

УДК 547.17 : 547.815 : 547.322.7

## О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГИДРАЗОНОВ

*Ю. П. Китаев и Б. И. Бузыкин*

С единых позиций рассмотрены химические свойства органических соединений, содержащих гидразонную группу в открытой цепи.  
Библиография — 412 наименований.

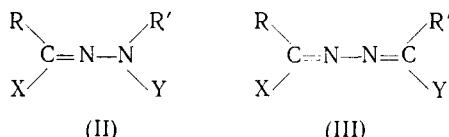
## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	995
II. Реакции гидразонов с нуклеофильными реагентами . . . . .	996
III. Реакция гидразонов с нуклеофильными реагентами . . . . .	1013
IV. Реакции присоединения . . . . .	1016
V. Катализитические превращения . . . . .	1023

## I. ВВЕДЕНИЕ

В химической литературе гидразоны как самостоятельный класс органических соединений обычно не рассматриваются — их чаще всего относят к производным карбонильных соединений или кислот. В данном обзоре к классу гидразонов отнесены все соединения, в молекулах которых имеется трехатомный фрагмент  $\begin{array}{c} >C=N-N< \end{array}$  (I), не входящий в гетероцикл. Однако аминный атом азота и (или) атом углерода могут быть включены в неарomaticеский цикл<sup>1</sup>.

Близость химических и физических свойств, наличие единой функциональной группы позволяют рассматривать гидразоны (II) и азины (III) как единый класс веществ.



где: R и R'=H, Alk, Ar, Az\*, Ht; Y=H, Alk, Ar, Ht, Az; X=H, Alk, Ar, Az, Ht, Hal, OR'', SR, CN, SO<sub>2</sub>R, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>NR'R'', NHNHR'', N=NR'', COOR, CONR'R''.

Некоторые типы гидразонов уже рассмотрены в обобщающих работах<sup>2-51</sup>, электрохимическое восстановление соединений этого класса — в обзоре<sup>52</sup>.

Рассматривая многочисленные реакции гидразонов, мы остановились на формальном принципе классификации по типу реагента.

\* Az=RCO — ацил.

## II. РЕАКЦИИ ГИДРАЗОНОВ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

**Протонирование.** Отличительной особенностью гидразонной группы является наличие двух атомов азота — иминного и аминного, валентные электроны которых имеют различную гибридизацию (см. ф-лу II). Переход атома азота из состояния  $sp^3$  в  $sp^2$  понижает его основность. Известно, что амины обладают более выраженным основными свойствами, чем имины<sup>2</sup>. При превращении арилгидразина в арилгидразон отмечается существенное понижение основности<sup>2, 53–56</sup>. Основность семикарбазонов на несколько порядков ниже основности семикарбазида<sup>56, 57</sup>. В случае азинов (дииминов) основность особенно низка<sup>2, 44, 49</sup>. Например, азин ацетона — основание в 1000 раз более слабое, чем гидразин<sup>58</sup>. Поскольку в незамещенных гидразонах свободная пара электронов аминного атома азота делокализована в результате сопряжения с  $\pi$ -системой иминной связи<sup>1</sup>, то их основность также ниже, чем у гидразина. Гидразон ацетофенона имеет  $pK_a=4,94$ , тогда как  $pK_a$  гидразина составляет 8,07<sup>59</sup>.

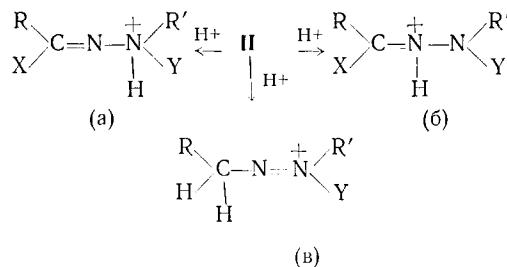
Увеличение электроноакцепторного характера R в II снижает основность гидразонов. Эта закономерность отмечалась при исследовании как незамещенных гидразонов<sup>59</sup>, так и фенил-,<sup>56</sup> 4-нитрофенил-,<sup>53, 54</sup> 2,4-динитрофенил-,<sup>54, 55</sup> и нитрогуанилгидразонов<sup>60</sup> большого числа замещенных бензальдегидов и ароматических кетонов. Установлена линейная зависимость между константами заместителей Гамметта в бензольном кольце карбонильной компоненты и величиной  $pK_a$  2,4-динитрофенилгидразонов<sup>55</sup>. Число электроноакцепторных групп и их положение в молекуле бензальдегида отражается на основности фенилгидразонов<sup>56</sup>.

Заместитель, связанный с аминным атомом азота (R' или Y в II), также оказывает влияние. Например, основность убывает в последовательности: незамещенные гидразоны > фенилгидразоны > 4-нитрофенилгидразоны > 2,4-динитрофенилгидразоны<sup>1, 2, 10, 45, 48, 53–56, 59</sup>.

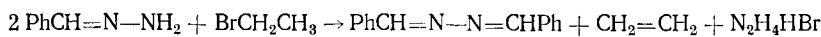
Естественно, что введение электронодорных заместителей в гидразонную группу повышает основность, что особенно заметно, если заместитель стоит при аминном азоте. Диметилгидразоны — более сильные основания, чем незамещенные гидразоны или фенилгидразоны<sup>2</sup>. 4-Нитрофенилгидразон ацетона — в пять раз более сильное основание, чем 4-нитрофенилгидразон ацетофенона<sup>54</sup>. На основность гидразонов оказывает влияние не только природа заместителей, но и конфигурация молекулы. Так, Фогель и Маттер сообщили<sup>61</sup>, что анти-изомер *p*-толилгидразона (4-*n*-бутилфенил)глиоксалевой кислоты имеет  $pK=6,6$ , а *pK* син-изомера составляет 5,1.

При увеличении объема заместителей и в зависимости от их характера гибридизация электронов аминного атома азота изменяется<sup>1</sup>, приближаясь иногда к состоянию  $sp^2$ . В силу этого вследствие конкурирующего влияния заместителей R, X и R', Y протонирование гидразонов может протекать как по аминному (а), так и по иминному (б) атомам азота. Теоретически допускается и более сложный случай (в), хотя он кажется менее вероятным (см. схему на стр. 997).

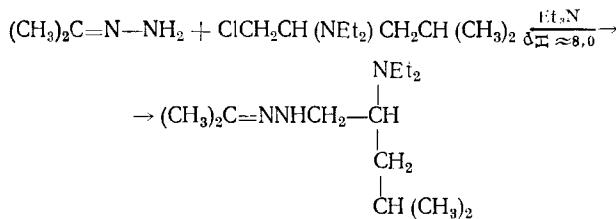
Семикарбазоны протонируются по карбамидной группе<sup>57</sup>. Диметилгидразоны при алкилировании образуют четвертичные соли<sup>62–64</sup>, протонирование их также идет по аминному атому азота. О возможности протонирования иминного атома азота говорит незначительное изменение основности при переходе отmonoалкилгидразонов алифатических кетонов к их N-ацилпроизводным<sup>65</sup>. Предполагается, что в 1,5-диарилформозонах протонируется аминный атом азота гидразонной группы.



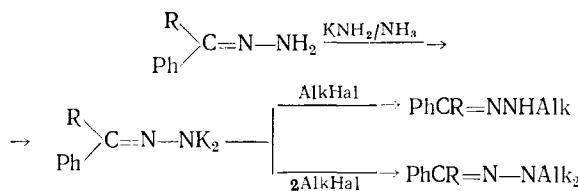
**Алкилирование.** Незамещенные гидразоны (II, R=Y=H) при действии галоген алкилов превращаются в азины того же карбонильного соединения<sup>9, 10, 49:</sup>



Эта реакция ускоряется в присутствии спиртовой щелочи<sup>66</sup>. Если же в качестве основания взят триэтиламин в буферном растворе, то получаются продукты алкилирования по аминному атому азота<sup>65</sup>.

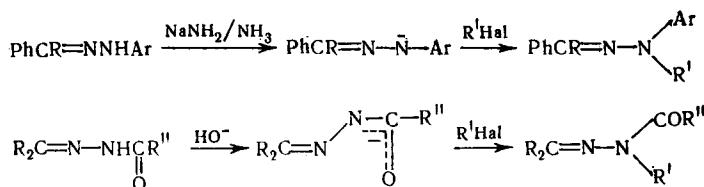


Если незамещенный гидразон при действии амида калия в жидком NH<sub>3</sub> превратить в дианион, то в зависимости от количества взятого галогеналкила можно получитьmono- или диалкилигидразоны<sup>67</sup>.

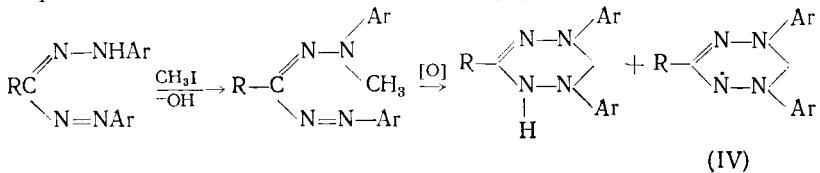


Менее основные арилгидразоны и ацилгидразоны алкилируют, как правило, предварительно переводя их в анионы<sup>2, 9, 10, 45, 49, 68–70</sup>.

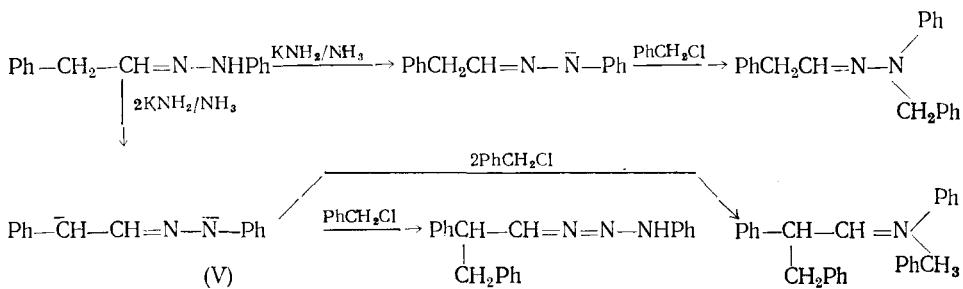
При проведении реакции в жидким аммиаке<sup>69</sup> алкилигидразоны получаются, как правило, с высокими выходами:



Алкилирование формазанов, как и арилгидразонов, идет через анионы<sup>47, 71</sup>, хотя в некоторых случаях реакция осложняется образованием производных 1,2,5,6-тетрагидро-1,2,4,5-тетразина и далее вердазила (IV)<sup>72</sup>. Образование IV может стать главным направлением реакции, благодаря большой склонности N<sup>1</sup>-метилформазанов к автоокислению:

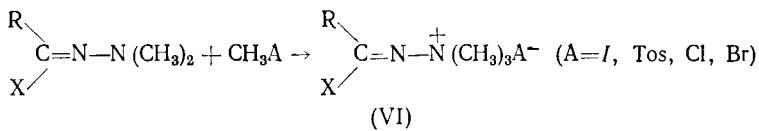


Арилгидразоны карбонильных соединений, имеющих  $\alpha$ -CH-группы, при избытке амида калия образуют дианион (V), более склонный к C-алкилированию, чем к N-алкилированию<sup>70</sup>.

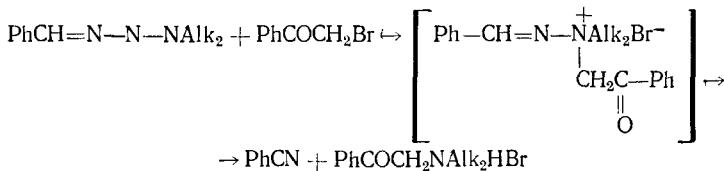


По данным Грандберга с сотр., арилгидразоны алифатических и алициклических карбонильных соединений алкилируются хлористым бензилом, диметилсульфатом в кипящем спирте, после чего превращаются в N-алкилиндолы<sup>73</sup>.

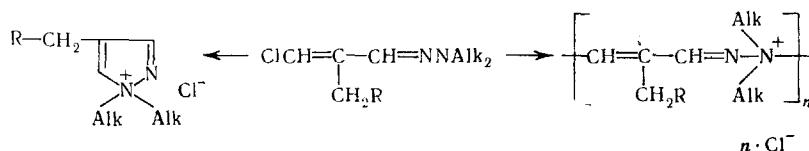
Диметилгидразоны при действии галоидных алкилов<sup>62–64</sup>, алкилсульфонатов<sup>74</sup> легко превращаются в четвертичные соли (VI):



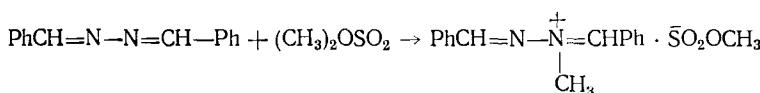
При использовании  $\alpha$ -бромацетофенона четвертичные соли из диалкилгидразонов альдегидов выделить не удается, по-видимому, вследствие их неустойчивости. В этом случае выделяют нитрил и аминокетоны — продукты перегруппировки промежуточно образующейся соли<sup>75</sup>.



Диалкилгидразоны  $\beta$ -хлорвинилальдегидов способны образовывать полимерные четвертичные соли<sup>76</sup>. Возможна также автокватернизация с превращением в соли 1,1-диалкилпиразолия.

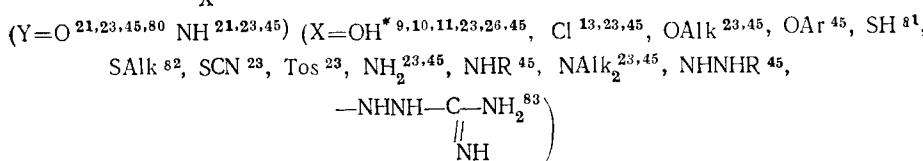
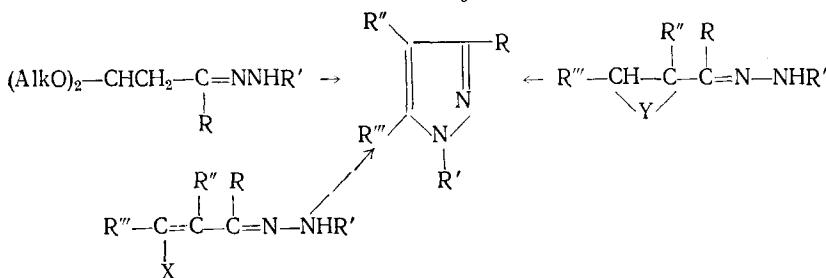
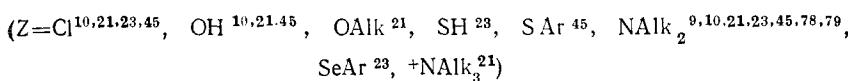
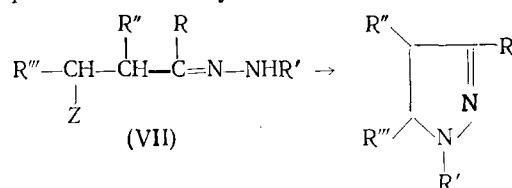


Бензальказин при обработке диметилсульфатом или иодистым этилом превращается в солеобразный продукт, структура которого, как полагают<sup>9, 10, 49</sup>, отвечает четвертичной соли.



Иодистый этил реагирует с бензальказином аналогично<sup>9</sup>. Диэтилсульфат и высшие диалкилсульфаты не образуют подобных солей. Алифатические и алициклические альд- и кетазины, имеющие  $\alpha$ -CH-группу, при действии алкилирующих агентов превращаются в смесь незамещенного пиразолина и N-алкилпиразолина<sup>21, 44, 49, 77</sup>.

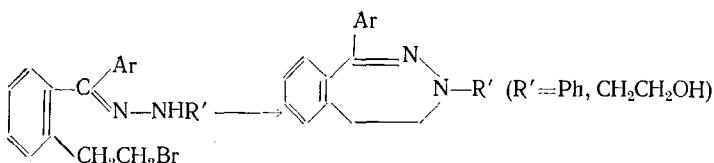
широко известны и хорошо изучены реакции внутримолекулярного алкилирования гидразонов, приводящие к образованию простых и конденсированных гетероциклических систем<sup>2, 4, 10, 11, 13, 14, 21, 23, 45, 48, 78, 79</sup>. Механизмы подобных превращений большей частью не ясны<sup>21, 23</sup>. Параллельно с  $S_N$ -механизмом<sup>21, 23, 78</sup> обсуждается возможность первоначального элиминирования  $HZ$  от **VII** с образованием гидразона ненасыщенного карбонильного соединения и последующим внутримолекулярным присоединением  $HN$ -фрагмента гидразонной группы по возникающей  $C=C$ -связи<sup>21, 23, 79</sup>. Протекающие реакции внутримолекулярного алкилирования можно представить следующими схемами:



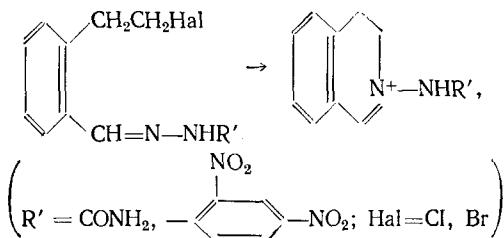
\* Моноенольная форма 1,3-дикарбонильных соединений.

При этом R'' и R'''<sup>10, 84, 85</sup> и (или) R и R''<sup>86</sup> — Alk, Ar, Ht, Az гетеро- или карбоциклический фрагмент<sup>87</sup>, остаток стероида<sup>80</sup>, возможны также случаи, когда это нитрозо<sup>88</sup> или арилазогруппа<sup>89, 90</sup>.

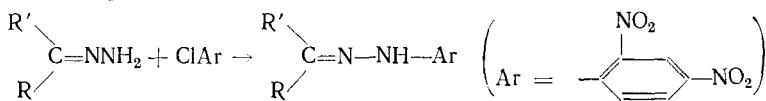
К внутримолекулярному алкилированию способны не только гидразоны карбонильных соединений с подвижным заместителем в β-положении, но и такие, у которых уходящий заместитель связан с более удаленным атомом углерода. В частности, гидразоны δ-галогенкетонов циклизуются до производных диазепина, благодаря автоалкилированию по аминному атому азота<sup>91</sup>:



С увеличением электроноакцепторных свойств заместителя R' при аминном атome азота может произойти перемещение реакционного центра и автоалкилирование затронет иминный атом азота<sup>35, 45, 92, 93</sup>. Отметим, что под влиянием акцепторного заместителя основность иминного азота падает медленнее чем азота аминного:



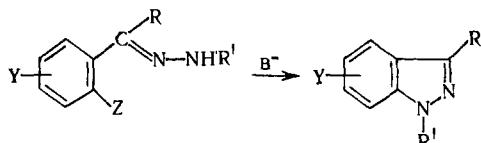
*Арилирование.* 2,4-Динитрофенилгидразоны пространственно-затрудненных кетонов получают конденсацией незамещенных гидразонов с 2,4-динитрохлорбензолом<sup>45, 94</sup>. Эта реакция рекомендована даже для количественного определения незамещенных гидразонов<sup>94</sup>:



Аналогично синтезированы 2,4-, 2,6-динитро- и 3-R-2,4,6-тринитрофенилгидразоны бензофенона и флуоренона<sup>95</sup> (R = H, Cl, Me).

Азин ацетона при взаимодействии с пикрилхлоридом в этаноле образует 2,4,6-тринитрофенилгидразон ацетона<sup>45</sup>.

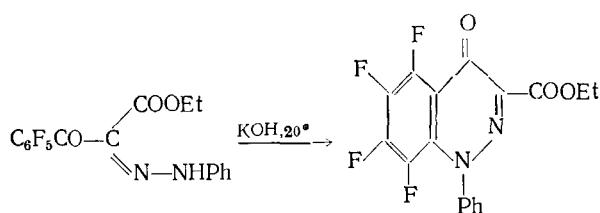
Моно- и незамещенные гидразоны 2-замещенных бензальдегидов, ацетофенонов и родственных соединений при действии щелочных агентов превращаются в производные изоиндазола (внутримолекулярное арилирование)<sup>10, 24, 45, 48, 96–98</sup>:



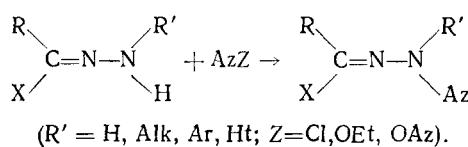
(Z = Cl<sup>10, 45</sup>, Br<sup>24, 45</sup>, NO<sub>2</sub><sup>24, 45, 97</sup>, OH<sup>98</sup>, OAlk<sup>45, 96</sup>; R = H, Alk, COOH, CH<sub>2</sub>Ph<sup>24, 45</sup>, COOEt<sup>45</sup>, COCH<sub>3</sub><sup>97</sup>, R' = H, Alk, Ph, p-Tol-, Cl<sub>x</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5-x</sub><sup>24, 45</sup>, 2,4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>45</sup>).

В эту реакцию вступают не только гидразоны 2,6-динитробензальдегида, как считали ранее<sup>24</sup>, но также гидразоны 2,4-ди- и 2,4,6-тринитробензальдегидов<sup>45</sup> и пиридинальдегидов<sup>98</sup>. При Z=Hal увеличение числа нитрогрупп в этом же ядре повышает выход изоиндазола<sup>24</sup>. Если в положении 2 арильного ядра находится атом хлора, а в положении 6 — нитрогруппа, то последняя замещается легче<sup>45</sup>.

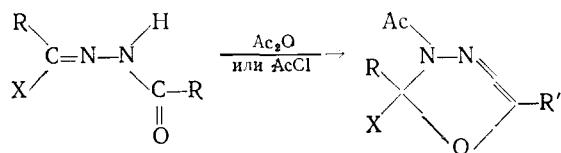
Описан пример внутримолекулярного арилирования с образованием замещенного циннолина<sup>99</sup>.



*Ацилирование.* Если в молекуле гидразона (II) Y=H, то ацилирование протекает обычным путем и образуются N-ацилгидразоны (Y=Az)<sup>2, 7, 10, 38, 45, 47, 48, 65, 100–113</sup>.

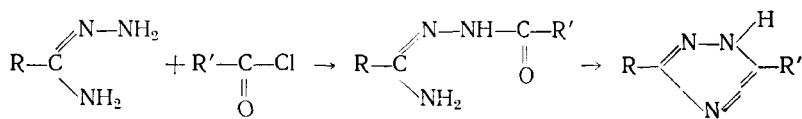


Незамещенные гидразоны гладко превращаются в ацилгидразоны<sup>10, 100</sup>. Многие алкилгидразоны в условиях реакции Шоттен — Баумана дают ацетил-, бензоил- и аренсульфонилалкилгидразоны<sup>2, 65</sup>. Ацилирование арилгидразонов протекает довольно легко<sup>45, 48, 101</sup>, но образующиеся арилацилгидразоны склонны к гидролизу и поэтому часто вместо ацилированных гидразонов выделяют ациларилгидразины и карбонильные соединения<sup>45</sup>. Для успешного проведения синтеза необходимы безводный растворитель<sup>45, 102</sup>, избыток ацилирующего агента или катализатор (пиридин<sup>102</sup>, ZnCl<sub>2</sub><sup>45, 101</sup>). 1,5-Диарилформазаны ацилируются с трудом и выходы 1-ацил-1,5-диарилформазанов часто низки<sup>47, 103</sup>. Более успешно протекает ацилирование фенилозазонов<sup>38</sup>. Взаимодействие ацилгидразонов с уксусным ангидрилом чаще всего приводит к образованию 1,3,4-оксациазолидинов<sup>104–107</sup>, хотя наблюдаются и аномалии<sup>106</sup>.

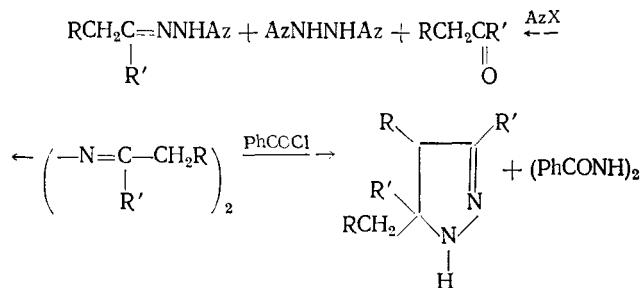


При ацилировании арилгидразонов хинонов закрепляется гидразонная форма<sup>108</sup>. Амидразоны ацилируются по гидразонной группе<sup>109, 110</sup>, но чаще всего взаимодействие протекает дальше с образованием про-

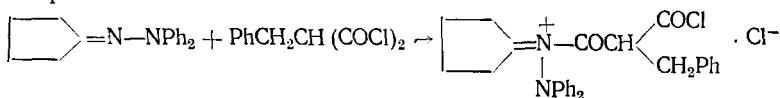
изводных 1,2,4-триазола<sup>45, 109–111</sup>



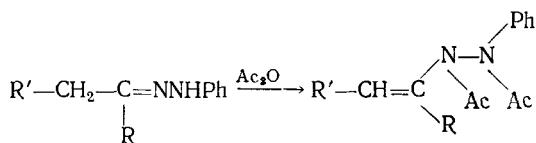
Азины при обработке ацилирующими агентами превращаются в ацильгидразоны<sup>49</sup> или в ацил- и диацильгидразины<sup>49, 112</sup>, а имеющие CH<sub>2</sub>-группу претерпевают циклизацию в пиразолины<sup>44, 113</sup>.



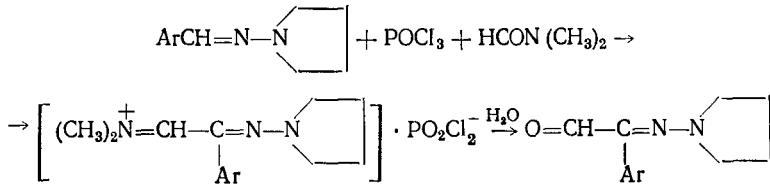
При значительном снижении основности аминного атома азота ацилирование гидразонов может протекать по иминному азоту с образованием четвертичных солей<sup>114</sup>.



Продукт одновременного ацилирования по обоим атомам азота гидразона был выделен при обработке Ac<sub>2</sub>O фенилгидразонов алифатических кетонов, способных к превращению в енгидразины<sup>115</sup>

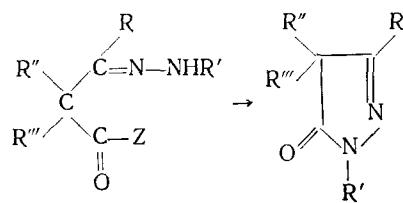


При обычном ацилировании даже дизамещенные гидразоны альдегидов не образуют С-ацилпроизводных и лишь в условиях реакции Вильсмейра диалкильгидразины ароматических альдегидов превращаются в диалкильгидразоны арилглиоксала<sup>116</sup>:



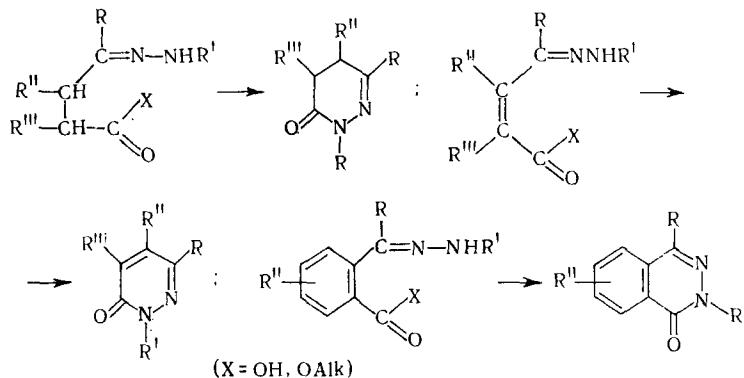
Как и в случае алкилирования, детально изучены реакции внутримолекулярного ацилирования с образованием гетероциклических систем<sup>2, 9, 10, 23, 45, 83, 99, 114</sup>. Гидразоны<sup>23, 45</sup>, алкил-<sup>2, 9, 23, 45</sup>, арил-<sup>23, 45, 99</sup>, ацильгидразоны<sup>23, 45</sup>, семи-<sup>23, 45</sup>, тиосеми-<sup>23, 45</sup>, селенокарбазоны<sup>117</sup>, гуанилгидра-

зоны<sup>83</sup> производных  $\beta$ -кетокислот циклизуются до замещенных пиразолонов-5:

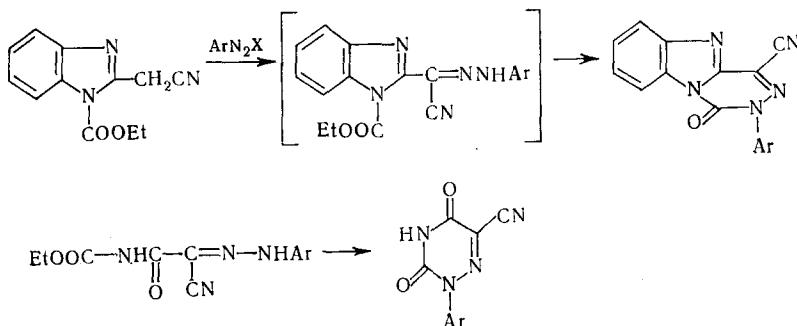


( $R' = H, Alk, Ar, Ht, -C-NH_2; Z = OH, OAlk, OAr, NH_2, NHR, NRR', NHNHR, NHNH_2$ )  
 $O (S, Se)$

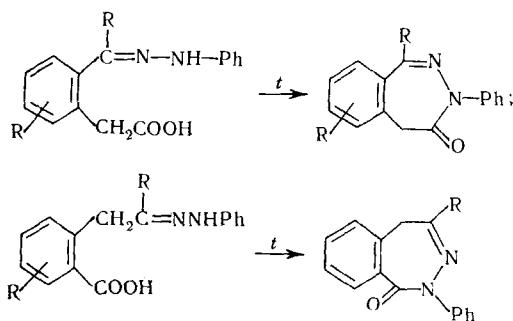
При этом  $R$ ,  $R''$  и  $R'''$  можно широко варьировать. Гидразоны  $\gamma$ -кетокислот и их производные циклизуются до дигидропиразонов-6<sup>9, 10, 25, 26, 45, 46, 118</sup>, а гидразоны  $\gamma$ -кето- $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кислот циклизуются до пириазонов-6 и тетрагидроциннолонов<sup>9, 10, 25, 26, 45, 119-121</sup>. Гидразоны же 2-альдегидо(или кето)бензойных кислот превращаются в производные фталазона-6<sup>27, 45, 122</sup>.



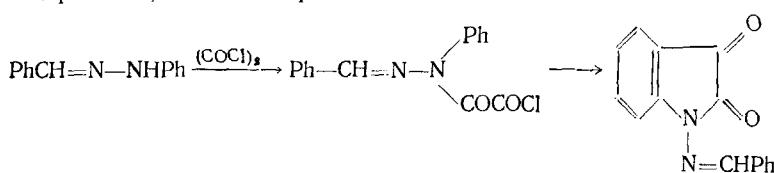
Гидразонная и карбоксильная группы могут быть разделены не только углеводородной цепочкой, но и фрагментом гетероцикла<sup>123</sup> или карбамидной группой<sup>124</sup>, в этом случае образуются производные 6-азаурацила или его аннелированные аналоги:



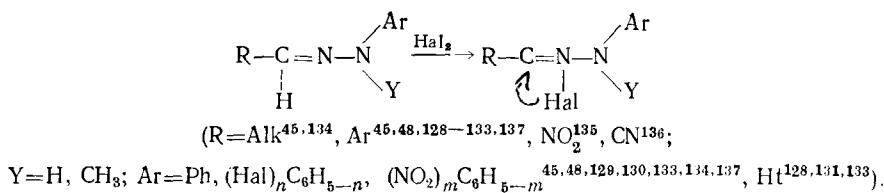
Из гидразонов  $\delta$ -кетокислот образуются<sup>91</sup> замещенные диазепиноны-7.



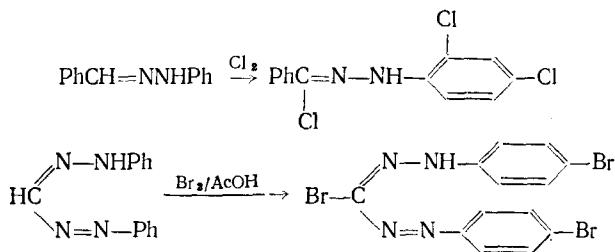
Ацилирование фенилгидразонов оксалилхлоридом дает вначале ацилфенилгидразоны, а затем производные N-аминоизатина<sup>45, 125</sup>.



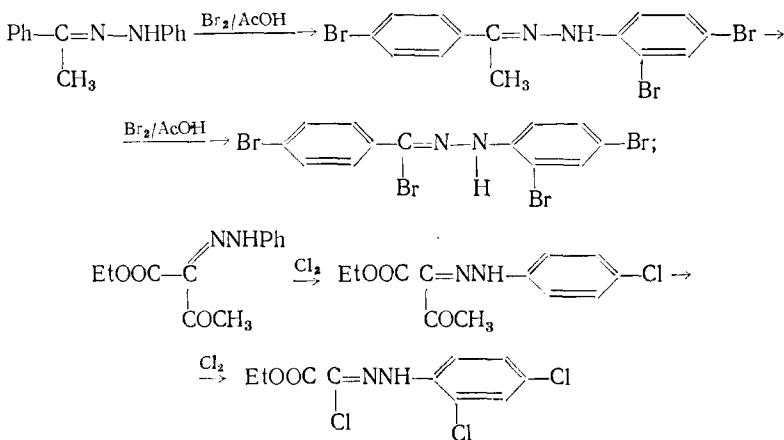
**Галогенирование.** Галогены окисляют незамещенные гидразоны до азинов<sup>2, 10, 44, 49</sup>, хотя иногда наблюдается заместительное галогенирование<sup>126</sup>. Наиболее детально изучено действие галогенов на арилгидразоны<sup>45, 48, 127–137</sup>. В арилгидразонах альдегидов атом водорода, связанный с углеродом гидразонной группы (метиновый H), способен замещаться на атом галогена<sup>2, 45, 48, 127–137</sup>.



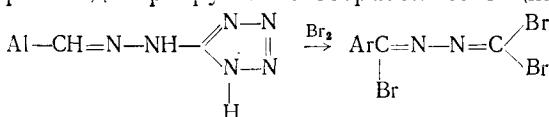
В фенилгидразонах одновременно с замещением метинового протона происходит галогенирование фенильного ядра, связанного с аминным атомом азота<sup>45, 48, 129</sup>. Аналогично реагируют с галогенами и 3-H-формазаны<sup>43, 138</sup>.



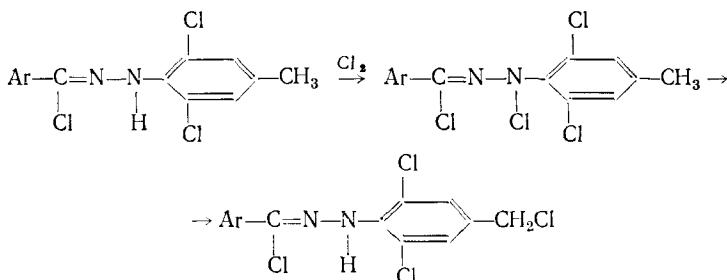
В арилгидразонах кетонов сначала галогенируется ядро, а затем может происходить замещение метильной или ацетильной группы на атом галогена<sup>45, 48, 129</sup>:



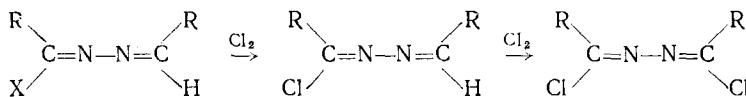
При бромировании тетразолилгидразонов кроме замещения метинового протона происходит разрушение тетразольного цикла<sup>128</sup>:



Изучение кинетики бромирования 2,4-динитрофенилгидразонов алифатических альдегидов показало, что стерические факторы в этом ряду важнее электронных. Это связано с необходимостью превращения *син*-формы, неактивной в данной реакции, в активную *анти*-форму<sup>134</sup>. Кроме С-галогенирования, арилгидразоны способны и к N-галогенированию. Образующиеся производные, как и все N-галогеносоединения, неустойчивы и перегруппировываются в более стабильные продукты (перегруппировка Чаттавей — Адамсона)<sup>45, 48, 127, 129</sup>:

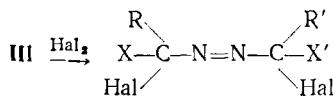


Азины альдегидов при действии галогенов подвергаются заместительному галогенированию, причем ступенчато замещается сначала один, а затем и второй атом водорода азиновой группы<sup>2, 10, 44, 45, 49, 139</sup>:

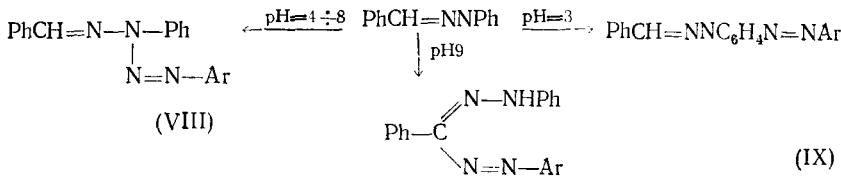


Азины антрахинового ряда в жестких условиях галогенирования претерпевают нитрильное расщепление<sup>139</sup>.

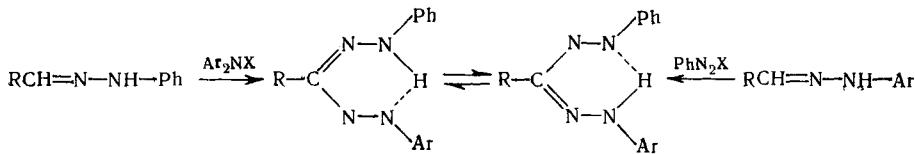
Азины кетонов не галогенируются, а присоединяют молекулу галогена в 1,4-положение<sup>2, 10, 11, 44, 49, 140, 141</sup>:



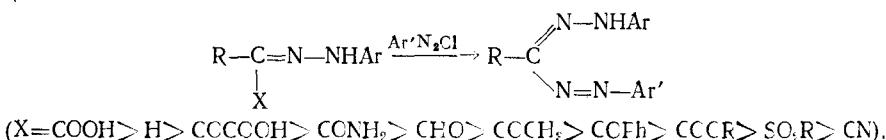
*Реакции с солями арилдиазония.* Взаимодействие арилдиазониевых солей с фенилгидразонами альдегидов в зависимости от условий может приводить к различным продуктам<sup>45, 47, 103, 142</sup>:



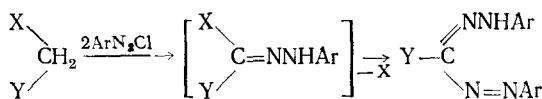
Наиболее изученным случаем является получение яркоокрашенных формазанов (IX)<sup>2, 11, 31, 38–40, 47, 48, 71, 103, 137, 143, 144</sup>. В реакцию сочетания вступают арил-<sup>47, 103, 117, 143–146</sup>, гетерилгидразоны<sup>47, 103, 147–150</sup> ароматических<sup>47, 103, 142, 143, 146, 150</sup>, гетероциклических<sup>47, 103, 143</sup> и алифатических<sup>144, 147, 149</sup> альдегидов, а также арилгидразоны и арилазоны сахаров<sup>38–40, 47</sup>. Выделить изомерные формы несимметричных формазанов большей частью не удается, так как они существуют в равновесии<sup>47, 103, 143, 145</sup> и в каждом из двух возможных путей синтеза образуется один и тот же продукт<sup>145</sup>:



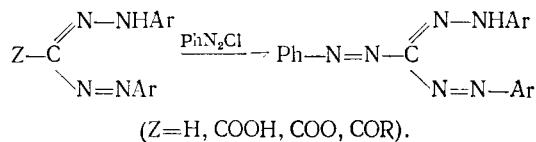
Из арилгидразонов кетонов в эту реакцию способны вступать лишь те, у которых гидразонный атом углерода связан с группой, склонной к отщеплению<sup>47, 103, 144</sup>



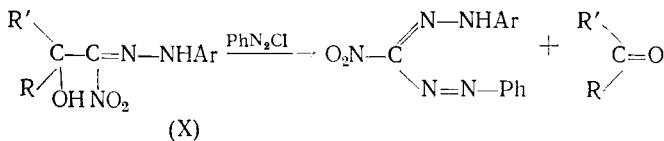
Формазаны часто образуются при действии диазосолей на соединения с активной метиленовой (при наличии активирующей группы, склонной к отщеплению) или метильной группой, так как скорость второго сочетания (с промежуточно образующимся гидразоном) намного выше, чем первого<sup>47, 144</sup>. В соединениях с активной метиленовой группой происходит отщепление одной из активирующих групп (перечислены в предыдущей схеме)<sup>47, 144, 151–155</sup>.



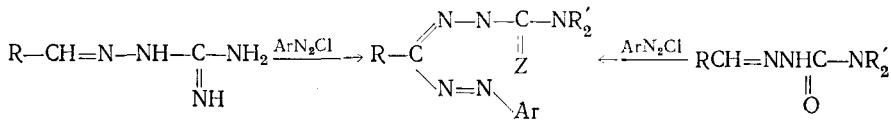
Формазаны, имеющие у углеродного атома водород или группу, способную к отщеплению, реагируют с диазосолями аналогично арилгидразонам альдегидов<sup>47, 108</sup>.



Арилгидразоны общей формулы (X) также образуют формазаны, отщепляя молекулу карбонильного соединения<sup>144</sup>:

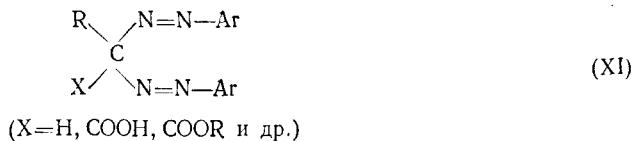


Описано получение аналогов формазанов, так называемых гуаназилов, из гуанилгидразонов <sup>83, 103</sup>. Из семикарбазонов подобные продукты образуют лишь N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-дизамещенные, тогда как ацил- и тиоацилгидразоны не реагируют с арилдиазониевыми солями <sup>156</sup>:

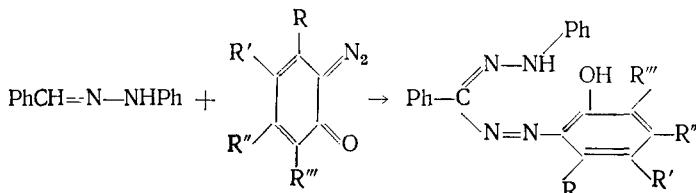


(a)  $Z=NH$ ,  $R'=H$ , (b)  $Z=O$ ,  $R'=Ar$ .

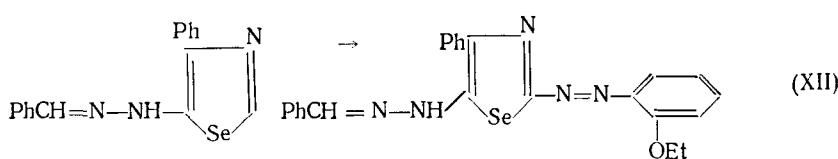
Поскольку дизамещенные гидразоны альдегидов и N<sup>5</sup>-алкилированные формазаны не вступают в рассматриваемую реакцию, считали, что образование формазанов протекает через тетразены (VIII) <sup>47, 103, 142, 143, 157</sup>. Однако в последнее время показано, что промежуточные соединения являются бис-(арилазо)производными (XI):



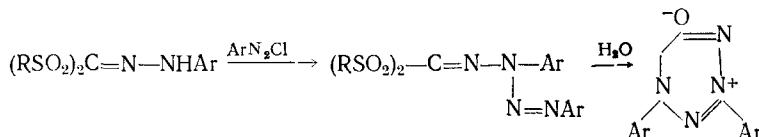
В щелочной среде они быстро изомеризуются в формазаны (IX)<sup>48, 72, 158, 159</sup>. Обсуждалась и возможность прямого замещения атома водорода в арилгидразонах альдегидов на арилазогруппу<sup>116, 142</sup>. Вероятность этого пути, на наш взгляд, подтверждается образованием продукта сочетания<sup>160</sup> арилдиазониевых солей с 1-арилпиразолинами-2, которые являются циклическими аналогами гидразонов. Подобно арилдиазониевым солям реагируют с арилгидразонами хинондиазиды<sup>161, 162</sup>.



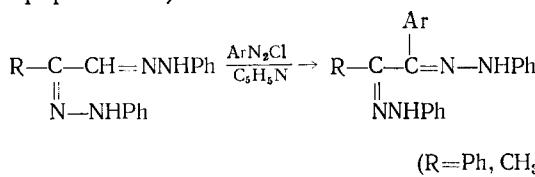
Однако не все гидразоны способны превращаться в формазаны. Так, 2-бензилиденгидразино-4-фенилселеноазол с diazотированным 2-фенитидином дает соединение (XII) <sup>117</sup>:



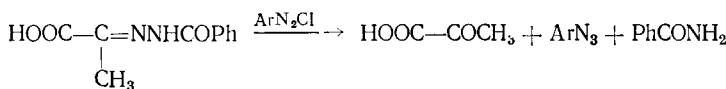
Хотя арилгидразоны карбо-*bis* (*R*-сульфонила) отщепляют сульфонильную группу, но вместо ожидаемых формазанов образуются 1,3-диарилтетразолоны-5, существующие в бетаиновой форме<sup>31, 163, 164</sup>:



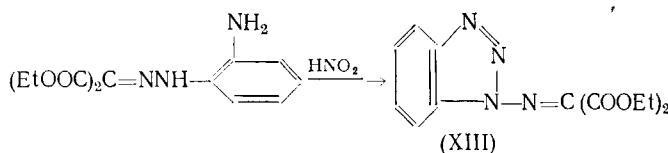
Фенилазазоны монозамещенных глиоксалей превращаются в фенилазазоны *α*-дикетонов<sup>45, 47, 165, 166</sup>, т. е. вместо азосочетания происходит С-арилирование. В то же время арилазазоны сахаров гладко образуют формазаны (азоформазаны)<sup>38, 39, 47</sup>:



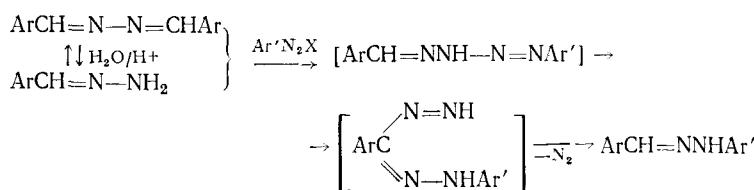
Ацилгидразоны дают арилазиды, амиды соответствующих кислот и карбонильные соединения<sup>167</sup>:



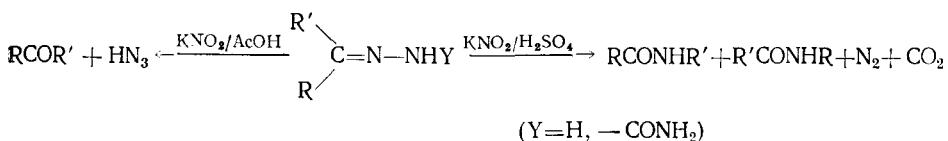
Считают<sup>167</sup>, что эта реакция протекает через стадию образования тетразенов. Подтверждение этому найдено в работах<sup>45, 168</sup>. Способность 2-аминофенилгидразонов к внутримолекулярному азосочетанию по аминному атому азота недавно использовали Кэмбелл и Рис<sup>169</sup> для синтеза производных 1-аминобензотриазола-1,2,3 (XIII):



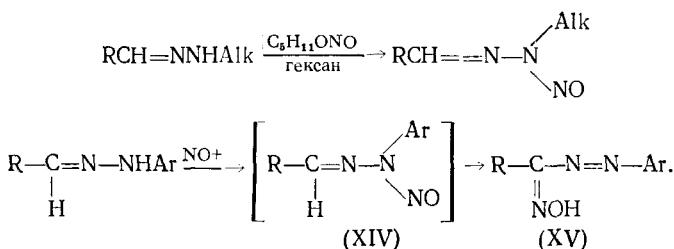
Азины и незамещенные гидразоны ароматических альдегидов взаимодействуют с арилдиазониевыми солями в растворе уксусной кислоты и образуют арилгидразоны соответствующих альдегидов. При этом в условиях реакции азины сначала гидролизуются до незамещенных гидразонов<sup>170</sup>:



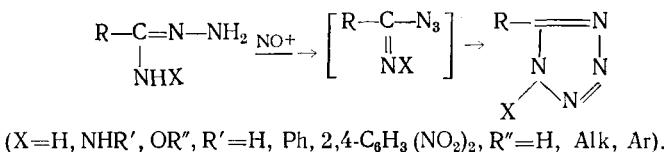
**Нитрозование.** При действии нитрит-иона в растворе уксусной кислоты незамещенные гидразоны и семикарбазоны распадаются с образованием карбонильного соединения и азид-иона<sup>2, 171</sup>, а в присутствии нитрит-иона в растворе концентрированной серной кислоты претерпевают перегруппировку Шмидта, превращаясь в амид соответствующей кислоты<sup>2, 172, 173</sup>:



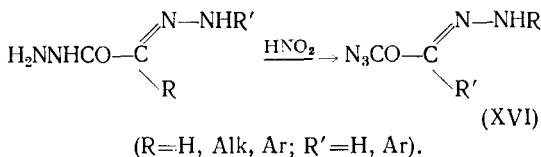
Моноалкилгидразоны альдегидов нитрозируются азотистой кислотой или ее эфирами до относительно устойчивых N-нитрозопроизводных<sup>2</sup>, тогда как моноарилгидразоны альдегидов при действии нитрозирующих агентов быстро превращаются в арилазоальдоксимы (нитрозоны), оксимные аналоги формазанов<sup>2, 45, 48, 174</sup>:



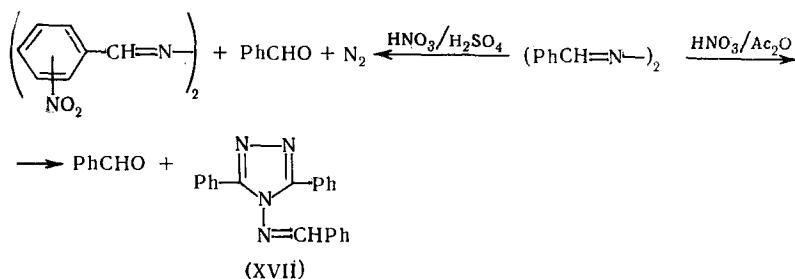
Образование арилазоальдоксимов (XV) протекает через промежуточное соединение (XIV)<sup>2, 45, 48, 174–176</sup>. Объемные заместители в орто-положении ароматических арилгидразонов препятствуют как нитрозированию, так и образованию арилазоальдоксимов<sup>174</sup>. Амидразоны, гидразидины и α-гидроксиламиногидразоны при действии нитрозирующих агентов через стадию азидопроизводных циклизуются в тетразолы<sup>10, 31, 110, 177–179</sup>:



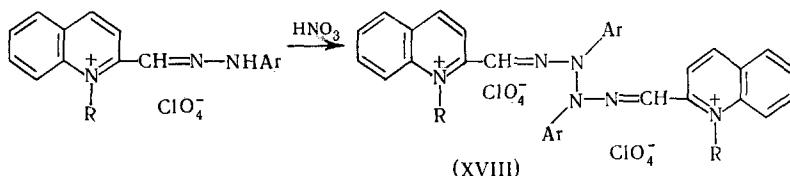
При наличии в молекуле гидразона аминной или гидразидной групп (не связанных с гидразонной группой) атака нитрит-иона в первую очередь происходит по этим группам, а не по гидразонному фрагменту<sup>45, 176, 180, 181</sup>:



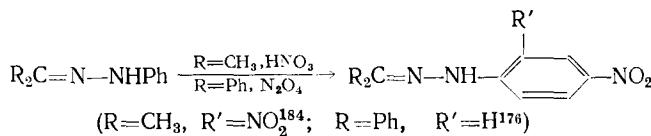
**Нитрование.** Бензальдин при действии азотной кислоты в серной кислоте претерпевает окислительное расщепление и частично нитруется, образуя азины 4- и 2-нитробензальдегидов. При проведении реакции в среде уксусного ангидрида образуются лишь бензальдегид и 4-бензилиденамино-3,5-дифенил-1,2,4-триазол<sup>182</sup> (XVII).



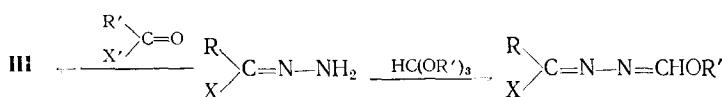
Арилгидразоны альдегидов при действии азотной кислоты, по-видимому, более склонны к реакциям окисления, чем нитрования. Так, арилгидразоны 2-формил-1-R-хинолиний перхлорат легко окисляются до димерных продуктов<sup>183</sup> (XVIII):



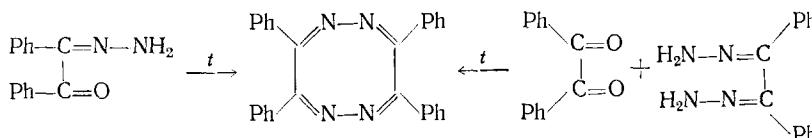
Фенилгидразоны кетонов в мягких условиях нитруются азотной кислотой<sup>184</sup> или окислами азота<sup>176</sup> по анилиновому ядру:



*Реакции с карбонильными соединениями.* Незамещенные гидразоны, взаимодействуя с карбонильными соединениями по аминному атому азота, превращаются в азины. Эту реакцию очень часто используют для синтеза несимметричных азинов<sup>2, 9, 10, 44, 49, 100, 185, 186</sup>. Аналогично реагируют бис-гидразоны циклогександиона-1,3<sup>187</sup> и 1-метилфенилгидразон-2-гидразоны  $\alpha$ -дикарбонильных соединений<sup>188</sup>. Незамещенные амидразоны превращаются в аминоазины<sup>110</sup>. Вместо карбонильных соединений можно использовать их кетали или ацетали<sup>10, 44, 49</sup>.

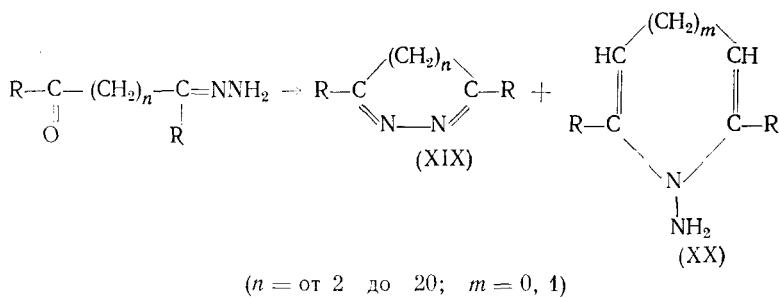


Ортоэфиры с гидразонами дают  $\alpha$ -алкоксиазины<sup>45, 189</sup>. Моногидразоны  $\alpha$ -дикетонов при нагревании образуют 8-членный гетероцикл<sup>190</sup>, который получается также из  $\alpha$ -дикетона и его дигидразона<sup>191</sup>. Эта реакция, однако, не является общей<sup>192</sup>.

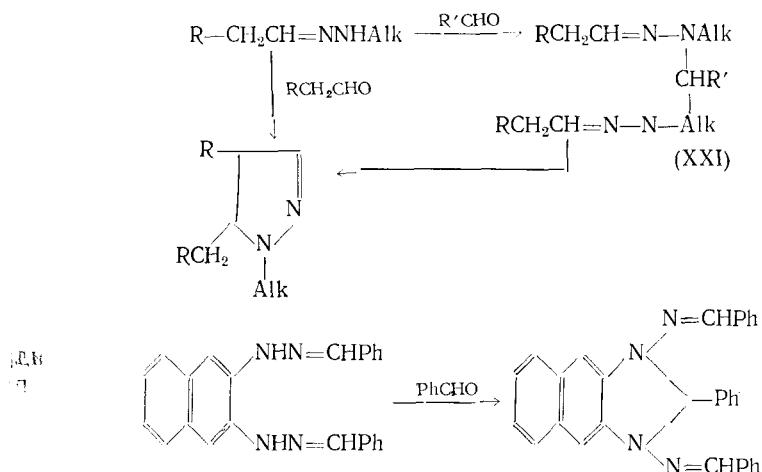


Моногидразоны  $\beta$ -дикарбонильных соединений, как описано выше, превращаются в пиразолы (см. стр. 999), а моногидразоны  $\gamma$ -дикар-

бонильных соединений способны дать либо полиазины, либо гетероциклические соединения типа (XIX)<sup>2, 10, 25, 49, 193</sup>, а также соединения типа (XX) (производные N-аминопиррола и N-аминодигидропиридина соответственно)<sup>10</sup>.

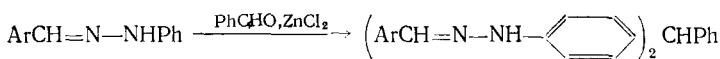


Повышенная электронная плотность на аминном атоме азота в моноалкилгидразонах облегчает карбонильным соединениям электрофильную атаку по этому атому и продуктом реакции оказываются геминальные дигидразоны (XXI)<sup>2, 9, 10, 194, 195</sup>. В ароматическом ряду подобная реакция описана для вицинального нафтилидендигидразона бензальдегида<sup>45, 196</sup>:

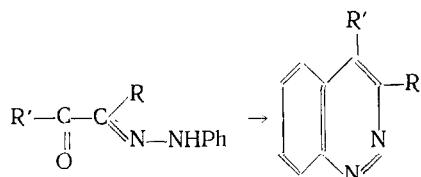


Соединения типа (XXI) обладают высокой реакционной способностью: ангидридами карбоновых кислот они ацилируются в ацилгидразоны<sup>100</sup>, алкилгидразины переводят их в соответствующие гидразоны<sup>194</sup>, а при избытке альдегида они превращаются в пиразолины<sup>194</sup> (при  $\text{Alk}=\text{H}$  XXI с альдегидами дают азины<sup>100</sup>). Считается<sup>194</sup>, что XXI являются промежуточными соединениями при образовании пиразолинов из алкилгидразинов<sup>194, 197</sup> или алкилгидразонов<sup>194, 197, 198</sup> и альдегидов. Иоффе с сотр. показал<sup>198</sup>, что образование пиразолина из альдегида и его алкилгидразона протекает очень легко, но в случае перекрестной конденсации альдегидов сmonoалкилгидразонами других альдегидов и кетонов процесс осложняется реакцией перегидразонирования, которая широко известна в ряду гидразонов<sup>199–212</sup>. Арилгидразоны при реакции с карбонильными соединениями более склонны к перегидразонированию, хотя фенилгидразоны образуют продукты конденсации по 4-положению фенильного ядра типа трифенилметана. Реакция катализируется хлори-

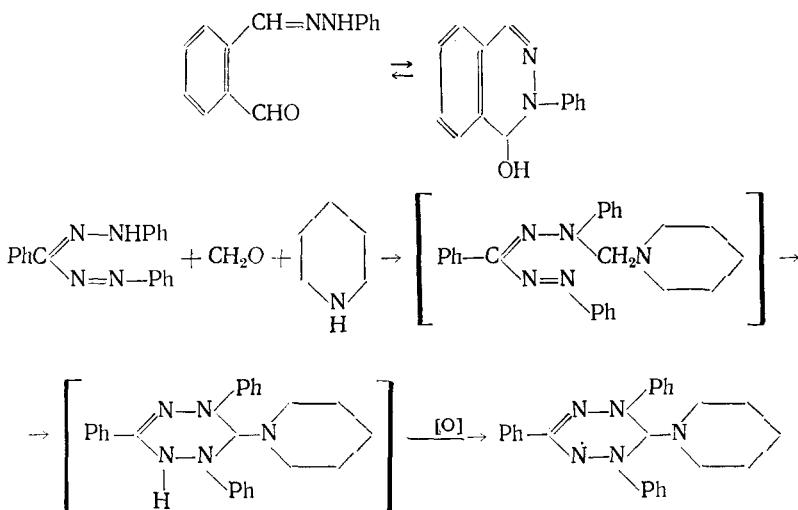
стым цинком или кислотами<sup>45</sup>.



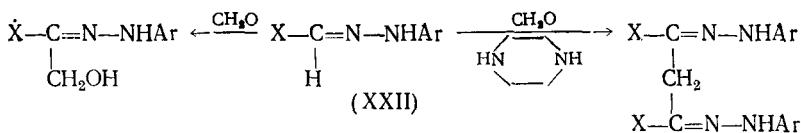
По фенильному ядру протекает и внутримолекулярная циклокоонденсацияmonoфенилгидразонов  $\alpha$ -дикарбонильных соединений, приводящая к образованию производных бензинолина<sup>26</sup>.



Аминная группа гидразонного фрагмента арилгидразонов также способна к конденсации с карбонильными соединениями. Monoфенилгидразон фталевого диальдегида существует в равновесии с 1-окси-2-фенил-1,2-дигидрофталазином<sup>27</sup>, а 1,3,5-трифенилформазан с формальдегидом и пиперидином образует 1,3,5-трифенил-5-(N-пиперидинометил)-формазан, который в условиях реакции циклизуется в производное 1,2,5,6-тетрагидротетразина, самопроизвольно окисляющееся до вердазила<sup>213</sup>:

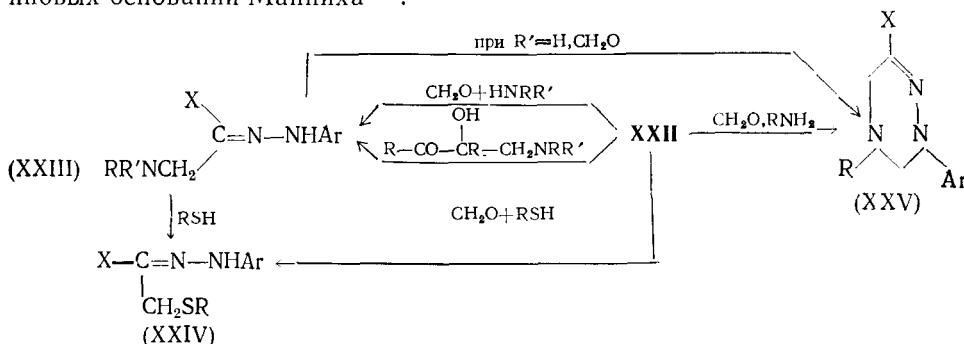


Арилгидразоны карбонильных соединений типа (XXII) ( $X = \text{Az, NO}_2, -\text{N}=\text{NAr, Ht}$ , иногда  $\text{Ar}$ ) ведут себя как соединения с подвижным атомом водорода, образуя арилгидразоны  $\alpha$ -оксикетонов или бис-арилгидразоны 1,3-дикетонов<sup>2, 10, 26, 45, 157, 214, 215</sup>.



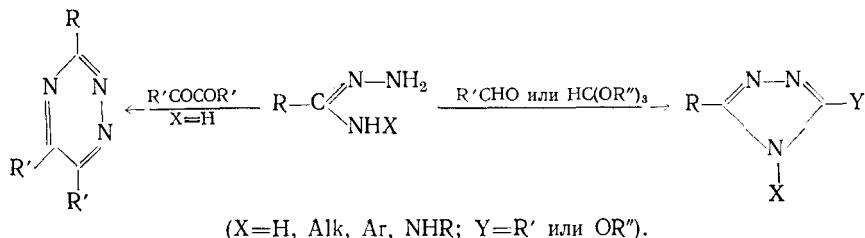
Если в орто-положении фенильного ядра **XXII** имеется карбонильная группа, то возможна внутримолекулярная циклоконденсация, приводящая в конечном итоге к производным циннолина<sup>26</sup>.

Как соединения с подвижным атомом водорода **XXII** (в том числе и 3-Н-формазаны<sup>157</sup>) способны вступать в реакцию Манниха<sup>45, 215–219</sup>, превращаясь в **XXIII**, а с формальдегидом в присутствии меркаптанов они образуют **XXIV**<sup>219</sup>. Описан случай отщепления ацетильной группы при получении оснований Манниха типа (**XXIII**) из 3-фенилгидразона 2,3,4-триоксопентана, формальдегида и пиперидина<sup>220</sup>. Диалкиламиногруппа в **XXIII** достаточно подвижна и способна замещаться под действием вторичных аминов, соединений с подвижным атомом водорода<sup>218</sup>, меркаптанов<sup>219</sup> или тиофенолов<sup>220</sup>, что служит объяснением некоторых аномалий при проведении этих реакций<sup>215</sup>. Активность **XXII** в реакции Манниха весьма высока — они вытесняют диалкиламинометильную группу ацило-иновых оснований Манниха<sup>217</sup>.



При  $R' = H$  син-формы (**XXIII**) способны конденсироваться еще с одной молекулой альдегида до 2,4,6-тризамещенных 2,3,4,5-тетрагидро-1,2,4-триазинов (**XXV**)<sup>221</sup>. Эти же продукты, как показал Хан в работах<sup>222–225</sup>, образуются при взаимодействии гидразонов типа (**XXII**) с формальдегидом и первичными аминами. Реакция образования производных 1,2,4-триазина (**XXV**) из гидразонов типа (**XXII**) является разновидностью реакции Манниха, имеет достаточно общий характер<sup>222–226</sup> и может быть названа реакцией Манниха — Хана.

Амидразоны и гидразидины при реакции с  $\alpha$ -дикарбонильными соединениями также циклизуются в производные 1,2,4-триазина<sup>110, 227–230</sup>, а с альдегидами, ацеталиями или ортоэфирами — в производные 1,2,4-триазола<sup>28, 45, 110, 231–233</sup>.

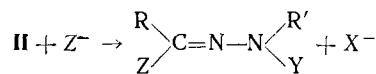


### III. РЕАКЦИИ ГИДРАЗОНОВ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

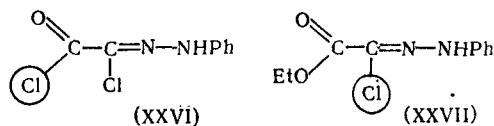
#### 1. Реакции замещения у углеродного атома гидразонной группы

Реакции замещения у углеродного атома гидразонной группы легко идут в том случае, если заместителями  $X$  в общей формуле гидразонов (**II**) являются хлор, гидроксильная, нитрильная или  $N,N$ -диалкиламино-

арилазогруппы и др. 2, 31, 32, 45–47, 123, 130, 134, 138, 143, 179, 187, 189, 234–251, см. таблицу



Реакционная способность атома хлора, связанного с углеродным атомом гидразонной группы, ниже, чем атома хлора, связанного с углеродным атомом карбонильной группы, но выше чем этоксигруппы, и в **XXVI** и в **XXVII** при действии азид-иона замещаются обведенные атомы хлора <sup>237, 239, 243</sup>.



Отметим также случаи<sup>23, 31, 45, 131, 243–248</sup>, когда продукты нуклеофильного замещения гидразонов далее претерпевают циклизацию.

Реакции  $S_N$  азинов также протекают легко, если в  $\text{III} X = \text{Hal}, -\text{CN}$ ,  
 $-\text{NO}_2$  и др. <sup>22, 29, 31, 128, 138, 167, 189, 249–251</sup>, но при этом значительно чаще  
наблюдаются процессы циклизации <sup>22, 29, 31, 32, 45, 133, 250, 251</sup>.

### ТАБЛИЦА

X	Z	Ссылки на литературу	X	Z	Ссылки на литературу
— Cl	— OH <sup>a</sup>	45, 234	Br	— OH <sup>a</sup>	130, 133, 134 240, 241
	— OAlk	45, 234		— OAc	45
	— SH <sup>a</sup>	144		— OAlk	45, 234
	— SR	47		— NHAr	128, 134
	— NH <sub>2</sub>	2, 45, 47, 138		— NH <sub>2</sub>	45
	— NHAlk	45, 138		— NHNH <sub>2</sub>	134, 179, 236
	— NHAr	2		— NHNHArc	47, 137
	— NAlk <sub>2</sub>	45, 138, 237, 258	— NH <sub>2</sub>	— N <sub>3</sub>	134, 236
	— NHNH <sub>2</sub>	31, 32, 45, 237		— NHAlk	189, 241
	— NHNHR <sup>b</sup>	47, 143		— NAlk <sub>2</sub>	241
	— N <sub>3</sub>	31, 167, 239		— NHNAIk <sub>2</sub>	240
	— CN	45	— NHAlk	— OH <sup>a</sup>	189
	— I	47	— OAlk	— N <sub>3</sub>	45
— NHNAIk <sub>2</sub>	— NHAlk	241		— NH <sub>2</sub>	194
	— OH <sup>a</sup>	45		— NHAlk	189, 242
	— SH	47		— NHAr	242
	— CN	46		— NAlk <sub>2</sub>	189
	— NHPh	2		— NHNHArc	45
— CN	— NHR	250		— NAlkAr	189
— OH <sup>b</sup>	— NHNHR <sup>b</sup>	143	— N = N — Ar	— OH	230

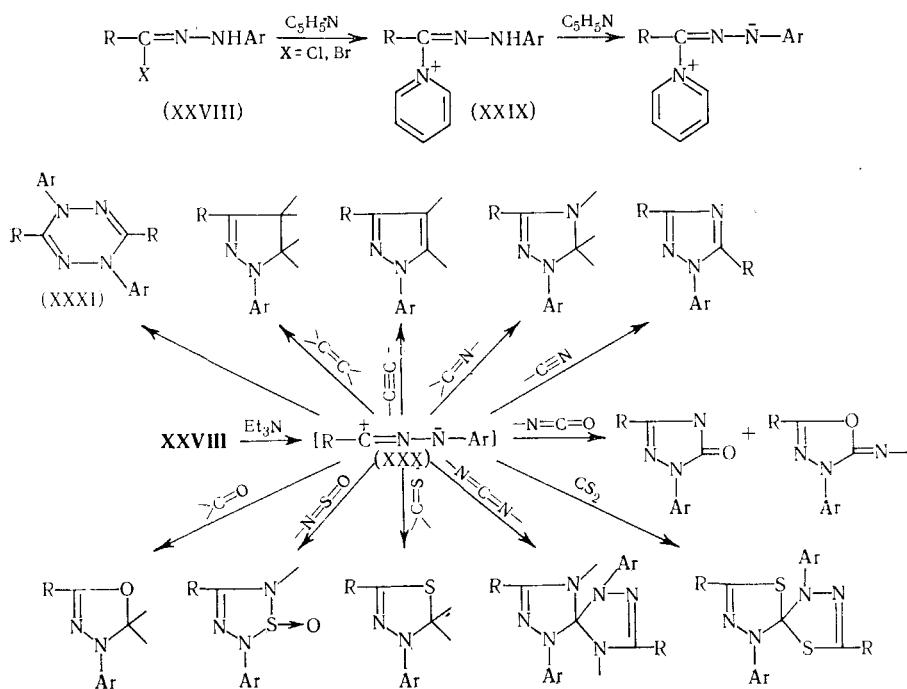
а В условиях реакции перегруппировывается в гидразид (тиогидразид).

б Очень легко окисляется до формазана 47,143

в Используют гидразид кислоты:

## 2. Взаимодействие галогенгидразонов с третичными аминами

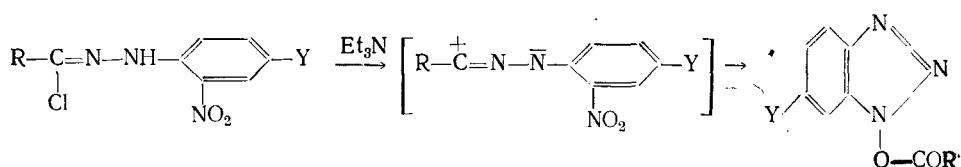
Галогенгидразоны (XXVIII) могут реагировать с третичными аминами по обычной схеме нуклеофильного замещения и давать четвертичную соль (XXIX)<sup>45</sup>, но чаще наблюдается элиминирование HN, приводящее к образованию весьма активного «нитрилимина» (XXX), одного из наиболее изученных 1,3-диполярных реагентов<sup>2, 31–35, 45, 252, 253</sup>. Нитрилимин в индивидуальном виде выделить не удается, так как он или димеризуется в дигидротетразин (XXXI)<sup>31–35, 45, 252–255</sup>, или, при наличии в реакционной среде ненасыщенных соединений, вступает в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения, образуя различные пятичленные гетероциклические системы. Вопросы механизма 1,3-диполярного циклоприсоединения в литературе обсуждались уже неоднократно<sup>253, 256, 257</sup> и, по-видимому, наиболее вероятным следует считать циклическое многоцентровое переходное состояние. Источником нитрилиминов могут служить также 3-галогенформазаны<sup>45, 31–35, 252, 253</sup>. В качестве диполярных реагентов использовались различные типы олефинов (в том числе циклические, гетероциклические), енамины, ацетилены, нитрилы, азометины, изоцианаты, альдегиды, тиоальдегиды, сероуглерод и карбодиимины<sup>31–35, 45, 252–263</sup>. Увеличение электроноакцепторных свойств заместителей R и Ag в XXX уменьшает его активность в реакции присоединения по кратной связи и повышает вероятность димеризации<sup>268</sup>.



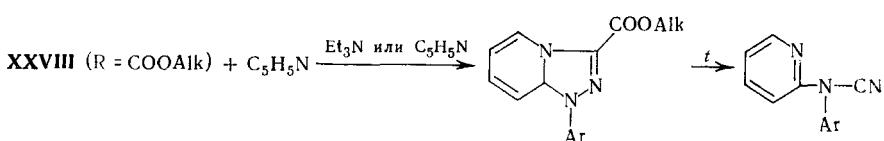
Показано, что нитрилимин присоединяется по связи C=C легче, чем по  $\text{—C}\equiv\text{N}$ <sup>264</sup> или по  $\text{—C}\equiv\text{C}$ -связям<sup>265</sup>, но менее активно реагирует с фрагментом  $\text{>C=N—}$ <sup>266</sup>; в винилэтинилкетонах из двух кратных связей он реагирует с той, которая имеет меньше заместителей<sup>261</sup>. Реакция циклоприсоединения стереоспецифична — наиболее замещенный C-атом этиленовой или ацтиленовой группы становится в положение 5 пиразолина или пиразола<sup>262</sup>.

При взаимодействии **XXX** с оксимами и азинами альдегидов образующиеся циклические продукты быстро претерпевают дальнейшее превращение, отщепляя в первом случае молекулу воды, а во втором, расщепляясь по связи N—N, конечными продуктами в этих случаях являются замещенные триазолы<sup>263</sup>. Винильные производные пятивалентного фосфора, содержащие группу  $\text{C}=\text{C}\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \\ \text{P} \end{array}\text{X}$ , взаимодействуют с нитрилами-

ном по обычной схеме 1,3-диполярного циклоприсоединения<sup>264</sup>, в то время как  $\alpha,\beta$ -непредельные фосфониты и фосфины реагируют по схеме 3+3-присоединения<sup>265</sup>. Ацилгидразоны, в том числе и семикарбазоны  $\alpha$ -галогенальдегидов, при действии третичных аминов превращаются в производные оксадиазола<sup>2, 266</sup>. Если в орто-положении арильного кольца (**XXVIII**) имеется нитрогруппа, то возникающий **XXX** быстро перегруппировывается в 1-ацилоксибензтриазол-1,2,3<sup>267, 268</sup>.



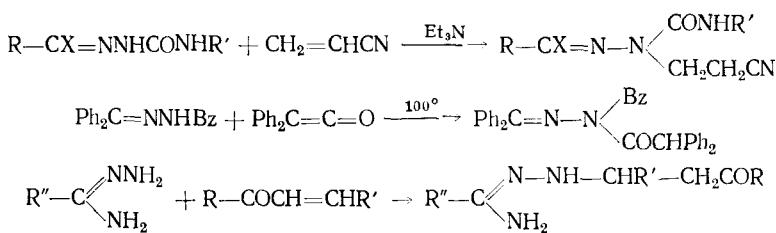
Пиридин, хинолин и изохинолин также могут выступать как диполярофильные агенты в реакциях с гидразонами типа (**XXVIII**), где R=COOAlk, но при высоких температурах образующиеся продукты перегруппировываются в N-арил-N-гетерилицианамиды<sup>269, 270</sup>.



#### IV. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

##### 1. Присоединение гидразонов по кратным связям

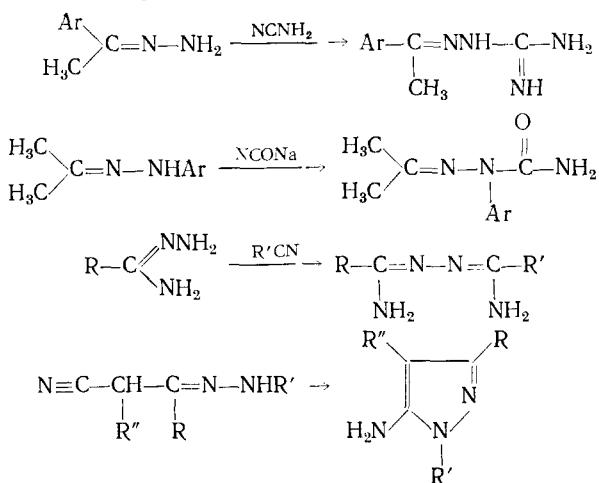
Незамещенные и монозамещенные гидразоны альдегидов и кетонов, а также дизамещенные гидразоны альдегидов имеют в молекуле подвижный атом водорода и поэтому способны вступать в реакцию Михаэля<sup>2-7, 9-12, 21, 23, 24, 45, 271-281</sup>. Присоединение может происходить по азогруппе<sup>45, 282-284</sup>, этиленовой<sup>2-7, 9-12, 21, 23, 45, 271, 272, 285, 287</sup>, ацетиленовой<sup>9, 10, 23, 24, 45, 286</sup>, азометиновой<sup>45, 100, 103, 180, 181, 209, 273-277</sup>, нитрильной<sup>2-7, 9-12, 23, 45, 278-281</sup> и карбонильной<sup>27</sup> группам, причем аминный протон более подвижен, чем атом водорода, связанный с углеродом. Взаимодействие семикарбазонов с акрилонитрилом катализируется третичными аминами<sup>271</sup>, бензоилгидразон бензофенона реагирует с дифенилкетеном в горячем (100°) ксилоле<sup>287</sup>, тогда как амидгидразоны (аминогидразоны) уже при комнатной температуре присоединяются по C=C-связи винилкетонов<sup>272</sup>.



Реакция циклизации гидразонов  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений, протекающая по механизму внутримолекулярного нуклеофильного присоединения<sup>23</sup>, является наиболее разработанным методом получения пиразолинов. Легкость замыкания пиразолинового цикла зависит от природы заместителей в карбонильном и гидразинном остатках и происходит или в момент образования гидразонов, или при нагревании гидразонов в растворе, часто в присутствии кислот<sup>21, 23</sup>. С увеличением электроноакцепторного характера  $R'$  способность к циклизации уменьшается. Присоединение  $N-H$ -группы гидразонов к ацетиленовой связи наблюдалось в основном на примерах внутримолекулярной циклизации с образованием пиразолов<sup>2-7, 9-12, 23, 45</sup>. Незамещенные<sup>273</sup>, алкил-, арил- и ацильгидразоны<sup>45, 273, 274</sup>, 1,5-диарилформазаны<sup>47, 103</sup>, замещенные амидразоны<sup>275, 276</sup> легко присоединяются по  $C=N$ -связи алкил-, арил-, ацильизоцианатов и изотиоцианатов, давая  $N$ -замещенные семи-, соответственно, тиосемикарбазоны.

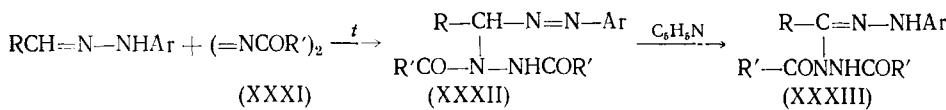
Описан также пример синтеза пиразолина за счет внутримолекулярного нуклеофильного присоединения гидразона по  $C=N$ -связи азометина<sup>277</sup> и пример присоединения незамещенного гидразона по  $C=N$ -связи азина<sup>100</sup>.

По  $C\equiv N$ -связи  $NH$ -группа гидразона также присоединяется, хотя и труднее, чем по связи  $C=C$ <sup>271</sup>. Из гидразона ацетофенона и цианамида в кипящем спирте образуется гуанилгидразон этого кетона<sup>278</sup>, а из цианата натрия и арилгидразонов получают  $N^2$ -арилсемикарбазоны<sup>45</sup>. Амидразоны присоединяются к нитрилам и динитрилам под действием триэтилалюминия<sup>279</sup>. Внутримолекулярная реакция присоединения, характерная для гидразонов  $\alpha$ -цианкарбонильных соединений, является методом получения аминопиразолов<sup>2-7, 9-12, 23, 45, 280, 281</sup>:



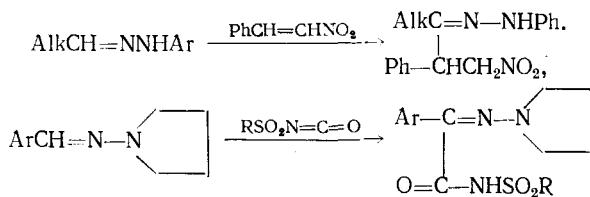
Природа продуктов реакции арилгидразонов с азоацилами (XXXI) многократно обсуждалась и теперь считается, что образуется азогидра-

зин (**XXXII**), который в условиях реакции иногда, и то лишь частично, может перегруппировываться в гидразидин (**XXXIII**). Но **XXXII** легко переходит в **XXXIII** при растворении в пиридине<sup>45, 282-285</sup>:

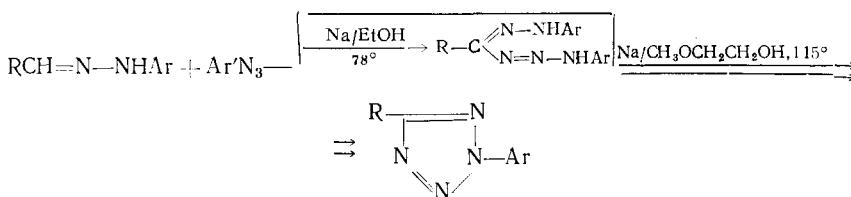


О способности гидразонов присоединяться по C=O-связи говорилось выше (см. стр. 112).

С участием =C—H-фрагмента гидразоны способны присоединяться по этиленовой<sup>286</sup>, ацетиленовой<sup>287</sup> или азометиновой связи<sup>209</sup>, но число описанных примеров этих реакций еще невелико:



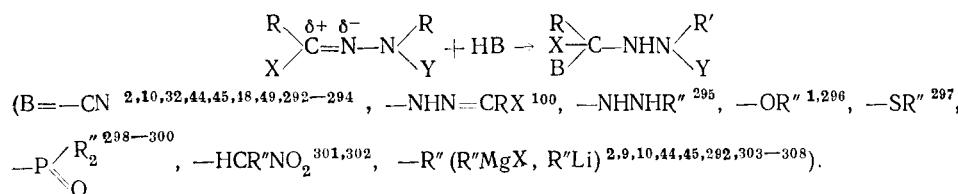
Взаимодействие гидразонов альдегидов с азидами в присутствии алкоголятов натрия приводит к образованию 2,5-диарилтетразолов<sup>31, 45, 288, 289</sup>. Однако при проведении реакции в более мягких условиях удается выделить промежуточные продукты присоединения<sup>45, 167, 288</sup> — 1,3,6-тризамещенные 1,2,4,5,6-пентаазагексадиены-2,4, которые при дальнейшем нагревании циклизуются в тетразолы. Следовательно, на первой стадии происходит присоединение к 1,3-диполярному реагенту, а на второй — внутримолекулярное азосочетание.



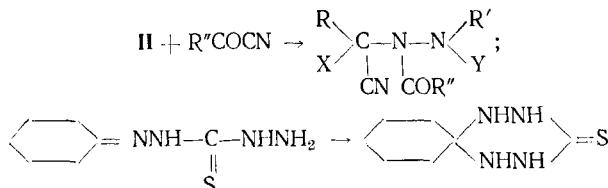
Незамещенные гидразоны, в виде аниона, присоединяются к тозилазиду, но образующиеся продукты неустойчивы и распадаются на диазосоединение, азот и тозиламид<sup>290, 291</sup>.

## 2. Присоединение по C=N-связи гидразонной группы

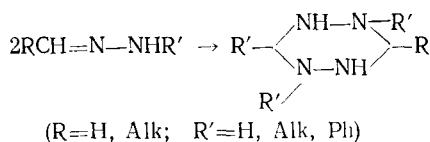
Наиболее изучены реакции присоединения нуклеофильных реагентов<sup>1, 2, 9, 10, 32, 44, 45, 48, 49, 292–314</sup>. В азинах к присоединению способны оба азометиновые фрагмента<sup>2, 9, 10, 44, 49</sup>.



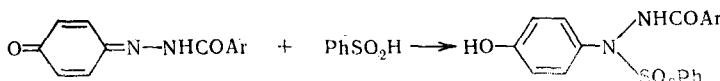
Сильная кислота относительно легко присоединяется к незамещенным<sup>10, 45</sup>, алкил-<sup>292</sup> и арилгидразонам<sup>2, 45, 48</sup>, семикарбазонам<sup>2, 10, 45, 292</sup> и азинам<sup>2, 32, 44, 49, 292</sup> алифатических и алициклических альдегидов и кетонов, превращая их в  $\alpha$ -цианзамещенные гидразины. Вместо сиnilьной кислоты можно использовать ацетонциангидрин<sup>293</sup>.  $\alpha$ -Кетонитрилы ведут себя аналогично сиnilьной кислоте, присоединяясь по азометиновой связи арилгидразонов алифатических альдегидов и кетонов с образованием ацилированных  $\alpha$ -цианзамещенных гидразинов<sup>45, 294</sup>.



Гидразины<sup>295</sup> и гидразоны<sup>100</sup> способны присоединяться по  $\text{C}=\text{N}$ -связи гидразонов. Перегидразонирование гидразонов под действием гидразинов также, по-видимому, протекает через стадию присоединения. Димеризация незамещенных гидразонов алифатических альдегидов<sup>45, 309</sup>,monoалкилгидразонов<sup>310, 311</sup>, алкил-<sup>32</sup> и фенилгидразонов формальдегида<sup>312</sup> в 1,3,4,6-тетразамещенные гексагидро-1,2,4,5-тетразины обусловлена присоединением —NH-группы одной молекулы гидразона по  $\text{C}=\text{N}$ -связи другой молекулы:



Гидроксильные группы целлюлозы реагируют с тиосемикарбазоном формальдегида<sup>296</sup>, а сероводород — с его азином<sup>297</sup>. Кольчачно-цепная тautомерия ( $\beta$ -гидроксиэтил) гидразонов также осуществляется за счет присоединения OH-группы по азометиновой связи (Иоффе и Потехин, Дорман, лит. см. в<sup>1</sup>). Окиси диалкил(арил)fosфинов<sup>298, 299</sup> и диалкилфосфористые кислоты<sup>300</sup>, нитропарафины<sup>301, 302</sup> присоединяются к гидразонам нормально, а арилсульфиновые кислоты присоединяются кmono(бензоилгидразонам) *p*-бензохинона в 1,6-положение<sup>45</sup>.

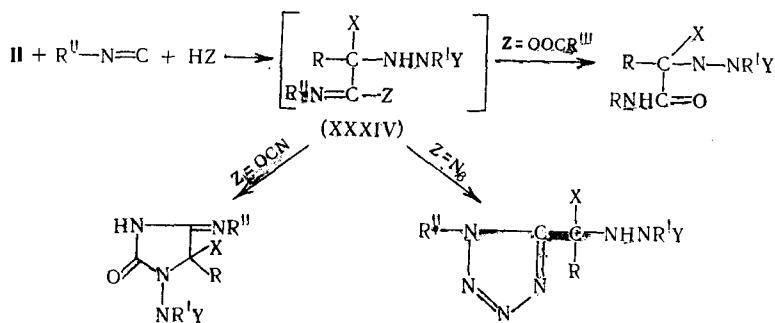


Смешанные магнийорганические соединения реагируют с незамещенными гидразонами, алкил-, арил- и диалкилгидразонами и азинами альдегидов с образованием гидразинов. При этом происходит алкилирование (арилирование) С-атома гидразонной группы<sup>2, 9, 10, 44, 45, 292, 303–305</sup>.

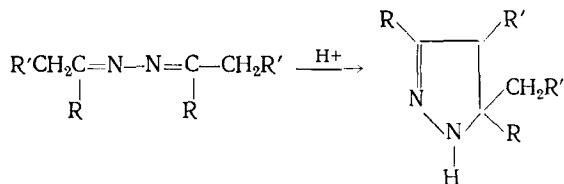
Реакция осложняется рядом побочных и последующих процессов, таких, как восстановление, разрыв  $\text{N}=\text{N}$ -связи, перегруппировки<sup>2, 45, 304–308</sup>. Литийорганические соединения присоединяются по азометиновой связи гидразонов несколько легче, и выходы гидразинов в этом случае выше<sup>304</sup>. Увеличение электроноакцепторных свойств арильной группы в диметилгидразонах замещенных бензальдегидов благоприятствует присоединению RLi.

Изоцианиды в присутствии кислот взаимодействуют с ацетилгидразонами и азинами с образованием продукта присоединения

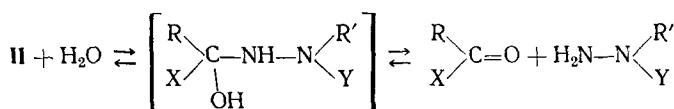
(XXXIV)<sup>2, 31, 313, 314</sup>, который склонен к перегруппировкам или циклизации (реакция Уги):



Реакции электрофильного присоединения по C=N-связи гидразонов изучены меньше. К этому типу реакций следует отнести конденсации типа альдольной в присутствии кислых катализаторов. Так, азины карбонильных соединений, имеющих  $\alpha$ -CH-группу, под действием кислых реагентов циклизуются до пиразолинов<sup>2, 9, 10, 21, 23, 44, 49, 105, 113, 315, 316</sup>. Кинетическое изучение процесса образования 1-(*цикло*-3-фенилпропенил)-5-фенилпиразола при пиролизе азина коричного альдегида показало, что реакция носит внутримолекулярный характер<sup>317</sup> и, значит, действительно может быть отнесена к рассматриваемому типу.



*Гидролиз.* Являясь слабым нуклеофильным реагентом, молекула воды с трудом присоединяется по C=N-связи гидразонов. Образующиеся гем-гидразиноспирты — вещества неустойчивые и распадаются на молекулу гидразина и карбонильного соединения или, теряя молекулу воды, снова превращаются в гидразоны, в результате чего устанавливается динамическое равновесие, сдвинутое в обычных условиях почти целиком влево:



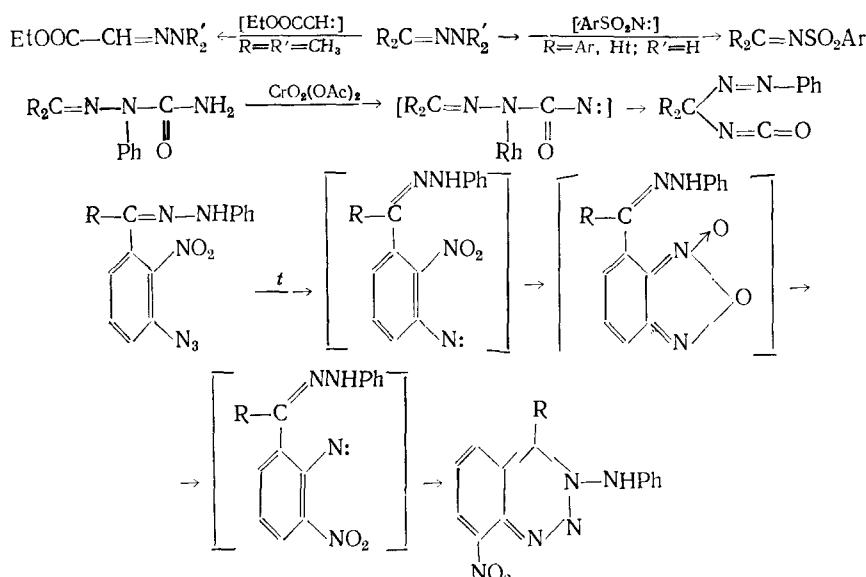
Щелочной<sup>2, 45, 48</sup> и особенно кислотный катализ<sup>2, 9, 10, 41, 45, 48, 101, 209, 292</sup> значительно облегчают гидролитическое расщепление гидразонов. Гидролитическая стойкость гидразонов очень сильно зависит от природы заместителей<sup>2, 45, 48</sup>. Наиболее легко гидролизуются четвертичные соли гидразонов<sup>9, 10, 49</sup>, незамещенные<sup>45</sup>, алкил-<sup>2</sup> и ацильгидразоны<sup>2, 9, 10, 49, 292</sup>. Арильгидразоны гидролизуются труднее семикарбазонов. С увеличением числа электроноакцепторных групп в молекуле фенильгидразона устойчивость к кислотному гидролизу повышается<sup>45, 48</sup> и, например, 2,4-дин-

трофенилгидразон ацетона не изменяется в условиях, когда фенилгидразон ацетона гидролизуется полностью<sup>45</sup>. Повышенной устойчивостью обладают арилгидразоны  $\alpha$ -кетокислот и  $\alpha$ -дикарбонильных соединений. Арилазоны сахаров легко отщепляют арилгидразин при кипячении в кислой среде<sup>35, 45</sup>. Если скорости гидролиза стереоизомерных оксимов существенно различны, то у стереоизомерных гидразонов 4-метоксибензофенона они отличаются незначительно<sup>318</sup>. Гидролитически можно расщепить до карбонильного соединения практически все типы гидразонов и азинов, но если в II X=галоген-, алcoxи-, арилокси-, нитро-, циангруппы (см. стр. 1015), арилазогруппа (формазаны)<sup>319</sup>, то вначале происходит образование гидразида (таутомерная форма оксигидразона, X=OH), который затем омыляется до карбоновой кислоты и гидразина.

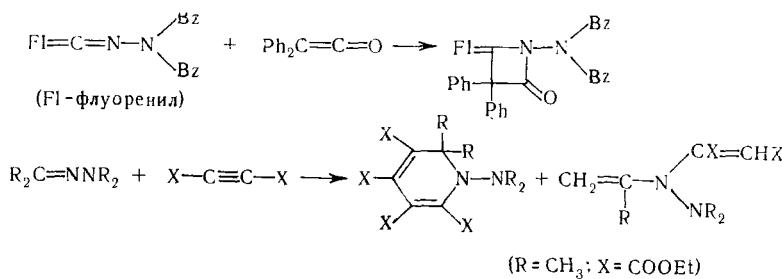
Гидразонная группа омыляется труднее сложноэфирной<sup>10, 38, 45</sup>, ациламинной<sup>10, 45</sup> групп и если они имеются в молекуле гидразона (X=COOR, —OAr—, NHAz, —CONHR), то их гидролиз можно провести, не затрагивая гидразонный фрагмент.

### 3. Реакция циклоприсоединения

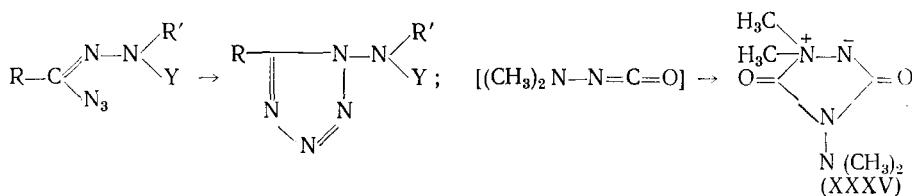
В отличие от олефинов и азометинов, которые в реакции с карбенами и нитренами образуют трехчленные циклы<sup>11, 320</sup>, молекулы гидразонов под действием названных реагентов расщепляются. Карбен вытесняет остаток карбонильного соединения<sup>321, 322</sup>, а нитрен — гидразонный фрагмент<sup>323</sup>, примеров 1,1-циклоприсоединения к гидразонам пока не известно. Если нитрен образуется непосредственно в молекуле гидразона, то реакция осложняется перегруппировкой<sup>324, 325</sup>:



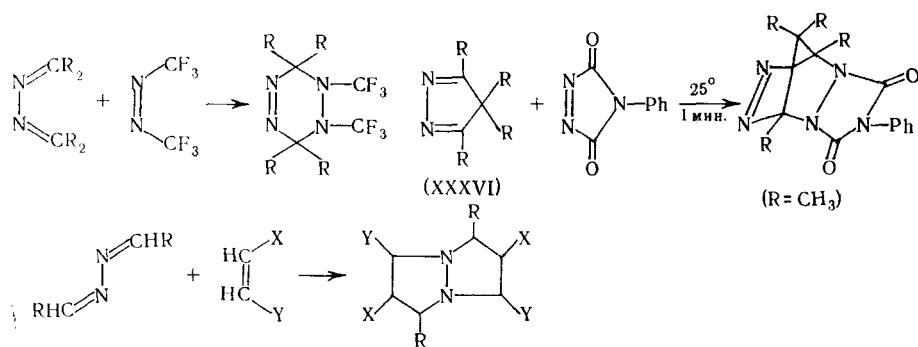
Возможность участия гидразонов в 1,2-циклоприсоединении показана на примере реакции ароматических диацилгидразонов с кетенами<sup>282</sup>. С производными ацетилена гидразоны не реагируют по схеме 1,2-циклоприсоединения, возможно, в силу малой устойчивости цикла, а образуют линейные 1:1-аддукты или в реакцию вовлекается еще одна молекула ацетилена с образованием циклического 1:2-аддукта<sup>326</sup>:



О реакциях 1,3-цикlopрисоединения гидразонов и азинов с нитрил-имином говорилось выше (см. стр. 1016). К этому же типу реакций следует отнести образование производных тетразола из азидогидразонов и азидоазинов (очень часто — в момент образования) <sup>31, 174</sup> и димеризацию диметилгидразона двуокиси углерода (диметиламиноизоцианата) в илид (XXXV) <sup>327</sup>:



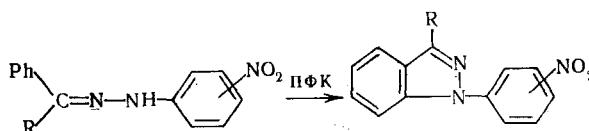
Примеров участия гидразонов в реакции Дильса—Альдера как диенофилов найти не удалось. Весьма привлекательным было использовать в качестве диенов азины, однако проведенные исследования <sup>28, 44, 49, 328</sup> показали, что лишь в очень редких случаях <sup>329</sup> азины могут реагировать по схеме 1,4-цикlopрисоединения, обычно же они ведут как совмещенные *bis*-1,3-диполярные реагенты и образуют 1:2-аддукты — производные тетрагидропиразоло[1,2-*a*]пиразола <sup>28, 44, 328, 330–333</sup>. По этой схеме, получившей название «criss-cross- (крест-накрест) присоединение», реагируют ароматические и алифатические альд- и кетазины, азины перфторкарбонильных соединений с алкилолефинами, производными акриловой, малеиновой, синильной, циановой и тиоциановой кислот, алкил-, арил- и ацилизоцианатами <sup>28, 44, 49, 328, 330–333</sup>



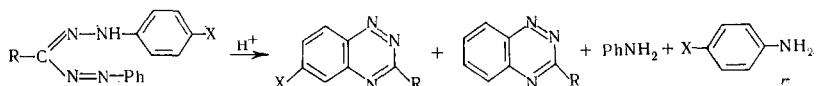
Такое поведение азинов в реакции с диенофилами, по-видимому, следует объяснить некопланарностью молекул азинов <sup>1,334</sup> и стерическими затруднениями для образования *S-cis*-формы. Циклический азин (XXXVI) весьма легко реагирует по схеме Дильса — Альдера <sup>335</sup>.

## V. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

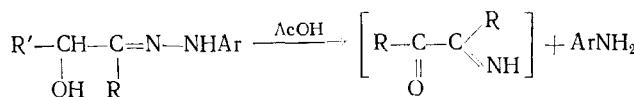
**Действие кислот.** О некоторых реакциях гидразонов, протекающих под действием кислот, уже говорилось выше. Превращение арилгидразонов карбонильных соединений в индолы известное как реакция Фишера—Арбузова, также протекает под действием кислот и кислых агентов<sup>2, 15–19, 45, 336</sup>. О катализаторах, используемых в реакции Фишера—Арбузова, см.<sup>16–19</sup>. Образование пирролов из азинов (реакция Пилоти) является одним из вариантов реакции Фишера—Арбузова<sup>2, 16–19, 49</sup>. Превращение, связанное с получением продуктов неиндольного типа в условиях синтеза индолов, получило название «аномальной» реакции Фишера—Арбузова<sup>16–19, 337–341</sup>. Нитрофенилгидразоны ацетофенонов, бензальдегида, ароматических кетонов под действием полифосфорной кислоты (ПФК) циклизуются в индазолы<sup>24, 342–344</sup>.



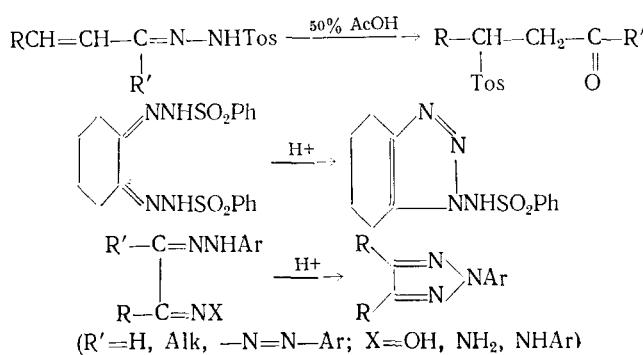
Формазаны при действии сильных кислот превращаются в бензо-1,2,4-триазины и анилины<sup>45, 47, 103, 143, 345</sup>. В качестве побочных продуктов выделены производные феназина. Из несимметричных формазанов образуются два бензо-1,2,4-триазина.



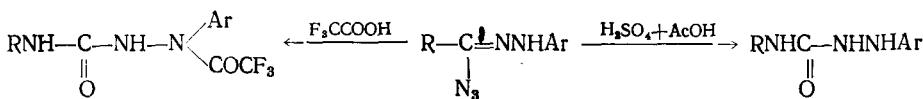
Нагревание арилгидразонов  $\alpha$ -оксикарбонильных соединений в AcOH приводит к разрыву N—N-связи, и образуется нестойкий моноимин  $\alpha$ -дикетона, являющийся промежуточным продуктом при синтезе озазонов из  $\alpha$ -оксикарбонильных соединений и гидразинов<sup>346,347</sup>:



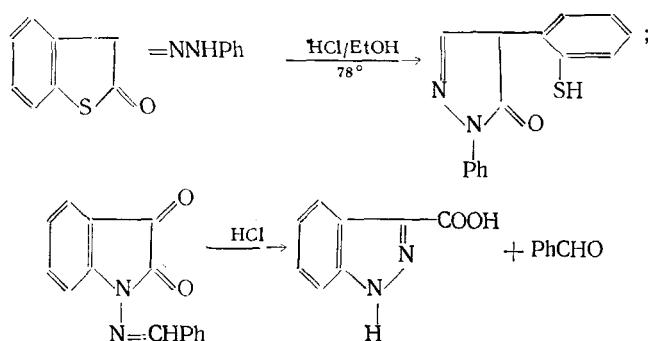
Тозилгидразоны  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов в горячей 50%-ной AcOH с хорошим выходом превращаются в тозилкетоны<sup>348</sup>, в то время как бис-бензолсульфогидразоны  $\alpha$ -дикетонов в кислой среде образуют 1-замещенные 1,2,3-триазолы<sup>349</sup>. Формазаноэзоны<sup>38, 39</sup>, бис-арилгидразоны и гидразон-оксимы  $\alpha$ -дикарбонильных соединений циклизуются в этих условиях, давая 2-замещенные 1,2,3-триазолы<sup>20, 28, 88, 350</sup>:



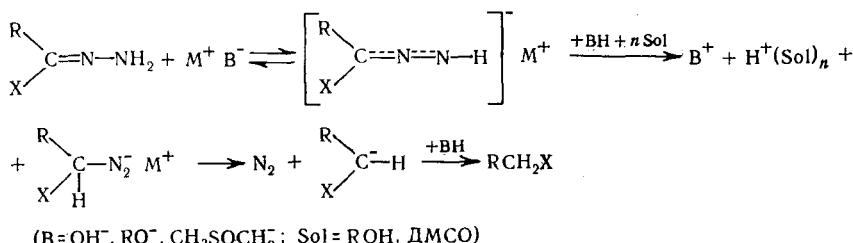
$\alpha$ -Азидогидразоны в кислой среде претерпевают перегруппировку в 1,4-дизамещенные семикарбазиды (перегруппировка типа Курциуса)<sup>236</sup>



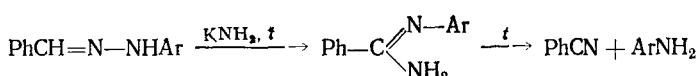
Некоторые гидразоны гетероциклических альдегидов и кетонов и гетерилгидразоны под действием кислот способны перегруппировываться, образуя новую гетероциклическую систему, чаще всего пиразольную<sup>25, 45, 351</sup> (реакции рециклизации):



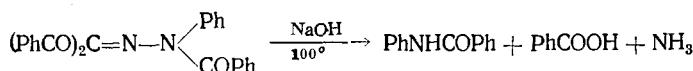
*Действие оснований.* Незамещенные гидразоны и семикарбазоны под действием сильных щелочей (КОН, AlkOK) превращаются в насыщенные углеводороды (реакции Кижнера — Вольфа)<sup>2, 10, 11, 36, 37, 352—345</sup>.



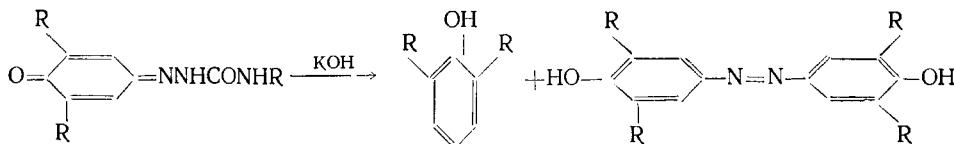
Азины в присутствии сильных оснований претерпевают сложные превращения, по-видимому, через стадию нитрильного расщепления. Так, бензальазин под действием трет.-BuOK в кипящем ксиоле дает смесь продуктов, в основном состоящую из 3,5-дифенил- и 1-бензил-3,5-дифенил 1,2,4-триазолов и бензойной кислоты<sup>355</sup>. Кипячение арилгидразонов ароматических альдегидов в ксиоле или бензоле в присутствии амида K(Na) приводит к образованию амидов<sup>11, 45, 50, 356—358</sup> (перегруппировка Робева), которые в условиях реакции могут распадаться на ариламин и нитрил. При изучении этой реакции показано<sup>357, 358</sup>, что она проходит через стадию гомолитического разрыва  $\text{—N}=\text{N}$ -связи:



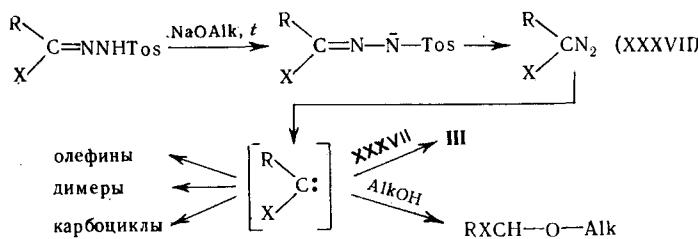
Расщепление по  $\text{N}=\text{N}$ -связи под действием щелочей происходит также в ряду бензоилфенилгидразонов хинонов<sup>359</sup> или ароматических кетонов<sup>360</sup>:



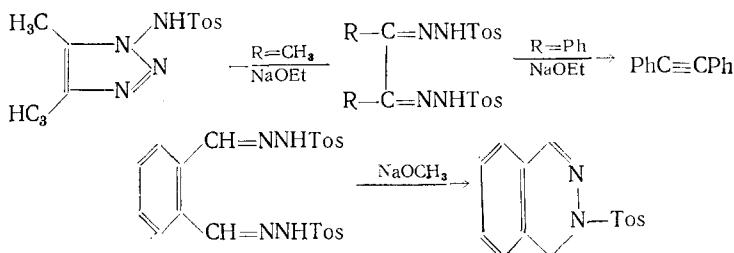
Семикарбазоны хинонов в горячей щелочи разлагаются до фенолов<sup>361, 362</sup>, а в качестве побочных продуктов выделены азофенолы<sup>362</sup>.



Термически-щелочное расщепление тозилгидразонов алифатических, моно-, ди- и трициклических, ароматических, стероидных альдегидов и кетонов приводит к образованию диазосоединений<sup>11, 320, 363</sup>. Чаще всего диазосоединения из тозилгидразонов не выделяют, а тут же переводят в карбены<sup>10, 11, 321, 363-372</sup>. Разложение сухих Na-солей тозилгидразонов дает аналогичные результаты<sup>365, 370, 371</sup>:

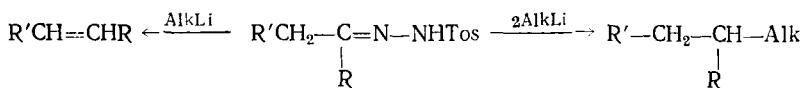


Тозилгидразоны  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кетонов при щелочном разложении в протонных растворителях ведут себя подобным образом<sup>372</sup>, тогда как в апротонной среде происходит образование циклопропенов<sup>373</sup>. *Бис*-тозилгидразоны  $\alpha$ -дикарбонильных соединений в зависимости от природы радикалов в карбонильной компоненте образует или ацетилены, или производные 1,2,3-триазола<sup>363</sup>. С образованием гетероцикла, а не ди-карбена, протекает и щелочное расщепление *бис*-тозилгидразона фталевого диальдигида<sup>374</sup>:

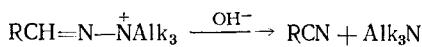


Действием алкиллития на тозилгидразоны карбонильных соединений, содержащих  $\alpha$ -CH-группу, удобно получать олефины<sup>375, 376</sup> и дieneы<sup>377</sup>, особенно труднодоступные, например терпенового или стероидного ряда. Аномально высокое содержание *цис*-олефинов в продуктах этой реакции, по-видимому, объясняется тем, что их образование не протекает через карбен<sup>378</sup>.

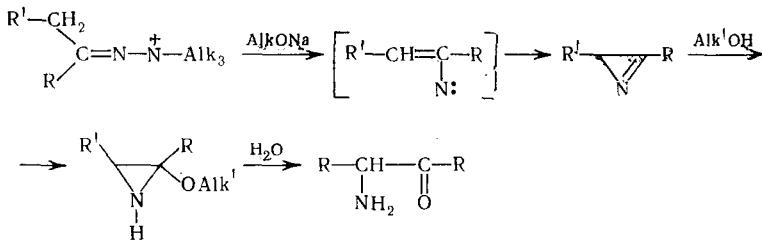
Тозилгидразоны  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кетонов с бутиллитием или NaH превращаются в пиразолы<sup>372</sup>. Использование избытка алкиллития приводит к алкилированному углеводороду; олефины при этом не образуются<sup>379</sup>.



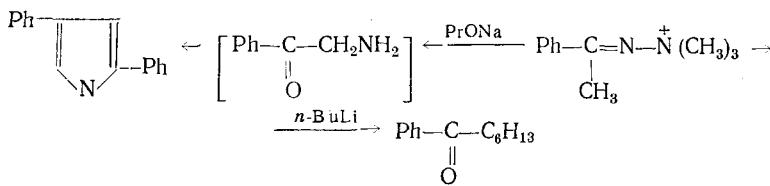
Четвертичные альдегидразониевые соли под действием щелочей с разрывом N—N-связи претерпевают аминонитрильное расщепление<sup>2, 11, 49, 51, 63, 74–76, 380–383</sup>.



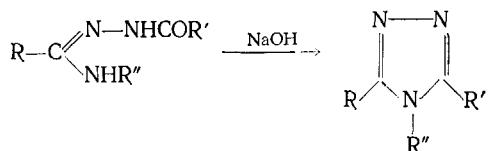
Реакция носит общий характер для циклических и нециклических гидразониевых солей<sup>51</sup>, содержащих фрагмент  $-\text{CH}=\text{N}-\overset{+}{\text{N}}$ . Четвертичные соли дизамещенных гидразонов кетонов, имеющих  $\alpha$ -CH-группу, под действием щелочей расщепляются до  $\alpha$ -аминооктонов<sup>2, 8, 62, 384–386</sup>. Реакция протекает через промежуточное образование нитрена, изомеризующегося затем в азирин, который, присоединяя молекулу спирта, превращается в аллоксиазиридин. Последний под действием воды переходит в аминокетон<sup>62, 384–386</sup>.



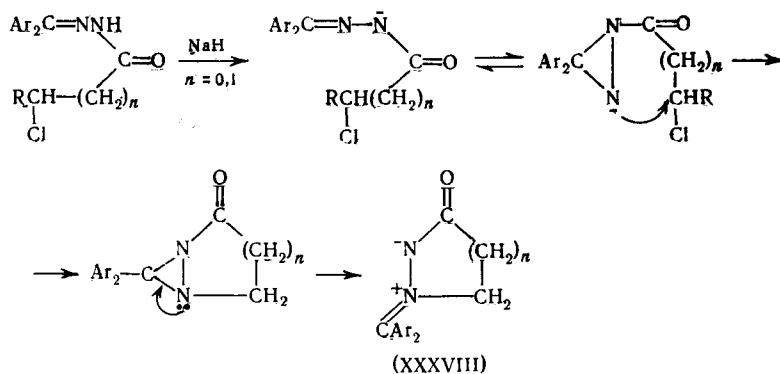
Иодистоводородная соль триметилгидразона ацетофенона под действием алкоголята дает 2,5-дифенилпиррол<sup>386</sup>, а под действием *n*-бутиллития *n*-гексилфенилкетон<sup>387</sup>:



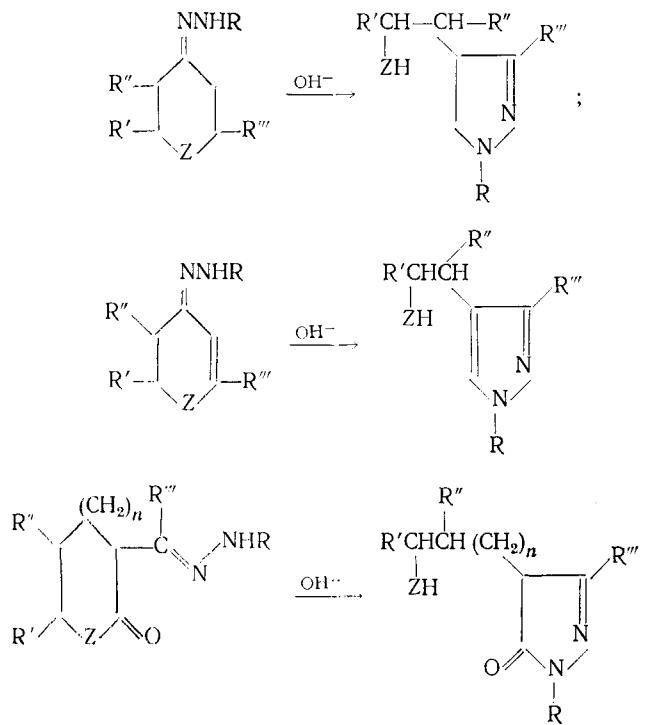
В присутствии щелочей или кислот дигидразоны и оксимгидразоны  $\alpha$ -дикарбонильных соединений циклизуются в производные 1,2,3-триазола<sup>28, 45</sup>, тогда как ацилированные амидразоны в щелочной среде циклизуются в производные 1,2,4-триазола<sup>22, 28, 388</sup>.

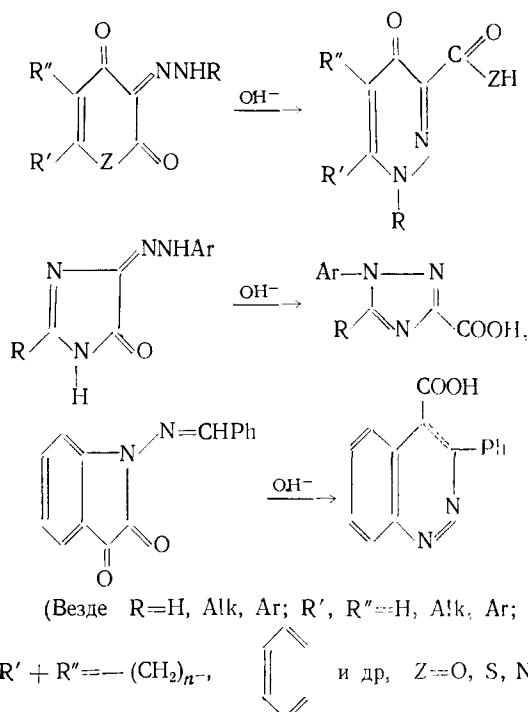


Ацилгидразоны ароматических кетонов, полученные из гидразидов  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлоркарбоновых кислот под действием оснований типа натрий-гидрида, образуют циклические илиды<sup>389</sup> (XXXVIII). При этом наиболее вероятной представляется следующая схема реакции:

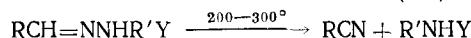


Гидразоны некоторых гетероциклических кетонов подвергаются перегруппировке с образованием новой гетероциклической системы<sup>9, 10, 23, 25–27, 45, 49, 390–396</sup>, причем в щелочных растворах чаще, чем в кислых. Mono- и незамещенные гидразоны флаванонов<sup>45, 390, 391</sup>, хромонов и тиохромонов<sup>45</sup>, 3-ацилхромонов<sup>392</sup>, пиронов<sup>23, 45, 49</sup>,  $\alpha$ -ацил- $\gamma$ -лактонов<sup>23, 45</sup> и тиолактонов<sup>45, 393</sup>, 3-ацилиндололов<sup>49, 394</sup> при нагревании в щелочной среде перегруппировываются в производные пиразола, пиразолина или пиразолона. Гидразоны  $\alpha$ -ацил- и  $\alpha$ -оксо- $\sigma$ -лактонов<sup>26, 27, 45, 395</sup> превращаются в пириазоны (циннолины), а 5-арилгидразоны 2-R-имидазолиндиона-4,5 — в 1-арил-2-R-1,2,4-триазолкарбоновые кислоты<sup>396</sup>. К подобным перегруппировкам склонны и гидразоны — производные N-аминоазагетероциклов<sup>26, 45, 125</sup>. Общее для этих реакций — разрыв Z—C-связи в гетероцикле при нуклеофильной атаке аминного атома азота гидразонной группы и образование C—N-связи — нового гетероцикла:

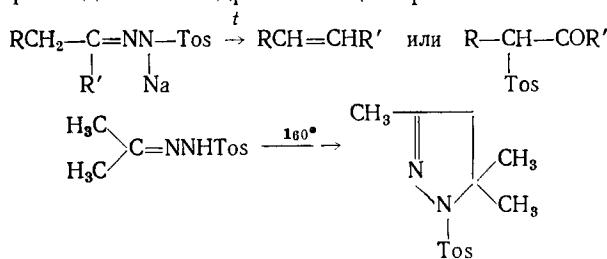




**Пиролиз.** Нагревание арил-, диарил-, арил-ацилгидразонов альдегидов, иногда и кетонов<sup>397</sup>, до 200—300°, часто в присутствии хлоридов переходных металлов приводит к гетеролитическому расщеплению N—N-связи с образованием нитрила и ариламина<sup>2, 10, 45, 50, 101</sup>. Алкилгидразоны альдегидов также способны к нитрильному расщеплению, но реакция протекает труднее<sup>50, 197</sup>. Значительно легче расщепляются триалкилгидразониевые соли альдегидов<sup>50, 51</sup> типа (VI):

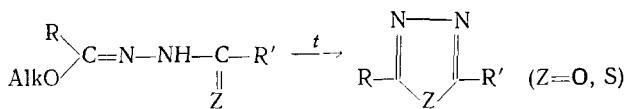


В случае бис-арилгидразонов 1,4-дикетонов нагревание приводит к образованию N-арилпирролов<sup>17</sup>. Пиролиз Na-солей тозилгидразонов является одним из методов генерирования карбенов<sup>320, 398, 399</sup>, дальнейшее превращение которых зависит от строения карбонильной компоненты и чаще всего ведет к олефинам<sup>398</sup>, иногда к тозилкетонам<sup>399</sup>. Пиролиз тозилгидразона ацетона протекает «аномально» и приводит, по-видимому, в результате конденсации типа альдольной к 3,5,5-триметил-1-тозилпиразолину-2<sup>400</sup>. Строение продуктов, таким образом, аналогично получающимся при каталитическом разложении фенилгидразона ацетона<sup>339</sup>. Образование производных пиразолина-2 происходит и при пиролизе перхлората диметилгидразона ацетофенона<sup>101</sup>.

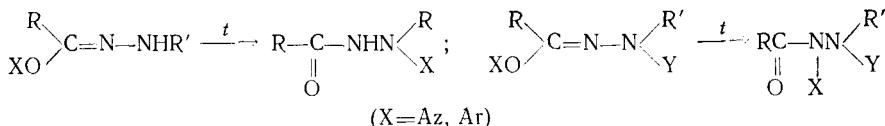


Кипячение в растворителях или нагревание выше температуры плавления ацилгидразонов, в том числе семи- и тиосемикарбазонов, приводит к образованию азинов<sup>44</sup>. Пиролиз ароматических азинов при температурах около 300° протекает через стадию образования диазосоединений<sup>2, 11</sup> и далее карбенов<sup>338, 401</sup>, приводя к производным стильтбена<sup>2, 10, 44, 49, 402</sup>, а при наличии олефинов в реакционной среде — к производным циклопропана<sup>332</sup>. Алифатические азины разлагаются аналогично, но возможность изомеризации в азосоединения создает условия для образования различных алканов<sup>44, 49, 403</sup>.

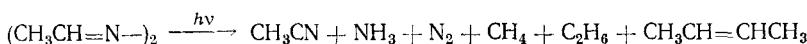
Амидразоны, ациламидразоны, гидразидины при 150—200° циклизуются в производные 1,2,4-триазола<sup>2, 28, 110, 404</sup>, а дигидразоны и оксим-гидразоны  $\alpha$ -дикетонов — в производные 1,2,3-триазола<sup>20, 28, 405</sup>. Ацил- и тиоацилгидразоны, в том числе семи- и тиосемикарбазоны  $\alpha$ -аллокси-карбонильных соединений (ацилгидразоны сложных эфиров) при высоких температурах циклизуются в окса(тио)диазолы<sup>10, 316, 406</sup>, тогда как



арил- и дизамещенные гидразоны  $\alpha$ -ацилокси(иногда  $\alpha$ -арилокси)карбонильных соединений (арилгидразоны ангидридов кислот или сложных эфиров) в этих условиях претерпевают перегруппировку Чапмэна<sup>45, 31, 407</sup>



**Фотолиз.** При облучении фенилгидразона бензальдегида происходит разрыв N—N-связи и образуются бензонитрил, анилин, бензальдегид. Последний является продуктом превращения бензальмина<sup>408</sup>. Фотолиз тозилгидразонов протекает через стадию диазосоединений<sup>409</sup> и далее карбенов<sup>369</sup>, однако в результате образуются иные продукты, чем при щелочном или термическом разложении этой группы гидразонов<sup>369, 409, 410</sup>. Так, фотолиз Na-соли тозилгидразона нортрициклона дает норциклик-3-толилсульфон, тогда как пиролиз ее дает этинилцикlopентен-3<sup>410</sup>. Фотолиз ароматических азинов протекает с разрывом как N—N-, так и C—N-связей и образованием арилнитрилов, *цик*- и *транс*-стильбенов, арилиденимиинов, омыляющихся в альдегиды<sup>2, 44, 411</sup>. В алифатических азинах дополнительно к этому наблюдается еще расщепление C—C-связей в карбонильной компоненте<sup>44, 49, 412</sup>.



## ЛИТЕРАТУРА

- Ю. П. Китаев, Б. И. Бузькин, Т. В. Троепольская, Усп. химии, **39**, 961 (1970).
- P. A. S. Smith, The Chemistry of Open-chain Organic Nitrogen Compounds, vol. 2, Benjamin, N. Y., 1965.
- N. V. Sidgwick, The Organic Chemistry of Nitrogen, 3-rd edn., rev. I. T. Millar, H. D. Springall, Oxford University Press, London, 1966.
- Г. Д. Биркит, Г. А. Михалек, Усп. химии, **21**, 1472 (1952).
- C. C. Craig, Hydrazine, Mathieson Chemical Corp., Baltimore, 1953.
- Л. Одрит, Б. Офф, Химия гидразина, ИЛ, М., 1954.

7. R. Reed, Hydrazine and derivatives, Rec. Inst. Publ. (London). Lectures, Monographs and Reports, 1967, № 5.
8. Н. Н. Sisler, G. M. Omietanski, B. Rudner, Chem. Revs., **57**, 1021 (1957).
9. А. Н. Кост, Р. Сагитуллин, Усп. химии, **33**, 361 (1964).
10. А. П. Греков, Органическая химия гидразина, «Техника», Киев, 1966.
11. Г. Дж. Овербергер, Ж.-П. Аиселм, Дж. Т. Ломбардини, Органические соединения со связями азот — азот, «Химия», Л., 1970.
12. R. L. Reeves, в книге The chemistry of the carbonyl group, Ed. S. Patai, Interscience Publ. a div. John Wiley and Sons, L.—N.Y.—Sydney, 1966, стр. 600.
13. Н. К. Кочетков, Усп. химии, **24**, 32 (1955).
14. Н. К. Кочетков, Э. Е. Нифантьев, Там же, **30**, 31 (1961).
15. P. A. Roussel, J. chem. Educ., **30**, 122 (1953).
16. Ю. П. Китаев, Усп. химии, **23**, 336 (1959).
17. Н. Н. Суворов, В. П. Мамаев, В. М. Родионов, в книге Реакции и методы исследования органических соединений, вып. 9, ГХИ, М., 1959, стр. 9.
18. B. Robinson, Chem. Revs., **63**, 373 (1963).
19. B. Robinson, Там же, **69**, 227 (1969).
20. F. R. Benson, W. Z. Sovell, Там же, **46**, 39 (1950).
21. А. Н. Кост, В. В. Ерошов, Усп. химии, **27**, 431 (1958).
22. K. T. Potts, Chem. Revs., **61**, 87 (1961).
23. Т. Джейкобс, в книге Гетероциклические соединения, ред. Р. Эльдерфильд, ИЛ, М., т. 5, 1961, стр. 42.
24. Р. Эльдерфильд, Там же, т. 5, стр. 135.
25. Т. Джейкобс, Там же, 1960, т. 6, стр. 88.
26. Т. Джейкобс, Там же, т. 6, стр. 117.
27. Р. Эльдерфильд, С. Уайт, Там же, т. 6, стр. 158.
28. Дж. Бойер, Там же, 1965, т. 7, стр. 296.
29. Дж. Бойер, Там же, т. 7, стр. 357.
30. В. Шерман, Там же, т. 7, стр. 416.
31. Ф. Г. Бенсон, Там же, 1969, т. 8, стр. 7.
32. В. П. Вистрач, Там же, т. 8, стр. 89.
33. Е. П. Несынов, А. П. Греков, Усп. химии, **33**, 1184 (1964).
34. Р. Хьюзген, Там же, **35**, 150 (1966).
35. Р. Хьюзген, Р. Греши, Дж. Сойер, в книге Химия алкенов, ред. С. Патай, «Химия», Л., 1969, стр. 444.
36. D. Todd, Organic Reactions, John Wiley & Sons, N. Y., 1948, **4**, 378.
37. H. N. Szmant, Angew. Chem., **80**, 141 (1968).
38. H. El Khadem, Adv. Carbohydrate Chem., **20**, 139 (1965).
39. L. Meister, Angew. Chem., **77**, 580 (1965).
40. L. Meister, Chimia, **23**, 133 (1969).
41. A. Mitrowsky, in Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», Geogr. Thieme Verlag, Stuttgart, Band 7, Teil 1, 1962, стр. 461.
42. Там же, Band 7, Teil 2, стр. 432.
43. А. Розенталь, Н. Уэндер, в книге Органические синтезы через карбонилы металлов «Мир», М., 1970, стр. 311—356.
44. D. Kolbahn, D. Koginčev, in Houben-Weil, «Methoden der organischen Chemie», Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Band 10, Teil 2, 1967, стр. 85.
45. E. Enders, Там же, стр. 169.
46. E. Enders, Там же, Band 10, Teil 3, 1965, стр. 467.
47. R. Pütter, Там же, Band 10, Teil 3, 1965, стр. 627.
48. J. Buckingham, Quart. Revs., **23**, 37 (1969).
49. А. Н. Кост, И. И. Грандберг, Усп. химии, **28**, 921 (1959).
50. Ю. А. Наумов, И. И. Грандберг, Там же, **35**, 21 (1966).
51. К. Н. Зеленин, Б. В. Иоффе, Вестн. ЛГУ, **1968**, № 16, 159.
52. Ю. П. Китаев, Т. В. Троепольская, в сб. Успехи электрохимии органических соединений, «Наука», М., 1969, стр. 41.
53. Ch. Gadet, R. Schaal, P. Souchay, C. r., **251**, 2529 (1960).
54. R. Schaal, Ch. Gadet, Bull. soc. chim. France, **1961**, 2154.
55. L. Jones, N. Mueller, J. Org. Chem., **27**, 2356 (1962).
56. F. Millot, F. Terrier, R. Schaal, C. r., **263**, 1529 (1966).
57. R. Wolfenden, W. Jencks, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2763 (1961).
58. M. C. Hotz, A. H. Spong, J. Chem. Soc., **1962**, 4283.
59. H. F. Harnsberger, E. L. Cochran, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5048 (1955).
60. R. H. Henry, J. E. De Vries, R. H. Bosman, Там же, **77**, 5693 (1955).
61. C. Vogel, M. Matter, Helv. chim. acta, **42**, 527 (1959).
62. P. A. S. Smith, E. E. Most, J. Org. Chem., **22**, 358, (1957).
63. R. F. Smith, L. E. Walker, Там же, **27**, 4372 (1962).
64. D. F. Morrow, M. E. Butler, E. C. J. Huang, Там же, **30**, 579 (1965).

65. A. Ebneröther, E. Jacker, A. Linchenmann, E. Rissi, R. Steiner, R. Süess, *Helv. chim. acta*, **42**, 533 (1959).
66. S. G. Cohen, C. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2457 (1955).
67. E. M. Kaiser, F. E. Nepoch, Ch. Hauser, *Tam же*, **90**, 7287 (1968).
68. А. Н. Кост, Р. С. Сагитуллин, *ЖОХ*, **27**, 867 (1957).
69. W. G. Kepuon, Ch. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **30**, 292 (1965).
70. F. E. Nepoch, K. Hampton, H. C. Gerald, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 463 (1967).
71. А. П. Новикова, М. П. Козина, Д. Н. Шигорин, И. Я. Постовский, *ЖОХ*, **38**, 934 (1968).
72. F. A. Neugebauer, H. Trischmann, *Ann.*, **706**, 107 (1967).
73. И. И. Грандберг, Д. В. Сибирякова, Л. В. Бровкин, *ХГС*, **1969**, 94.
74. R. F. Smith, A. C. Bates, *J. Chem. Educ.*, **46**, 174 (1969).
75. E. Magpiep, W. Tou, *J. Org. Chem.*, **31**, 3188 (1966).
76. Б. В. Иоффе, Н. Л. Зеленина, *ЖОрХ*, **5**, 1886 (1969).
77. А. Н. Кост, И. И. Грандберг, Г. А. Голубева, *ЖОХ*, **25**, 2604 (1955).
78. Дж. Брестер, Э. Л. Элиель, в сб. *Органические реакции*, т. 7, ИЛ, М., 1956, стр. 146.
79. Ф. Ф. Блик, *Там же*, т. 1, 1948, стр. 418.
80. В. Н. Яндовский, В. С. Караван, Т. И. Темникова, *Усп. химии*, **39**, 588 (1970).
81. А. Н. Борисевич, П. С. Пелькис, *ХГС*, **1969**, 312.
82. M. Saquet, A. Thuillier, *C. r.*, **266C**, 290 (1968).
83. E. Lieber, G. B. L. Smith, *Chem. Revs.*, **25**, 213, 250 (1939).
84. Э. Я. Озола, А. К. Ареп, Г. Я. Ванаг, *ХГС*, **1969**, 331, 335.
85. А. А. Ахрем, А. М. Монсенков, М. Б. Андабургская, А. В. Мхитарян, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 1196.
86. L. Bardou, J. Elguero, R. Jacquier, *Bull. soc. chim. France*, **1967**, 297.
87. W. N. Spectskamp, H. O. Huisman, *Rec. trav. chim.*, **85**, 681 (1966).
88. H. G. Garg, *J. Indian Chem.*, **4**, 200 (1966).
89. А. Н. Борисевич, П. С. Пелькис, *ЖОрХ*, **1**, 1297 (1965).
90. A. Prakash, I. R. Gambhir, *J. Indian Chem.*, **46**, 220 (1969).
91. G. Archer, L. H. Sternbach, *Chem. Revs.*, **68**, 747 (1968).
92. E. Schmitz, *Chem. Ber.*, **91**, 1495 (1958).
93. R. Huisgen, R. Grashey, P. Laug, H. Leitermann, *Angew. Chem.*, **72**, 416 (1960).
94. L. I. Braddock, M. L. Willard, *J. Org. Chem.*, **18**, 313 (1953).
95. Б. И. Бузыкин, Ю. П. Китаев, А. В. Ладыгин, А. В. Ильясов, А. Ш. Мухтаров, Материалы научн. конф. ИОФХ им. А. Е. Арбузова, 1971 г., Казань, стр. 32.
96. W. Borsche, W. Schribal, *Ann.*, **540**, 97, (1939).
97. A. Prakash, I. R. Gambhir, *J. Indian Chem. Soc.*, **43**, 529 (1966).
98. Н. С. Вульфсон, Г. М. Сухотина, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1966**, 1785.
99. А. Т. Прудченко, Г. С. Щеголова, В. А. Бархаш, Н. Н. Ворожцов, *ЖОХ*, **37**, 2489 (1967).
100. P. Gates, D. G. Farnum, D. W. Wiley, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 69.
101. W. Theilacker, O. R. Leichte, *Ann.*, **572**, 121 (1951).
102. H. Yamamoto, T. Atsumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2431 (1968).
103. A. W. Nineham, *Chem. Revs.*, **55**, 410 (1955).
104. H. Yale, K. Lose, J. Martins, M. Holsing, F. Perry, J. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1933 (1953).
105. Р. С. Сагитуллин, А. Н. Кост, *Вестн. МГУ*, **1959**, № 4, 187.
106. H. A. Burch, *J. Med. Chem.*, **10**, 91 (1967).
107. E. Fahr, K. Döppert, K. Königsdorfer, *Tetrahedron*, **23**, 1379 (1967).
108. K. H. Dudley, H. W. Miller, P. W. Schneider, R. L. McKee, *J. Org. Chem.*, **34**, 2750 (1969).
109. B. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 2661, 2663.
110. D. G. Neilson, R. Roger, J. W. M. Heattie, L. R. Newlands, *Chem. Revs.*, **70**, 151 (1970).
111. A. Spassov, G. Demirov, *Chem. Ber.*, **101**, 4238 (1968).
112. М. Опкука, Японск. пат. 20093 (1966); РЖХим., **1968**, 11Н259П.
113. А. Н. Кост, И. И. Грандберг, Э. Б. Евреинова, *ЖОХ*, **28**, 512 (1958).
114. E. Ziegler, K. Belegratis, *Monatsh.*, **99**, 1460 (1968).
115. Н. Н. Суворов, Н. П. Сорокина, *ДАН* **136**, 840 (1961).
116. R. Brehme, H. E. Nikolacwski, *Ztsch. Chem.*, **8**, 226 (1968).
117. E. Bulka, *Adv. Heterocyclic Chem.*, **2**, 363, 356 (1963).
118. А. А. Пономарев, В. А. Седовкина, в сб. *Методы получения химических реагентов и препаратов*, М., 1967, вып. 17, 29.

119. Э. Ю. Гудринище, А. Х. Карклинь, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1967, 474.
120. С. А. Гиллер, Л. Я. Авота, Н. И. Озолинь, Там же, 1968, 348.
121. G. Le Guillanton, A. Daver, C. r., 268C, 643, (1969).
122. M. P. Cava, R. P. Stein, J. Org. Chem., 31, 1866 (1966).
123. J. Slouka, Monatsh., 100, 91 (1969).
124. J. Slouka, Там же, 100, 342 (1969).
125. H. S. Lowrie, J. Med. Chem., 9, 664 (1966).
126. A. J. Fry, J. N. Cawse, J. Org. Chem., 32, 1677 (1967).
127. M. S. Gibson, J. Chem. Soc., 1962, 2270.
128. F. L. Scott, D. A. Cronin, Chem. & Ind., 1964, 1757.
129. J. M. Burgess, M. S. Gibson, J. Chem. Soc., 1964, 1500.
130. J. B. Aylward, F. L. Scott, Там же, 1969B, 1080.
131. R. N. Butler, F. L. Scott, Там же, 1967, 239.
132. B. Stanovnik, M. Tišler, Croat. Chem. Acta, 40, 1 (1968).
133. F. L. Scott, F. A. Groeger, A. F. Hegarty, Tetrahedron Letters, 1968, 2463.
134. A. F. Hegarty, F. L. Scott, J. Org. Chem., 33, 753 (1968).
135. Л. С. Пупко, А. И. Дыченко, П. С. Пелькис, Авт. свид. СССР 237882 (1967). Бюл. изобр. 1969, № 9, 23.
136. D. J. Bresciani, R. M. Sargent, H. C. Deeth, J. J. Kirby, Austr. J. Chem., 22, 1915 (1969).
137. A. F. Hegarty, F. L. Scott, J. Chem. Soc., 1967C, 2507.
138. H. Irving, C. F. Bell, Там же, 1953, 3538.
139. E. Klingsberg, J. Org. Chem., 25, 572 (1960).
140. E. Benzing, Ann. 631, 1 (1960).
141. В. А. Гинсбург, А. Я. Якубович, А. С. Филатов, В. А. Шпанский, Е. С. Власова, Г. Е. Зеленин, Л. Ф. Серженко, Л. Л. Мартынова, С. П. Макаров, ДАН 142, 88 (1962).
142. Н. Науртманн, A. Perisse, Chem. Ber., 89, 1081 (1956).
143. W. Ried, Angew. Chem., 64, 391 (1952).
144. С. М. Пармертер, Орг. реакции, 10, ИЛ, М., 1963, стр. 8, 22, 23, 26—29.
145. Н. П. Беднягина, А. П. Новикова, Н. В. Серебрякова, И. И. Мудрецова, И. Я. Постовский, ЖОРХ, 4, 1613 (1968).
146. W. Ried, D. Schendielovz, Ann., 682, 156 (1965).
147. Ю. А. Рыбакова, Н. П. Беднягина, ХГС, 1965, 421.
148. Н. П. Беднягина, Н. В. Серебрякова, Г. И. Липунова, Там же, 1967, 342.
149. А. П. Новикова, И. Я. Постовский, И. Л. Шегал, Там же, 1966, 459.
150. В. М. Островская, Т. А. Марьиншина, Ю. С. Рябокобылко, ЖОРХ, 5, 1307 (1969).
151. Г. Т. Пилюгин, С. В. Шинкоренко, В. В. Стаскевич, ХГС, 1968, 311.
152. G. F. Duffin, J. D. Kendal, J. Chem. Soc., 1955, 3470.
153. Р. Г. Дубенко, В. Д. Панченко. ЖОРХ, 2, 708 (1966).
154. М. И. Ермакова, Л. Н. Воронцова, Н. И. Латош, ЖОХ, 37, 649 (1969).
155. А. Н. Борисевич, П. С. Пелькис, ЖОРХ, 5, 180 (1969).
156. W. Ried, H. Hillenbrand, Ann., 581, 44 (1953).
157. М. И. Ермакова, И. Я. Постовский, ЖОХ, 34, 2855 (1964).
158. Е. П. Несынов, М. М. Беспрозванная, П. С. Пелькис, ЖОРХ, 2, 1213 (1966).
159. A. F. Hegarty, F. L. Scott, J. Org. Chem., 32, 1957 (1967).
160. G. F. Duffin, I. D. Kendal, J. Chem. Soc., 1954, 408.
161. В. М. Дзиомко, В. М. Островский в сб. Проблемы орг. синтеза, «Наука», М.—Л. 1965, стр. 168.
162. W. Ried, W. Kunkel, Chimia, 20, 279 (1966).
163. S. Hünig, O. Boes, Ann. 579, 28 (1953).
164. В. М. Неплюев, Р. Г. Дубенко, П. С. Пелькис, ЖОРХ, 5, 1832 (1969).
165. W. Ried, K. Sommer, H. Dickhäuser, Angew. Chem., 67, 705 (1955).
166. W. Ried, K. Sommer, Ann. 611, 108 (1958).
167. Дж. Г. Бойер, Ф. К. Кантер, Усп. химии, 26, 63 (1957).
168. M. S. Gadekar, J. L. Federick, J. Org. Chem., 27, 1385 (1962).
169. C. D. Campbell, C. W. Rees, J. Chem. Soc., 1969C, 742.
170. Б. И. Бузыкин, Г. Д. Лежнина, Ю. П. Китаев, ЖОРХ, 7, 1084 (1971).
171. F. Johnson, L. G. Duquette, Chem. Comm., 1969, 1448.
172. D. E. Pearson, K. N. Carter, C. M. Greer, J. Am. Chem. Soc., 75, 5905 (1953).
173. L. G. Donaghue, Ам. пат. 2763664 (1956); С. А., 51, 10565 (1957).
174. R. Pütter, in Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», Band 10, Teil 3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, стр. 622.
175. E. Bamberg, W. Pemsel, Ber., 36, 53, 57, 85 (1903).
176. M. Busch, H. Kunder, Там же, 49, 324 (1916).

177. П. А. Смит, Орг. реакции, т. 3, ИЛ, М., 1951, стр. 343.
178. Р. Г. Глушков, В. Г. Гранник, Усп. химии, **38**, 1998 (1969).
179. J. M. Burgess, M. S. Gibson, Tetrahedron, **18**, 1001 (1962).
180. H. Neunhoeffer, M. Neunhoeffer, W. Litzins, Ann., **722**, 29 (1969).
181. H. Neunhoeffer, Там же, **722**, 38 (1969).
182. K. Miyatake, J. Pharm. Soc. Japan, **72**, 1486 (1952); С. А., **47**, 8035 (1953).
183. Г. Г. Пилюгин, В. В. Ставшевич, С. В. Шинкаренко, С. М. Ставшевич, Укр. хим. ж., **35**, 370 (1969).
184. E. Fischer, F. Auch, Ann., **253**, 58 (1889).
185. Е. Б. Аграчева, Т. И. Яковенко, В. Ф. Грачковский, ЖОрХ, **3**, 1110 (1967).
186. J. D. Johnston, Ам. пат. 3296257 (1967); РЖХим., **1968**, 18Н389.
187. B. Eistert, G. Kilpper, J. Gorling, Chem. Ber., **102**, 1379 (1969).
188. G. Henseke, H.-J. Binte, S. Schwerin, Lieb. Ann., **640**, 37 (1960).
189. H. Neunhoeffer, H. Hennig, Chem. Ber., **101**, 3947 (1968).
190. R. Metze, Agew. chem., **68**, 580 (1956).
191. H. Schlesinger, Там же, **72**, 563 (1960).
192. B. Eistert, W. Schade, Chem. Ber., **91**, 1411 (1958).
193. J. Bastide, J. Lematre, C. r., **267**, 1620 (1968).
194. N. Rabjohn, K. B. Sloan, J. Heterocyclic Chem., **6**, 187 (1969).
195. G. Kempter, H. Liehr, Ztschr. Chem., **9**, 339 (1969).
196. H. Franzen, J. prakt. Chem., **73**, 545 (1906).
197. N. Rabjohn, H. R. Havens, J. L. Rutter, J. Heterocyclic Chem., **3**, 413, (1966).
198. Б. В. Иоффе, В. С. Стопский, Н. Б. Бурманова, ХГС, **1969**, 1066.
- 199. W. Ried, W. Hensel, Angew. Chem., **67**, 705 (1955).
200. А. Е. Арбузов, Ю. П. Китаев, Тр. Казанск. химико-технол. ин-та, 1957, вып. **23**, 60.
201. Б. В. Иоффе, А. Г. Витенберг, В. Н. Борисов, ЖОрХ, **5**, 1706 (1969).
202. J. A. Gautier, J. Renault, C. Fraugier, Bull. soc. chim. France, **1963**, 2738.
203. A. Gaiffe, A. Padovani, C. r., **269**, 144 (1969).
204. H. Yasuda, Rep. sci. Rec. Inst., **30**, 139 (1954); С. А., **49**, 6832g (1955).
205. K. Miyatake, J. Pharm. Soc. Japan, **72**, 604, 1162 (1952); С. А., **47**, 2733a, 6885a (1953).
206. Л. Я. Малкес, Л. В. Шубина, ЖОХ, **31**, 3402 (1961).
207. G. R. Newkome, D. L. Fishel, J. Org. Chem., **31**, 677 (1966).
208. L. Raphaelian, T. Hooks, G. Ottmann, Angew. Chem., **79**, 315, (1967).
209. R. Brehme, H. E. Nikolajewski, Tetrahedron, **25**, 1159 (1969).
210. G. Henseke, H.-J. Binte, Chem. Ber., **88**, 1171 (1955).
211. Н. К. Кочетков, Л. А. Воротникова, ЖОХ, **26**, 1143 (1956).
- 212. Икеда, Канахара, Нисикава, Annual Rept. Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., **6**, 1 (1956); РЖХим., **1958**, 17973.
213. R. Kuhn, F. Neugebauer, H. Trischmann, Monatsh., **97**, 846 (1966).
214. K. Bodendorf, W. Wössner, Ann., **623**, 109 (1959).
215. W. E. Hahn, H. Zawadzka, Roczn. Chem., **38**, 557 (1964).
216. W. Ried, G. Keil, Ann., **605**, 167 (1957).
217. W. Ried, G. Keil, Там же, **616**, 96 (1958).
218. W. Ried, G. Keil, Там же, **616**, 108 (1958).
219. W. E. Hahn, A. Skolowska, Roczn. chem., **40**, 411 (1966).
220. A. Mustafa, W. Asker, A. Hargash, N. Nessina, M. H. El Nagdi, Tetrahedron, **21**, 217 (1965).
221. M. Busch, G. Friedenberger, W. Tischbin, Ber., **57**, 1789 (1924).
222. W. E. Hahn, Roczn. Chem., **34**, 327, 329 (1960).
223. W. E. Hahn, J. Epsztajn, Там же, **35**, 1907 (1961).
224. W. E. Hahn, Там же, **36**, 227 (1962).
225. W. E. Hahn, T. Rybozynski, Soc. scient. lodz. acta. chim., **13**, 99 (1968); РЖХим., **1969**, 3Ж351.
226. Н. О. Салдабол, Л. Н. Алексеева, Б. А. Алексеева, Б. А. Бризга, Л. В. Кузметра, А. Я. Зиле, Ю. Ю. Полел, Хим.-фарм. ж., **2**, № 11, 38 (1968).
227. F. Case, L. Kennon, J. Heterocyclic Chem., **4**, 483 (1967).
228. И. Сайкова, Т. Маэда, J. Pharmac. Soc. Japan., **87**, 1501 (1967); РЖХим., **1968**, 17Ж291.
229. H. Neunhoeffer, H. Hennig, Chem. Ber., **101**, 3952 (1968).
230. W. Ried, P. Schomann, Ann., **714**, 128 (1968).
231. C. Ainsworth, R. Hackler, J. Org. Chem., **31**, 3442 (1966).
232. A. Spassov, E. Golovinsky, G. Demirov, Chem. Ber., **99**, 3734 (1966).
233. H. Paul, G. Hilgetag, G. Jähnchen, Там же, **101**, 2033 (1968).

234. F. L. Scott, J. B. Aylward, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 841.
235. J. T. Barnisch, M. S. Gibson, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2999.
236. A. F. Negarty, J. B. Aylward, Там же, **1967C**, 2587.
237. М. О. Лозинский, С. Н. Кукота, П. С. Пелькис, Укр. хим. ж., **33**, 1295 (1967).
238. Р. Г. Дубенко, Е. Г. Горбенко, ЖОРХ, **4**, 634 (1968).
239. М. О. Лозинский, С. Н. Кукота, Т. Н. Кудря, Е. С. Тубницкая, ЖОРХ, **5**, 1432 (1969).
240. Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, А. А. Симонова, Г. С. Шор, Е. А. Рыбаков, ЖОРХ, **5**, 1404 (1969).
241. Г. С. Гольдин, В. Г. Поддубный, А. А. Симонова, Е. В. Орлова, Г. С. Шор, ЖОРХ, **5**, 1411 (1969).
242. R. Kraft, H. Paul, G. Hilgetag, *Chem. Ber.*, **101**, 2028 (1968).
243. М. О. Лозинский, С. П. Кукота, П. С. Пелькис, в сб. Проблемы получения полупродуктов пром. орг. синтеза, «Наука», Л., 1967, стр. 193.
244. R. Fusco, C. Musante, *Gazz. chim. ital.*, **68**, 147 (1938); С. А., **32**, 7456 (1938).
245. М. О. Лозинский, П. С. Пелькис, А. Ф. Шиванюк, А. А. Кисиленко, Доповіді АН УССР, **1967**, Б, 717; РЖХим., **1968**, 5Ж347.
246. М. О. Лозинский, А. Ф. Шиванюк, П. С. Пелькис, Авт. свид. СССР, 247956 (1967); Бюл. изобр., **1969**, № 23, стр. 13.
247. М. О. Лозинский, А. Ф. Шиванюк, Б. С. Пелькис. Авт. свид. СССР 256774 (1968); Бюл. изобр. **1969**, № 35, стр. 27.
248. R. Fusco, S. Rossi, *Rend. Ist. Lombardo sei. e lettere. Sci. mat., fis., chim. geol.*, **A95**, 443 (1961); РЖХим., **1963**, 24Ж258.
249. C. J. Grundmann, Ам. пат. 2990412 (1961); С. А., **55**, 25256 (1961).
250. M. Regitz, D. Stadler, *Chem. Ber.*, **101**, 2351 (1968).
251. B. Fohlsch, R. Vlaip, K. Schultz, *Angew. Chem.*, **79**, 318 (1967).
252. R. Huisgen, Там же, **75**, 604 (1963).
253. R. Huisgen, Там же, **75**, 742 (1963).
254. R. Huisgen, E. Aufderhaar, G. Wallbillich, *Chem. Ber.*, **98**, 1476 (1965).
255. Л. С. Пупко, А. И. Дыченко, П. С. Пелькис, ХГС, **1969**, 759.
256. R. A. Firestone, *J. Org. Chem.*, **33**, 2285 (1968).
257. R. Huisgen, Там же, **33**, 2291 (1968).
258. R. Huisgen, K. Adelsberger, E. Aufderhaar, E. Knipteg, G. Wallbillich, *Monatsh. Chem.*, **98**, 1618 (1967).
259. И. Г. Колокольцева, В. Н. Чистоклетов, М. Д. Стадничук, А. А. Петров, ЖОХ, **38**, 1820 (1968).
260. S. Singh, S. Mohan, J. S. Sandhu, *Chem. Comm.*, **1969**, 387.
261. Г. Н. Бондарев, В. Н. Рыжов, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, ЖОРХ, **3**, 821 (1967).
262. R. Huisgen, N. Knipteg, K. Sustmann, G. Wallbillich, V. Webergndörfer, *Chem. Ber.*, **100**, 1580 (1967).
263. R. Huisgen, R. Grashey, E. Aufderhaar, R. Kunz, Там же, **98**, 642 (1965).
264. И. Г. Колокольцева, В. Н. Чистоклетов, Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, **38**, 1248 (1968).
265. Б. В. Косовцев, В. Н. Чистоклетов, А. А. Петров, Там же, **39**, 223 (1969).
266. G. Werber, F. Buscagli, F. Maggio, *Ann. chim.*, **56**, 1210 (1966); РЖХим., **1967**, 11Ж65.
267. R. Husgen, V. Webergndörfer, *Chem. Ber.*, **100**, 718 (1967).
268. I. T. Barnish, M. S. Gibson, *J. Chem. Soc.*, **1968C**, 8.
269. R. Fusco, P. Croce, A. Salvi, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 3071.
270. R. Fusco, C. Dalla, A. Salvi, *Gazz. chim. ital.*, **98**, 511 (1968); РЖХим., **1969**, 3Ж297.
271. A. Novaiek, *Coll. Czech. chem. Comm.*, **32**, 3565 (1967).
272. W. Ried, P. Schomann, *Ann.*, **701**, 92 (1967).
273. К. А. Нуриджанян, Усп. химии, **38**, 259 (1970).
274. А. А. Благонравова, Г. И. Левкович, Усп. химии, **24**, 93 (1955).
275. G. Barglikow, W. Abgraham, *Ztschr. Chem.*, **9**, 183 (1969).
276. G. J. Durant, *J. Chem. Soc.*, **1967C**, 952.
277. H. G. Hennig, G. Petzold, G. Busse, *Ztschr. Chem.*, **8**, 302 (1968).
278. A. Marger, Швейц. пат. 396884 (1966); РЖХим., **1967**, 20Н207П.
279. T. Kauffmann, L. Bah, D. Kuhlmann, *Angew. Chem.*, **79**, 243 (1967).
280. Р. Г. Дубенко, К. Ф. Горбенко, ХГС, **1967**, 923.
281. И. И. Грандберг, Н. Ф. Крохина, Хим. фарм. ж., **2**, № 1, 16 (1968).
282. E. Fahr, H. Lind, *Angew. Chem.*, **78**, 384 (1966).
283. L. Pentimalli, S. Bozzini, *Ann. Chim. (Ital.)*, **55**, 441 (1965); РЖХим., **1966**, 12Ж207.

284. E. Fahr, H-D. Rupp, Ann., **712**, 93 (1968).
285. B. T. Gillis, F. A. Daniher, J. Org. Chem., **27**, 4001 (1962).
286. L. Pentimalli, S. Bozzini, Boll. sci. fac. chim. industr., Bologna, **23**, 237 (1965); (1965); РЖХим., **1966**, РЖ205.
287. G. W. Brown, R. C. Cookson, T. D. R. Stevens, Tetrahedron Letters, **1969**, 1263.
288. O. Dimroth, S. Merzbacher, Ber., **43**, 2899 (1910).
289. Soon-Yung Hong, J. E. Baldwin, Tetrahedron, **24**, 3787 (1964).
290. W. Fischer, J. P. Anselme, Tetrahedron Letters, **1968**, 877.
291. J. P. Anselme, Tetrahedron, **25**, 855 (1969).
292. E. Müller, in Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», Band 10, Teil 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1967, стр. 55.
293. И. А. Зайцев, М. М. Шестаева, В. А. Загоревский, Авт. свид. СССР, 188984 (1966); РЖХим., **1968**, 1Н427П.
294. A. Dornow, S. Lüpfer, Chem. Ber., **90**, 1780, (1957).
295. R. W. Lamen, J. Org. Chem., **34**, 756 (1969).
296. Ю. Т. Тушуплатов, М. В. Рахимова, М. М. Туляганов, Т. Г. Гафуров, А. Адылов, Узбек. хим. ж., **1969**, № 6, 27.
297. N. P. Neuzeiter, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2910 (1959).
298. N. Kreutzkamp, K. Storch, Naturwiss., **47**, 497 (1960).
299. А. Н. Пудовик, И. А. Гурьянова, Э. А. Ишмаева, в книге Реакции и методы исследов. орг. соед. **19**, 60 (1968).
300. В. С. Абрамов, Р. Ш. Ченборисов, А. П. Кирикова, ЖОХ, **38**, 2339 (1968).
301. И. С. Иванова, Л. С. Симоненко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1908.
302. Л. С. Симоненко, И. С. Корсакова, С. С. Новиков, Там же, **1969**, 2309.
303. Б. В. Иоффе, А. Е. Порошин, ЖОХ, **29**, 3154 (1959).
304. А. Магхег, M. Horvath, Helv. chim. acta, **47**, 1101 (1964).
305. P. Grammaticakis, C.r., **208**, 287 (1939).
306. P. Grammaticakis, Там же, **209**, 317 (1939).
307. P. Grammaticakis, Там же, **204**, 502 (1937).
308. P. A. S. Smith, H. H. Tan, J. Org. Chem., **32**, 2586 (1967).
309. Th. Kauffmann, G. Ruckelshaus, J. Schulz, Angew. Chem., **75**, 1204 (1963).
310. Б. В. Иоффе, В. С. Столпский, З. И. Сергеева, ЖОРХ, **4**, 986 (1968).
311. G. J. Kagabavilos, R. A. Tallec, Tetrahedron, **24**, 3557 (1968).
312. Б. В. Иоффе, В. С. Столпский, ДАН, **175**, 1067 (1967).
313. I. Ugi, F. Bodensheim, Chem. Ber., **94**, 2797 (1961).
314. I. Ugi, Angew. Chem., **74**, 9 (1962).
315. А. Н. Кост, С. С. Сагитуллин, ЖОХ, **33**, 237 (1963).
316. J. Elguero, R. Jacquier, C. Muratelle, Bull. soc. chim. France, **1968**, 2506.
317. R. L. Stern, J. G. Krause, J. Heterocyclic Chem., **5**, 263 (1968).
318. R. W. Johnson, J. Stiegeltz, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1904 (1934).
319. F. A. Neugebauer, M. Jenne, Chem. Ber., **102**, 3082 (1969).
320. В. Кирмсе, Химия карбонов, «Мир», М., 1966.
321. И. Е. Долгий, А. П. Мещеряков, И. П. Яковлев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1398.
322. И. Е. Долгий, А. П. Мещеряков, Г. П. Оконишникова, И. Б. Шведова, Там же, **1969**, 2275.
323. A. Schönberg, E. Singer, Chem. Ber., **101**, 3445 (1968).
324. H. Schildknecht, G. Hatzmann, Angew. Chem., **80**, 287 (1968).
325. A. Boulton, P. Chosh, A. Katritzky, J. Chem. Soc., **1966B**, 1011.
326. S. F. Nelsen, J. Org. Chem., **34**, 2248 (1969).
327. W. S. Wudworth, W. D. Emptor, Там же, **32**, 1279 (1967).
328. M. Lora-Tamago, J. L. Sote, в книге 1,4-Cycloaddition Reactions. The Diels-Alder Reaction in Heterocyclic Syntheses, Ed. J. Hamer, Academ. Press, N. Y., L., 1967, стр. 182.
329. В. А. Гинсбург, А. Я. Якубович, А. С. Филатов, Г. Е. Зеленин, С. П. Макаров, В. А. Шланский, Г. П. Котельникова, А. Ф. Сергиенко, Л. Л. Мартынова, ДАН, **142**, 357 (1962).
330. Th. Wanger-Jauregg, L. Zirngibl, Chimia, **22**, 436 (1968).
331. K. Neidlen, R. Bottler, Pharmaz. Zentralhalle, **108**, 29 (1969); РЖХим., **1969**, 18Ж302.
332. T. P. Forshaw, A. E. Tipping, Chem. Commun., **1969**, 816.
333. Th. Wagner-Jauregg, L. Zirngibl, A. Demols, T. Günther, S. W. Tam, Helv. chim. acta, **52**, 1672, (1969).
334. Ю. П. Китаев, Л. Е. Ниворожкин, С. А. Флегонтов, О. А. Раевский, З. С. Титова, ДАН, **178**, 1328 (1968).
335. A. B. Ednin, D. R. Arnold, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5330 (1968).

336. П. Джулиен, Э. Мейер, Э. Принти, в книге Гетероциклические соединения. Ред. Р. Эльдерфильд, т. 3, ИЛ, М., 1954, стр. 7.
337. А. Е. Арбузов, Ю. П. Китаев, Изв. Казанск. фил. АН СССР, сер. хим., 1957, 3.
338. Ю. П. Китаев, Т. В. Троепольская, А. Е. Арбузов, ЖОХ, 34, 1835 (1964).
339. Ю. П. Китаев, Т. В. Троепольская, Изв. АН СССР, сер. хим. 1971, 2397.
340. Л. Н. Яхонтов, Е. В. Пронина, М. В. Рубцов, ХГС, 1957, 687.
341. Л. Н. Яхонтов, Е. В. Пронина, М. В. Рубцов, Там же, 1970, 186.
342. Е. В. Denpler, A. R. Frasca, Tetrahedron, 22, 3131 (1966).
343. B. Robinson, Tetrahedron Letters, 1967, 5085.
344. E. B. Denpler, A. R. Frasca, Canad. J. chem., 45, 696 (1967).
345. R. F. Robbins, K. Schofield, J. Chem. Soc., 1957, 3187.
346. К. М. Ермолов, В. И. Майминд, ЖОрХ, сб. I Биологически активные соединения, 1968, 40.
347. К. М. Ермолов, В. И. Майминд, ЖОрХ, 5, 1218 (1969).
348. T. Sato, I. Nomma, S. Nakamigawa, Tetrahedron Letters, 1969, 871.
349. C. Wittig, A. Krebs, Chem. Ber., 94, 3260 (1961).
350. E. J. Browne, Austr. J. Chem., 22, 2251 (1969).
351. R. H. Glauert, F. G. Mapa, J. Chem. Soc., 1952, 2401.
352. В. М. Родионов, Н. Г. Ярцева, в книге Реакции и методы исследования органических соедин., вып. 1, ГХИ, М., 1951, стр. 7.
353. W. Reusch, в книге Reduction. Techniques and Applications in Organic Synthesis, ed. R. L. Augustine, 1968, Marcel Dekker, N. Y., стр. 171.
354. H. Paulsen, D. Stoye, Chem. Ber., 102, 3824 (1969).
355. J. Boyle, M. Grundon, Chem. Comm., 1967, 1137.
356. Ст. Робев, ДАН, 101, 277 (1955).
357. Н. И. Грандберг, Ю. А. Наумов, А. Н. Кост, ЖОрХ, 1, 805 (1965).
358. Ст. Робев, Д. Цитович, Докл. Болгар. АН, 17, 737 (1964).
359. K. Auwers, F. Eisenlohr, Ann., 369, 209 (1909).
360. D. Curtin, Ch. Russel, J. Am. Chem. Soc., 73, 5450 (1951).
361. J. Thiele, W. Barlow, Ann., 302, 311 (1898).
362. A. Heesing, K. Hoppe, Chem. Ber., 101, 3339 (1968).
363. W. R. Bamford, T. S. Stevens, J. Chem. Soc., 1952, 4735.
364. P. K. Bartlett, T. S. Stevens, Там же, 1967C, 1964.
365. M. Rey, R. Begrich, W. Kirmse, A. Dreiding, Helv. chim. acta, 51, 1001 (1968).
366. H. Musso, Angew. Chem., 80, 290 (1968).
367. W. Kirmse, L. Ruetz, Ann., 726, 30, 36 (1969).
368. Sh. Nisida, I. Moritani, T. Teraji, Chem. Comm., 1969, 781.
369. A. Blomquist, C. Heins, J. Org. Chem., 34, 2906 (1969).
370. A. Sonoda, I. Moritani, T. Saraie, T. Wada, Tetrahedron Letters, 1969, 2943.
371. A. Nickon, G. Pandit, Там же, 1968, 3663.
372. T. Sato, S. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 3071 (1968).
373. G. Closs, L. Closs, W. Böll, J. Am. Chem. Soc., 85, 3796 (1963).
374. C. C. Lezoff, Canad. J. Chem., 46, 1152 (1968).
375. R. Shapiro, M. J. Heath, J. Am. Chem. Soc., 89, 5734 (1967).
376. G. Kaufmann, F. Cook, H. Shechter, J. Bayless, L. Friedman, Там же, 89, 5736 (1967).
377. W. Dauben, M. Lorier, N. Vietmeyer, R. Shapiro, J. Duncan, K. Toomer, Там же, 90, 4762 (1968).
378. R. Shapiro, Tetrahedron Letters, 1968, 345.
379. J. Herz, E. González, Chem. Comm., 1969, 1395.
380. Б. В. Иоффе, К. Н. Зеленин, ДАН, 134, 1094 (1960).
381. К. Н. Зеленин, В. Г. Камердинеров, Изв. вузов, хим. и хим. технол., 12, 911 (1969).
382. К. Н. Зеленин, Б. В. Иоффе, Н. Л. Зеленина, ДАН, 190, 1354 (1970).
383. Н. И. Шапранова, И. Н. Сомин, ХГС, 1970, 404.
384. C. O'Brien, Chem. Revs., 64, 81 (1964).
385. R. A. Abramovitch, B. A. Davis, Там же, 64, 149 (1964).
386. Sh. Sato, Bull. Soc. Chem. Japan, 41, 1440 (1968).
387. G. R. Newkome, Chem. Comm., 1969, 1227.
388. A. Spassov, C. Demirov, Chem. Ber., 102, 2530 (1969).
389. R. B. Greenwald, E. C. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 90, 5273 (1968).
390. F. Kally, G. Janzo, I. Koczor, Tetrahedron Letters, 1968, 3853.
391. A. Sammout, M. El Kasaby, J. Chem. UAR, 12, 1 (1969).
392. F. Eiden, H. Haaverland, Arch. Pharmaz. und Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., 301, 819 (1968); РЖХим., 1969, 11Ж343.

393. H. W amhoff, P. Korte, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 3919.  
394. A. Morimoto, K. Noda, T. Watanabe, H. Takusugi, Там же, **1968**, 5707.  
395. V. Bhat, I. Bose, *Chem. a. Ind.*, **1963**, 1930.  
396. M. Ruccia, N. Vivona, *Ann. chimia*, **59**, 434 (1969); РЖХим., **1970**, 1Ж408.  
397. W. D. Grow, R. R. Solly, *Austral. J. Chem.*, **19**, 2119 (1966).  
398. W. Kirmse, M. Buschhoff, *Chem. Ber.*, **100**, 1491 (1967).  
399. R. A. Henry, D. W. Moore, *J. Organ. Chem.*, **32**, 4145 (1967).  
400. Y-C. Lin, G. Just, *Canad. J. Chem.*, **43**, 3115 (1965).  
401. G. Saint-Ruf, B. Kirkiacharian, N. Bui-Hoi, C. Mentrer, *Bull. soc. chim. France*, **1967**, 3078.  
402. N. Bui-Hoi, G. Saint-Ruf, Там же, **1968**, 2489, 5035.  
403. O. Цуге, М. Тасиро, К. Хакама, *J. Chem. Soc. Japan, Industr. chem. Sect.*, **71**, 1203, A78 (1968); РЖХим., **1969**, 10Ж110.  
404. T. Kauffmann, L. Van, *Chem. Ber.*, **99**, 2600 (1966).  
405. А. Дорлярс, К.-В. Шельхаммер (Фарбенфабрикен Байер, АГ, ФРГ), Пат. СССР № 269808 (1968), Бюл. изобр., **1970**, № 15, стр. 171.  
406. R. Clarkson, J. Landquist, *J. Chem. Soc.*, **1967C**, 2700.  
407. R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **72**, 359 (1960).  
408. R. Binkley, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 1893.  
409. P. Freeman, R. C. Johnson, *J. Org. Chem.*, **34**, 1746, 1751 (1969).  
410. D. Lemal, A. Fry, Там же, **29**, 1673 (1964).  
411. R. Binkley, Там же, **34**, 931, 2072 (1969).  
412. R. Brinton, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 842 (1955).

Институт органической и физической химии  
им. А. Е. Арбузова АН СССР, Казань