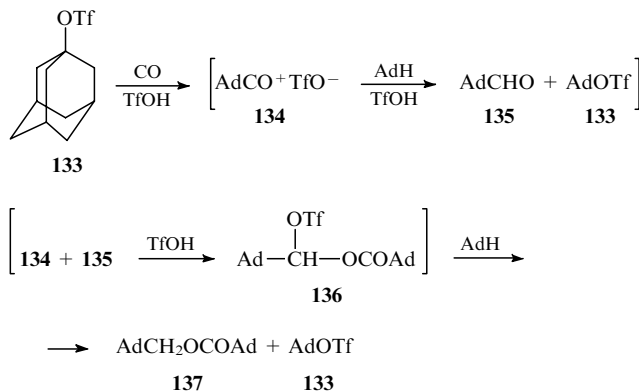
Своеобразные катионоидные частицы **125** и **126** образуются при О-ацилировании амидов.^{167, 168}

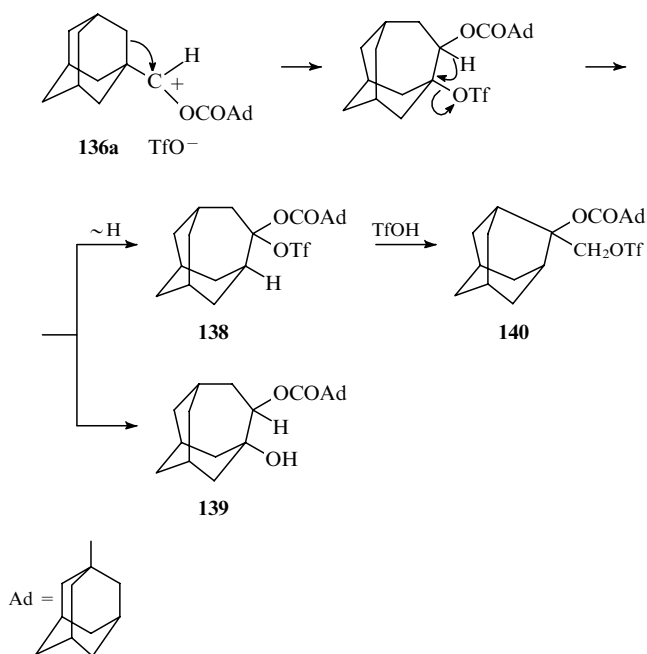


Карбокатионы **128**, **130**, **132** являются интермедиатами реакций ангидрида трифторметансульфокислоты с бутино-нами **127**¹⁶⁹ и с кетонами терпенового ряда **129**, **131**.^{170, 171}

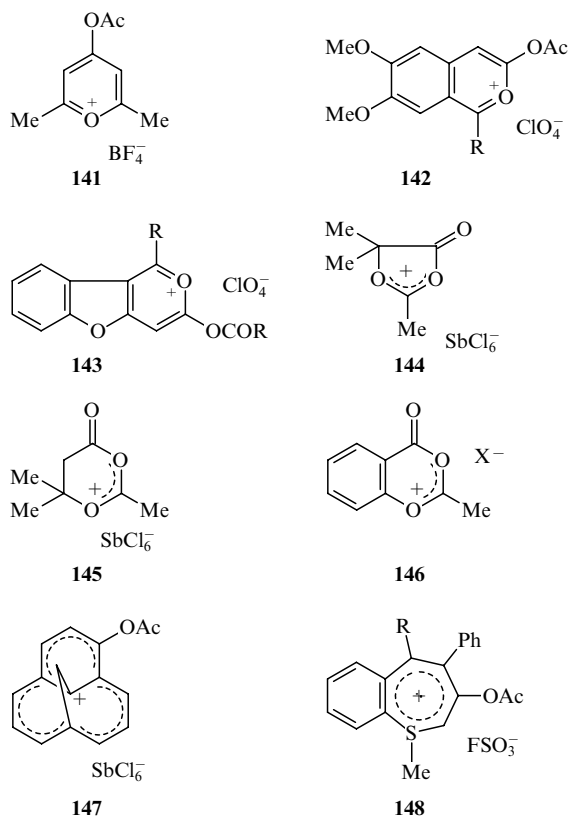


Взаимодействие 1-адамантилтрифлата (**133**) с оксидом углерода и адамантаном (AdH) в присутствии трифторметансульфокислоты (TfOH) дает продукты **137**, **139**, **140**, образование которых объясняется участием апилоксикарбениевых интермедиатов **136**, **136a**, **138**.¹⁷² И хотя один из них (**136**) в статье¹⁷² изображен в виде ковалентной структуры, способность быть гидрид-акцептором и перегруппировываться говорит о легкости его превращения в катион (**136a**) (низкая нуклеофильность трифлат-аниона общеизвестна¹⁷³).



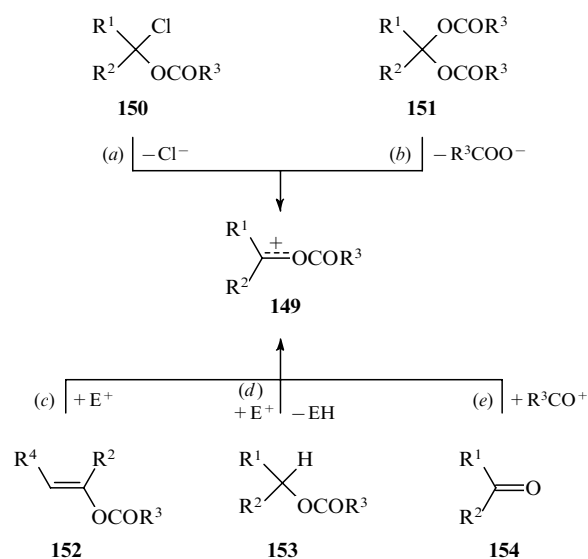


Наконец, описаны также стабильные ацилоксикарбениевые соли: ацилоспиририлевые (**141**–**143**),^{174–176} 1,3-диоксолан-4-ониевые (**144**), 1,3-диоксан-4-ониевые (**145**)¹⁷⁷ и 1,3-бензодиоксан-4-ониевые (**146**).¹⁷⁸ Опубликованы работы^{179, 180} о синтезе карбо- и гетероциклических систем **147** и **148**, содержащих ацетоксигруппу в качестве заместителя.



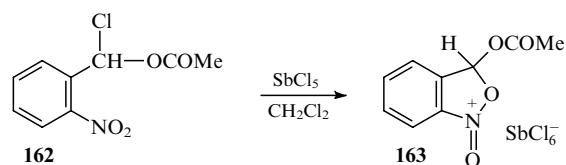
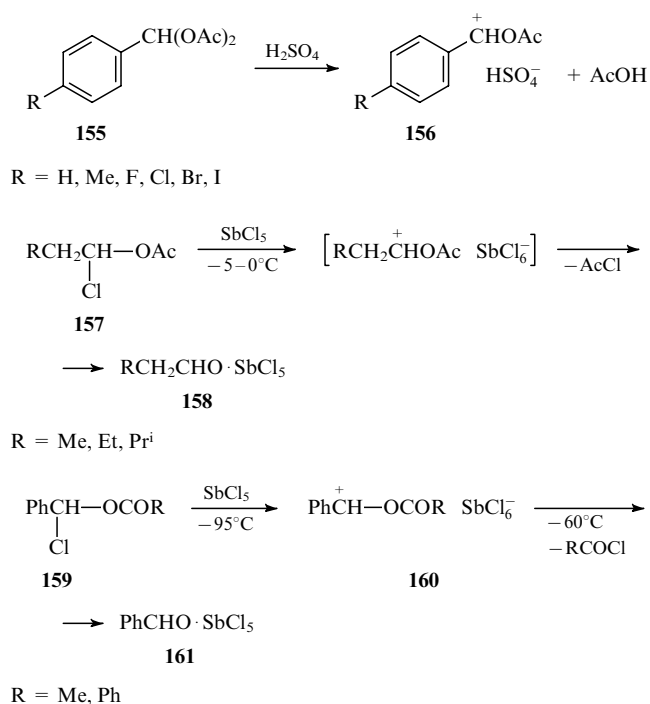
Обобщая приведенные выше сведения, можно представить пять общих путей генерирования ацилоксикарбокатионов **149** (схема 15): ионизация α -хлоралкилатов **150** (a),¹¹⁹ ионизация ацилалей **151** (b),³⁷ присоединение катионидных электрофилов к енолатам **152** (c),¹⁴⁵ окислительное дегидрирование сложных эфиров **153** (d)^{149, 157} и прямое O-ацилирование карбонильных соединений **154** (e).¹⁵⁶

Схема 15



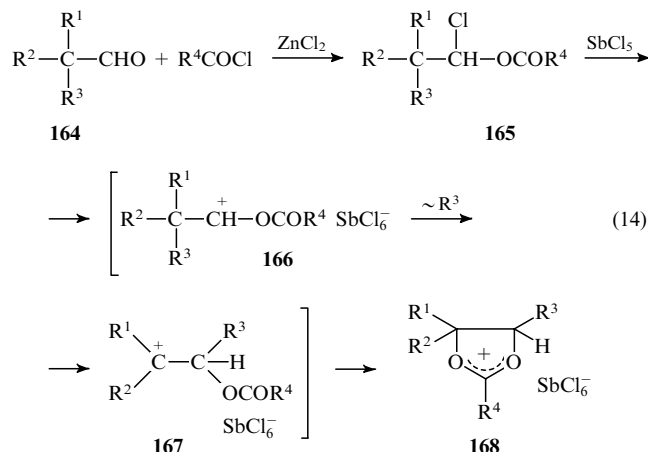
Как известно, стабильность таких активных частиц, какими являются карбокатионы, может быть охарактеризована условиями их существования в виде солей. Многие гидрокси- и алкоксикарбениевые ионы настолько устойчивы, что легко детектируются в растворах методом ПМР и даже выделены в составе солей, имеющих ненуклеофильные анионы.^{91, 92} Было описано превращение диацетатов бензальдегида и его замещенных производных **155** в перхлораты арилоксикарбения **156**, охарактеризованные спектрами ПМР растворов ацилалей **155** в концентрированной H_2SO_4 (см.¹⁸¹). Величины химических сдвигов протонов, приведен-

Схема 16



ные в статье¹⁸¹, хорошо коррелируют с таковыми для метоксикарбениевых ионов, образуемых из диметилацеталей тех же альдегидов.⁹² Однако вызывает сомнение утверждение авторов¹⁸¹ о выделении ацилоксикарбениевых солей в твердом виде. В другой работе¹⁸² показано, что при действии SbCl_5 на α -хлоралкилацетаты **157**, полученные из алифатических альдегидов, образуются лишь комплексы последних с SbCl_5 (**158**). Смещение α -хлорбензилацетатов **159** с SbCl_5 при температурах до -60°C также приводит к бесцветным комплексам **161**.¹⁸³ И только при -95°C были получены ярко-желтые осадки солей **160**, которые удалось охарактеризовать ИК-спектрами. При нагревании суспензий этих солей в CH_2Cl_2 до -60°C они разлагаются. Несколько более стабильным оказался продукт **163**, образованный действием SbCl_5 на α -хлор-*o*-нитробензилацетат (**162**).¹⁸³ Его устойчивость (10–15 мин при 20°C) объясняется участием в циклизации орто-нитрогруппы (схема 16).¹⁸⁴

Как и при реакциях Ad_E енолацетатов (гл. III), ситуация резко меняется, когда действию SbCl_5 подвергаются α -хлоралкилацетаты **165**, полученные из разветвленных в α -положении альдегидов **164**. С количественными выходами были выделены бесцветные устойчивые солевые продукты, которые по данным ПМР и ИК-спектроскопии оказались гексахлорантимонатами 1,3-диоксоланов **168**.^{182, 185, 186}

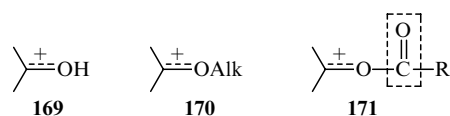


$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph};$

$\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}; \text{R}^1 + \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_4-, -(\text{CH}_2)_5-;$

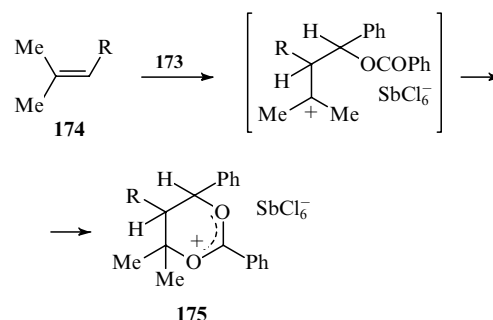
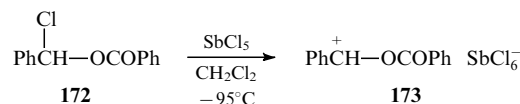
$\text{R}^3 = \text{H}, \text{Ph}, \text{PhCH}_2; \text{R}^4 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$

Таким образом, из сложных α -хлорэфиров **165** получаются те же соли 1,3-диоксоланов, которые образуются из разветвленных енолацетатов **60** и **64**. Однако здесь наблюдается изомеризация ацилоксикарбениевых ионов **166** в третичные карбениевые **167**, уже показанная выше (см. схему 9). Необходимо подчеркнуть, что перегруппировки с 1,2-сдвигом мигранта к атому углерода, связанному с кислородом (см. гл. VI), не свойственны карбоксониевым ионам и тем самым резко отличают ацилоксикарбениевые ионы **171** от широко известных гидроксидов **169** и алкоксикарбениевых **170**.

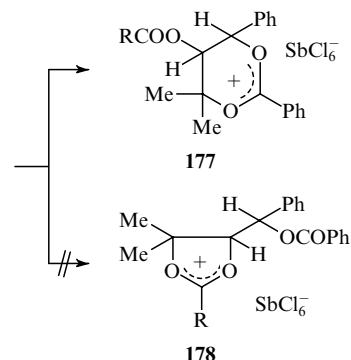
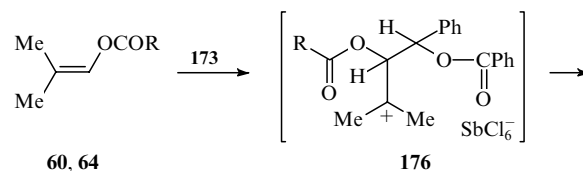


Кроме этого, важной особенностью катионов **171** является сочетание в одной частице электрофильного (карбениевый атом) и нуклеофильного (карбонильный кислород) центров. Это делает их пригодными для взаимодействия с непредельными соединениями в процессах полярного

1,4-циклоприсоединения.¹⁸⁷ Так, гексахлорантимонат бензилоксифенилкарбеня (**173**), получаемый предварительно из α -хлорбензилбензоата (**172**), реагирует с олефинами **174** с образованием солей 1,3-диоксания **175**.¹⁸³ Енолацетаты **60**, **64** в качестве непредельного компонента дают 5-ацилокси-1,3-диоксаниевые соли **177**.¹⁸³



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



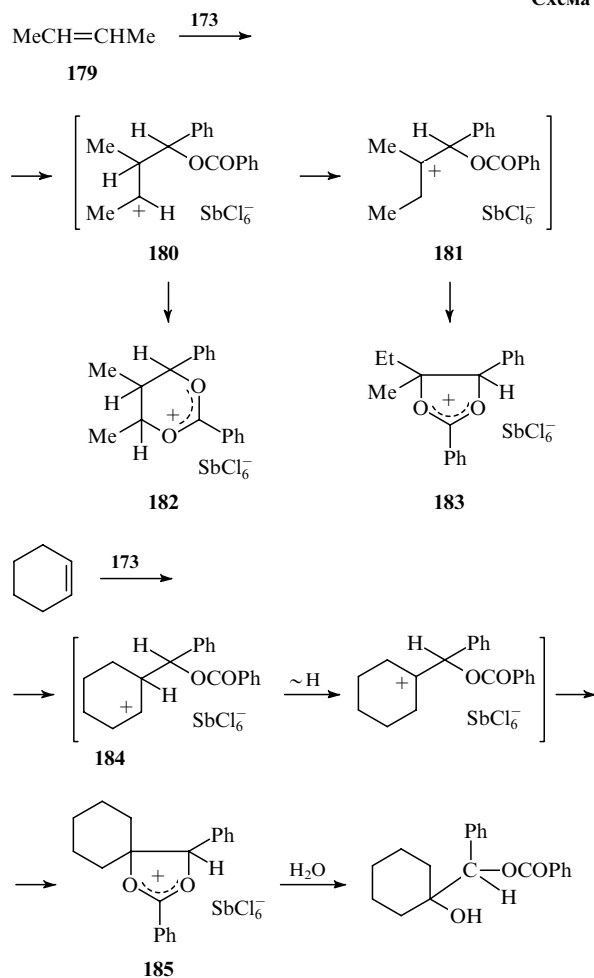
$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$

Соли 1,3-диоксания **175** при гидролизе легко преобразуются в 1,3-диолы с разветвленным скелетом,¹⁸⁸ соответственно соли **177** могут быть источником производных 1,2,3-триолов.

Взаимодействие карбоксониевой соли **173** с 2-бутенон (**179**) дает разделяемую смесь изомеров **182** и **183** в молярном отношении 6 : 1. Очевидно, что наряду с циклизацией вторичного катионоидного интермедиата **180** успевает пройти его частичная изомеризация в более стабильный третичный катион **181**.¹⁸³ Циклогексен же с солью **173** образует только 1,3-диоксаниевый продукт **185**. По-видимому, в менее гибкой структуре **184** немедленная циклизация затруднена (схема 17).¹⁸³

В рассмотренных выше процессах циклоприсоединения явно просматривается противоречие. С одной стороны, при взаимодействии соли **173** с енолацетатами **60**, **64** не образуются пятичленные гетероциклы **178** по пути, описанному в гл. III. Циклизация по одной из двух ацилокси-групп в интермедиате **176** дает только 1,3-диоксаниевые соли **177**, что говорит в пользу согласованного 1,4-присоединения катиона **173** к двойной связи $\text{C}=\text{C}$. С другой стороны, присоединение к циклогексену имеет очевидный ступенчатый характер.

Схема 17



В работах^{188,189} с помощью спектроскопии ПМР показано, что согласованный и ступенчатый механизмы циклоприсоединения могут реализовываться одновременно, а структура конечных продуктов определяется конфигурациями по меньшей мере двух различных (благодаря хиральности α -хлорбензилбензоата (172)) переходных состояний.¹⁸⁸

VI. Прямое О-ацилирование альдегидов и кетонов

Применение ацилалей, енолацетатов и α -галогеналкилацетатов для препаративного получения ацилоксикарбокатионов имеет ряд недостатков. Во-первых, эти пути представляют собой, по существу, «два шага вперед и шаг назад», поскольку базовыми исходными во всех этих реакциях являются карбонильные соединения, ацилируемые в условиях кислотного катализа. Во-вторых, эффективно могут использоваться только альдегиды, так как кетоны обычно не образуют устойчивых ацилалей и сложных α -галогенэфиров.

Поэтому были предприняты попытки выполнить названные выше синтезы, получая необходимые для этого ацилоксикарбокатионы напрямую из альдегидов и кетонов по пути *e* (схема 15). Для решения этой задачи требовалось соблюдение нескольких условий. Прежде всего — исключение из реакционных сред как «внешних» нуклеофилов (галогенид-, ацилат-, гидроксид-анионов) во избежание образования аддуктов 1, 2, так и оснований, чтобы не допустить депротонирования ацилоксикарбокатионов до енолацетатов или

фрагментации с отщеплением ацилкатииона. Очевидно, что нежелательно и присутствие протонов (как конкурирующих электрофилов).

Все эти условия выполняются при использовании катионидных комплексов — ацилиевых солей, которые в последние годы нашли широкое применение для управляемой, целенаправленной функционализации непредельных соединений в условиях *AdE*-реакций.^{190–192} Такими катионидными комплексами являются представленные выше бензоил- и *трет*-бутилгексахлорантимонаты (схемы 7, 9).

Взаимодействием серии альдегидов и кетонов 186 с бензоилгексахлорантимонатом 187 получены соли 1,3-диоксолания 188 с выходами 32–86%.^{193–195} Было обнаружено, что оптимальным растворителем для этих процессов является нитрометан, эффективно стабилизирующий катионидные интермедиаты.¹⁹⁴ Ацилированием кетоальдегидов 189 в тех же условиях получены неизвестные ранее 4-ацил-1,3-диоксоланиевые соли 190. Гидролиз соли 190а приводит к полифункциональным соединениям 191 и 192.¹⁹⁶ Аналогично ведет себя 1,3-дикетон 193 (схема 18).¹⁹⁶

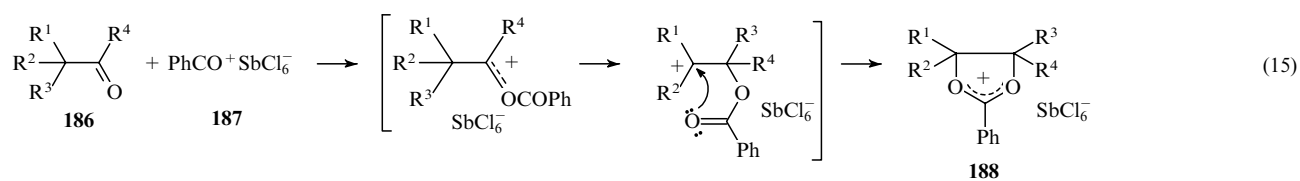
Исследования структуры продуктов данных реакций (190, 194) и состава реакционных смесей (уравнения (16), (18)) показали, что эти процессы включают 1,2-ацильные миграции.¹⁹⁶ Следует отметить, что 1,2-сдвиги ацильных групп между атомами углерода в катионах встречаются редко и изучены только в ряду кетоксиранов.^{197–200} Но особого обсуждения заслуживает упомянутая в гл. V и VI изомеризация ацилоксикарбокатионов (уравнения (14)–(16), (18); схема 9).

Секстетные перегруппировки, столь характерные для карбениевых ионов,^{94,201} отнюдь не типичны в ряду карбоканиевых катионов 169, 170, которые возникают в кислотно-катализируемых реакциях карбонильных соединений. Пожалуй, известны лишь альдегидокетонная изомеризация Данилова,²⁰² ацилоиновая⁹⁴ и диенон-фенольная¹² перегруппировки. Поэтому изомеризация, обнаруженная в реакциях с участием ацилоксикарбокатионов, сразу же привлекла к себе внимание. По существу, она представляет собой преобразование карбонильных соединений в 1,2-диолы, т. е. обратная пинаколиновая (диол-кетонной) перегруппировке, и была квалифицирована как ретропинаколиновая перегруппировка. Этот термин существует уже около 90 лет, и его чаще всего употребляют для превращения пинаколинового спирта в тетраметилэтилен. Однако последнее не является на самом деле ретро-реакцией относительно пинаколиновой перегруппировки, на что неоднократно обращалось внимание вплоть до предложений вообще отказаться от понятия «ретропинаколиновая перегруппировка» как неудачного.²⁰³

Обнаружение реакции, действительно отвечающей этому понятию, потребовало аргументированных критериев для определения места «ретропинаколиновой» перегруппировки в ряду прочих перегруппировок. Для этого были предложены структурный, функциональный и окислительно-восстановительный признаки, по которым данное превращение карбонильных соединений полностью обратно пинаколиновой перегруппировке.^{194, 195, 204–206}

В литературе описано еще несколько примеров ретропинаколиновой перегруппировки, также происходящей при ацилировании карбонильных соединений. Действием трихлоруксусного ангидрида на камфорин (195)³³ и ангидрида трифторметансульфокислоты на 1-метилнорборн-5-ен-2-он (197)¹⁷⁰ получают производные аллиловых спиртов (196, 198). Эти превращения обратны второму варианту пинаколиновой перегруппировки — реакции Львова–Шешукова (преобразование аллиловых спиртов в альдегиды).²⁰² Ацилирование альдегидов 199 ацилтрифлатами 200 также сопровождается ретропинаколиновой перегруппировкой в 1,2-дио-

Схема 18



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me, Ph, PhCH}_2$; $\text{R}^3 = \text{H, Me, Ph, PhCH}_2$; $\text{R}^4 = \text{H, Me, Et, Pr}^i, \text{Ph}$



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

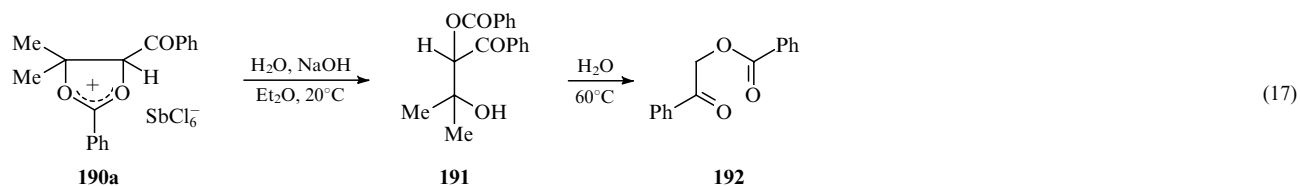
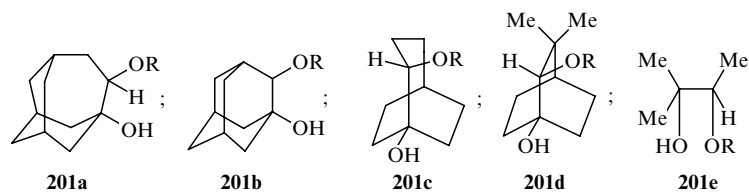
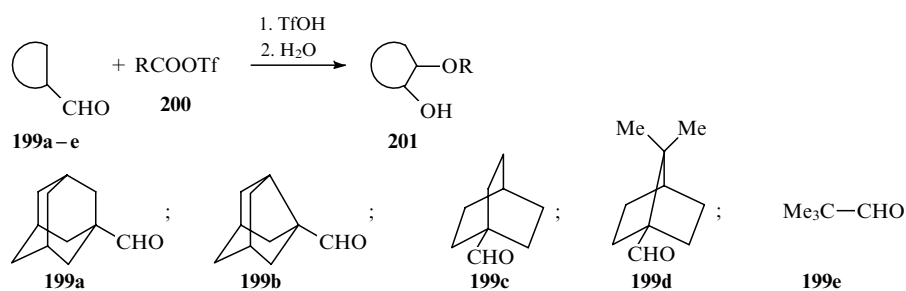


Схема 19



$\text{R} = \text{H, Ph, 1-adamantyl}$

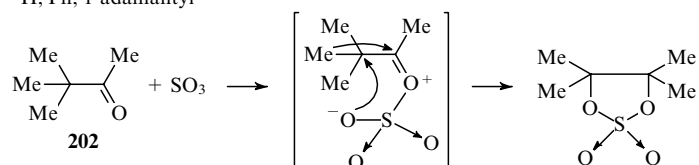
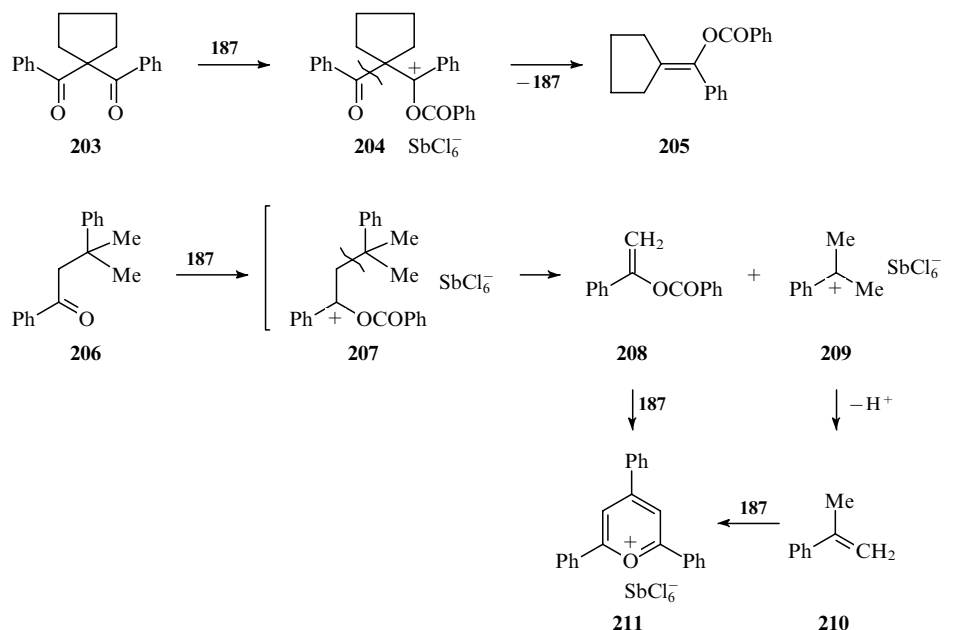


Схема 20

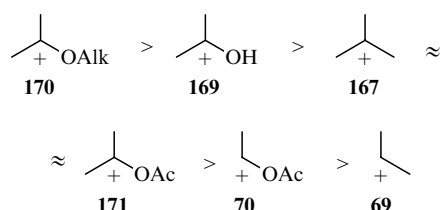


лы **201**.²⁰⁷ Недавно описано аналогичное преобразование альдегида **199d** при обработке бензоилхлоридом в присутствии AlCl_3 (см.²⁰⁸). Действие SO_3 вызывает перегруппировку пинаколиина (**202**) (схема 19).²⁰⁹

Все эти реакции оказались возможными благодаря высокой энергии промежуточно возникающих ацилоксикарбокатионов. Согласно квантовохимическим расчетам, энергия последних почти совпадает с таковой у третичных карбениевых ионов (ΔH_f (**166**) = 94.8 ккал·моль⁻¹; ΔH_f (**167**) = 97.2 ккал·моль⁻¹).²¹⁰

Столь низкая стабильность ацилоксикарбениевых ионов **171** по сравнению с карбоксииевыми ионами **169** и **170** делает возможными и иные превращения, нетипичные для карбонильных соединений. В условиях, осложняющих перегруппировку, может происходить фрагментация катионного интермедиата с разрывом связи C—C. Так, бензоилирование 1,1-дипензоилциклопентана (**203**) сопровождается не миграцией, а отщеплением бензоильной группы в интермедиате **204**.¹⁹⁶ В тех же условиях β -разветвленный кетон **206** дает ацилоксикарбокатион **207**, не способный к перегруппировке (в результате которой получался бы менее стабильный вторичный карбокатион) и поэтому претерпевает фрагментацию, продукты которой (**208–210**) подвергаются C-ацилированию до соли пирилия **211** (схема 20).¹⁹⁶

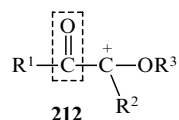
Полученные в этом цикле исследований сведения позволили составить ряд термодинамической стабильности катионов.¹⁰⁴



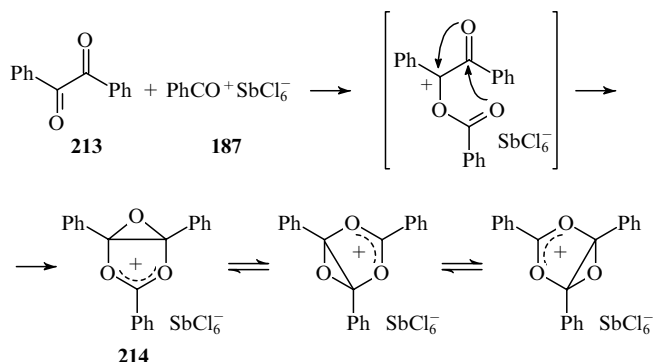
Таким образом, замена гидроксигруппы или алкоксигруппы при карбениевом центре на ацилоксигруппу дестабилизирует карбокатион и тем самым расширяет его реакционные возможности. Недавно в химической литературе появился термин «дестабилизированные катионы»,^{166,211} который с полным правом может быть применен и к катионам **171**.

Еще большей дестабилизации карбокатионов можно добиться «встраиванием» электроакцепторной карбонильной группы с другой стороны карбениевого центра, т.е. в

алкильный радикал карбоксииевого иона. Этим путем получают α -кетокатионы **212**.

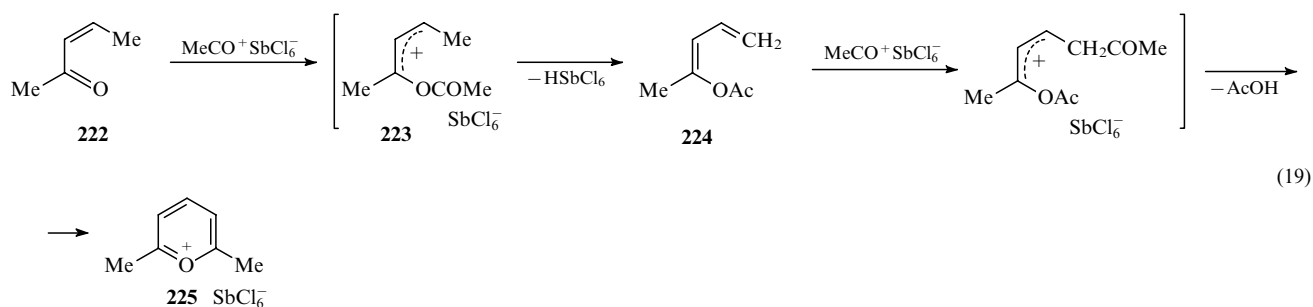
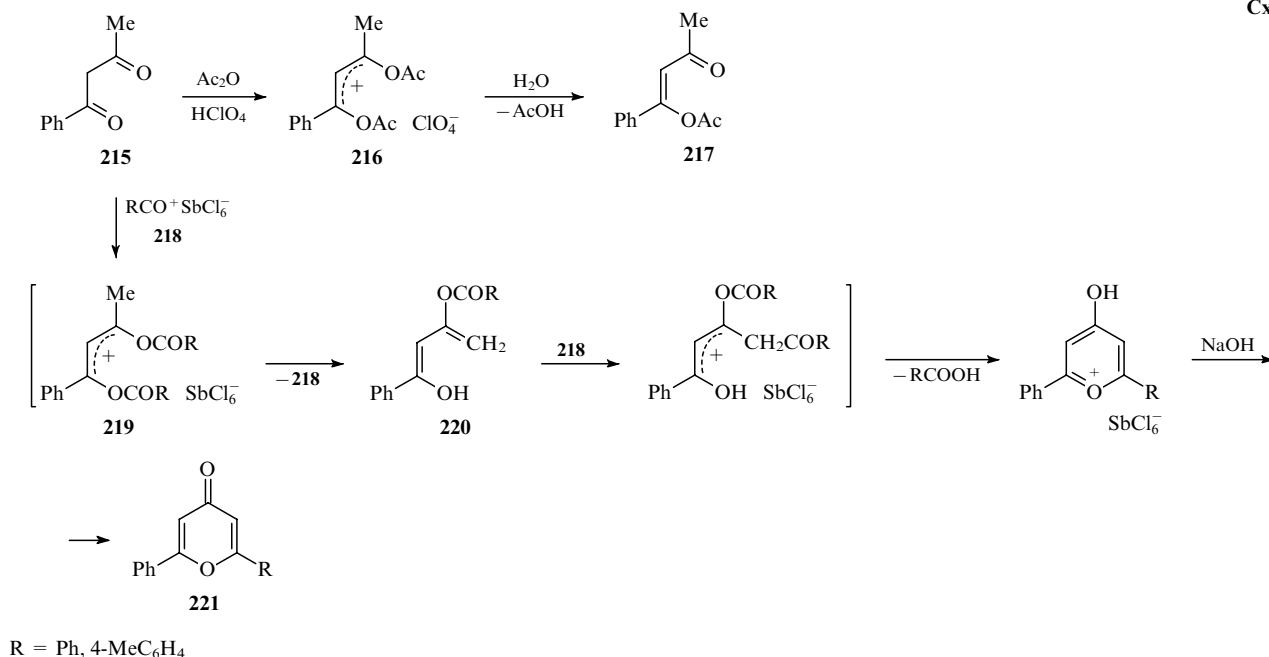


Изучение этих высокоактивных частиц началось несколько лет назад.^{212–214} Такого рода катионы могут возникать при ацилировании 1,2-дикетон, например бензила (**213**). Его взаимодействие с бензоилгексахлорантимонатом (**187**) дает продукт, которому по результатам экспериментов и квантовохимических расчетов приписана структура соли 4,5-эпоксид-1,3-диоксоляния (**214**).²¹⁵ Высказано предположение о возможности трижды вырожденной внутримолекулярной 1,3-миграции связи C—C.²¹⁵



Как известно, енолизующиеся 1,3-дикетоны в условиях катализа кислотами Льюиса ацилируются в мезо-положение.²¹⁶ Однако недавно было показано, что бензоилацетон (**215**) реагирует с солями ацилия **218** с образованием труднодоступных 2,6-диарил-4-пиранов **221**.²¹⁷ Схема реакции включает диацетоксиаллильные катионы **219**, которые переходят в енолацетаты **220**, подверженные C-ацилированию по концевой метиленовой группе. Соответствующие аллильные катионы выделены в виде перхлората **216**, преобразованного в енолацетат **217** (схема 21).²¹⁷

Схема 21



Видимо, по аналогичной схеме должно протекать и С-ацилирование этилиденацетона (**222**), предворяемое его О-ацилированием и депротонированием в ключевой интермедиат **224**.²¹⁸

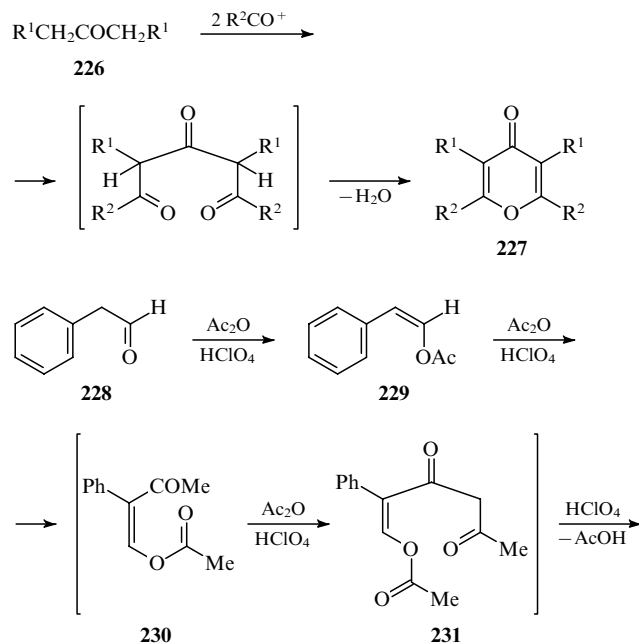
В двух последних примерах кислотнокатализируемое О-ацилирование явно способствует последующему наращиванию углеродной цепи и заключительной циклизации.

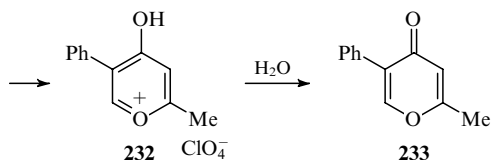
VII. Кислотнокатализируемое С-ацилирование карбонильных соединений

Упомянутый выше (гл. I) метод синтеза 1,3-дикетонов ацилированием кетонов в присутствии трифторида бора⁶ так и не получил широкого распространения. Препятствием тому стали многообразные побочные реакции (ацилирование дикетонов, гл. VI), а также успешное развитие альтернативных путей с использованием фиксированных енольных форм кетонов, в частности, силиловых эфиров енолов (см., например, работу²¹⁹ и обзор²²⁰). В то же время данные побочные реакции легли в основу целой серии однореакторных методов синтеза кислородсодержащих гетероциклических соединений. Эти синтезы характеризуются многократным ацилированием исходных карбонильных соединений и интермедиатов и, по сути, представляют собой цепочки последовательных превращений катионоидных (или близких к таковым) структур, обрываемые циклизациями в высокостабильные гетероциклические катионы.

Описаны синтезы 4-пиронов **227** ацилированием ацетона и его симметричных гомологов **226**. В качестве ацилирующих средств использованы карбоновые кислоты или их ангидриды в присутствии полифосфорной кислоты²²¹ или аце-

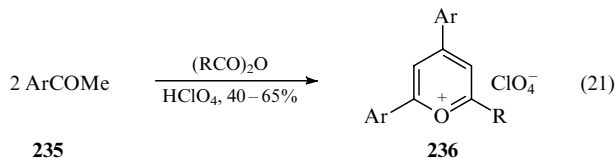
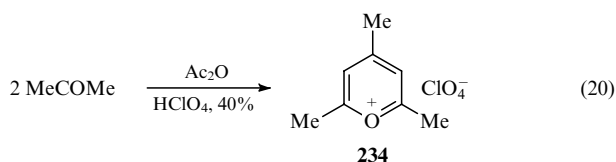
тилхлорид в присутствии AlCl_3 (см.²²²). Многократное ацилирование фенилуксусного альдегида (**228**) приводит к несимметричным 4-пиронам (**223**).²²³ В процессе реакции происходит последовательное наращивание углеродной цепи через интермедиаты **230** и **231**, которые изображены как незаряженные, но едва ли могут оставаться таковыми в данных условиях реакции.



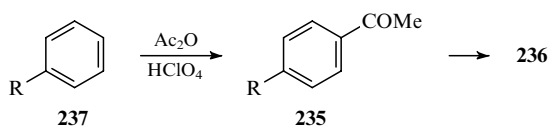


Но основное место среди обсуждаемых гетероциклических соединений занимают пирилиевые соли (например, **225** и **232**). Практически вся информация об этих соединениях сосредоточена в двух исчерпывающих обзорах,^{224, 225} а также в работах^{91, 174, 226}. Поэтому в данном обзоре пути синтеза солей пирилия ацилированием карбонильных соединений представлены лишь схематически.

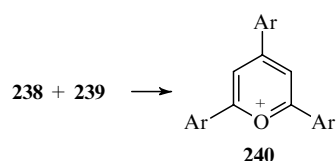
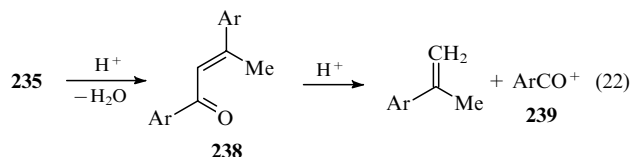
Наиболее эффективным ацилирующим средством при формировании солей пирилия оказалась смесь уксусного ангидрида и 70%-ной хлорной кислоты.²²⁶ Ацетон в такой смеси превращается в перхлорат 2,4,6-триметилпирилия (**234**).²²⁷ В аналогичных условиях из арилметилкетонов **235** получают несимметричные соли 2,4-диарил-6-алкилпирилия **236**.¹⁷⁴



Модификациями последнего процесса, о которых следует упомянуть, являются ацилирование ароматических соединений **237**, содержащих электронодонорные заместители, а также протонирование арилметилкетонов **235** сильными минеральными кислотами.²²⁴ В первом случае сначала происходит С-ацилирование в ядро по Фриделю–Крафтсу, и образующийся кетон **235** реагирует согласно уравнению (21). Вторая реакция состоит в самоконденсации кетона **235** до дипнона (**238**), который частично дезацилируется под действием кислоты (уравнение (22)).^{224, 228} Правда, эта реакция представляет больше теоретический интерес, поскольку сопровождается обильным осмолением, а выходы солей **240** не превышают 12–15%.



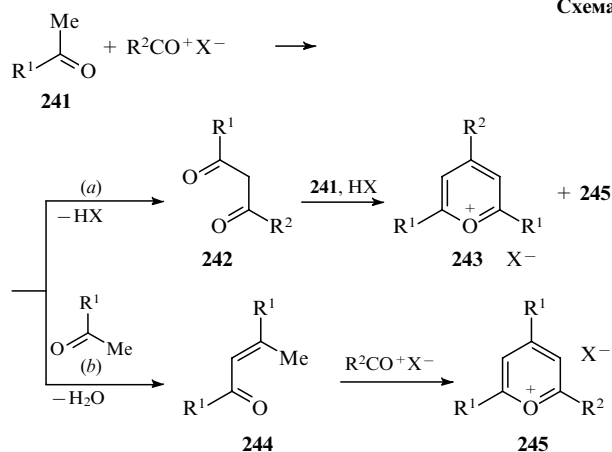
R = Me, OAlk



Ar = Ph, 4-MeOC₆H₄, 4-BrC₆H₄

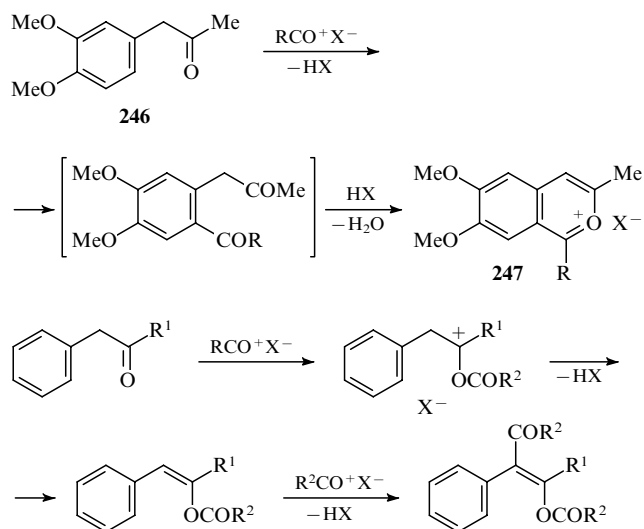
До недавних пор не было единого мнения о направлении реакции ацилирования метилкетонов (уравнения (20), (21)). В литературе приводились аргументы как в пользу первоначального С-ацилирования исходных кетонов **241** до 1,3-дикетонов **242**, далее реагирующих со второй молекулой кетона **241** (путь *a*), так и за предварительную кротоновую конденсацию кетонов **241** в α,β-непредельные кетоны **244**, затем подвергающиеся С-ацилированию (путь *b*).²²⁴ Недавно специальными исследованиями было показано, что конденсация несимметричных 1,3-дикетонов (**242**, R¹ ≠ R²) с метилкетонами **241** всегда приводит к смеси изомерных солей пирилия **243** и **245**, тогда как ацилирование кетонов **241** — только к несимметричным изомерам **236** и **245**.²²⁹ Отсюда был сделан вывод, что последняя реакция протекает по пути *b* (схема 22).

Схема 22



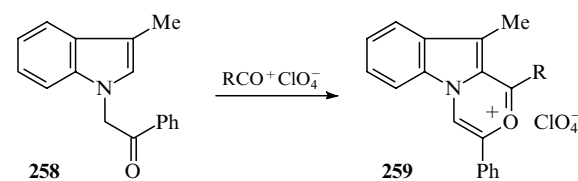
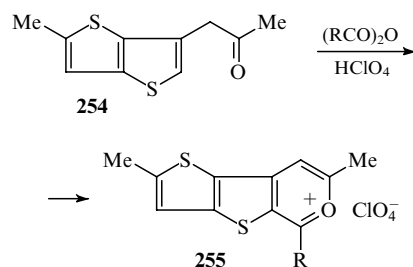
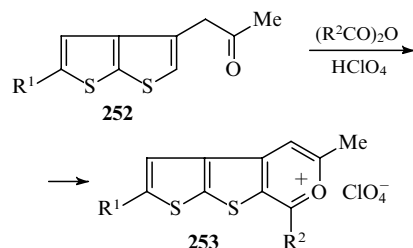
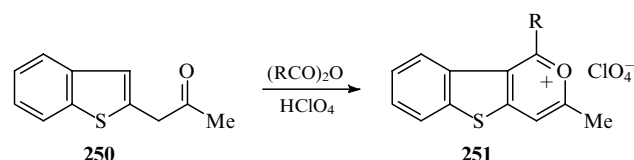
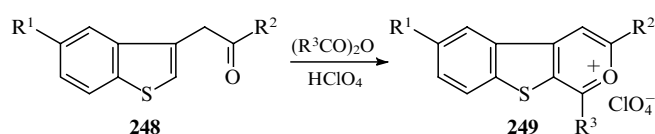
Ацилирование α,β-непредельных кетонов **244**, показанное на схеме 22, представляет собой еще один широко распространенный метод синтеза пирилиевых солей,²²⁴ особенно в тех случаях, когда требуются соли **245** с определенными заместителями в положениях 2 и 4. Чаще всего описывается применение дипнона и мезитилоксида.²²⁴ По-видимому, процесс протекает по уравнению (19), с изомеризацией в β,γ-непредельный кетон (или соответствующий енолацетат **224**).²¹⁸

Наконец, нельзя не назвать еще одну реакцию, весьма важную в химии солей пирилия — ацилирование бензилкетонов **246** до солей 2-бензопирилия **12** и **247**.²³⁰ Эти соли легко преобразуются в изохинолины, в том числе труднодоступные природные алкалоиды. Ключевая стадия процесса — ацилирование в ядро, которое обязательно должно содержать электронодонорные заместители (пожалуй, это единственное



препаративное ограничение метода). При отсутствии таковых преобладает конкурентное О-ацилирование, которое препятствует образованию целевых продуктов **247**.

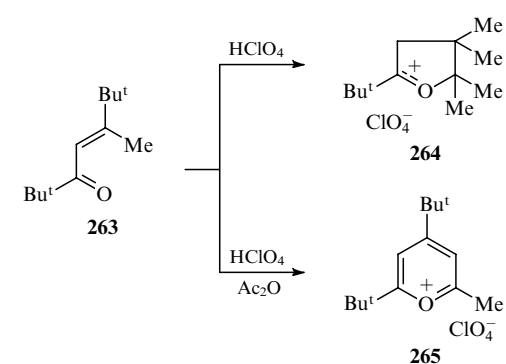
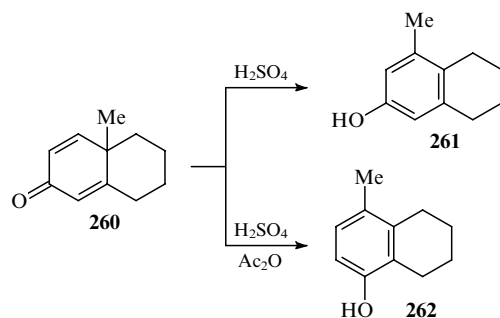
Бензилкетоны **246** можно рассматривать как фиксированные β,γ -непредельные кетоны, которые подвергаются С-ацилированию в γ -положение.^{231, 232} Обсуждаемая реакция, открытая в 1966 г.,²³³ впоследствии была распространена на разнообразные гетероциклические кетоны (**248**, **250**, **252**, **254** и **256**). В результате получены конденсированные полигетероциклические производные, например, соли тиенопирилия **249**,²³⁴ **251**,²³⁵ **253** и **255**,²³⁶ а также индолопирилия **257**.²³⁷ Эти соли преобразуются в соответствующие пиридиновые производные, в частности, β -карболины.²³⁷ Оригинальные индоло-1,4-оксазининовые соли **259** синтезированы ацилированием 1-фенаил-3-метилендола **258**.²³⁸



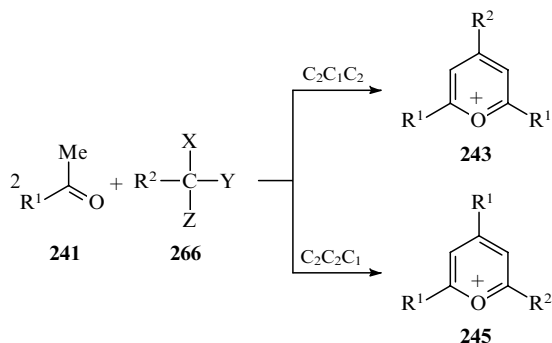
Продукты **259** интересны как предшественники индолопиразинов, используемых в качестве психотропных препаратов и антибиотиков.²³⁸

VIII. Электрофильный катализ ацилкатионами

При исследованиях кислотнокатализируемых реакций карбонильных соединений уже давно было отмечено, что добавление уксусного ангидрида в кислотную реакционную среду может изменять направление таких процессов. Так, изомеризация диенона **260** протекает по обычной схеме диеноно-фенольной перегруппировки с миграцией метильной группы и образованием фенола **261**, однако в присутствии Ac_2O получен аномальный продукт **262**.^{239, 240} Протонирование α,β -непредельного кетона **263** дает соль дигидрофуриля **264**,²⁴¹ но добавление уксусного ангидрида приводит к пирилевой соли **265**.²⁴²

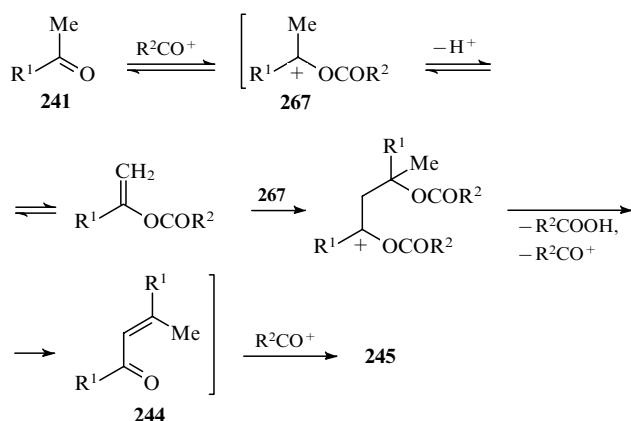


Выше был показан один из трехкомпонентных методов синтеза солей пирилия (уравнения (20) и (21); схема 22, путь *b*), в котором метилкетон **241** (C_2 -компонент) взаимодействует с источником ацилкатиона (C_1 -компонент). По характеру построения пятиуглеродной цепочки цикла этот путь синтеза обозначается как $\text{C}_2\text{C}_2\text{C}_1$ (см.^{224, 225}). В качестве C_1 -компонента могут использоваться и иные источники карбоксониевых ионов: ароматические альдегиды (**266**, $\text{X} = \text{H}, \text{Y} + \text{Z} = \text{O}$, гидроксикарбокатионы), ацетали (**266**, $\text{X} = \text{H}, \text{Y} + \text{Z} = \text{OAlk}$, алкоксикарбокатионы), ортоэфиры (**266**, $\text{X} = \text{Y} + \text{Z} = \text{OAlk}$, диалкоксикарбокатионы).^{224, 225} Однако в этих процессах получают симметричные соли пирилия **243** по пути $\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_2$.

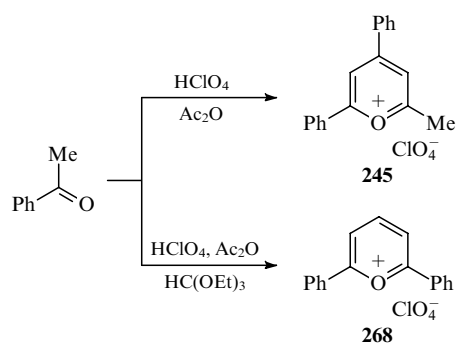


Было обнаружено, что реакции метилкетонов **241** с аналогами названных C_1 -компонентов — α -хлоралкилацилатами (**266**, $X = H$, $Y = Cl$, $Z = OAc$), хлордиметилловым эфиром (**266**, $R^2 = X = H$, $Y = Cl$, $Z = OMe$) и α, α -дихлорметилалкиловыми эфирами (**266**, $R^2 = H$, $X = Y = Cl$, $Z = OAlk$) идут преимущественно по пути $C_2C_2C_1$ (см.^{224, 225, 243}). Реализация этого пути явно предполагает предварительную быструю самоконденсацию метилкетона **241** до α, β -непредельного кетона **244** (схема 22). Следует отметить, что реакции с этими простыми и сложными α -хлорэфирами проводились в среде $AcOH$. Было найдено, что образование несимметричных солей пирилия **245** преобладает, если в реакционной смеси присутствуют ацилиевые ионы, или же если создаются условия для их генерирования *in situ*.²⁴³

Таким образом, именно ацилкатионы являются тем фактором, который обуславливает быструю самоконденсацию метилкетонов **241** по предполагаемой схеме.²⁴³

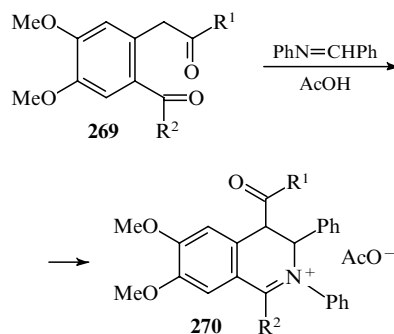


Если подавить O -ацилирование кетокондита **241**, то реакция пойдет по пути $C_2C_1C_2$. Так, добавление этилортоформиата (необратимо связывающего ацилкатионы в сложный эфир с выделением диэтоксикарбониевых ионов) к той же смеси ацетофенон + уксусный ангидрид + хлорная кислота приводит к перхлорату 2,6-дифенилпирилия (**268**) с высоким выходом.²⁴⁴

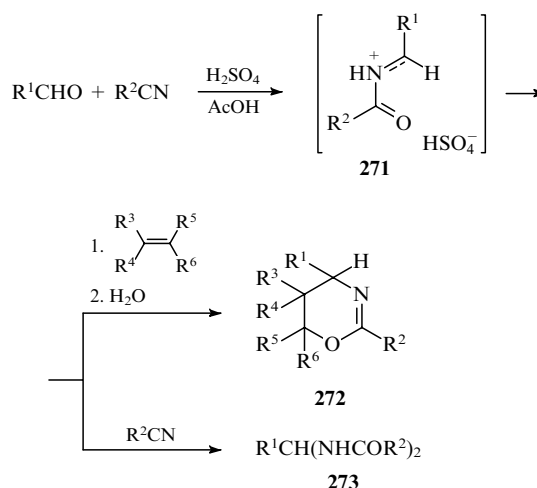


Недавно было показано, что 1,5-дикарбонильные соединения **269** реагируют с азометинами в среде $AcOH$, образуя дигидроизохинолины **270**; эта реакция в ацетонитриле или ДМФА не идет.²⁴⁵

Ацилкатионы, хотя и участвуют в рассматриваемых превращениях карбонильных соединений, включаются в состав конечных продуктов, только если в ходе процесса имеет место C -ацилирование. Другими словами, речь идет об электрофильном катализе ацилкатионами в реакциях карбонильных соединений со слабыми нуклеофилами, который заключается в превращении альдегида или кетона в высокоактивные ацилоксикарбониевые ионы **267** (гл. V).

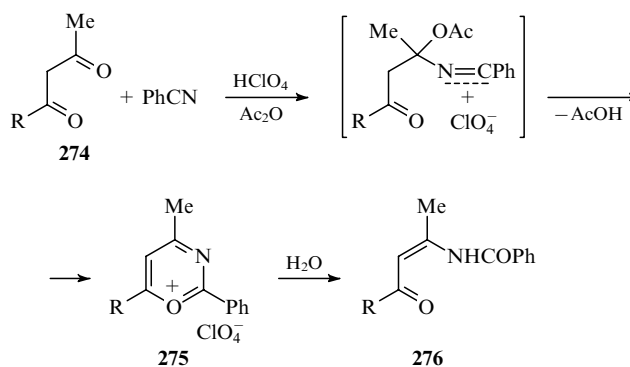


Наиболее характерным примером применения катализа ацилкатионами является взаимодействие карбонильных соединений с нитрилами. В синтезах 1,3-оксазиновых производных **272** из альдегидов, нитрилов и олефинов обычно применяется смесь серной и уксусной кислот, хотя роль последней в этих процессах не разъясняется.^{246–248}



При отсутствии олефинового компонента N -ацилиминиевые интермедиаты **271** присоединяют вторую молекулу нитрила с образованием геминальных бисамидов **273**.²⁴⁹

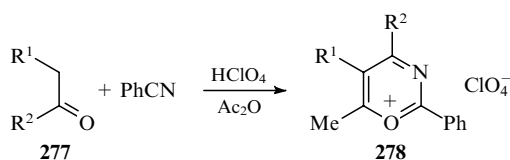
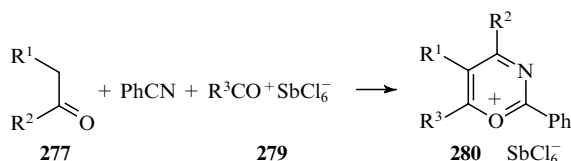
Эти реакции давно известны в ряду альдегидов, однако попытки распространить их на кетоны до недавних пор оставались безуспешными.^{249, 250} Проблему удалось решить, взяв в качестве ацилирующей смеси $HClO_4 + Ac_2O$. В ее присутствии 1,3-дикетоны **274** легко реагируют с бензонитрилом, образуя малоизвестные соли 3-азапирилия **275**, гидролиз которых приводит к β -аминавинилкетонам **276**.²⁵¹



$R = Me, Ph$

Жирноароматические кетоны **277** в тех же условиях дают 3-азапирилиевые соли **278**, структурно изомерные **275**.²⁵² Без добавления уксусного ангидрида эти реакции не идут (в отсутствие нитрила взаимодействие происходит по схемам 21, 22).

Большую серию солей 3-азапирилия **280** удалось получить обработкой смесей кетонов **277** и бензонитрила ацилированными солями **279**.²⁵³


$$R^1 = H, Me; R^2 = Ph, 4-MeC_6H_4$$

$$R^1 = \text{Me, Et, Bu}^t, \text{Ph}; R^2 = \text{H, Me}; R^1 + R^2 = -(\text{CH}_2)_4-$$
$$R^3 = \text{Me, Et}$$

Описаны превращения ряда алифатических кетонов в условиях электрофильного катализа ацилкатионами.²⁵⁴ Пинаколин (**281**, R = Me) присоединяет бензонитрил в присутствии смеси HClO₄ + As₂O₃, давая перхлорат 1,3,5-оксадиазина **284**, который при нагревании разлагается до *N*-ацилминиевого интермедиата **283**. Последний, будучи гетероаналогом **282**, способен изомеризоваться в третичный карбокатион **285**. Этот процесс представляет собой еще один вариант ретропинаколиновой перегруппировки (гл. VI), обратный реакциям Тиффно и Мак-Кензи²⁵⁴ (2-оксазолины **286** являются прямыми производными 1,2-аминоспиртов). Аналогично ведет себя пивалофенон (**281**, R = Ph). Его превращения также происходят в присутствии As₂O₃, но ацильный остаток в структуру продуктов реакций не входит (схема 23).

Строение продуктов реакций диизопропилкетона (**287**) и циклогексанона (**290**) в тех же условиях свидетельствует о промежуточном образовании *N*-ацилиминиевых ионов **288** и **291**.²⁵⁴ Предположение о возможной предварительной альдольной конденсации кетона отвергается, например, получением разных продуктов (**294**, **295**) из ацетона и диацетонового спирта²⁵⁴ (схема 24).

Экспериментально и с помощью квантовохимических расчетов показано, что взаимодействие карбонильных соединений с нитрилами протекает разными путями при катализе протонными кислотами и ацилиевыми ионами.^{255–258} В первом случае электрофильному активированию (протонированию) подвергается нитрильный компонент (путь *a*, $E = N$). Образующийся нитрильный катион **296** атакуют

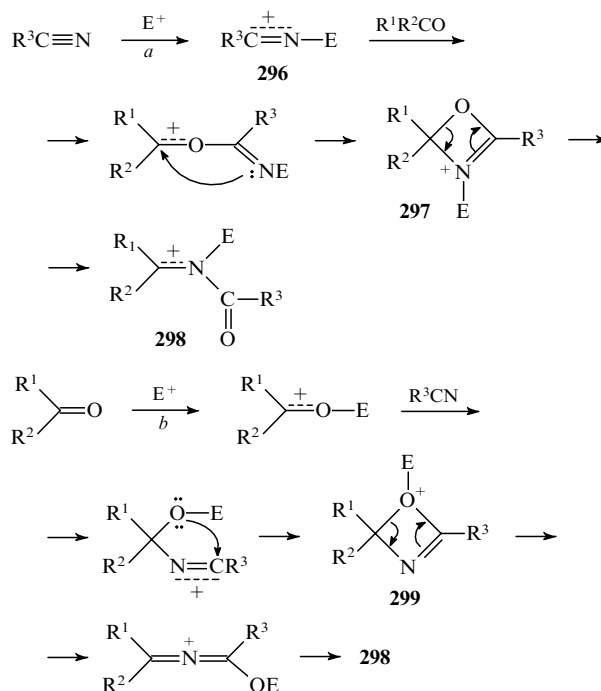
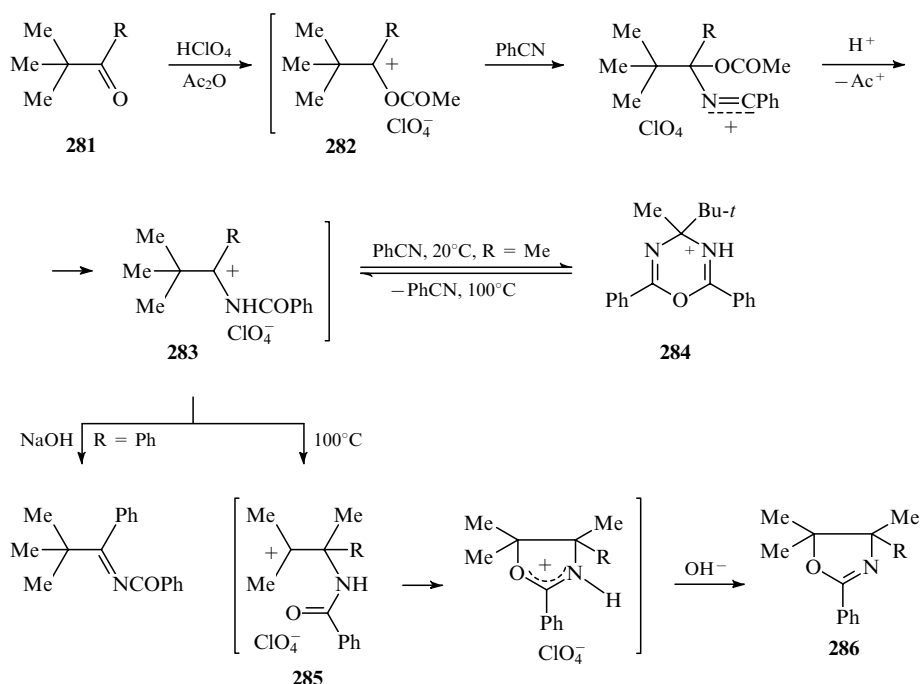
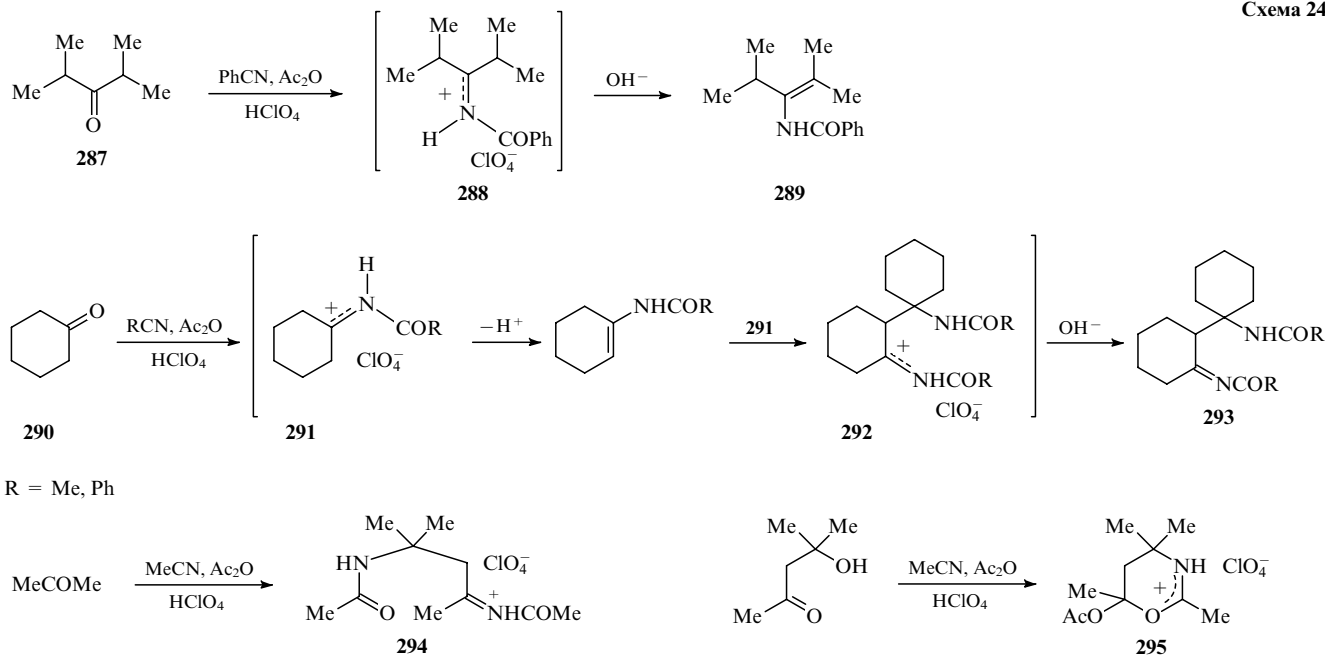


Схема 23



R = Me, Ph

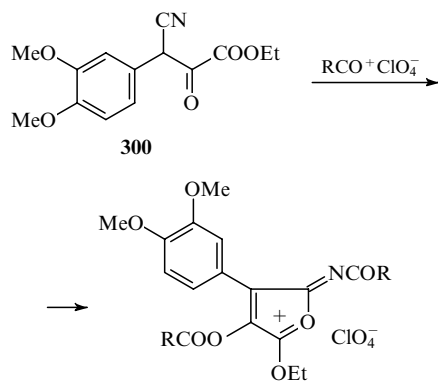
Схема 24



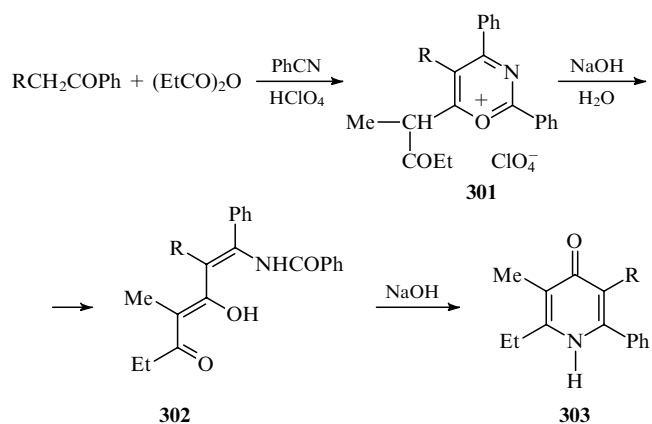
молекулу карбонильного соединения. В присутствии же ацилиевых ионов происходит электрофильное активирование карбонильного компонента (путь *b*, E = Ac). Оба пути через интермедиаты **297** и **299** ведут к *N*-ацилиминиевым ионам **298**.

Если путь *b* подобен реакции Риттера (но по ряду признаков принципиально отличается от нее^{255, 257}), то взаимодействие по пути *a* до недавних пор не было известно. Лишь в последние годы показано, что заранее приготовленные нитрильные соли **296** (E = Alk) (кстати, гетероаналоги ацилиевых ионов) эффективно реагируют с карбонильными соединениями, образуя *N*-ацилиминиевые ионы **298** (E = Alk).^{259–261} Аспекты взаимодействия альдегидов и кетонов с нитрилами более подробно изложены в недавнем обзоре²⁶².

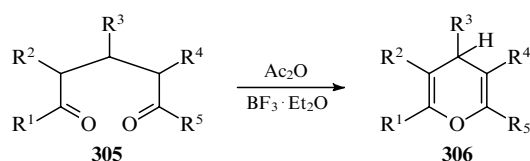
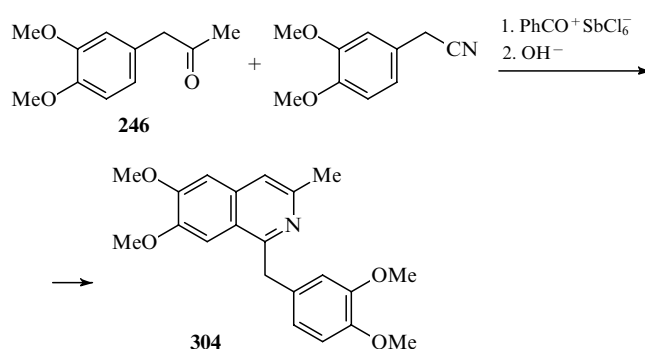
Любопытные превращения, протекающие при ацилировании соединений с кетонной и нитрильной группами (соединение **300**), описаны в работах^{263–266}.



Ацилированием пропиофенона или бутирофенона пропионовым ангидридом в среде бензонитрила получают 6-ацилметилзамещенные соли 3-азапирилия (**301**), которые могут быть преобразованы в производные труднодоступных 1,3,5-трикетонов **302** и пиридоны **303**.²⁶⁷



Электрофильный катализ ацилкатионами оказался наиболее эффективным средством для преобразования бензилкетона **246** в природный алкалоид изохинолинового ряда



R¹, R² = Ar, cyclo-Alk;

R³ = H, Alk, Ar; R⁴ = H, R⁵ = Ph

304,²⁶⁸ а также для циклизации полизамещенных 1,5-дикетонов 305 в пираны 306.²⁶⁹ Эти реакции с иными кислотными катализаторами не шли.

* * *

Представленные примеры иллюстрируют широкий диапазон условий препаративного применения ацилкатионов как катализаторов конденсаций и циклизаций карбонильных субстратов. Более того, уже выходя за рамки настоящего обзора, следует упомянуть, что пределы применимости показанных в нем реакций могут быть существенно расширены благодаря использованию производных карбонильных соединений. Некоторые из них — ацилали, α -галогеналкилацетаты, ацетали, енолацетаты — были описаны выше. К этому же ряду принадлежат винилгалогениды и ацетилены. Так, взаимодействие ацилиевых солей с *трет*-бутилацетиленом и хлоролефином $R^1CH=C(Cl)R^2$ — еще один пример ретропинакольной перегруппировки.^{270, 271} Эта же перегруппировка — превращение кетонов в вицинальные хлорамины — происходит с участием высокоактивных хлоркарбениевых ионов при взаимодействии геминальных дихлоруглеводородов с нитрилами.²⁷² Ацилированием винилхлоридов получают β, γ -непредельные хлоркетоны, алленовые 1,5-дикетоны, соли 4-хлорпиримидина.^{271, 273} Винилхлориды реагируют с нитрилами, образуя в присутствии трифторметансульфокислоты пиримидины,²⁷⁴ а с ацилиевыми солями — гексахлорантимонаты 3-азапиримидина.²⁵³ Наконец, пиримидины и 3-азапиримидиновые соли получают взаимодействием винилхлоридов с нитрилевыми солями.²⁷⁵

Таким образом, кислотнокатализируемое ацилирование карбонильных соединений является не только альтернативой традиционным методам, использующим основной катализ, но и новым подходом к активированию альдегидов и кетонов для их взаимодействия с самыми разнообразными карбо- и гетеронуклеофилами. На этом перспективном направлении уже обнаружены неизвестные ранее реакции карбонильных соединений, перегруппировки, принципиально новые способы получения ценных кислород- и азотсодержащих гетероциклических и полифункциональных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант NRV000).

Литература

1. Д.Крам, Дж.Хэммонд. *Органическая химия*. Мир, Москва, 1964. С.323
2. Р.Фьюзон. В кн. *Реакции органических соединений*. Мир, Москва, 1966. С.427
3. Г.Беккер. *Введение в электронную теорию органических реакций*. Мир, Москва, 1977. С.327
4. В кн. *Органикум. Практикум по органической химии*. Т. II. Мир, Москва, 1979. С.127
5. Дж. Марч. *Органическая химия*. Т. 1–4. Мир, Москва, 1987–1988
6. C.R.Hauser, F.W.Swamer, J.T.Adams. *Org. React.*, **8**, 59 (1954)
7. К.В.Вацуро, Г.Л.Мищенко. В кн. *Именные реакции в органической химии*. Химия, Москва, 1976
8. И.Г.Тищенко, О.Н.Бубель, Ю.Л.Пташников. *Докл. АН БССР*, **24**, 719 (1980)
9. Л.А.Яновская, С.С.Юфит. В кн. *Органический синтез в двух-фазных системах*. Химия, Москва, 1982. С.72
10. D.Seyferth, R.M.Weinstein, W.-L.Wang, R.C.Hui. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 4907 (1983)
11. А.Ф.Бочков, В.А.Смит. *Органический синтез*. Наука, Москва, 1987. С.99
12. In *The Chemistry of the Carbonyl Group*. (Ed. S.Patai). Wiley-Interscience, London, New York, 1966. P.457
13. V.Meyer, L.Dulk. *Liebigs Ann. Chem.*, **171**, 65 (1874)
14. E.Knoevenagel. *Liebigs Ann. Chem.*, **402**, 111 (1914)
15. M.Bakunin. *Ann. Chim. Appl.*, **5**, 243 (1916); *Chem. Zentralblatt*, **2** (17/18) 523 (1917)
16. Houben-Weyl. *Methoden der Organischen Chemie*. V. VII/1. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1954. P.442
17. И.Губен. В кн. *Методы органической химии*. Т. III. Вып. 2. ОНТИ, Москва, 1935. С.473
18. Л.Физер, М.Физер. В кн. *Реагенты для органического синтеза*. Т. IV. Мир, Москва, 1971. С.181
19. J.Thile, E.Winter. *Liebigs Ann. Chem.*, **311**, 353 (1900)
20. B.B.Snider, S.G.Amin. *Synth. Commun.*, **8**, 177 (1978)
21. K.S.Kochhar, B.S.Bal, R.P.Deshpande, S.N.Rajadhyaksha, H.W.Pinnick. *J. Org. Chem.*, **48**, 1765 (1983)
22. M.Asaoka, N.Sugimura, H.Takei. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1953 (1979)
23. Л.А.Яновская, С.С.Юфит, В.Ф.Кучеров. *Химия ацеталей*. Наука, Москва, 1975
24. J.K.Michie, J.A.Miller. *Synthesis*, 824 (1981)
25. G.A.Olah, A.K.Mehrotra. *Synthesis*, 962 (1982)
26. F.Freeman, E.M.Karchefski. *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 355 (1977)
27. H.O.House, W.C.Liang, P.D.Weeks. *J. Org. Chem.*, **39**, 3102 (1974)
28. J.A.Marshall, P.G.M.Wuts. *J. Org. Chem.*, **42**, 1794 (1977)
29. Г.Н.Дорофеев, С.М.Лукьянов, Т.И.Давиденко. *Журн. орг. химии*, **11**, 163 (1975)
30. R.Schank, R.Blattner, V.Schmidt, H.Hasenfratz. *Chem. Ber.*, **114**, 1938 (1981)
31. И.В.Мачинская. *Журн. общ. химии*, **23**, 569 (1953)
32. И.В.Мачинская, В.А.Бархаш, В.И.Молчанов. *Журн. общ. химии*, **23**, 756 (1953)
33. J.Libman, M.Sprecher, Y.Mazur. *Tetrahedron*, **25**, 1679 (1969)
34. J.Libman, Y.Mazur. *Tetrahedron*, **25**, 1699 (1969)
35. P.Salomaa. *Acta Chem. Scand.*, **11**, 247 (1957)
36. R.P.Bell, B.Lukianenko. *J. Chem. Soc.*, 1686 (1957)
37. M.J.Gregory. *J. Chem. Soc., B*, 1201 (1970)
38. И.В.Мачинская. *Журн. общ. химии*, **22**, 1159 (1952)
39. B.M.Trost, J.Vercauteren. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 131 (1985)
40. G.Ferrand, J.Huet. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3122 (1973)
41. G.Ferrand, J.Huet. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 356 (1975)
42. G.Ferrand, J.Huet. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1709 (1975)
43. R.Merten, G.Muller. *Angew. Chem.*, **74**, 866 (1962)
44. D.T.Mowry. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2362 (1947)
45. В.С.Маркевич, О.Н.Петренко. *Журн. орг. химии*, **18**, 2219 (1982)
46. Г.В.Крышталь, В.С.Богданов, Л.А.Яновская, Ю.П.Волков, Е.И.Трусова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2820 (1981)
47. G.V.Kryshstal, V.S.Bogdanov, L.A.Yanovskaya, Yu.P.Volkov, E.I.Trusova. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3607 (1982)
48. Г.В.Крышталь, М.Монкоша, М.Федорынский, Л.А.Яновская. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 663 (1983)
49. H.McNab. *Chem. Soc. Rev.*, **7**, 345 (1978)
50. B.-C.Chen. *Heterocycles*, **32**, 529 (1991)
51. М.Ф.Строжев, И.Э.Лиелбриедис, О.Я.Нейланд. *Химия гетероцикл. соединений*, 579 (1991)
52. D.G.Desai, R.B.Mane. *Indian J. Chem.*, **B20**, 504 (1981)
53. D.W.Brooks, N.Castro de Lee, R.Peevey. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4623 (1984)
54. A.N.Meldrum. *J. Chem. Soc.*, **93**, 598 (1908)
55. D.Davidson, S.A.Bernhard. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3426 (1948)
56. М.Ф.Шостаковский, Н.А.Герштейн, В.А.Нетерман. *Изв. АН СССР. Отд-е хим. наук*, 2011 (1959)
57. T.Fujita, S.Watanabe, K.Suga, T.Isobe, T.Miura. *Synthesis*, 910 (1979)
58. R.Gallucci, R.C.Going. *J. Org. Chem.*, **47**, 3517 (1982)
59. Н.А.Недоля, М.Я.Хилько, Б.А.Трофимов. *Журн. орг. химии*, **23**, 1181 (1987)
60. S.Tabbache, B.Loubinoux. *Synthesis*, 665 (1982)
61. N.H.Fife, N.C.De. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6158 (1974)
62. C.Hurd, T.Iwashige. *J. Org. Chem.*, **24**, 1321 (1959)
63. S.Murata, R.Noyori. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2601 (1982)
64. Н.В.Кузнецов, Н.К.Махновский. *Укр. хим. журн.*, **45**, 1016 (1979)
65. А.Ф.Грапов, А.С.Ремизов. *Журн. общ. химии*, **53**, 1541 (1983)
66. Н.В.Федоров, А.В.Анисимов, Е.А.Викторова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1299 (1989)
67. K.Baum. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2927 (1970)

68. И.В.Мачинская, В.А.Бархаш. В кн. *Реакции и методы исследования органических соединений. Т. 12.* (Под ред. Б.А.Казанского, И.Л.Кнунянца, М.М.Шемякина, Н.Н.Мельникова). Химия, Москва, 1964. С.299
69. В.Г.Нерозник, Б.Г.Задонцев, Ю.М.Сивергин. *Синтез сложных виниловых эфиров.* Донецк, 1982; деп. в ОНИИТЭХИМ, г.Черкассы, N 747хп-Д82 (1982); *РЖХим.*, 23Ж98Деп (1982)
70. В кн. *Общая органическая химия. Т.2.* (Под ред. Д.Бартона, В.Д.Оллиса). Химия, Москва, 1982. С.583
71. В кн. *Общая органическая химия. Т. 4.* (Под ред. Д.Бартона, В.Д.Оллиса). Химия, Москва, 1983. С.307
72. P.F.Hudrlik, A.M.Hudrlik. *J. Org. Chem.*, **38**, 4254 (1973)
73. R.D.Bach, R.A.Woodard, T.J.Anderson, M.D.Glick. *J. Org. Chem.*, **47**, 3707 (1982)
74. J.F.Keana, H.R.Taneja, M.Erion. *Synth. Commun.*, **12**, 167 (1982)
75. N.Takano, N.Takano, M.Morita, Y.Otsuji. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2417 (1985)
76. E.Hirsch, S.Hünig, H.-U.Reissig. *Chem. Ber.*, **115**, 3687 (1982)
77. M.A.Garcia, F.A.Herrera, A.R.Martinez. *An. Quim. Publ. Real. Soc. Esp. Fis. Quim.*, Ser. C, **76**, 87 (1980); *РЖХим.*, 21Ж52 (1983)
78. M.A.Garcia, F.A.Herrera, A.R.Martinez, M.G.Sanchez. *An. Quim. Publ. Real. Soc. Esp. Fis. Quim.*, Ser. C, **77**, 28 (1981); *РЖХим.*, 20Ж131 (1983)
79. J.E.McMurry, W.J.Scott. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 979 (1983)
80. В.В.Щепин, Н.Ю.Русских. В кн. *Синтетические методы на основе элементоорганических соединений.* ПГУ, Пермь, 1982. С.23; *РЖХим.*, 11Ж182 (1984)
81. В.В.Фотин, В.В.Щепин, С.В.Синани. *Журн. орг. химии*, **24**, 1934 (1988)
82. T.Tanaka, S.Kurozumi, T.Toru, M.Kobayashi, S.Miura, S.Ishimoto. *Tetrahedron Lett.*, 1535 (1975)
83. A.S.Wendel, T.Reffstrup, P.M.Boll. *Tetrahedron*, **35**, 2181 (1979)
84. И.В.Щербакова, Н.Н.Потемкина, Г.Н.Дорофеев, Е.В.Кузнецов. *Журн. орг. химии*, **13**, 1341 (1977)
85. Е.В.Кузнецов, И.В.Щербакова, Г.Н.Дорофеев. *Химия гетероцикл. соединений*, 705 (1977)
86. P.K.Chowdhury, R.P.Sharma, J.N.Barua. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3383 (1983)
87. E.Anders, W.Will, T.Gassner. *Chem. Ber.*, **116**, 1506 (1983)
88. E.Anders, T.Gassner. *Chem. Ber.*, **117**, 1034 (1984)
89. А.Ф.Кулиш, Л.А.Киприанова, А.Ф.Рекашева. *Укр. хим. журн.*, **33**, 934 (1967)
90. М.Ф.Шостаковский. *Простые виниловые эфиры.* Изд-во АН СССР, Москва, 1952
91. H.Perst. *Oxonium Ions in Organic Chemistry.* Verlag Chemie, Academic Press, New York, 1971
92. Д.Л.Рахманкулов, Р.Т.Ахматдинов, Е.А.Кантор. *Успехи химии*, **53**, 1523 (1984)
93. Г.А.Ола. *Успехи химии*, **44**, 793 (1975) [G.A.Olah. *Angew. Chem.*, **85**, 183 (1973)]
94. К.Ингольд. *Теоретические основы органической химии.* Мир, Москва, 1973
95. О.А.Реутов. *Теоретические основы органической химии.* Изд-во МГУ, Москва, 1964. С.538
96. D.Y.Curtin, M.J.Hurwitz. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5381 (1952)
97. W.Fukuda, H.Sato, H.Kakiuchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 751 (1986)
98. A.Wagner, U.Rall. *Angew. Chem.*, **71**, 193 (1959)
99. Н.К.Кочетков, Э.Е.Нифантьев. *Успехи химии*, **30**, 31 (1961)
100. Н.Özbal, W.W.Zajac. *J. Org. Chem.*, **46**, 3082 (1981)
101. Н.Я.Григорьева, В.А.Смит, В.Ф.Кучеров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 154 (1973)
102. T.Benneche, K.Undheim. *Acta Chem. Scand.*, Ser. B, **36**, 529 (1982)
103. Г.Г.Гареев, А.М.Белоусов, Ю.М.Белоусов, Н.А.Черкашина. *Журн. орг. химии*, **11**, 2229 (1975)
104. Ю.А.Жданов, С.М.Лукиянов, С.В.Бородаев. *Журн. орг. химии*, **21**, 2067 (1985)
105. С.У.Pittman, S.P.McManus. *Tetrahedron Lett.*, 339 (1969)
106. Л.В.Межерская, Г.Н.Дорофеев. *Химия гетероцикл. соединений*, 869 (1975)
107. M.Descude. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **132**, 1567 (1901)
108. M.Descude. *Bull. Soc. Chim. Paris*, **27**, 867 (1902)
109. R.Adams, E.H.Vollweiler. *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1732 (1918)
110. H.E.French, R.Adams. *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 651 (1921)
111. L.H.Ulich, R.Adams. *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 660 (1921)
112. A.Kirrmann. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **5**, 256 (1938)
113. А.Я.Якубович, В.В.Разумовский, З.Н.Вострухина, С.М.Розенштейн. *Журн. общ. химии*, **28**, 1930 (1958)
114. E.Euranto. *Suomen Kemistilehti*, **B33**, 41 (1960)
115. E.K.Euranto, T.Yrjänä. *Suomen Kemistilehti*, **B38**, 214 (1965)
116. E.K.Euranto. *Acta Chem. Scand.*, **21**, 721 (1967)
117. E.K.Euranto, N.J.Cleve. *Suomen Kemistilehti*, **B45**, 154 (1972)
118. N.J.Cleve, E.K.Euranto. *Acta Chem. Scand.*, **27**, 1841 (1973)
119. E.K.Euranto, M.Lankinen, K.Lappalainen. *Acta Chem. Scand.*, Ser. B, **30**, 455 (1976)
120. E.K.Euranto, L.T.Kanerva. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **91**, 394 (1982)
121. E.K.Euranto, A.Noponen, T.Kujanpää. *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1273 (1966)
122. H.Schaltegger, M.Neuenschwander, D.Meuche. *Helv. Chim. Acta*, **48**, 955 (1965)
123. R.Kyburz, H.Schaltegger, M.Neuenschwander. *Helv. Chim. Acta*, **54**, 1037 (1971)
124. M.Neuenschwander, R.Iseli. *Helv. Chim. Acta*, **60**, 1061 (1977)
125. J.Furrer, P.Bönzli, A.Frey, M.Neuenschwander, P.Engel. *Helv. Chim. Acta*, **70**, 862 (1987)
126. P.Bigler, H.Mühle, M.Neuenschwander. *Synthesis*, 593 (1978)
127. M.Neuenschwander, P.Bigler, K.Christen, R.Iseli, R.Kyburz, H.Mühle. *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2047 (1978)
128. P.Bigler, S.Schönholzer, M.Neuenschwander. *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2059 (1978)
129. P.Bigler, M.Neuenschwander. *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2165 (1978)
130. P.Bigler, M.Neuenschwander. *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2381 (1978)
131. Р.Э.Валтер. *Успехи химии*, **42**, 1060 (1973)
132. Р.Э.Валтер, А.Э.Багэ. *Изв. ЛатвССР. Сер. хим.*, 455 (1988)
133. M.V.Bhatt, S.H.El Ashry, M.Balakrishnan. *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A*, **88**, 421 (1979)
134. M.V.Bhatt, S.H.El Ashry, V.Somayaji. *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, **89**, 7 (1980)
135. M.V.Bhatt, S.H.El Ashry, V.Somayaji. *Indian J. Chem., Che. B, Org. Incl. Med.*, **19**, 473 (1980)
136. K.B.Sloan, S.A.M.Koch. *J. Org. Chem.*, **48**, 635 (1983)
137. О.А.Лукиянов, Т.И.Жигулева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1422 (1982)
138. K.B.Sloan, S.A.V.Koch. *J. Org. Chem.*, **48**, 3777 (1983)
139. B.D.Dombek. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6466 (1979)
140. G.Barcelo, J.-P.Senet, G.Sennyey, J.Bensoam, A.Loffet. *Synthesis*, 627 (1986)
141. Д.Дворжак, Э.Арнольд, Г.В.Крышталь, Л.А.Яновская. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 351 (1983)
142. M.V.Bhatt, S.H.El Ashry. *Indian J. Chem., Che. B, Org. Incl. Med.*, **19**, 487 (1980)
143. D.S.Noyce, R.M.Pollack. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 119 (1969)
144. D.S.Noyce, R.M.Pollack. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7158 (1969)
145. J.A.Landgrebe. *J. Org. Chem.*, **30**, 2105 (1965)
146. J.-P.Montheard, M.Camps, M.Chatzipoulos, M.O.Ait Yahia, R.Guilluy, D.Deruaz. *J. Chem. Res. (S)*, 224 (1983); *РЖХим.*, 6Ж94 (1984)
147. H.Burton, D.A.Munday. *J. Chem. Soc.*, 1727 (1957)
148. M.S.Newman. *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2324 (1942)
149. T.-L.Ho, G.A.Olah. *Synthesis*, 418 (1977)
150. K.E.Teo, E.W.Warnhoff. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2728 (1973)
151. V.J.Grenda, G.W.Lindberg, N.L.Wendler, S.H.Pines. *J. Org. Chem.*, **32**, 1236 (1967)
152. M.Simalty, J.Carretto, S.Sib. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3926 (1970)
153. Л.Ю.Ухин, Н.А.Долгополова, З.С.Морковник, Л.Г.Кузьмина, Ю.Т.Стручков. *Химия гетероцикл. соединений*, 454 (1983)
154. B.R.Davis, D.M.Gash, P.D.Woodgate, S.D.Woodgate. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1499 (1982)
155. J.Singh, K.P.Agarwal, G.Singh. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 3775 (1981)
156. И.И.Ибрагимов, В.Г.Джафаров, В.А.Тарасов. *Докл. АН СССР*, **275**, 892 (1984)
157. С.М.Лукиянов, Л.Н.Этметченко, А.В.Коблик, О.А.Ракина, Г.Н.Дорофеев. *Журн. орг. химии*, **13**, 287 (1977)
158. R.Sato, M.Okazaki. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 2146 (1975); *РЖХим.*, 21Ж239 (1976)
159. Д.А.Опарин, Т.Г.Мелентьева, Л.А.Павлова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1299 (1986)

160. S.Fukuoka, H.Nanri, T.Katsuki, M.Yamaguchi. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 6205 (1987)
161. W.Lorenz, G.Mass. *J. Org. Chem.*, **52**, 375 (1987)
162. М.Б.Эрман, И.М.Прибыткова, О.О.Волкова, Н.А.Новиков, И.С.Аульченко, В.Б.Мочалин. *Журн. орг. химии*, **23**, 233 (1987)
163. А.Л.Перкель, С.Г.Воронина, Б.Г.Фрейдин. *Успехи химии*, **63**, 793 (1994)
164. H.Yoshida, M.Nakajima, T.Ogata, K.Matsumoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1973 (1982)
165. O.De Lucchi, G.Marchioro, G.Modena. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 513 (1984)
166. X.Creary, M.E.Mehrsheikh-Mohammadi, M.D.Eggers. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2435 (1987)
167. H.Khedija, H.Strzelecka, M.Simalty. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 218 (1973)
168. W.E.Bottomley, G.V.Boyd. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 790 (1980)
169. M.Hanack, J.R.Hassdenteufel. *Chem. Ber.*, **115**, 764 (1982)
170. M.A.Garcia, A.R.Martinez, V.E.Teso, A.M.R.Gomez. *An. Quim. Publ. Real. Soc. Esp. Quim., Ser. C*, **77**, 196 (1981); *РЖХим.*, 22Ж61 (1983)
171. M.A.Garcia, G.J.M.Sanches, A.A.Nunez. *An. Quim. Publ. Real. Soc. Esp. Quim., Ser. C*, **77**, 209 (1981); *РЖХим.*, 22Ж58 (1983)
172. K.Takeuchi, T.Miyazaki, I.Kitagawa, K.Okamoto. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 661 (1985)
173. P.J.Stang, M.Hanack, L.B.Subramanian. *Synthesis*, 85 (1982)
174. Г.Н.Дорофеев, Е.И.Садекова, Е.В.Кузнецов. *Препаративная химия пирилевых солей*, Изд-во РГУ, Ростов-на Дону, 1972
175. Г.Н.Дорофеев, В.Г.Коробкова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1601 (1971)
176. Г.Н.Дорофеев, В.Г.Коробкова, В.И.Волбушко. *Химия гетероцикл. соединений*, 553 (1977)
177. H.Brinkmann, C.Rüchardt. *Tetrahedron Lett.*, 5221 (1972)
178. Р.Э.Валтер. *Кольчато-цепная изомерия*. Зинатне, Рига, 1978
179. R.Neidlein, H.Zeiner. *Monatsh. Chem.*, **113**, 1151 (1982)
180. H.Hofmann, A.Molnar, C.Göttfert. *Liebigs Ann. Chem.*, 425 (1983)
181. T.Fairwell, P.M.Nair. *Indian J. Chem.*, **9**, 660 (1971)
182. С.М.Лукиянов, С.В.Бородаев, С.В.Бородаева. *Журн. орг. химии*, **19**, 2154 (1983)
183. С.М.Лукиянов, С.В.Бородаев. *Журн. орг. химии*, **22**, 510 (1986)
184. Ю.С.Шабаров, С.С.Мочалов, В.И.Дайнеко. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **7** (3), 43 (1980)
185. С.В.Бородаев, С.М.Лукиянов, Г.Н.Дорофеев. *Журн. орг. химии*, **17**, 1106 (1981)
186. Г.Н.Дорофеев, С.В.Бородаев, С.М.Лукиянов. *Журн. орг. химии*, **17**, 2233 (1981)
187. R.R.Schmidt. *Angew. Chem.*, **85**, 235 (1973)
188. С.В.Бородаев, С.М.Лукиянов. *Журн. орг. химии*, **24**, 1399 (1988)
189. С.В.Бородаев, С.М.Лукиянов. *Журн. орг. химии*, **19**, 1780 (1983)
190. W.A.Smit. *Sov. Sci. Rev. B, Chem.*, **7**, 155 (1985)
191. Ш.О.Бадаян, Г.Г.Меликян, Г.Р.Мхитарян, К.А.Атанесян. *Арм. хим. журн.*, **34**, 926 (1981)
192. О.В.Любинская, В.А.Смит, А.С.Шашков, В.А.Чертков, М.И.Канищев, В.Ф.Кучеров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 397 (1978)
193. С.М.Лукиянов, С.В.Бородаев. *Журн. орг. химии*, **19**, 458 (1983)
194. Ю.А.Жданов, С.М.Лукиянов, С.В.Бородаев, С.В.Бородаева. *Журн. орг. химии*, **22**, 1173 (1986)
195. С.В.Бородаев, С.М.Лукиянов, Ю.А.Жданов. *Докл. АН СССР*, **287**, 862 (1986)
196. Ю.А.Жданов, С.М.Лукиянов, С.В.Бородаев, С.В.Бородаева. *Журн. орг. химии*, **22**, 2376 (1986)
197. R.D.Bach, M.W.Tubergen, R.C.Klix. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3565 (1986)
198. J.Kagan, D.A.Agdeppa, D.A.Mayers, S.P.Singh, M.J.Walters, R.D.Wintermute. *J. Org. Chem.*, **41**, 2355 (1976)
199. M.I.Kanischew, A.A.Schegolev, W.A.Smit, R.Caple, M.J.Kelner. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5660 (1979)
200. C.Le Drian, P.Vogel. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1523 (1987)
201. Д.Бетел, В.Голд. *Карбониевые ионы*. Мир, Москва, 1970
202. С.Н.Данилов. В кн. *Реакции и методы исследования органических соединений. Т. 4*. Госхимиздат, Москва, 1956. С.159
203. Г.Беккер. *Введение в электронную теорию органических реакций*. Мир, Москва, 1965. С.485
204. С.М.Лукиянов. В кн. *Химическая энциклопедия. Т. 3*. Изд-во Большая Российская Энциклопедия, Москва, 1992. С.516
205. С.М.Лукиянов. *Журн. орг. химии*, **31**, 866 (1995)
206. С.В.Бородаев. Дис. канд. хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 1985
207. K.Takeuchi, I.Kitagawa, F.Akiyama, T.Shibata, M.Kato, K.Okamoto. *Synthesis*, 612 (1987)
208. A.N.Santiago, K.Takeuchi, Y.Ohga, M.Nishida, R.A.Rossi. *J. Org. Chem.*, **56**, 1581 (1991)
209. J.C.Sheehan, U.Zoller. *J. Org. Chem.*, **39**, 3415 (1974)
210. М.Е.Клецкий, С.М.Лукиянов, С.В.Бородаев, Р.М.Миняев, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **25**, 1345 (1989)
211. Т.Т.Tidwell. *Angew. Chem.*, **96**, 16 (1984)
212. J.-P.Begue, M.Charpentier-Morize. *Acc. Chem. Res.*, **13**, 207 (1980)
213. M.Maleki, A.C.Hopkinson, E.Lee-Ruff. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 4911 (1983)
214. K.Takeuchi, M.Yoshida, Y.Ohga, A.Tsugeno, T.Kitagawa. *J. Org. Chem.*, **55**, 6063 (1990)
215. С.В.Бородаев, М.Е.Клецкий, С.М.Лукиянов, Р.М.Миняев. *Журн. орг. химии*, **27**, 1557 (1991)
216. K.Matsui, M.Motoi, T.Nojiri. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 562 (1973)
217. Н.В.Шибалева, С.В.Бородаев, С.М.Лукиянов, А.И.Пыщев. *Журн. орг. химии*, **24**, 2630 (1988)
218. Г.Н.Дорофеев, С.М.Лукиянов, Е.П.Олехнович, Т.И.Давиденко. *Химия гетероцикл. соединений*, 735 (1973)
219. R.E.Tirpak, M.W.Rathke. *J. Org. Chem.*, **47**, 5099 (1982)
220. P.Brownbridge. *Synthesis*, 1; 85 (1983)
221. A.N.Sagredo, J.D.Mikusch. *Liebigs Ann. Chem.*, **697**, 111 (1966)
222. A.T.Balaban, G.D.Mateescu, C.D.Nenitzescu. *Rev. Chem. Acad. Repub. Pop Roum.*, **6**, 295 (1961)
223. Е.В.Кузнецов, А.И.Пыщев, Г.Н.Дорофеев. *Химия гетероцикл. соединений*, 152 (1972)
224. А.Т.Балабан, W.Schroth, G.Fischer. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **10**, 241 (1969)
225. А.Т.Балабан, A.Dinculescu, G.N.Dorofeenko, G.W.Fischer, A.V.Koblik, V.V.Mezheritskii, W.Schroth. *Adv. Heterocycl. Chem., Suppl. 2*, (1982)
226. Г.Н.Дорофеев, Ю.А.Жданов, В.И.Дуленко, С.В.Кривун. *Хлорная кислота и ее соединения в органическом синтезе*. Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону, 1965
227. Г.Н.Дорофеев, С.В.Кривун. *Укр. хим. журн.*, **29**, 1058 (1963)
228. R.C.Elderfield, T.P.King. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5437 (1954)
229. С.М.Лукиянов, С.В.Бородаев, С.Б.Половинко, А.Г.Стариков, В.П.Метлушенко, А.Г.Аболин. *Журн. орг. химии*, **25**, 1008 (1989)
230. E.V.Kuznetsov, I.V.Shcherbakova, A.T.Balaban. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **50**, 157 (1990)
231. Г.Н.Дорофеев, В.И.Дуленко. *Докл. АН СССР*, **157**, 361 (1964)
232. Ю.А.Николюкин, С.Л.Богза, В.И.Дуленко. *Химия гетероцикл. соединений*, 465 (1990)
233. С.В.Кривун, В.И.Дуленко, Л.В.Дуленко, Г.Н.Дорофеев. *Докл. АН СССР*, **166**, 359 (1966)
234. В.И.Дуленко, С.В.Толкунов, Н.Н.Алексеев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1351 (1981)
235. Н.Н.Алексеев, С.В.Толкунов. *Химия гетероцикл. соединений*, 848 (1980)
236. В.И.Дуленко, С.В.Толкунов, Н.Н.Алексеев. *Химия гетероцикл. соединений*, 37 (1983)
237. В.И.Дуленко, И.В.Комиссаров, А.Т.Долженко, Ю.А.Николюкин. В кн. *β-Карболины. Химия и нейробиология*. Наукова думка, Киев, 1992. С.76
238. А.В.Кибальный, Ю.А.Николюкин, В.И.Дуленко. *Химия гетероцикл. соединений*, 1041 (1994)
239. R.B.Woodward, T.Singh. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 494 (1950)
240. A.S.Dreiding, W.J.Pummer, A.J.Tomasewski. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3159 (1953)
241. W.Rundel, K.Besserer. *Tetrahedron Lett.*, 4333 (1968)
242. М.А.Кудинова, В.В.Курдюков, А.И.Толмачев. *Докл. АН УССР. Сер. Б*, 51 (1985)
243. С.М.Лукиянов, С.В.Бородаев, С.Б.Половинко, А.Г.Стариков, О.В.Зубкова. *Журн. орг. химии*, **27**, 1588 (1991)
244. А.Л.Пикус, В.М.Фейгельман, В.В.Межерицкий. *Журн. орг. химии*, **25**, 2603 (1989)

245. Д.Э.Тосунян. Дис. канд. хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 1994
246. C.Giordano, L.Abis. *Gazz. Chim. Ital.*, **104**, 1181 (1974)
247. S.M.Weinreb, P.M.Scola. *Chem. Rev.*, **89**, 1525 (1989)
248. Б.С.Драч, В.С.Броварец, О.Б.Смолий. *Синтезы азотсодержащих гетероциклических соединений на основе амидоалкилирующих агентов*. Наукова думка, Киев, 1992
249. Е.Н.Зильберман. *Реакции нитрилов*. Химия, Москва, 1971. С.289
250. А.Я.Хорлин, О.С.Чижов, Н.К.Кочетков. *Журн. общ. химии*, **29**, 3411 (1959)
251. Н.В.Шибаета, С.В.Бородаев, А.И.Пыщев, С.М.Лукьянов. *Журн. орг. химии*, **24**, 1561 (1988)
252. Н.В.Шибаета, С.В.Бородаев, А.И.Пыщев, С.М.Лукьянов. *Журн. орг. химии*, **24**, 2232 (1988)
253. С.В.Бородаев, О.В.Зубкова, Н.В.Шибаета, А.П.Князев, А.И.Пыщев, С.М.Лукьянов. *Журн. орг. химии*, **27**, 1986 (1991)
254. С.В.Бородаев, Н.В.Шибаета, О.В.Зубкова, А.П.Князев, С.М.Лукьянов, А.И.Пыщев. *Журн. орг. химии*, **25**, 2416 (1989)
255. М.Е.Клецкий, С.В.Бородаев, С.М.Лукьянов, Н.В.Шибаета, А.И.Пыщев, Р.М.Миняев. *Журн. орг. химии*, **27**, 2470 (1991)
256. М.Е.Клецкий, С.В.Бородаев, Н.В.Шибаета, А.И.Пыщев, О.В.Зубкова, С.М.Лукьянов, Р.М.Миняев. *Журн. орг. химии*, **27**, 2479 (1991)
257. S.M.Lukyanov, M.E.Kletskii, S.V.Borodaev, N.V.Shibaeva, A.I.Pyshchev, R.M.Minayev. *Mendeleev Commun.*, 73 (1991)
258. О.В.Зубкова. Дис. канд. хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 1991
259. С.М.Лукьянов, С.В.Бородаев, В.И.Русаков, О.В.Зубкова, А.П.Князев. *Журн. орг. химии*, **28**, 2569 (1992)
260. J.C.Jochims, M.O.Glocker, J.Hofmann, H.Fischer. *Tetrahedron*, **47**, 205 (1991)
261. J.C.Jochims, R.Abu-El-Halawa, M.O.Glocker, L.Zsolnai, G.Huttner. *Synthesis*, 763 (1990)
262. S.M.Lukyanov. In *The Chemistry of Enamines*. (Ed. Z.Rappoport). Wiley, Chichester, 1994. P.1441
263. С.Л.Богза, Ю.А.Николюкин, В.И.Дуленко. *Химия гетероцикл. соединений*, 990 (1990)
264. С.Л.Богза. Дис. канд. хим. наук. ИНФОРМ. АН Украины, Донецк, 1992
265. С.Л.Богза, Ю.А.Николюкин, М.Ю.Зубрицкий, В.И.Дуленко. *Журн. орг. химии*, **29**, 1480 (1993)
266. С.Л.Богза, Ю.А.Николюкин, М.Ю.Зубрицкий. *Журн. орг. химии*, **29**, 1638 (1993)
267. И.И.Нечаянок. Дис. канд. хим. наук. РГУ, Ростов-на-Дону, 1994
268. В.Г.Бровченко, Н.В.Шибаета, А.И.Пыщев, Е.В.Кузнецов. *Химия гетероцикл. соединений*, 363 (1992)
269. А.Ф.Блинохватов, О.В.Марковцева, М.Н.Николаева. *Химия гетероцикл. соединений*, 320 (1992)
270. С.В.Бородаев, Е.В.Наумова, С.М.Лукьянов. *Журн. орг. химии*, **22**, 1789 (1986)
271. С.В.Бородаев, О.В.Зубкова, С.М.Лукьянов. *Журн. орг. химии*, **24**, 1843 (1988)
272. С.В.Бородаев, О.В.Зубкова, С.М.Лукьянов, А.Г.Гасанов. *Журн. орг. химии*, **24**, 2333 (1988)
273. О.В.Зубкова, С.В.Бородаев, С.М.Лукьянов. *Журн. орг. химии*, **27**, 2376 (1991)
274. С.В.Бородаев, О.В.Зубкова, С.М.Лукьянов. *Журн. орг. химии*, **24**, 2330 (1988)
275. С.М.Лукьянов, С.В.Бородаев, О.В.Зубкова. *Журн. орг. химии*, **28**, 2577 (1992)

ACID-CATALYSED ACYLATION OF CARBONYL COMPOUNDS

S.M. Luk'yanov, A.V.Koblik

Institute of Physical and Organic Chemistry

194/3, Prosp. Stachki, 344104 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax +7(863)228-5667

Data concerning the O- and C-acylation of carbonyl compounds under acid catalysis conditions are summarised. The properties of little-studied products of these reactions, i.e., acylals, α -haloesters and enol acylates are described. The acyloxycarbocations formed by acylation of aldehydes and ketones are characterised. The recently discovered novel reactions of carbonyl compounds that lead to various heterocyclic and polyfunctional compounds are discussed.

Bibliography — 275 references.

Received 24th April 1995