

УДК 547.235.42 : 547.544

УСПЕХИ ХИМИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСУЛЬФОНОВ

*А. Л. Фридман, Ю. С. Андрейчиков, В. Л. Гейн,
С. С. Новиков*

В обзоре рассмотрены методы синтеза α -диазосульфонов, систематизированы литературные данные по физико-химическим свойствам, УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии этого интересного класса алифатических диазосоединений. Большое внимание уделено химическим превращениям α -диазосульфонов через промежуточное образование карбокатионов и сульфонилкарбенов, а также реакциям по азоту диазогруппы. В ряде случаев приведено сравнительное описание химических свойств α -диазосульфонов и α -диазокетонов. Обзор является первой в литературе сводкой по химии α -диазосульфонов.

Библиография — 76 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2284
II. Методы синтеза	2285
III. Общая характеристика, строение, спектры	2289
IV. Химические свойства	2292

I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время химии алифатических диазосоединений был посвящен ряд интересных обзоров¹⁻⁸. Эти работы касались в основном методов синтеза, свойств и строения диазоалканов или диазокарбонильных соединений. Химия α -диазосульфонов в них фактически не рассматривалась. Между тем этот класс алифатических диазосоединений привлекает внимание исследователей благодаря наличию в молекуле сульфонильной и диазогруппы. Сочетание этих группировок позволяет синтезировать новые типы сульфонов, получение которых другими путями затруднительно. Кроме того, α -диазосульфоны представляют теоретический интерес в плане сравнения их реакционной способности с реакционной способностью α -диазокетонов, диазофосфанов и силилдиазоалканов.

Первое диазосульфонильное соединение — диазометионат калия — синтезировано в 1895 году Пехманом⁹. С этого времени вплоть до 1962 года не было описано ни одного нового метода синтеза α -диазосульфонов и ни одного нового соединения этого класса.

Плодотворный этап в химии α -диазосульфонов начинается с 1962 года, когда голландские химики Леусен и Стратинг¹⁰ описали способ получения моносульфонилдиазометанов, а немецкие исследователи Клагес и Ботт¹¹ опубликовали сообщение о бис-(фенилсульфонил)-диазометане. Последующие успехи в области синтеза диазосульфонов (которых к настоящему времени насчитывается около пятидесяти) стимулировали повышенный интерес к строению и свойствам этих соединений.

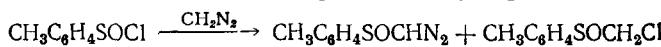
Целью данной статьи является систематизация литературных данных по методам получения, строению и химическим свойствам диазосульфонов.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

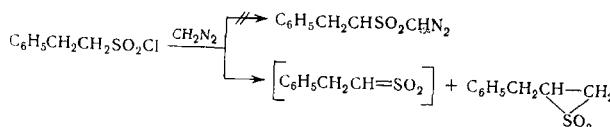
Классический метод синтеза α -диазокетонов¹² взаимодействием хлорангидридов карбоновых кислот с избытком диазометана



приводит к положительным результатам только в случае хлорангидрида *p*-толуолсульфиновой кислоты¹⁸, который образует в этой реакции толилсульфенилдиазометан и α -хлор- α -толилсульфенилметан:

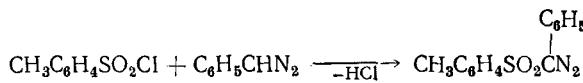


С хлорангидридом 2-фенилэтансульфоновой кислоты взаимодействие протекает в присутствии оснований через промежуточный 2-фенилтио-ацетальдегидодиоксид до бензилэтиленсульфона¹⁴.



α -Диазосульфон при этом не образуется¹⁵. Очевидно, диазометан не способен атаковать атом серы ввиду его недостаточной электрофильности. Именно поэтому α -диазосульфоны, за исключением диазометионата калия, длительное время не были известны.

Следует отметить, что в одном из последних сообщений¹⁸ описан синтез α -*p*-толилсульфонил- α -фенилдиазометана из *p*-толуолсульфонилхлорида и фенилдиазометана:

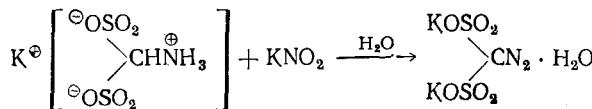


По нашему мнению, этот способ получения α -диазосульфонов нуждается в подробном изучении, так как он описан только на одном примере, а диазопроизводное не было выделено в чистом виде.

Основные методы синтеза α -диазосульфонов были разработаны в шестидесятых годах нашего столетия. К ним относятся: окисление гидразонов бис-(сульфонил)-кетонов, введение диазогруппы в активированную метиленовую группу при помощи тозилазида, щелочное расщепление N-нитрозоуретанов и α -диазо- β -оксосульфонов. Перечисленные методы неравнозначны по своей доступности, универсальности, простоте. Однако совокупность их позволяет получать α -диазосульфоны с различными заместителями.

1. Диазотирование солей аминометионовой кислоты

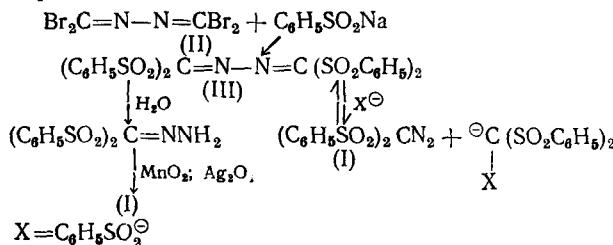
Метод заключается в диазотировании аминометионата калия⁹ (натрия¹⁷) нитрит-ионом при повышенной температуре.



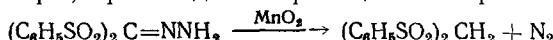
Метод описан только на примере двух соединений. Не исключено, однако, что он может быть использован для диазотирования других производных аминометионовой кислоты.

2. Окисление гидразона *бис*-(арилсульфонил)-формальдегида

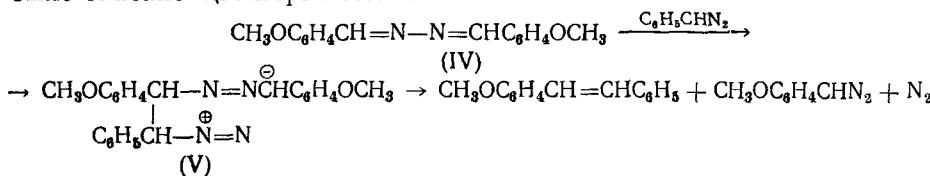
Метод разработан на примере синтеза бис-(фенилсульфонил)-диазометана (I)^{18, 19}. Его получают из азина карбонилбромида (II) и бензолсульфината натрия.



Образующийся на первой стадии азин *бис*-(фенилсульфонил)-формальдегида (III) под действием воды переходит в соответствующий гидразон, который окисляют активированной двуокисью марганца или окисью серебра до *бис*-(фенилсульфонил)-диазометана. В качестве побочного продукта выделяется *бис*-(фенилсульфонил)-метан, образование которого, как считают авторы, происходит по реакции Вольфа — Кижнера:



Взаимодействие азина (II) с бензолсульфинатом натрия в отсутствие влаги и последующая обработка реакционной смеси окисью алюминия также позволяют получить диазосульфон (I) с хорошим выходом. Вероятно, промежуточный азин (III) легко реагирует с нуклеофилом (X^-), присутствующим в реакционной среде. Аналогичное, катализируемое основанием разложение *p*-метоксибензальазина (IV) фенилдиазометаном было описано Циммерманом²⁰.

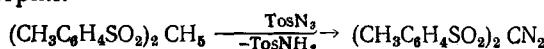


В этом случае фенилдиазометан атакует азин (IV). Образующийся неустойчивый промежуточный аддукт (V) распадается с выделением азота на 1-*p*-метоксифенил-2-фенилэтилен и *p*-метоксифенилдиазометан.

Следует указать, что приведенный метод синтеза α -диазо- β -дисульфонов, по-видимому, можно было бы использовать также для получения замещенных *бис*-(арилсульфонил)-диазометанов, однако исходные гидразоны *бис*-(арилсульфонил)-формальдегида труднодоступны.

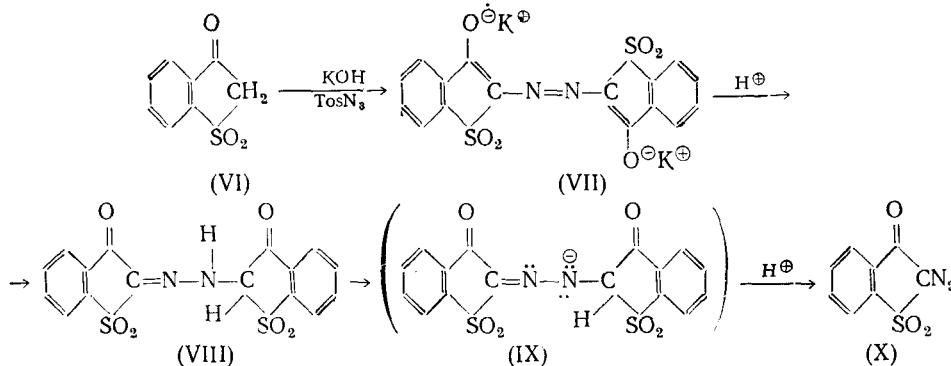
3. Реакция тозилазида с соединениями, содержащими активированную метиленовую группу

Метод был описан в 1964 году на примере синтеза *бис*-(арилсульфонил)- и *бис*-(алкилсульфонил)-диазометанов²⁴. Так, *бис*-(*p*-толилсульфонил)-диазометан получают при действии эфирного раствора тозилазида на водно-спиртовой раствор *бис*-(*p*-толилсульфонил)-метана и гидроокиси натрия.



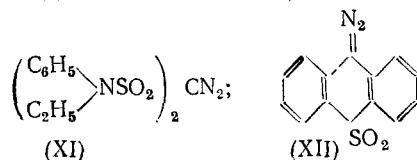
Позднее, в 1965—1970 годах, метод был использован для получения α -диазо- β -кетосульфонов^{22—25} и 4-фенилсульфонил-1,3-диоксо-2,4-бис-

диазоалканов²⁶. В частности, по этой реакции осуществлен интересный синтез 2-диазо-2,3-дигидротиоафтенон-3-1,1-диоксида (X)²²

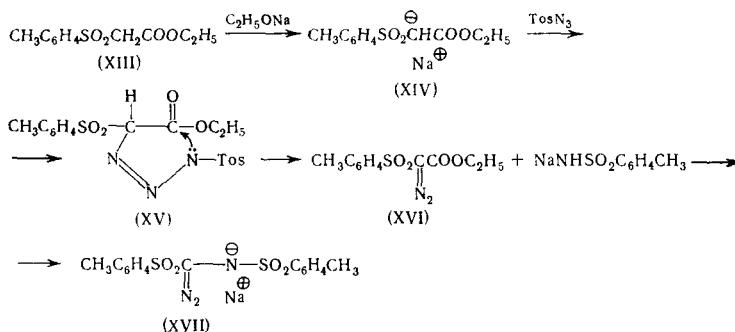


На первой стадии 2,3-дигидротиоафтенон-3-1,1-диоксид (VI) под действием тозилазида в щелочной среде переходит в дикалиевую соль азо-соединения (VII). При подкислении (VII) превращается в гидразон (VIII), который при кипячении в этиленгликоле через промежуточное соединение (IX) переходит в диазосульфон (X). Последний под действием щелочи и исходного соединения (VI) может перейти в дикалиевую соль (VII). В качестве оснований используют триэтиламин²⁴ или этилат калия²⁷, в качестве растворителя — ацетонитрил²⁸.

Этим методом были получены бис-(этилфениланилид)-диазометионовой кислоты (XI)²¹ и 9-диазотиоксантен-S,S-диоксид (XII)²⁷.



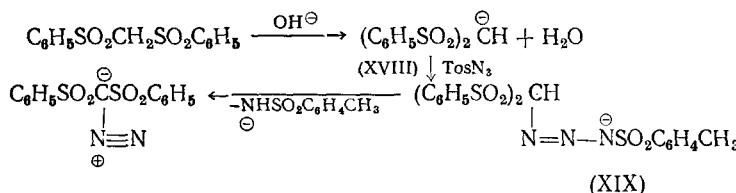
Реакция тозилазида с этиловым эфиром *p*-толилсульфонилуксусной кислоты (XIII) в зависимости от растворителя и основания протекает в двух направлениях. С эквимолекулярными количествами этилата натрия и тозилазида в смеси абсолютный этанол — эфир при 0° практически мгновенно образуется натриевая соль *p*-толилсульфониламида *p*-толилсульфонилдиазоуксусной кислоты²³ (XVII). Авторы считают, что возникающий вначале из сульфона (XIII) под действием основания карбанион (XIV) образует с тозилазидом промежуточный аддукт (XV). Распад его приводит к образованию этилового эфира *p*-толилсульфонилдиазоуксусной кислоты (XVI) и натриевой соли *p*-толилсульфониламида. Взаимодействие последних дает конечный продукт реакции — натриевую соль диазосульфона (XVII).



Промежуточный диазосульфон (XVI) удалось выделить при взаимодействии эквимолекулярных количеств тозилазида с сульфоном (XIII) в хлористом метилене в присутствии триэтиламина²⁵. Возможность выделения диазосульфона (XVI) в данном случае объясняется слабой сольватацией продуктов реакции молекулами растворителя.

Недавно метод введения диазогруппы в *бис*-(арилсульфонил)-метаны при помощи тозилазида был модифицирован²⁸. Авторы предложили добавлять щелочной водно-спиртовой раствор исходного *бис*-(арилсульфонил)-метана к тройному избытку тозилазида в спирте. Это позволяет получать стабильные выходы диазосульфонов, тогда как первоначальная методика дает возможность выделять гидразоны *бис*-(арилсульфонил)-формальдегида с малым выходом и лишь незначительные количества *бис*-(арилсульфонил)-диазометанов.

Реакция включает образование карбаниона (XVIII), продукта соединения его с тозилазидом (XIX) и расщепление последнего на *бис*-(арилсульфонил)-диазометан и анион тиолилсульфониламида. Этим способом синтезирован, в частности, *бис*-(мезитилсульфонил)-диазометан

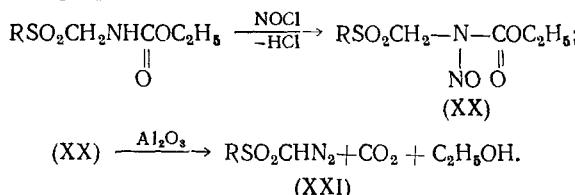


В связи с критическими замечаниями, высказанными Хейсом и Холтом²⁸ по поводу методики введения диазогруппы в *бис*-(арилсульfonyл)-метаны, предложенной Клагесом и Боттом²¹, мы проанализировали обе указанные работы и пришли к выводу, что метод Хейса и Холта более совершенен, так как он позволяет получать α -диазо- β -дисульфоны с большими выходами при меньших затратах труда.

4. Расщепление N-нитрозоуруетанов

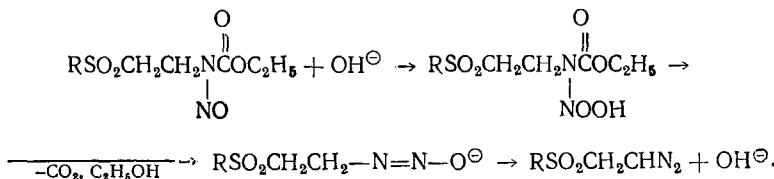
Щелочное расщепление N-нитрозоуретанов широко используется для синтеза диазоалканов и α -диазокетонов. Это наиболее разработанный метод синтеза и для диазосульфонов. Достаточно сказать, что этим способом синтезировано подавляющее большинство алкил- и арил- α -диазосульфонов²⁹, а также некоторые α -алкил- α -сульфонилдиазометаны¹⁶ и β -сульфонилдиазосоединения³⁰.

Синтез состоит из двух стадий: 1) Нитрование исходного уретана. В качестве нитрующего агента используют нитрозилхлорид. Получение исходных N-арил- и N-алкилсульфонилметилуретанов хорошо разработано^{31, 32} и не представляет большого труда. 2) Расщепление N-нитрозоуретана до диазосульфона окисью алюминия. Реакцию проводят на хроматографической колонке.



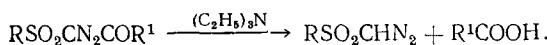
Для синтеза некоторых β -диазосульфонов³⁰ более предпочтительным является расщепление N -нитрозоуретанов щелочью. Реакция может

быть описана схемой:

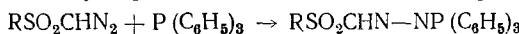


5. Расщепление α -диазо- β -оксосульфонов

Метод сводится к расщеплению α -диазо- β -оксосульфонов триэтиламином в сухом метаноле²⁴.



Образующийся диазосульфон выделяют в виде трифенилфосфазина:



Следует отметить, что в реакцию расщепления вступают только те α -диазо- β -оксосульфоны, у которых в арильном остатке в пара- и орто- положениях к сульфонильной группе находится электронодонорный заместитель OCH_3 , CH_3 . В случае α -ацетил- и α -бензоил- (*p*-нитрофенилсульфонил)диазометана расщепление триэтиламином в метаноле приводит к продуктам неустановленного строения. Расщепление указанного α -диазо- β -оксосульфона до *p*-нитрофенилсульфонилдиазометана без затруднений протекает на окиси алюминия в смеси хлороформа с этанолом.

Синтез α -диазосульфонов описанным методом имеет ограниченное применение из-за невысокого выхода конечных продуктов (30—45%) и трудностей, связанных с их выделением из реакционной смеси.

III. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, СТРОЕНИЕ, СПЕКТРЫ

1. Характеристика диазосульфонов

Диазосульфоны представляют собой ярко-желтые вещества, большинство из которых легко кристаллизуется. Производные моносульфонилдиазометана²⁹, а также α -диазо- β -оксосульфоны²²⁻²⁴ можно хранить длительное время при -20° в темноте. Устойчивость их широко меняется и приближенно соотносится с температурой плавления. Жидкий фенилсульфонилдиазометан разлагается в течение нескольких дней. Введение алкильных заместителей в *p*-положение фенильного кольца понижает устойчивость α -диазосульфонов, и они полностью разлагаются при комнатной температуре за несколько часов. Стабильность этих соединений увеличивается в эфирном растворе. Кристаллические арилзамещенные α -диазосульфоны более устойчивы, хотя и они медленно разлагаются при комнатной температуре и на свету. Некоторые α -диазосульфоны (например, бензилсульфонилдиазометан) не меняют температуры плавления при хранении в темноте в течение 4-х месяцев. Еще более устойчивы производные *bis*-(алкил- или арилсульфонил)-диазометана²¹. Их можно хранить длительное время на свету при комнатной температуре.

β -Диазосульфоны, наоборот, крайне неустойчивы и могут существовать только в растворе³⁰. Однако стабильность их повышается с введением фенильного заместителя к α -углеродному атому. Таким образом,

как и в случае α -диазокетонов, накопление электроноакцепторных заместителей в молекуле диазосульфона и приближение их к диазогруппе способствуют стабилизации диазопроизводного, повышению его термической и фотолитической устойчивости.

Производные моносульфонилдиазометана, α -диазо- β -оксосульфонов и бис-(алкил- и арилсульфонил)-диазометанов растворимы в эфире, дихлорметане и других органических растворителях. Диазометионат калия хорошо растворим в воде и в небольшой степени в диметилсульфокисиде. Диазосульфоны, в отличие от диазоалканов и многих α -диазокетонов, не имеют запаха. Токсичность диазосульфонов не изучалась. Отмечено только, что эти соединения не проявляют опасных свойств²⁹. По нашему мнению, целесообразно изучение физиологической активности диазосульфонов, в особенности их канцерогенного действия и противоопухолевой активности, так как таковые были обнаружены у других алифатических диазосоединений.

2. Строение и спектры

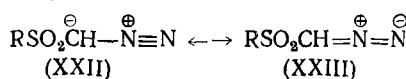
Данные ИК- и ЯМР-спектроскопии²⁹ (табл. 1) показывают сходство в строении диазогруппы α -диазосульфонов и α -диазокетонов. Поглощение диазогруппы в ИК-спектрах α -диазосульфонов лежит в области $2115 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ и фактически не отличается от такового для α -диазокетонов, но смещено в область более высоких частот по сравнению с диа-

ТАБЛИЦА

ИК- и ПМР-спектры некоторых диазосульфонов

Диазосульфон	ИК-спектр ν_{N_2} , cm^{-1}	Химический сдвиг α -про- тона τ , м. д.	Ссылки на литературу
$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CHN}_2$	2101	4,76	29
$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CHN}_2$	2108	4,57	29
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CHN}_2$	2104	4,61	29
$(\text{CH}_3)_3\text{CSO}_2\text{CHN}_2$	2106	4,90	29
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{CN}_2$	2130	—	21
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CN}_2\text{COCH}_3$	2110	—	24
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CN}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	2137	—	25
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_2$	2050	—	30
	2075	—	27
$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CN}_2\text{COCH}_3$	2115	—	24

зоалканами. Это свидетельствует об увеличении кратности связи между атомами азота в диазогруппе α -диазосульфонов по сравнению с диазоалканами, т. е. вклад структуры (XXII) в резонансный гибрид больше, нежели структуры (XXIII).



В ИК-спектрах сульфонильная группа в α -диазосульфонах обуславливает поглощение в области 1330 и 1140 cm^{-1} . В ЯМР-спектрах α -диазосульфонов²⁹ (табл. 1) протон CHN_2 -группы дает сигнал между $\tau =$

$\tau = 4,57$ и $4,98$. В α -диазоацетоне для α -протона $\tau = 4,82$. В ряду арилзамещенных α -диазосульфонов пара-заместители оказывают некоторое влияние на положение полосы поглощения диазогруппы в ИК-спектре и на значение химического сдвига α -протона. Электронодонорные заместители, например метоксигруппа, способствуют увеличению электронной плотности на α -углеродном атоме. Об этом свидетельствуют данные ИК- и ЯМР-спектроскопии. Так, для *p*-метоксифенилсульфонилдиазометана и *p*-нитрофенилсульфонилдиазометана поглощение диазогруппы в ИК-спектре находится соответственно в области $2103,3$ и $2108,2$ см^{-1} , сигналы α -протонов в ЯМР-спектре имеют соответственно $\tau = 4,75$ и $4,57$. Естественно, что увеличение электронной плотности на α -углеродном атоме диазосульфона приводит к усилению экранирования α -протона и, следовательно, к более высоким значениям химического сдвига.

Из-за магнитной анизотропии бензольного кольца значения химического сдвига α -протонов в арилзамещенных α -диазосульфонах меньше, чем в алкилзамещенных.²⁹

Введение второй арилсульфонильной группы в молекулу α -диазосульфона способствует увеличению вклада структуры (ХХII) в резонансный гибрид α -диазосульфона, о чем свидетельствует, например, смещение полосы поглощения диазогруппы в ИК-спектре в область высоких частот на $20-30$ см^{-1} . Так, диазогруппа в *bis*-(фенилсульфонил)-диазометане²¹ поглощает в области 2130 см^{-1} , а в фенилсульфонилдиазометане — в области 2104 см^{-1} . Замещение α -водородного атома в диазосульфонах на ацильный или карбалкоксильный остаток также способствует сдвигу полосы поглощения диазогруппы в ИК-спектре в область больших частот. Иллюстрацией могут служить α -ацетил- α -(*p*-нитрофенилсульфонил)-диазометан²⁴, *p*-нитрофенилсульфонилдиазометан²⁹ и этиловый эфир *p*-толилсульфонилдиазоуксусной кислоты²⁵ (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 2
УФ-спектры некоторых α -диазосульфонов *
m- $\text{XCH}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{CHN}_2$

X	$\nu_{\text{макс.}} \cdot \text{нм}$	$\lg \epsilon$	X	$\nu_{\text{макс.}} \cdot \text{нм}$	$\lg \epsilon$
CH_3O	390	1,87	CF_3	383	1,84
CH_3	390	1,79	NO_2	385	1,97
Cl	385	1,84			

* Спектры сняты в растворе 40%-ный диоксан—вода.

Введение метиленовой группы в α -диазосульфоны приводит к нарушению цепи сопряжения между диазо- и сульфонильной группами, к уменьшению вклада структуры (ХХII) в резонансный гибрид. Все это находит отчетливое отражение в ИК-спектрах β -диазосульфонов, полоса поглощения диазогруппы в которых сдвинута в сторону меньших частот по сравнению с α -диазосульфонами на $30-50$ см^{-1} . Например, 2-(*p*-толилсульфонил)-1-фенилдиазоэтан³⁰ и 9-диазотиоксантен-*S,S*-диоксид²¹ поглощают соответственно в области 2050 и 2075 см^{-1} .

Подробного изучения УФ-спектров α -диазосульфонов не проводилось³³⁻³⁵. УФ-спектры *m*-замещенных арилдиазосульфонов, приведенные в табл. 2³⁴, показывают, что диазосульфоны поглощают в области 390 нм , что соответствует $n \rightarrow \pi^*$ переходу в диазогруппе.

ТАБЛИЦА 3
Влияние растворителя на изменение частоты $n \rightarrow \pi^*$
перехода в УФ-спектрах RSO_2CHN_2

R	Растворитель	$\nu_{\text{макс.}}, \text{см}^{-1}$	$Ig\epsilon_{\text{макс.}}$
<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	CCl ₄	25000	1,88
	C ₂ H ₅ OH	25300	1,84
	40% диоксан—H ₂ O	25600	1,79
<i>m</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	CCl ₄	24700	1,88
	C ₂ H ₅ OH	25200	1,86
	40% диоксан—H ₂ O	25600	1,87
(CH ₃) ₃ C	CCl ₄	25600	1,21
	C ₂ H ₅ OH	25800	1,23
	40% диоксан—H ₂ O	26300	1,26

Полярность растворителя влияет на энергию $n \rightarrow \pi^*$ перехода, что отражается в положении максимума поглощения диазогруппы. Как видно из табл. 3, более полярные растворители сдвигают максимум поглощения α -диазосульфонов в сторону более коротких волн.

α -Диазосульфоны, подобно α -диазокетонам, образуют водородные связи ^{35, 36}. В обоих случаях донором протонов является метиновый водород диазофрагмента, а акцептором — сульфонильная или карбонильная группы. α -Диазосульфоны являются более сильными донорами протонов и более слабыми их акцепторами по сравнению с α -диазокетонами.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

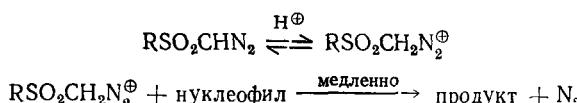
Для диазосульфонов характерны три типа превращений: 1) реакции с выделением азота; 2) реакции по азоту диазогруппы; 3) замещение α -водородного атома. Наиболее полно изучены превращения первого типа, гораздо меньше — реакции второго и особенно третьего типов. Говоря о химических свойствах диазосульфонов, следует иметь в виду, что изучение этих соединений ведется фактически лишь 10—15 лет, поэтому многие интересные превращения этого класса соединений еще не исследовались.

Ниже по типам механизмов реакций суммированы известные к настоящему времени химические превращения диазосульфонов.

1. Реакции, протекающие с образованием карбокатионов

К этому циклу превращений относятся реакции диазосульфонов с водой, кислотами, трет-бутилгипохлоритом, хлористым сульфурилом, а также с окислами азота.

Изучение гидролиза α -диазосульфонов ^{34, 37-40} в воде и в смесях: вода — диоксан показывает, что катализируемый кислотами распад протекает по бимолекулярному A-2 механизму. На первой стадии происходит быстрая обратимая протонизация исходного диазосульфона, а на следующей стадии, определяющей скорость реакции, возникающий диазониевый ион взаимодействует с молекулой нуклеофила, образуя конечный продукт реакции.



Исследованиями последних лет установлено⁴¹, что гидролиз 4-метил-фенилсульфонилдиазометана в смеси диоксан — вода в присутствии хлорной кислоты протекает через протонирование кислорода сульфонильной группы по механизму *A*-1, а в присутствии соляной кислоты — по механизму *A*-2 за счет более нуклеофильного хлорид-иона.

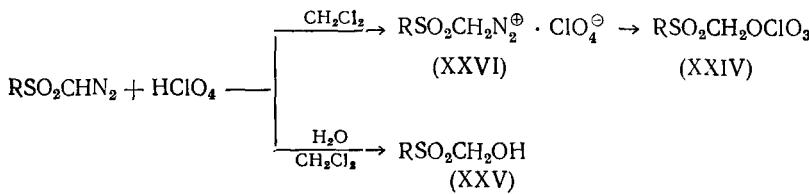
Электроноакцепторные заместители уменьшают, а электронодонорные увеличивают скорость гидролиза арилзамещенных *α*-диазосульфонов³⁴. Аналогичные закономерности были отмечены ранее в ряду *α*-диазокетонов⁴² и арилпроизводных диазометана⁴³.

Следует отметить, что гидролиз α -толилсульфонил- α -метилдиазометана¹⁶ в смеси диоксан — вода под действием хлорной кислоты протекает иначе и в зависимости от времени реакции дает различные продукты. Через 30 минут реакционная смесь содержит *p*-толуолсульфиновую кислоту, уксусный альдегид и *p*-толилсульфонилэтилен, а через 36 часов — уксусный альдегид и 1,2-ди(*толилсульфонил*)этан. Образование последнего происходит в результате взаимодействия *p*-толилсульфонилэтилена с присутствующей в реакционной смеси *p*-толуолсульфиновой кислотой.

Разложение диазометионата калия⁴⁴ в водных растворах катализируется сильными минеральными кислотами. Однако реакция начинается только при достаточно высокой концентрации кислоты. Особенно быстро гидролиз протекает в присутствии серной и хлорной кислот. Прибавление аниона хлора заметно снижает скорость реакции. Схема распада диазометионата калия не описана. Можно предположить, что на первой стадии реакции более сильная кислота вытесняет диазометионовую кислоту из ее соли, которая затем и расщепляется.

В среде инертных растворителей α -диазосульфоны образуют с минеральными и органическими кислотами сложные эфиры соответствующих α -оксиметилсульфонов. Отмечены некоторые различия в реакционной способностиmono- и дизамещенных α -диазосульфонов, а также α -диазо- β -оксосульфонов.

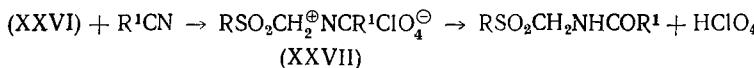
В реакции монозамещенных α -диазосульфонов с 70%-ной хлорной кислотой^{45, 46} в среде хлористого метиlena образуются ковалентные перхлораты (XXIV) с выходом 45%, и α -оксиметилсульфоны (XXV) с выходом 10%.



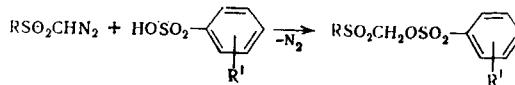
В среде ацетонитрила или нитрила пропионовой кислоты выход перхлората (XXIV) уменьшается и, помимо оксиметилсульфона (XXV), образуются сульфонилметиламиды уксусной и пропионовой кислот $RSO_2CH_2NHCOAlK$; $AlK = CH_3, C_2H_5$.

Авторы считают, что образующаяся в результате атаки хлорной кислоты ионная пара (XXVI) легко превращается в перхлорат (XXIV) благодаря низкой полярности растворителя. Оксипроизводное (XXV) возникает в результате конкуренции воды с перхлорат-ионом в атаке на катион диазония. В случае атаки ионной пары (XXVI) алкилнитрилом, которая облегчается вследствие сольватации (XXVI) полярными молекулами растворителя, и гидролиза возникающего при этом промежу-

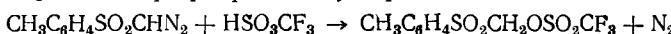
точного аддукта (XXVII) образуются сульфонилметиламиды.



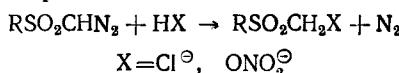
Ароматические сульфокислоты при взаимодействии с α -диазосульфонами образуют сульфонаты α -оксиметилсульфонов^{45, 47}.



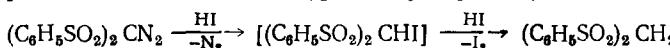
Значительный интерес представляют трифторметилсульфонаты α -оксиметилсульфонов, легко образующиеся при взаимодействии α -диазосульфонов с трифторметилсульфоновой кислотой⁴⁸.



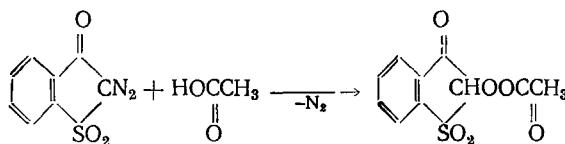
Эти соединения легко реагируют с различными нуклеофилами по типу S_N2 с образованием α -замещенных сульфонов. α -Диазосульфоны без затруднений реагируют с азотной и соляной кислотами^{29, 49}, реакция приводит к получению производных этих кислот.



В реакции ди-(фенилсульфонил)-диазометана с иодистоводородной кислотой⁵⁰ вместо ожидаемого ди-(фенилсульфонил)-иодметана образуется ди-(фенилсульфонил)-метан. Очевидно, промежуточный ди-(фенилсульфонил)-иодметан восстанавливается второй молекулой иодистоводородной кислоты до ди-(фенилсульфонил)-метана.

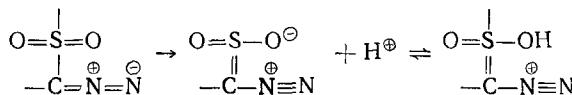


α -Диазо- β -оксосульфоны менее реакционноспособны по отношению к кислотам по сравнению с α -диазосульфонами. Так, 2-диазо-2,3-дигидротионафтенон-3-1,1-диоксид реагирует с уксусной кислотой только при нагревании и в присутствии меди в качестве катализатора²².



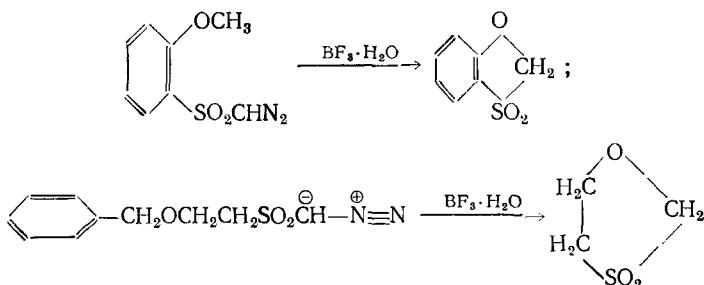
Бис-(арилсульфонил)-диазометаны еще более устойчивы к действию кислот. *Бис*-(фенилсульфонил)-диазометан¹⁹, например, можно перекристаллизовать из ледяной уксусной кислоты.

Такое поведение α -диазо- β -кетосульфонов и *бис*-(арилсульфонил)-диазометанов объясняется перехватом протона, атакующего α -углеродный атом, сульфонильной группой.

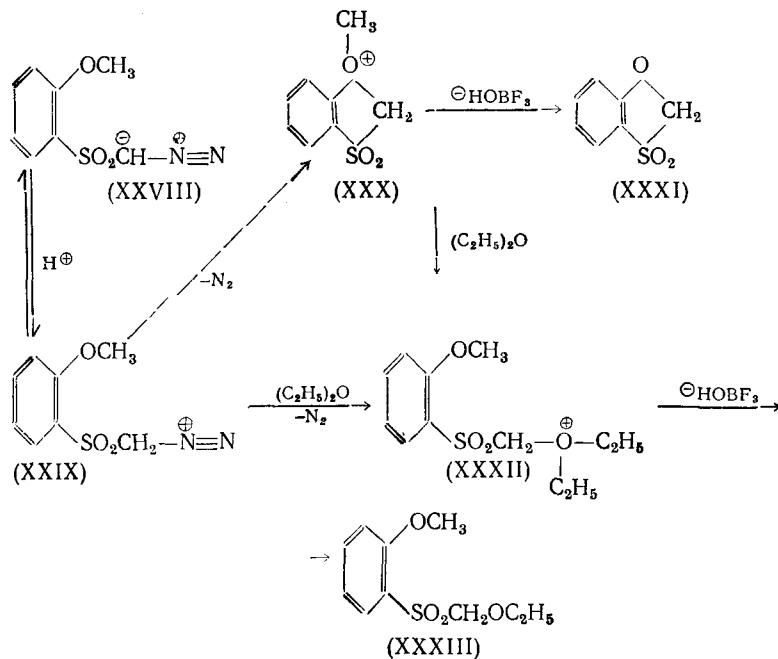


Аналогичные закономерности наблюдаются и в ряду α -диазокетонов. Однако в случае α -диазосульфонов в результате большей активности сульфонильной группы эти явления выражены более отчетливо.

Некоторые α -диазосульфоны под действием кислот подвергаются реакциям циклизации. Так, α -метоксифенилсульфонилдиазометан и бензиловый эфир оксиэтилсульфонилдиазометана в эфирном растворе при действии гидрата трехфтористого бора превращаются соответственно в 1,3-бензооксатиолан-3,3-диоксид и 1,3-оксатиолан-3,3-диоксид⁵¹.

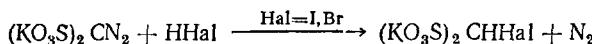


На первой стадии реакции происходит протонирование исходного диазосульфона (XXVIII). Образующийся при этом диазониевый ион (XXIX) отщепляет азот, превращаясь в оксониевый ион (XXX). Последний переходит в конечный 1,3-бензооксатиолан-3,3-диоксид. При взаимодействии (XXIX) или (XXX) с молекулами растворителя образуется промежуточный оксониевый ион (VVVII), превращающийся в α -этокси- α -о-метоксифенилсульфонилметан (XXXIII).

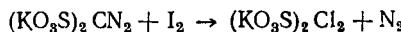


При исключении из сферы реакции диэтилового эфира и проведения ее в хлористом метилене выход оксатиолана (XXXI) возрастает до 72% вместо 65%.

Диазометионат калия реагирует с галогеноводородными кислотами с образованием солей галогенометионовой кислоты^{9, 52}.

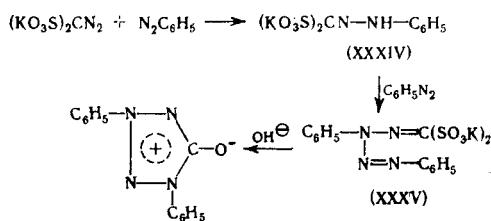


При взаимодействии диазометионата калия с иодом⁹ выделена дикалиевая соль дииодметандисульфоновой кислоты.

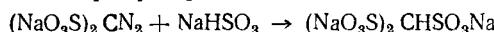


Следует отметить, что образующиеся в этих реакциях малоизученные производные метионовой кислоты представляют существенный интерес в качестве химических реагентов.

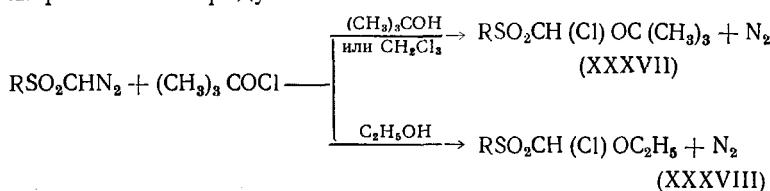
Диазометионат калия вступает во взаимодействие с ароматическими диазосоединениями. Так, в реакции с ацетатом фенилдиазония образуется фенилгидразон (XXXIV)⁵³, который в избытке гидрата фенилдиазония превращается в диазобензолфенилгидразон метионата калия (XXXV). Последний под действием щелочи превращается в 1,3-дифенилтетразолон⁵⁴.



Диазометионат натрия легко реагирует с бисульфитом натрия с образованием соли метантрисульфоновой кислоты^{9, 17}.

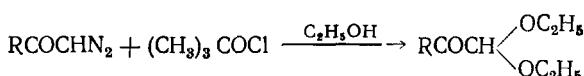


Взаимодействие α -диазосульфонов с *трет*-бутилгипохлоритом протекает по ионному механизму. В зависимости от растворителя могут быть получены различные продукты⁵⁵.



На первой стадии этой интересной реакции происходит присоединение электрофильного хлора *трет*-бутилгипохлорита к α -углеродному атому диазосульфона с образованием ионной пары $RSO_2CH(Cl)N_2^+ \cdot BtO^-$ (XXXVI), сольватированной молекулами *трет*-бутанола. Образование сульфона (XXXVII) происходит в результате вытеснения азота либо *трет*-бутиоксианионом, либо молекулами *трет*-бутанола. В этиловом спирте сульфон (XXXVIII) возникает в результате сольволиза ионной пары (XXXVI) растворителем. Следует отметить, что разрушение (XXXVI) сопровождается образованием нескольких побочных продуктов, состав которых пока не установлен.

В отличие от α -диазосульфонов, α -диазокетоны реагируют с *трет*-бутилгипохлоритом с образованием ацеталей⁵⁵.

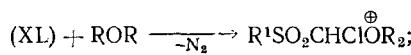
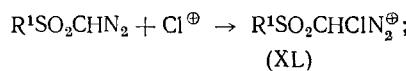
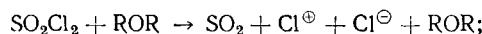


Это объясняется различной способностью атома хлора в α -хлор- α -аллоксметилсульфонах (XXXVII) или (XXXVIII) и α -хлор- α -аллоксметил-

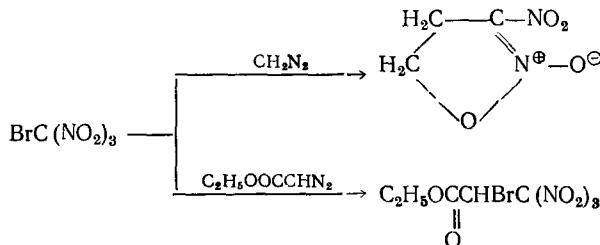
кетонах (XXXIX) к нуклеофильному замещению⁵⁶.



Движущей силой реакции α -диазосульфонов с хлористым сульфурилом в эфире⁵⁷ является атака диазопроизводного катионом хлорония, образующимся при взаимодействии хлористого сульфурила с эфиром. Возникающий при этом диазониевый ион (XL) в среде эфира превращается в оксониевый ион (XLI). Последний в результате нуклеофильной атаки хлорид-ионом превращается в α -хлор- α -алкоксисульфон.

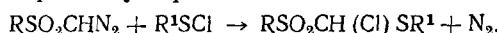


Следует отметить, что в последнее время наблюдается повышенный интерес исследователей к реакциям диазопроизводных с соединениями, являющимися донорами положительных ионов галогенов. Многие из этих реакций позволяют найти новые методы синтеза ацеталей, галогензамещенных эфиров, сульфонов, гетероцепенных и гетероциклических соединений. В качестве примера можно привести реакции диазометана и диазоуксусного эфира с бромтринитрометаном⁵⁸, приводящие соответственно к N-окиси-3-нитроизоксазолина и этиловому эфиру α -бром- β , β , β -тринитропропионовой кислоты.



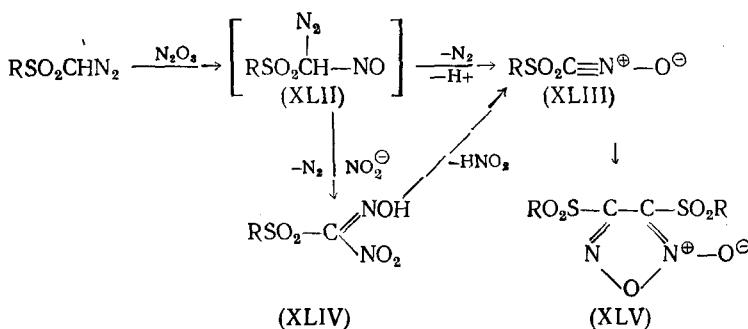
Можно ожидать, что дальнейшее изучение таких реакций α -диазосульфонов приведет к синтезу новых интересных сульфонов.

В реакции α -диазосульфонов с сульфенилхлоридами образуются α -хлор- α -алкилсульфенилсульфоны⁵⁹.



Эти соединения имеют четыре различных заместителя при одном углеродном атоме и являются, таким образом, асимметричными производными ортомуравиной кислоты. По мнению авторов⁵⁹, возможны три аспекта исследования этого нового класса соединений: изучение реакционной способности хлора в реакциях нуклеофильного замещения; связывание углерода при центральном атоме основными реагентами, что должно привести к соединениям карбенOIDного типа; исследование перегруппировки Фаворского в случае $\text{R} = \text{ArCH}_2$.

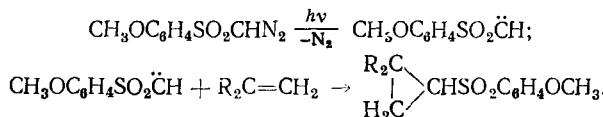
Недавно описана реакция α -диазосульфонов с трехокисью азота⁶⁰. Взаимодействие начинается с атаки диазопроизводного катионом нитрозония. Промежуточный диазониевый ион (XLII) отщепляет азот, превращаясь в окись нитрила (XLIII), или реагирует с нитрит-ионом, образуя нитроловую кислоту (XLIV), которая после выделения азотистой кислоты также превращается в окись нитрила (XLIII). Последняя димеризуется в фуроксан (XLV).



Синтез фуроксанов представляет существенный интерес, так как эти соединения обладают противолейкемической активностью⁶¹ и являются ускорителями роста растений⁶².

2. Реакции с образованием сульфонилкарбенов

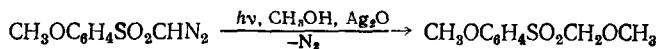
Диазосульфоны являются удобным источником сульфонилкарбенов. Возникновение последних обнаружено при образовании соответствующих производных циклопропана в реакции фотолиза α -диазосульфонов в присутствии олефинов^{63, 64}.



Реакцию проводят в смеси алкен — бензол 10 : 1 в атмосфере азота. Бензол добавляют для увеличения растворимости диазосульфона. Хорошие выходы циклопропанов (75—85 %) оправдывают эту операцию, хотя сам бензол, как известно, также применяют для связывания карбенов. Однако в данном случае сульфонилкарбены реагируют с алкенами значительно быстрее, чем с бензолом.

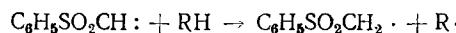
Присоединение сульфонилкарбена к *цис*- и *транс*-бутену-2 является *цис*-стереоспецифическим⁶⁴, что свидетельствует о синглетном состоянии несвязанных электронов в карбене.

Образование *p*-метоксифенилсульфонилкарбена постулировано при разложении *p*-метоксифенилсульфонилдиазометана в метаноле⁶². Реакция протекает под действием УФ-облучения в присутствии окиси серебра и приводит к образованию *p*-метоксифенилметоксиметилсульфона.

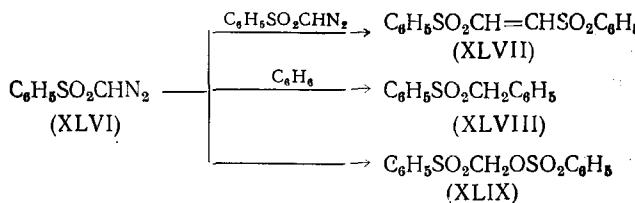


Возникновение сульфонилкарбена наблюдается также при термическом разложении фенилсульфонилдиазометана в бензole⁶⁵. При этом наря-

ду с продуктом димеризации карбена — 1,2-дифенилсульфонилэтиленом образуется небольшое количество продукта внедрения карбена в связь C—H бензола — фенилсульфонилфенилметана⁶⁵. Кроме этих продуктов, образуется эфир бензолсульфокислоты и фенилсульфонилкарбинала (XLIX). Авторы считают, что образование этого продукта можно объяснить распадом исходного диазосульфона на радикал фенилсульфонила RSO_2^\cdot , который захватывает кислород. Получающийся при этом радикал сульфонилоксида RSO_2^\cdot реагирует с фенилсульфонилметильным радикалом, образующимся по реакции:

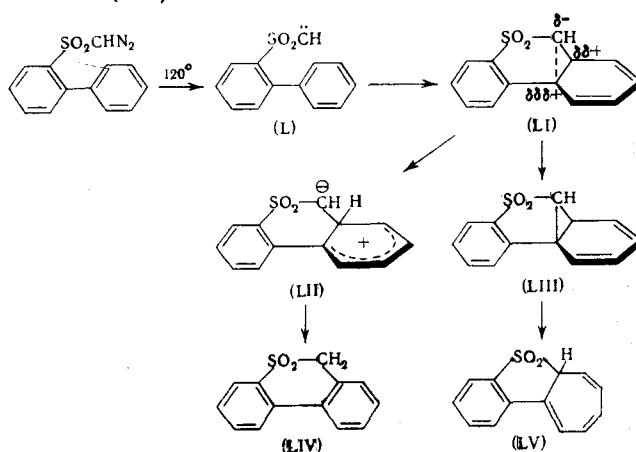


Димеризация указанных радикалов и дает конечный эфир (XLIX). При фотолизе (XLVI) в бензоле (XLVII) фактически не образуется, выход (XLVIII) остается тем же, а выход (XLIX) заметно возрастает.

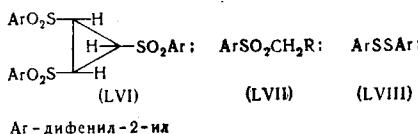


Фотолиз и термолиз (XLVI) в циклогексене⁶⁵ приводят к *экзо*- и *эндо*-7-фенилсульфонилноркаранам в отношении 68 : 32; соединения (XLVII) и (XLIX) не обнаружены. Термическое разложение фенилсульфонилдиазометана в циклогексане приводит к образованию продукта внедрения $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ с выходом 43% и соединения (XLIX) с выходом 6,9%. Фотолитический распад диазосульфона (XLVI) в этом же растворителе дает упомянутый продукт внедрения с выходом 12% и соединение (XLIX) с выходом 39%.

Термическое разложение дифенил-2-сульфонилдиазометана при 120° приводит к внутримолекулярным продуктам внедрения карбена (L) в связь C—H или C—C⁶⁶. Эта реакция, по мнению авторов, протекает через промежуточный внутримолекулярный комплекс (LI), который переходит или в σ -комплекс (LII), или в промежуточный норкардиен (LIII). Последние превращаются в продукт внедрения по C—H (LIV) или C—C связям (LV).

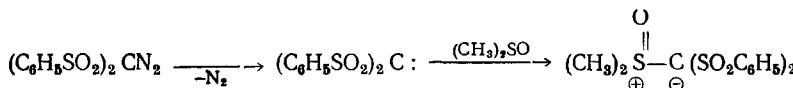


Кроме двух циклических сульфонов (LIV) и (LV), авторы обнаружили производное циклопропана (LVI), сульфон (LVII) и дисульфид (LVIII).

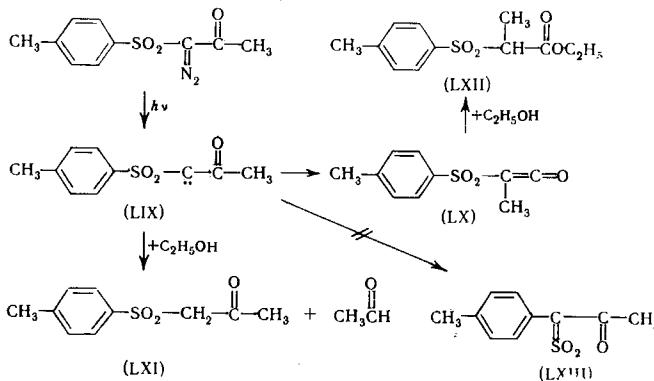


Образование соединения (LVIII) можно объяснить распадом исходного диазосульфона на арилзамещенные сульфонильные радикалы с последующим восстановлением и димеризацией последних. Сульфон (LVII) возникает в результате внедрения сульфонилкарбена в связь C—H растворителя, циклопропан (LVI) образуется, вероятно, за счет тримеризации арилсульфонилкарбена.

Образование сульфонилкарбенов при УФ-облучении *бис*-(фенилсульфонил)-диазометана в среде полярных растворителей позволило разработать интересный метод синтеза соединений илидного типа¹⁹.



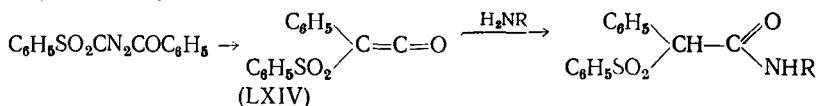
Описаны попытки провести перегруппировку Вольфа в ряду α -диазо- β -оксосульфонов при их фотолитическом или термическом разложении. Однако изучение фотолиза α -ацетил-*p*-толилсульфонилдиазометана⁶⁷ в этаноле показало, что образующийся после отщепления азота карбен (LIX) перегруппировывается либо в кетен (LX) (α -кетокарбенное поведение), либо реагирует с этанолом, превращаясь в ацетил-*p*-толилсульфонилметан (LXI) и ацетальдегид. Метилтолилсульфонилкетен (LX) при взаимодействии с этанолом образует этиловый эфир метилтолилсульфонилуксусной кислоты (LXII).



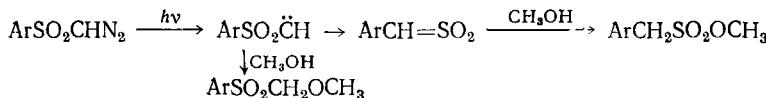
Продукт присоединения этанола к толилацетилсульфену (LXIII) выделен не был. Это свидетельствует о том, что перегруппировка карбена (LIX) в сульфен (LXIII), подобная перегруппировке Вольфа, в данном случае не реализуется.

Термолиз α -бензоилфенилсульфонилдиазометана при 100—110° в мезитилене²⁵ приводит к фенилфенилсульфонилкетену (LXIV), который

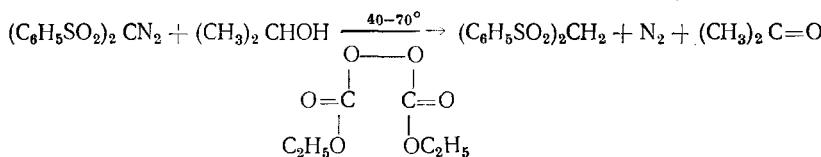
в присутствии аминов превращается в N-замещенные амиды фенилфенилсульфонилуксусной кислоты.



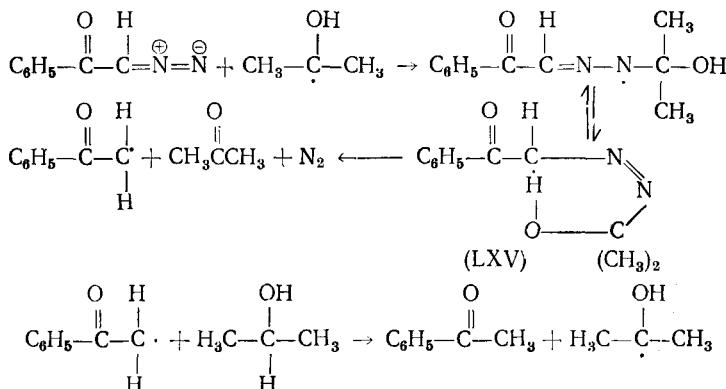
При облучении арилзамещенных α -диазосульфонов в метаноле при -10° в атмосфере азота⁶⁷ были выделены метиловый эфир арилсульфонилкарбинала и (с небольшим выходом) метиловый эфир α -арилметансульфоновой кислоты. Образование последнего происходит, по-видимому, в результате перегруппировки Вольфа арилсульфонилкарбена в арилсульфен, который и взаимодействует с метанолом.



При нагревании *бис*-(фенилсульфонил)-диазометана в изопропиоловом спирте в присутствии диэтилпероксидикарбоната образуются радикалы, которые реагируют с упомянутым диазосульфоном, образуя продукт восстановительного отщепления азота⁶⁹.

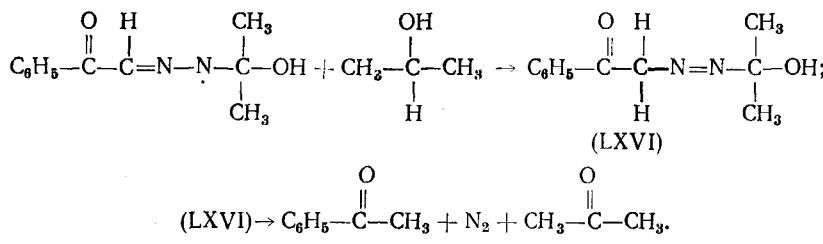


Реакция с α -диазокетонами протекает по аналогичной схеме. Для нее предложен следующий механизм:



В результате разложения перекиси диэтилкарбоната происходит отщепление протона от изопропилового спирта с образованием изопропилового радикала, который при взаимодействии с молекулой диазокетона образует гидразонил-радикал с неспаренным электроном у атома азота. Последний находится в равновесии с С-радикальной формой (LXV). Радикал (LXV) расщепляется на ацетон, азот и бензоилметильный радикал. Взаимодействие последнего с растворителем дает продукт восстановительного элиминирования азота и исходный изопропилол.

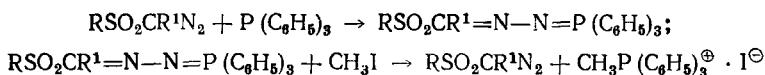
По альтернативной схеме, возникающей на первой стадии гидразон-нил-радикал реагирует с молекулами растворителя, образуя азосоединение (LXVI), которое распадается с выделением азота на конечный продукт реакции и ацетон.



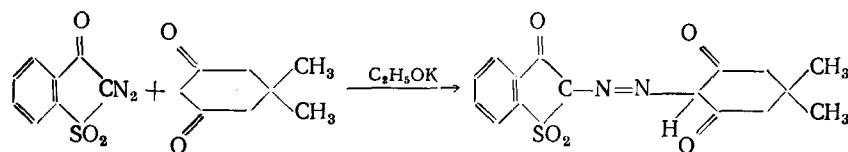
3. Реакции по азоту диазогруппы

Важный раздел химии диазосульфонов составляют реакции по азоту диазогруппы; некоторые из них ранее изучены для других диазопроизводных.

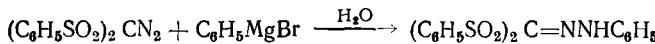
Трифенилфосфин образует с диазосульфонами трифенилфосфазины^{19, 24, 27, 29, 30}, которые можно использовать для идентификации диазосульфонов и получения их в чистом виде.



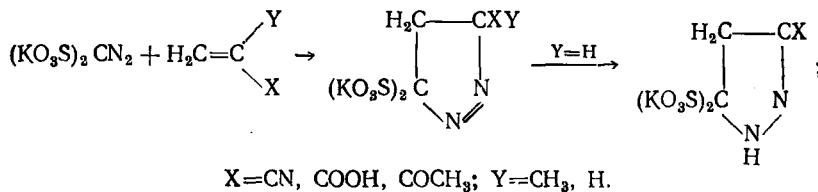
α -Диазо- β -оксосульфоны реагируют с соединениями, содержащими активированную метиленовую группу, с образованием азопроизводных²².



Дикман¹⁹ наблюдал образование фенилгидразона бис-(фенилсульфонил)-формальдегида в реакции бис-(фенилсульфонил)-диазометана с фенилмагнийбромидом.

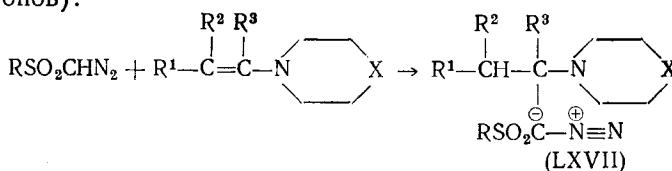


Хорошо известная в ряду диазоалканов⁷⁰ реакция образования пиразолинов описана и в ряду диазосульфонов на примере взаимодействия диазометионата калия с рядом непредельных соединений⁷¹.

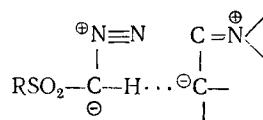


Недавно было обнаружено, что α -диазосульфоны легко присоединяются к двойной связи замещенных енаминов⁷². При этом наблюдается образование продуктов С-алкилирования (LXVII) по α -углеродному атому диазосульфона, но не пиразолинов (как это происходит в случае

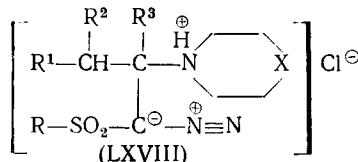
α -диазокетонов).



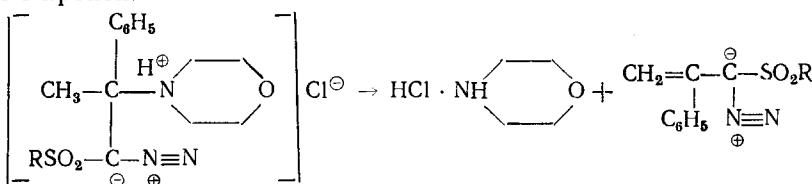
Такое различие в поведении α -диазосульфонов и α -диазокетонов авторы объясняют большей способностью метиновых протонов α -диазосульфонов к образованию водородной связи с енаминами в переходном комплексе.



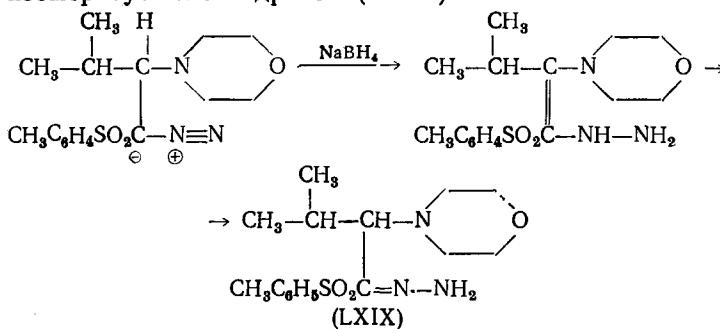
Аддукт (LXVII) устойчив, образует с соляной кислотой в эфире солянокислую соль (LXVIII), способную к дальнейшим превращениям.



Так, в случае $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{O}$ в хлороформе при комнатной температуре происходит отщепление хлористоводородной соли морфолина и образуется непредельный диазосульфон — 3-диазо-2-фенил-3-тозил-1-пропен.

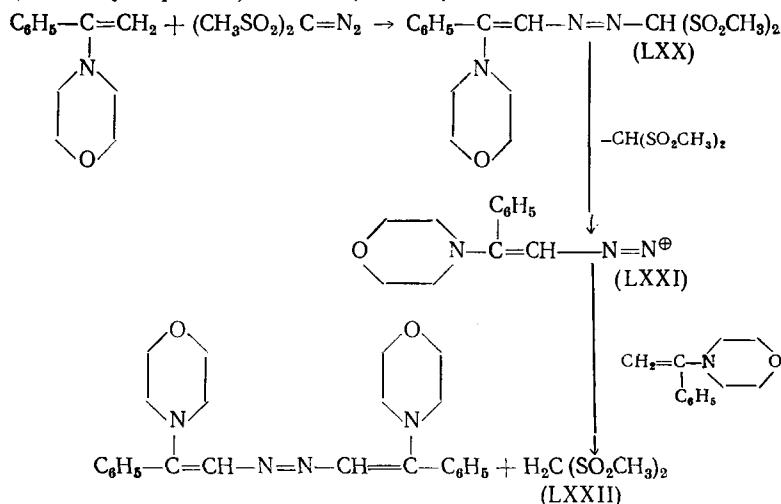


Диазосульфон (LXVII) ($\text{R}=\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$; $\text{R}^3=\text{H}$; $\text{X}=\text{O}$) восстанавливается в метаноле боргидридом натрия до 1-гидразино-3-метил-2-морфолино-1-тозилбутена-1, который под действием соляной кислоты изомеризуется в гидразон (LXIX).

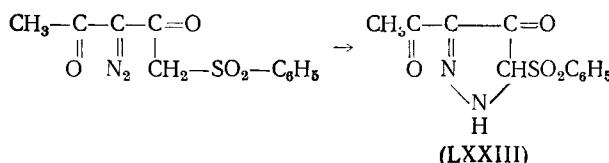


Реакция *бис*-(алкилсульфонил)-диазометанов с енаминами протекает по другой схеме. При взаимодействии *бис*-(метилсульфонил)-диазометана⁷³ с α -морфолинстиролом первоначально образуется азосоеди-

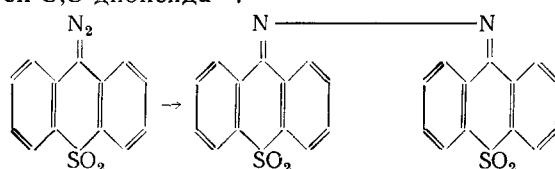
нение (LXX), которое отщепляет анион *бис*-(метилсульфонил)-метана, образуя диазониевый ион (LXXI). Последний со второй молекулой енамина образует 1,6-диморфолино-1,6-дифенил-3,4-диаза-1, 3, 5-гексатриен и *ди*-(метилсульфонил)-метан (LXXII).



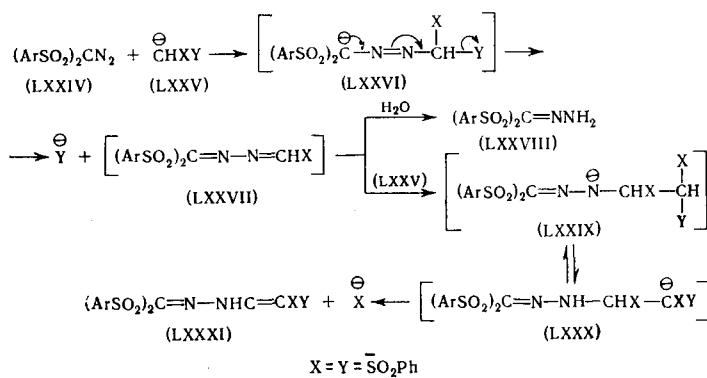
К реакциям, проходящим без выделения азота, относится интересная внутримолекулярная циклизация 3-диазо-5-фенилсульфонилпентандиона-2,4 в соответствующий пиразолон (LXXIII) под действием этилата калия⁷⁴:



9-Диазотиоксантен-S, S-диоксид в этих же условиях образует азин 9-окситиоксантен-S,S-диоксида²⁷.

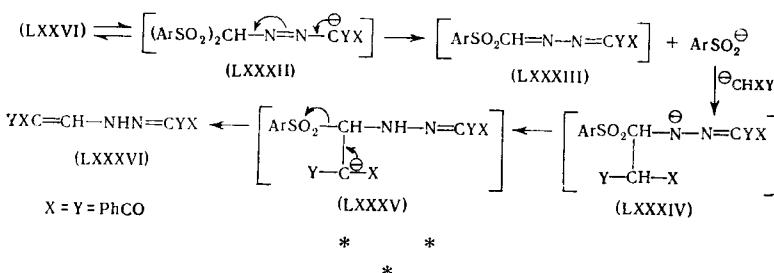


Недавно Хейс и Холт²⁸ описали интересную реакцию между *бис*-(арилсульфонил)-диазометанами и натриевой солью *бис*-(фенилсульфонил)-метана. Взаимодействие протекает в тетрагидрофуране при 0° и приводит к образованию бензолсульфината натрия и винилгидразона (LXXXI).



Образование винилгидразонов авторы объясняют сочетанием арилдиазосульфона (LXXIV) с карбанионом (LXXV). Реакции сочетания диазосульфонов с трифенилfosфином и фенилмагнийбромидом уже были отмечены. Данная реакция, по мнению исследователей, является первым примером, когда нуклеофил замещает водородный атом при карбанионном центре. Отщепление арилсульфинат иона из аддукта (LXXVI) приводит, вероятно, к азину (LXXVII), который гидролизуется в гидразон (LXXVIII) в случае водных растворителей. В безводной среде нуклеофильная атака на азин LXXVII второй молекулой карбаниона приводит к возникновению аддукта (LXXIX), таутомер которого (LXXX) может отщепить сульфинат-ион в (LXXX), образуя винилгидразон (LXXXI).

Если карбанион содержит карбонильные группы, то аддукт (LXXXVI) превращается, вероятно, в таутомер (LXXXII). В противном случае нельзя объяснить отщепление сульфинат-иона (LXXXII) \rightarrow (LXXXIII). В пользу этой точки зрения свидетельствует тот факт, что отщепление оставшейся сульфонильной группы из азина (LXXXIII) с последующей атакой второй молекулой карбаниона происходит, вероятно, по схеме (LXXXIII) \rightarrow (LXXXIV) \rightarrow (LXXXV) \rightarrow (LXXXVI). Тетракарбонилвинилгидразон (LXXXVI) образуется по механизму возникновения тетрасульфонилвинилгидразона.



С момента начала широкого исследования α -диазосульфонов прошло 12 лет. Однако за столь короткий срок разработаны основы химии, выявлены особенности и намечены пути практического использования этого интересного класса соединений.

Внимание исследователей к α -диазосульфонам обусловлено различными причинами. Прежде всего следует отметить, что эти соединения являются ценными препаративными реагентами, позволяющими вводить сульфонильную группу в различные органические соединения. α -Диазосульфоны открывают путь к таким интересным гетероциклическим системам, как сульфонилфуроксаны⁶⁰, оксатиоланы⁵¹ и др.^{54, 71}. Они являются исходными соединениями в синтезе сульфонилзамещенных циклодопропанов^{63, 64}.

Значительный интерес представляет изучение биологической активности α -диазосульфонов. В этом отношении обращает на себя внимание устойчивый и малотоксичный диазометионат калия, обладающий противоопухолевой активностью. По аналогии с α -диазокетонами α -диазосульфоны могут обладать, очевидно, мутагенной и противосудорожной активностью⁷⁵.

Наличие атома азота, который можно отщепить при нагревании или под действием химических реагентов, позволяет использовать α -диазосульfony, в частности диазометионат калия, в качестве порообразователя в каучуке⁷⁶.

Выявлен ряд особенностей в химическом поведении α -диазосульфонов. Так, в отличие от α -диазокетонов, α -диазосульфоны, как правило,

не вступают в перегруппировку Вольфа, легко присоединяются к двойной связи енаминов с сохранением диазогруппы, своеобразно реагируют с трет-бутилгипохлоритом и т. д.

Дальнейшее выявление отличий в строении и химических свойствах диазогруппы α -диазосульфонов и других алифатических диазосоединений будет способствовать углублению наших знаний в этой области химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Дьяконов, Алифатические диазосоединения, изд. ЛГУ, Л., 1958.
2. B. Eistert, M. Regitz, G. Heck, H. Schwall, Methoden zur Herstellung und Umwandlung von aliphatischen Diazoverbindungen, Stuttgart, 1968.
3. Л. Л. Родина, И. К. Коробицына, Усп. химии, 36, 611 (1967).
4. О. П. Студзинский, И. К. Коробицына, Усп. химии, 39, 1754 (1970).
5. R. Huisgen, Angew. Chem., 67, 439 (1955).
6. А. Л. Фридман, Г. С. Исмагилова, В. С. Залесов, С. С. Новиков, Усп. химии, 41, 722 (1972).
7. M. Regitz, Synthesis, 1972, 351.
8. G. W. Cowell, A. Ledwith, Quart. Revs., 24, 109 (1970).
9. H. V. Pechmann, Ph. Mank, Ber., 28, 2374 (1895).
10. J. Strating, A. M. v. Lensen, Rec. trav. chim., 81, 966 (1962).
11. F. Klages, Angew. Chem., 74, 725 (1962).
12. F. Arndt, B. Eistert, M. Partale, Ber., 60, 1364 (1927).
13. E. Ayca, Rec. Fac. Sci. Istanbul (C) 22, 371 (1957); C. A., 53, 11287g (1959).
14. G. Opitz, K. Fischer, Angew. Chem., 77, 41 (1965).
15. F. Arndt, H. Scholz, Ber., 66, 1012 (1933).
16. B. Michel, J. F. McGarry, H. Dahn, Chimia, 27, 320 (1973).
17. P. Fanti, I. Fisch, J. prakt. Chem., 124, 159 (1930).
18. J. Diekmann, J. Org. Chem., 28, 2933 (1963).
19. J. Diekmann, Там же, 30, 2272 (1965).
20. H. E. Zimmerman, S. Somasekhara, J. Am. Chem. Soc., 62, 5865 (1960).
21. F. Klages, K. Bott, Ber., 97, 735 (1964).
22. M. Regitz, Там же, 98, 36 (1965).
23. A. M. v. Leusen, P. M. Smid, J. Strating, Tetrahedron Letters, 1965, 337.
24. O. Hodson, G. Holt, P. K. Woll, J. Chem. Soc., (C), 1968, 2201.
25. M. Regitz, W. Bartz, Ber., 103, 1477 (1970).
26. M. Regitz, H. I. Geelhaar, J. Hocker, Там же, 102, 1743 (1969).
27. M. Regitz, Там же, 97, 2742 (1964).
28. G. Heyes, G. Holt, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1, 1973, 189.
29. A. M. v. Leusen, J. Strating, Rec. trav. chim., 84, 151 (1965).
30. J. Strating, J. Ueeres, A. M. v. Leusen, Там же, 85, 1061 (1966).
31. J. B. F. N. Engberts, J. Strating, Там же, 83, 733 (1964).
32. A. M. v. Leusen, J. Strating, Там же, 84, 140 (1965).
33. A. Hantsch, J. Lifschitz, Ber., 45, 3023 (1912).
34. J. B. F. N. Engberts, G. Zuidema, B. Zwanenburg, J. Strating, Rec. trav. chim., 88, 641 (1969).
35. J. B. F. N. Engberts, G. Zuidema, Там же, 89, 741 (1970).
36. J. B. F. N. Engberts, Там же, 87, 992 (1968).
37. B. Zwanenburg, J. B. F. N. Engberts, J. Strating, Tetrahedron Letters, 1964, 547.
38. B. Zwanenburg, J. B. F. N. Engberts, Rec. trav. chim., 84, 165 (1965).
39. B. Zwanenburg, J. B. F. N. Engberts, Tetrahedron Letters, 1967, 831.
40. B. Zwanenburg, J. B. F. N. Engberts, Tetrahedron, 24, 1737 (1968).
41. C. W. Thomas, L. L. Leveson, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1973, 20.
42. L. L. Leveson, C. W. Thomas, J. Chem. Soc., B, 1967, 680.
43. O. Bethell, J. O. Callister, J. Chem. Soc., 1963, 3803.
44. F. Nesh, J. Phys. Chem., 62, 566 (1958).
45. J. B. F. N. Engberts, B. Zwanenburg, Tetrahedron Letters, 1967, 831.
46. A. Bruggink, B. Zwanenburg, J. B. F. N. Engberts, Tetrahedron, 25, 5655 (1969).
47. A. Bruggink, B. Zwanenburg, Там же, 26, 4995 (1970).
48. K. Hovins, J. B. F. N. Engberts, Tetrahedron Letters, 1972, 2477.
49. A. Bruggink, B. Zwanenburg, J. B. F. N. Engberts, Tetrahedron, 27, 4571 (1971).
50. А. Л. Фридман, Ю. С. Андрейчиков, В. Л. Гейн, ЖОрХ (в печати).
51. A. M. v. Leusen, O. Richters, J. Strating, Rec. trav. chim., 85, 323 (1966).
52. H. I. Becker, Там же, 48, 619 (1929).
53. H. v. Pechmann, Ber., 29, 2161 (1896).
54. W. V. Farrar, J. Chem. Soc., 1964, 906.

55. *B. Zwanenburg, W. Middelbos, G. L. K. Hemke, J. Strating*, Rec. trav. chim., **90**, 429 (1971).
56. *F. G. Bordwell, W. Branner*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4654 (1964).
57. *W. Middelbos, B. Zwanenburg, J. Strating*, Rec. trav. chim., **90**, 435 (1971).
58. *А. Л. Фридман, Ф. А. Габитов, В. Д. Сурков*, ЖОрХ, **8**, 2457 (1972).
59. *J. Strating, J. Reitsema*, Rec. trav. chim., **85**, 421 (1966).
60. *J. F. J. Enghersen, J. B. F. N. Engberts*, Synth. Commun., **1**, 121 (1971).
61. *P. B. Grosh, M. W. Whitehouse*, J. Med. Chem., **11**, 305 (1968).
62. *N. Kenneth*, Пат. США 341067 (1968); C. A., **70**, P56596m (1969).
63. *A. M. v. Leusen, R. J. Mulder, J. Strating*, Tetrahedron Letters, **1964**, 543.
64. *A. M. v. Leusen, R. J. Mulder, J. Strating*, Rec. trav. chim., **86**, 225 (1967).
65. *R. A. Abramovitch, J. Roy*, Chem. Commun., **1965**, 542.
66. *R. A. Abramovitch, V. Alexanian, E. M. Smith*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1972**, 893.
67. *A. M. v. Leusen, P. M. Smid, J. Strating*, Tetrahedron Letters, **1967**, 1165.
68. *R. J. Mulder, A. M. v. Leusen, J. Strating*, Там же, **1967**, 3057.
69. *L. Horner, H. Schwarz*, Ann., **747**, 1 (1971).
70. *J. Bastid, N. Ghandoor, O. Heri-Roussen, J. Soulier*, C. r. Acad. sci. (C), **1973**, 276.
71. *A. P. Kottenhahn*, J. Org. Chem., **28**, 3433 (1963).
72. *A. M. v. Leusen, B. A. Reith, R. J. Mulder, J. Strating*, Angew. Chem., **83**, 290 (1971).
73. *U. Schollkopf, E. Wiskott, K. Riedel*, Там же, **80**, 153 (1968).
74. *M. Regitz, H. J. Geelhaar*, Ber., **101**, 1473 (1968).
75. *А. Л. Фридман, В. С. Залесов, Н. А. Колобов, К. Н. Долбилькин, И. К. Мусеев*, Хим. фарм. ж., **8**, 1974 (в печати).
76. *D. A. Rogers, A. M. Stevens*, Пат. США 2825747 (1958); РЖХим., **1959**, 69906.

Пермский государственный фармацевтический
институт
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР Москва