

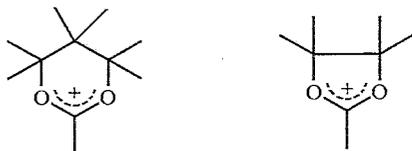
Т. П. Косулина, В. Г. Кульневич

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОЛЕЙ 1,3-ДИОКСАНИЯ

(ОБЗОР)

Обобщены литературные данные, касающиеся методов синтеза, строения, спектральных характеристик, химических свойств солей 1,3-диоксания.

Соли 1,3-диоксания наряду с 1,3-диоксоланиевыми представляют собой своеобразный класс неароматических циклических карбоксониевых соединений, имеющих положительный заряд на мезоуглеродном атоме фрагмента O—C⁺—O. Наличие стабилизированного карбокатиона делает ацилоксониевые соли удобными моделями для изучения реакционной способности и поведения карбениевых ионов. Соли 1,3-диоксолания являются более изученными, чем соли 1,3-диоксания, что до недавнего времени определялось их большей стабильностью и наличием удобного метода синтеза ацилированием пинаконгидрата ацилийперхлоратами [1]. Данные последних лет свидетельствуют о различиях в реакционной способности сходных по структуре солей в зависимости от наличия и положения заместителей в пяти- или шестичленном циклах, причем преимущественно используются соли 1,3-диоксания, а не 1,3-диоксолания.

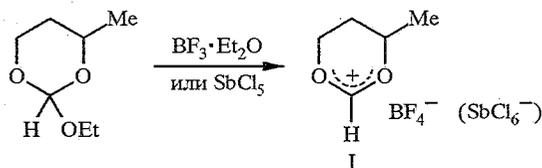


Опубликованный Питтманом с соавторами обзор [2] по неароматическим 1,3-гетерокарбениевым ионам (1,3-диоксолания, 1,3-диоксания, 1,3-оксатиолания, 1,3-тиолания, 1,3-тиания, 1,3-оксатиания, 1,3-тиазолияния, 1,3-оксазолияния) содержит данные о солях 1,3-диоксания лишь до 1970 г. включительно. За последнее время значительно расширены сведения о солях 1,3-диоксания, а также 1,3-диоксолания, довольно полно охарактеризованных в обзоре Г. Н. Дорофеенко и Л. В. Межеричкой [1]. Поэтому настоящий обзор ставит своей целью дополнить, обобщить и систематизировать имеющиеся сведения о методах синтеза, строении, спектральных характеристиках и свойствах солей 1,3-диоксания, при этом для сопоставления приводятся и некоторые новые данные о солях 1,3-диоксолания.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА СОЛЕЙ 1,3-ДИОКСАНИЯ

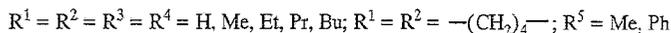
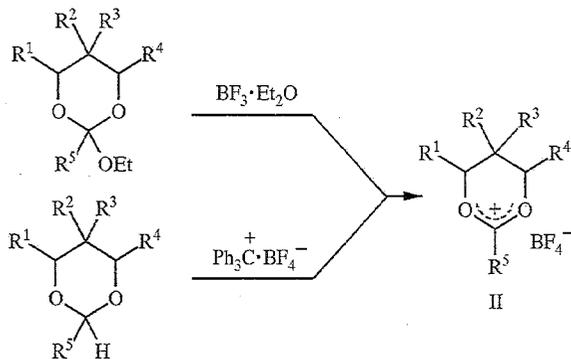
1,3-Диоксаний-катионы в химии кислородсодержащих соединений долгое время рассматривались как нестабильные интермедиаты [3—9].

Из 1,3-диоксанов. Впервые в 1958 году Меервейну удалось выделить в кристаллическом состоянии 1,3-диоксаниевые соли, карбоксониевая система которых стабилизирована неорганическим анионом. При этом он исходил из 4-метил-2-этокси-1,3-диоксана, действуя акцепторным реагентом BF₃·Et₂O или SbCl₅ [9].

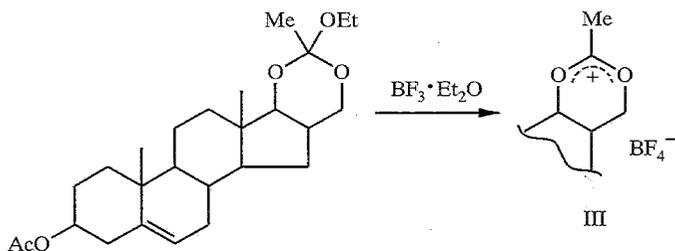


В дальнейшем синтез солей осуществляли исходя из 1,3-диоксанов (циклических ацеталей, кеталей, ортоэфиров) путем отрыва от атома С(2) цикла гидрид-иона или алкоксигрупп при действии таких агентов, как Ph_3C^+ , Et_3O^+ , $\text{EtBr} + \text{AgBF}_4$, SbCl_5 , BF_3 [10—13].

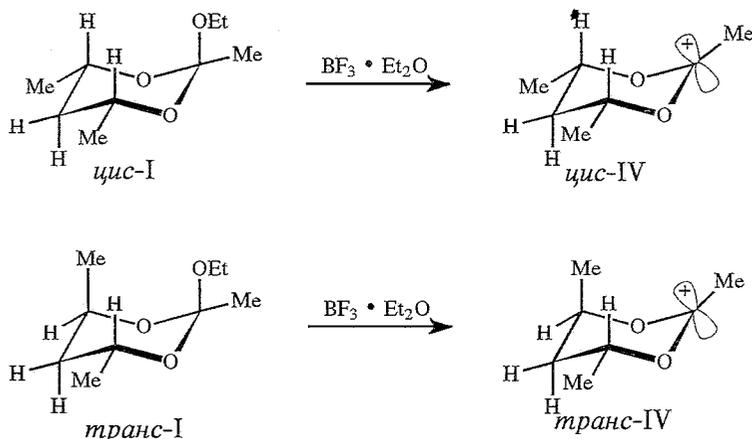
Метод Меервейна использовали Шнейдер с сотрудниками для синтеза 2-метил- и 2-фенилзамещенных солей 1,3-диоксания II [10—12]. Показан эффективный отрыв гидрид-иона катионом тритилкарбения ($\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$). Отмечены наилучшие выходы диоксаниевых солей II при $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{H}$ и $\text{R}^2 = \text{R}^3$.



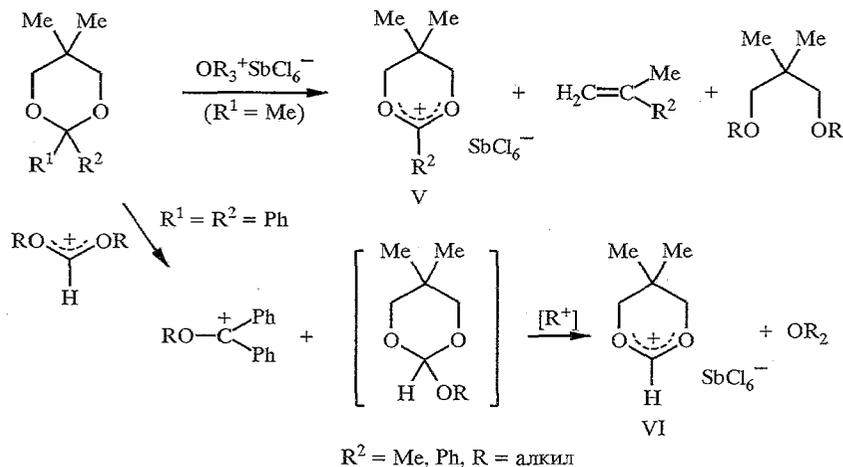
Шнейдер и сотрудники при изучении стероидов получили устойчивые ацилоксониевые ионы III [13, 14].



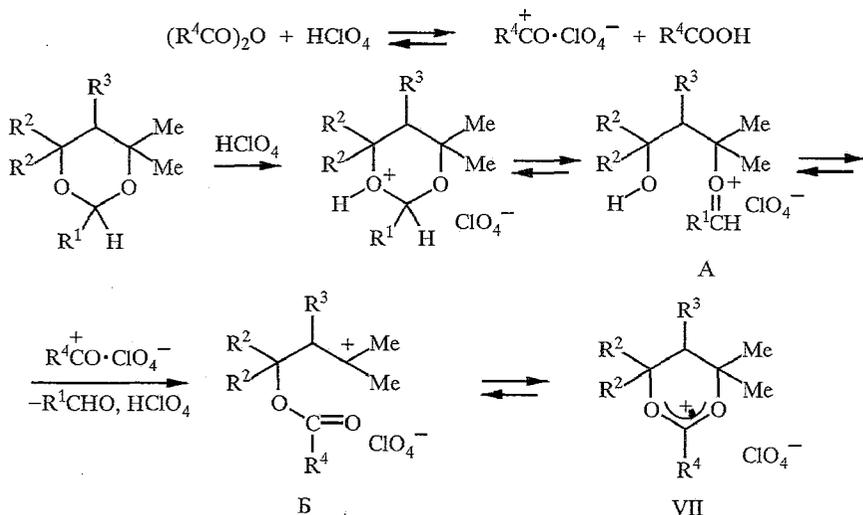
Используя реакцию Меервейна, японские ученые получили стереоизомерные тетрафторбораты 2,4,6-триметил-1,3-диоксания IV [15].



Кабус предложил получать соли 1,3-диоксания V, VI взаимодействием кеталей с оксониевыми ионами $[\text{HC}(\text{OEt})_2^+ \cdot \text{SbCl}_6^-]$, $[\text{Et}_3\text{O}^+ \cdot \text{SbCl}_6^-]$ [16].

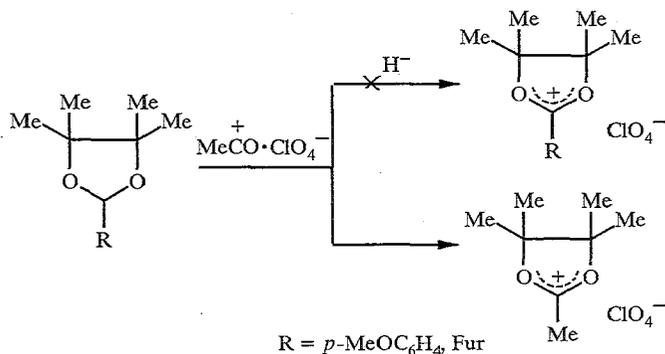


Препаративно простым способом получения солей 1,3-диоксания является ацилирование 1,3-диоксанов ангидридами карбоновых кислот в присутствии 70% HClO_4 [17, 18].



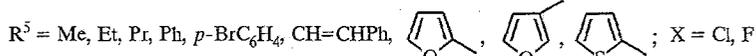
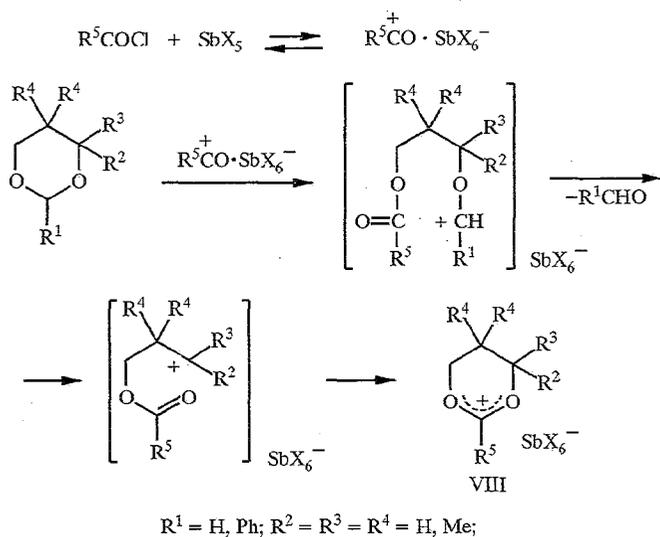
Установлено, что под действием ацилийперхлората не происходит отрыва гидрид-иона, а имеет место протонирование и затем кислотно-катализируемое расщепление 1,3-диоксанового цикла с последовательным образованием промежуточных катионов А и Б и циклизацией последнего в 1,3-диоксаниевый ион. Появление альдегида R^1CHO в реакционной смеси доказано методом ГЖХ.

Установлено также [19], что при синтезе солей 1,3-диоксолания из 2-арил- или фурилзамещенных 4,4,5,5-тетраметил-1,3-диоксоланов в реакции с ацетилперхлоратом предполагавшийся в работе [20] отрыв гидрид-иона от атома $\text{C}(2)$ цикла не происходит, а образуется 2,4,4,5,5-пентаметил-1,3-диоксоланийперхлорат.



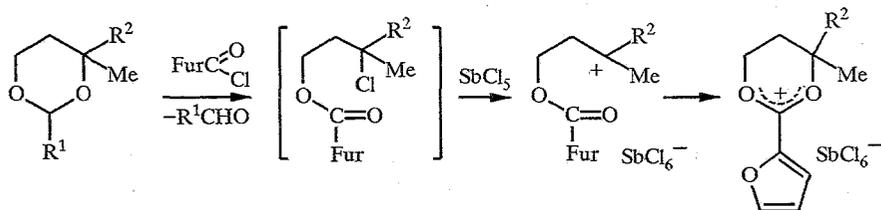
Использование промышленных фракций 4,4-диметил- и 4,4,5-триметил-1,3-диоксанов в этой реакции делает препаративно простым метод синтеза замещенных в положении 2 цикла перхлоратов 1,3-диоксания [18].

Ацилированием 1,3-диоксанов галогенангидридами алифатических, бензойных и фуран(тиофен)карбоновых кислот в присутствии SbCl_5 или SbF_5 получены соответствующие 2-алкил-, 2-арил- и 2-гетерилзамещенные соли 1,3-диоксания [21—28].

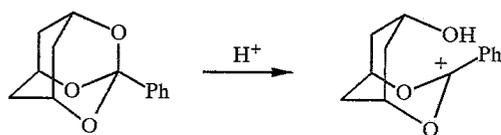


Из бензоатов хлоргидринов встречаемым синтезом получены соли 1,3-диоксания VIIa—г ($R^5 = \text{Ph}$; а $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$; б $R^2 = \text{Me, } R^3 = R^4 = \text{H}$; в $R^2 = R^3 = \text{Me, } R^4 = \text{H}$; г $R^4 = \text{Me, } R^2 = R^3 = \text{H}$) [21].

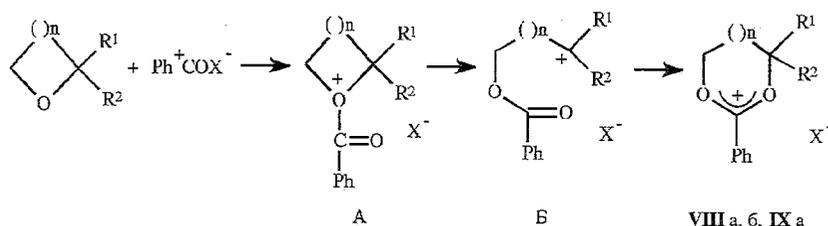
2-Фурилзамещенные соли получены при изменении последовательности смешения реагентов [21, 26, 28]. Пятихлористую сурьму как комплексообразующий реагент добавляют после стадии образования фууроата хлоргидрина в соответствии с данными работ [11, 29, 30].



В растворе 3-фенил-2,4,10-триоксаадамантана в серной кислоте с помощью УФ и ЯМР спектров зафиксирован ацилоксониевый ион [31].

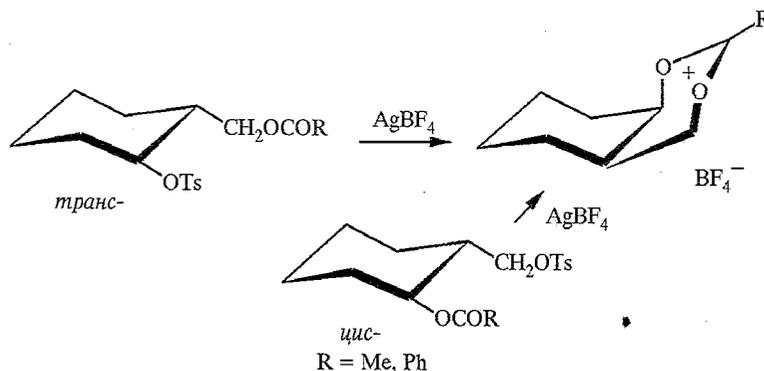


Из циклических эфиров. Оксираны и оксетаны в присутствии комплексов $RC^+O \cdot X^-$ дают оксониевый ион А [7], который изомеризуется в катион В — предшественник ацилоксониевых ионов 1,3-диоксоляния IX и 1,3-диоксания VIII.

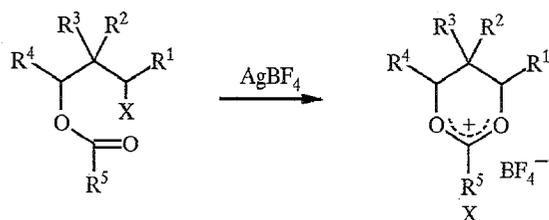


$n = 0, 1$; $X = SbCl_6^-$; $R^1 = H, Me$; $R^2 = Me, CH_2Cl$

Циклизация γ -замещенных сложных эфиров. Шнейдер и Ковач первыми предложили циклизацией γ -тозилокси (бронил) замещенных сложных эфиров циклогексанола получать 2-метил- и 2-фенил-1,3-диоксаниевые соли [10, 12, 32].

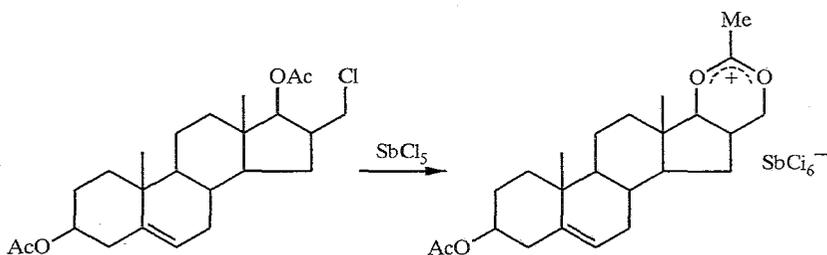


Ацилаты γ -галогенпропанолов под действием AgBF₄ также превращаются в 1,3-диоксаниевую соль [11]. Установлено, что наилучший выход солей X наблюдается при $R^2 = R^3 = H$.

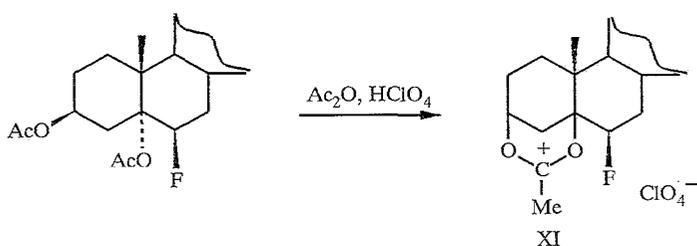


$X = Cl, Br$; $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H, Me, Et, Pr, Bu$; $R^5 = Me, Ph$

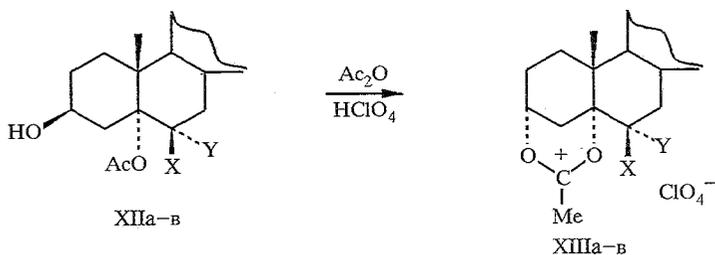
Позднее этот метод применен для получения устойчивых катионов в стероидном ряду [13].



Устойчивые стероидные соли 1,3-диоксания XI в виде перхлоратов получены реакцией 5α-5β-диацетокси-6β-фторхолестана с хлорной кислотой в уксусном ангидриде [33].

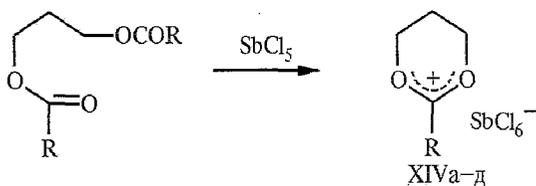


Аналогично из 5α-ацетокси-3β-гидроксипроизводных стероидов XIIa—в получены ионы XIIIa—в [34], которые ранее предполагались как промежуточные ступени при ацилировании в ряду хлорхолестанов [35—38].



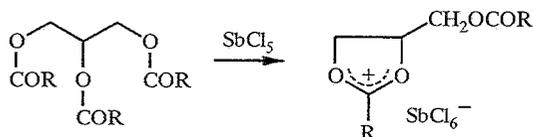
a X = Cl, Y = H; б X = OAc, Y = H; в X + Y = O

Более простым путем удалось получить соли 1,3-диоксания XIVa—д реакцией сложных эфиров 1,3-диолов с $SbCl_5$ [39]. В дальнейшем изучена относительная активность соседних групп в этой реакции, а также влияние размера образующегося цикла [39—44].

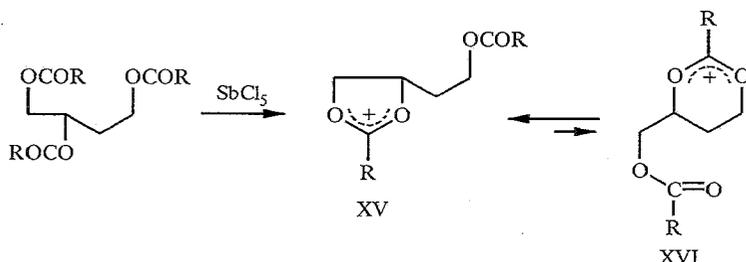


R = Me, *t*-Bu, Ph, *p*-MeC₆H₄, *p*-MeOC₆H₄

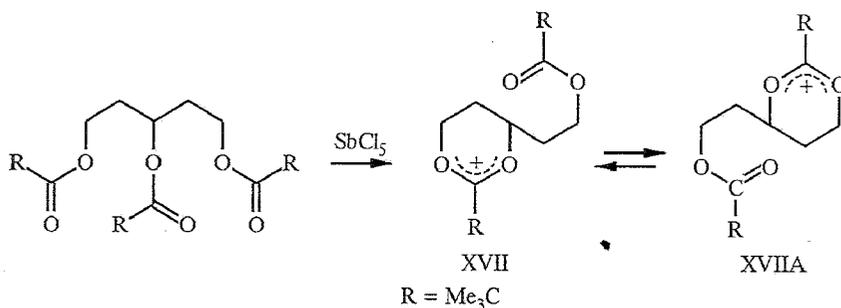
Катионы 1,3-диоксолания и 1,3-диоксания, образующиеся из сложных эфиров полиолов, находятся в термодинамическом равновесии. Из сложных эфиров глицерина получены только соли 1,3-диоксолания, что связано с большей их термодинамической устойчивостью по сравнению с солями 1,3-диоксания [43].



Непосредственное сравнение стабильности этих катионов оказалось возможным при исследовании взаимодействия эфира 1,2,4-бутантриола с SbCl_5 . При этом в основном, по данным ЯМР, получена соль XV с пятичленным циклом, что указывает на его более высокую стабильность по сравнению с шестичленным. Однако отмечается, что здесь возможно равновесие, но содержание в смеси 1,3-диоксаниевых солей XVI очень мало [39].

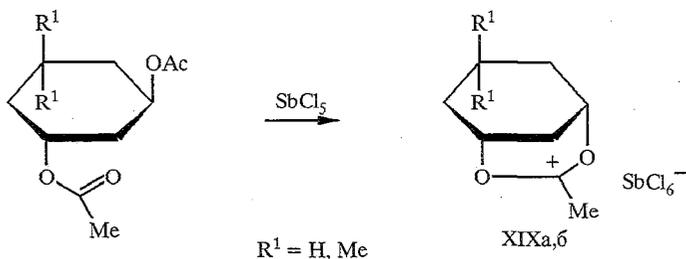
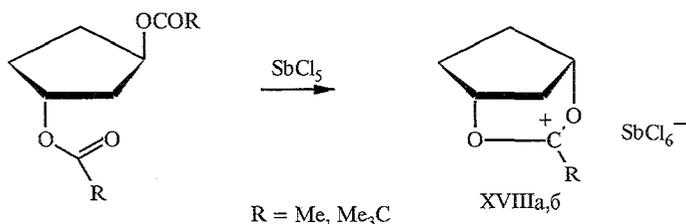


Реакция эфира 1,3,5-пентантриола с SbCl_5 приводит к диоксаниевому иону XVII [40—42].

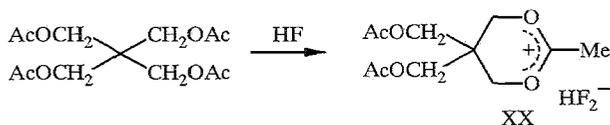


Катион XVII претерпевает вырожденное превращение в идентичный по структуре ион XVII, что подтверждено спектроскопией ЯМР [39].

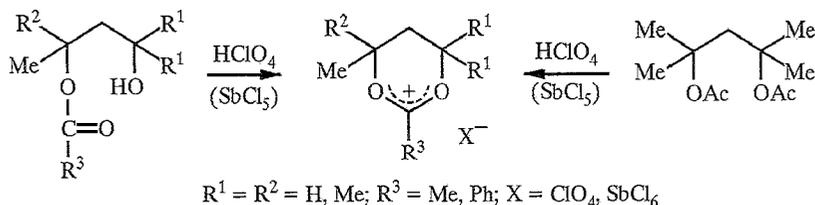
Особенность реакции эфиров циклических 1,3-диолов со SbCl_5 состоит в том, что реагируют только *транс*-изомеры с образованием соответствующих *цис*-1,3-диоксаниевых солей. Так, сложные эфиры *транс*-циклопентан-1,3-диола и *транс*-циклогексан-1,3-диолов образуют с SbCl_5 1,3-диоксаниевые соли XVIII и XIX соответственно [39]. При этом последние образуются быстрее, чем соли XVIII, что объясняется напряжением пятичленного цикла в структуре XVIII. Кроме того, в 1,3-диацетоксициклогексане экваториальное и аксиальное расположение заместителей с быстрой инверсией цикла является благоприятным для реакции соседней группы. *цис*-Изомеры не дают соответствующих солей 1,3-диоксания XIX и XVIII.



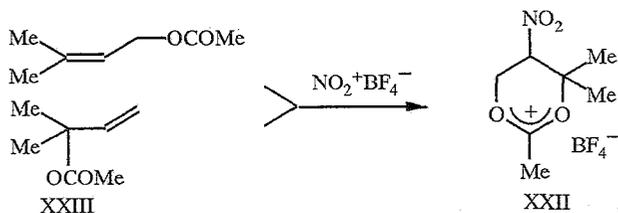
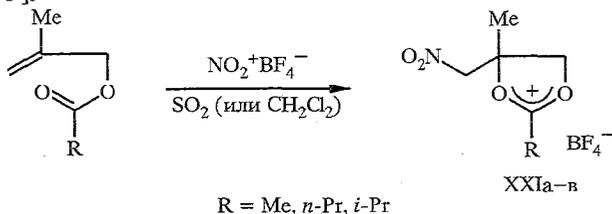
Паулсен с соавторами сообщают об образовании соли 1,3-диоксания XX при растворении тетраацетата пентаэритрита в жидком HF. Методом ЯМР не обнаружено образование возможного бисацетоксониевого иона со спироконфигурацией [39].



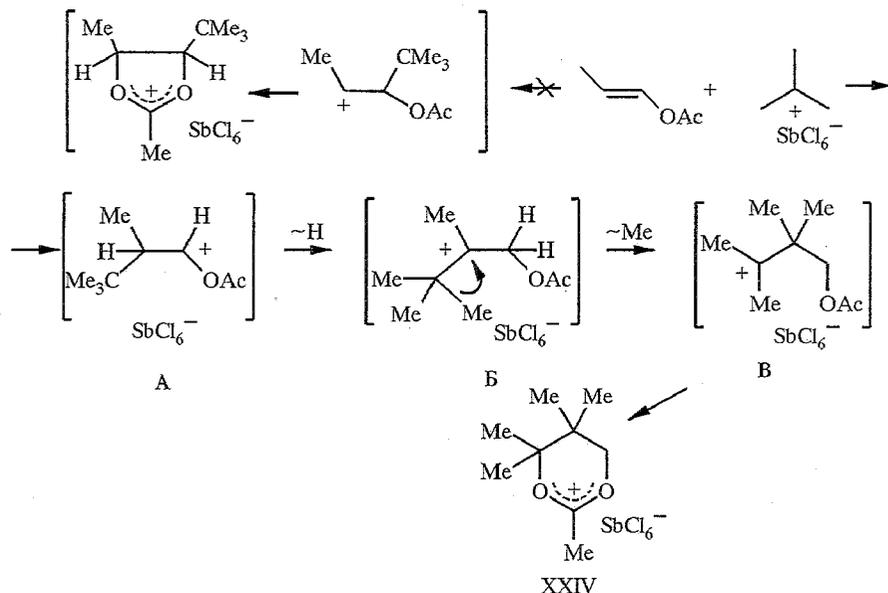
Синтез солей 1,3-диоксания из моно- и диэфиров первично-вторичных, вторично-третичных и двутретичных 1,3-диолов идет в присутствии HClO_4 или SbCl_5 с количественным выходом [45—47].



Нитрование аллильных эфиров с помощью NO_2BF_4 протекает путем электрофильной атаки NO_2^+ -катионом связи $\text{C}=\text{C}$ с нуклеофильным участием соседней карбонильной группы, что ведет к образованию NO_2 -замещенных ацилоксониевых солей: тетрафторборатов 2-алкил-4-метил-4-нитрометил-1,3-диоксолания XXIa—в и 2,4,4-триметил-5-нитро-1,3-диоксания XXII [48].

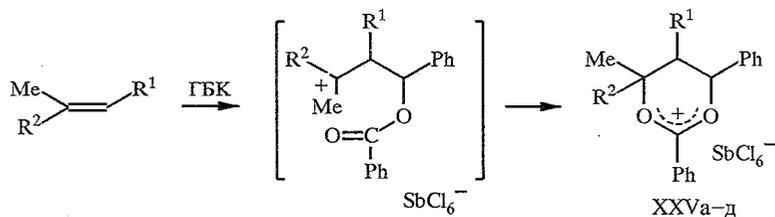


Соль XXII была получена не только из γ -метилкротилацетата, но и из диметилвинилкарбинолацетата XXIII и NO_2BF_4 , причем присоединение NO_2^+ -катиона в последнем случае прошло вопреки правилу Марковникова [48]. Мурсакулов и соавторы [48] предположили, что аналогичные реакции, где используются другие катионные электрофилы, могут открыться доступ к другим функционально замещенным ацилоксониевым солям. Работы Дорофеевко и Лукьянова подтверждают этот вывод [49—51]. Алкилированием енолацетата пропионового альдегида гексахлорантимоном триметилкарбения получена соль XXIV, образование которой включает последовательные миграции водорода и метильной группы [49].

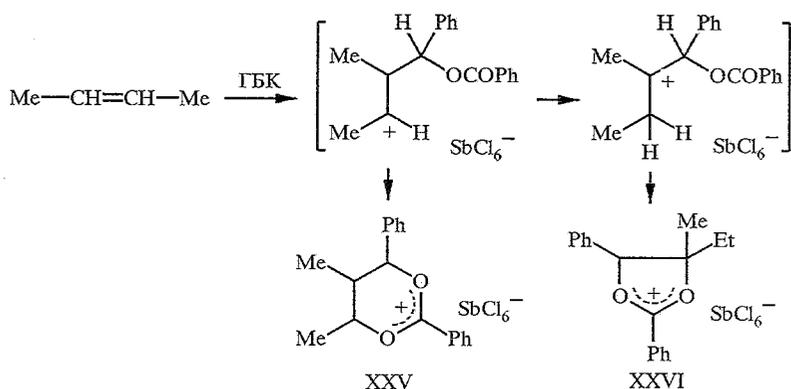


Авторы предполагают кинетически независимое существование третичных β -ацилоксикарбокатионов Б, поскольку вместо немедленной циклизации явно происходит вторая миграция. Ацилоксигруппа дестабилизирует и β -карбениевый центр, вызывая миграцию метила с переходом от третичного Б к третичному же катиону В. Иными словами, исключается влияние соседней ацилоксигруппы на мигрант по «пуш-пулл» механизму, т. е. перегруппировка и циклизация происходят несогласованно.

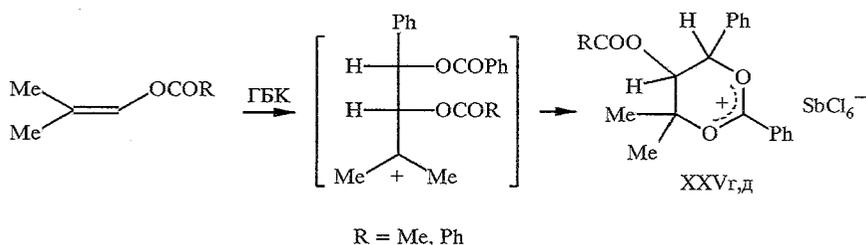
Взаимодействие гексахлорантимоном α -бензоилоксибензильного катиона (ГБК) с непредельными углеводородами позволяет получать соли 1,3-диоксания с различными заместителями в углеводородной части цикла [50, 51]. Использование триалкилэтиленов в реакции ГБК приводит к образованию третичного катиона, который, циклизуясь, дает устойчивые гексахлорантимоны 1,3-диоксания XXV.



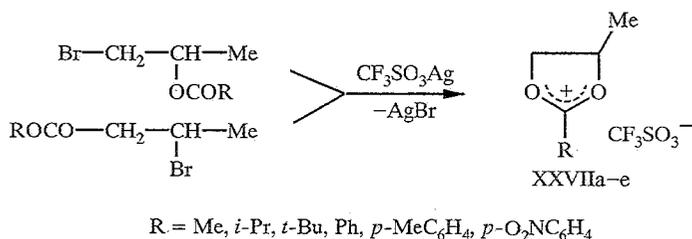
Бутен-2 (смесь *цис*- и *транс*-изомеров) с ГБК дает смесь солей 1,3-диоксания XXV и 1,3-диоксолания XXVI.



В процессе этой реакции происходит изомеризация вторичного катиона в третичный, но преобладает прямая циклизация первого в соль XXV: соли XXV и XXVI удалось разделить и определить, что они находятся в смеси в соотношении 8 : 1. При использовании в качестве непредельных субстратов енолацетатов при возникновении катионов существует альтернатива циклизации по одной из двух сложноэфирных групп (RCOO-группы) как до 1,3-диоксоланиевых, так и 1,3-диоксаниевых солей. Однако выделены только последние. При этом енолацетат образует поддающуюся разделению смесь диастереомерных солей XXVг, енолбензоат же дает только один изомер XXVд (R = Ph) [51].

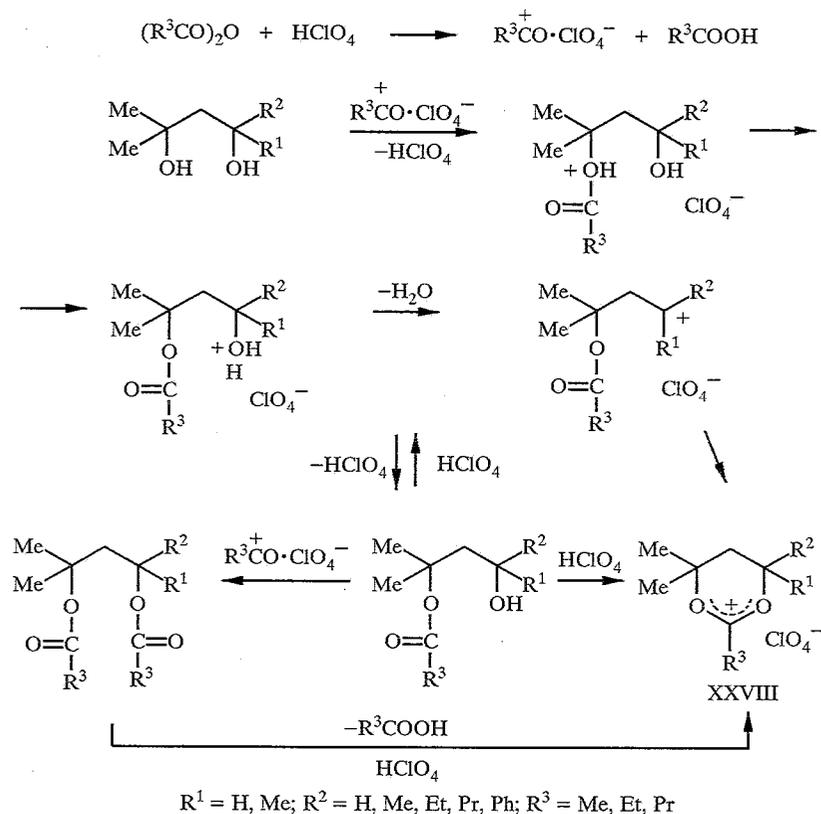


Синтез ацилоксониевых катионов, стабилизированных трифторметансульфонат-анионом CF_3SO_3^- из сложных эфиров 1-бромпропанола-2 и 2-бромпропанола-1 в присутствии трифлата серебра предложен на примере 1,3-диоксоланиевых солей XXVII [52].

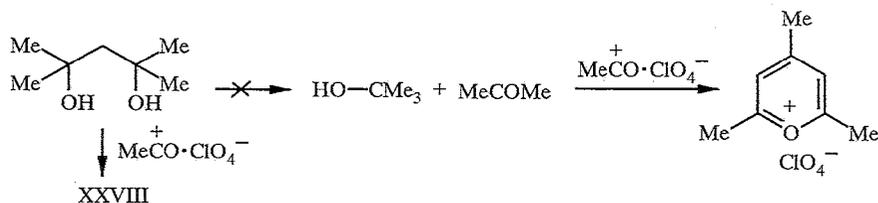


Показано, что устойчивость катионов XXVII зависит от природы заместителя R в положении 2; стабилизирующий эффект падает в следующем порядке: *t*-Bu > *i*-Pr > Me > Ph > *p*-MeC₆H₄ > *p*-O₂NC₆H₄.

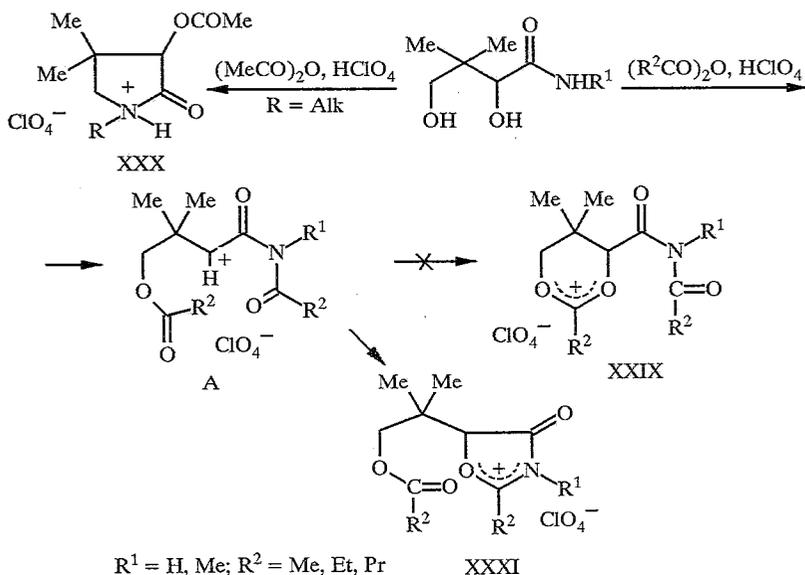
Из 1,3-диолов. Препаративно простым является прямой метод синтеза солей 2-алкил-1,3-диоксания XXVIII ацилированием 1,3-диолов ангидридами алифатических кислот в присутствии 70% HClO₄ [47, 53—56].



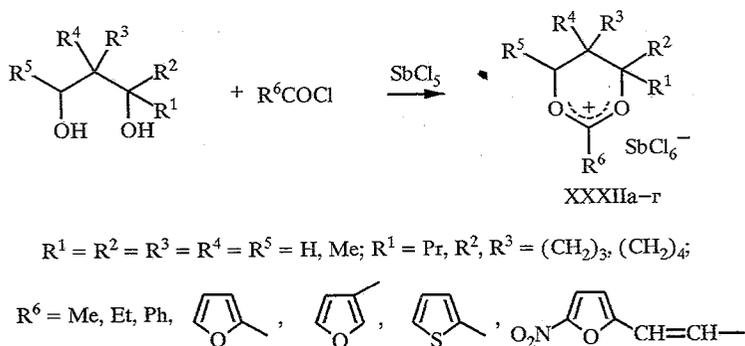
Известно альтернативное направление реакции при ацилировании пинакона: кислотное расщепление до кетона и третичного спирта [56]. Последние под действием ацетилперхлората при повышенных температурах дают пирильные соли [57, 58]. Однако в условиях пониженных температур получена лишь соль 1,3-диоксания XXVIII ($R^1 = R^2 = R^3 = Me$) [47].



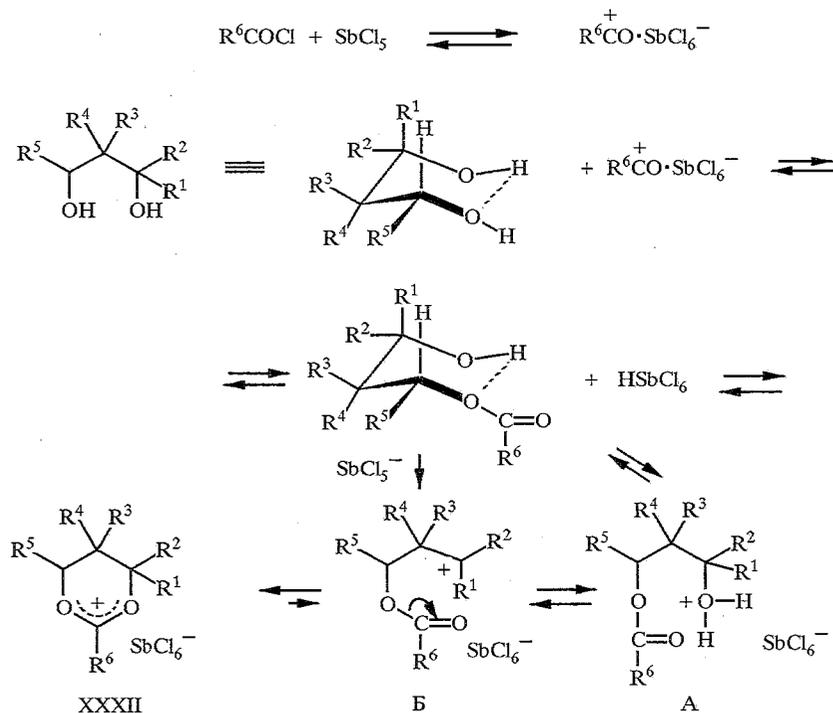
Использование в этой реакции амидов 2,4-дигидрокси-3,3-диметилбутановой кислоты не приводит к получению солей 1,3-диоксания XXIX. N-Замещенные амиды, сохраняя присущую γ -гидроксиамидам склонность к гетероциклизации, дают соли пирролидония XXX, а продукты O-, N-ацилирования через амбидентный ион A циклизуются с образованием термодинамически более устойчивого пятичленного иона 4(5H)-оксазольния XXXI, а не шестичленного ацилоксониевого иона XXIX [59, 60].



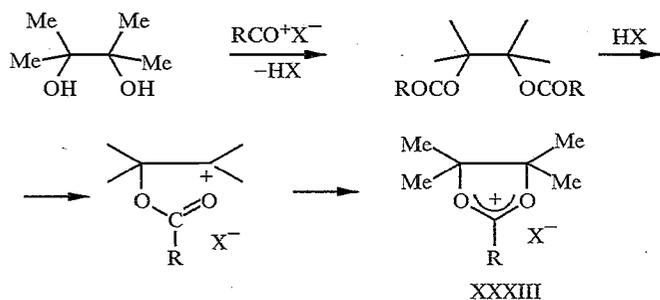
Ацилированием 1,3-диолюв хлорангидами карбоновых кислот в присутствии SbCl_5 получены гексахлорантимонаты 1,3-диоксания XXXII [26, 28, 46, 61—63].



1,3-Диоксаниевые соли образуются из первично-вторичных, первично-третичных и вторично-третичных 1,3-диолов [46, 62]. На первой стадии реакции гексахлорантимоната ацилия с 1,3-дионом, по-видимому, образуется сложный эфир при первичной гидроксильной группе, что согласуется с известными данными о ее преимущественном ацилировании [64]. В кислой среде происходит отщепление молекулы воды от катиона А с образованием карбениевого иона Б, циклизующегося при внутримолекулярной атаке катионного центра по карбонильному кислороду сложноэфирной группировки в соединение XXXII. Высказано предположение, что чем более стабилен катион Б, тем он легче образуется и тем выше скорость циклизации. Это нашло подтверждение в эксперименте: продолжительность реакции получения солей уменьшается с введением донорных заместителей у углерода, несущего положительный заряд.



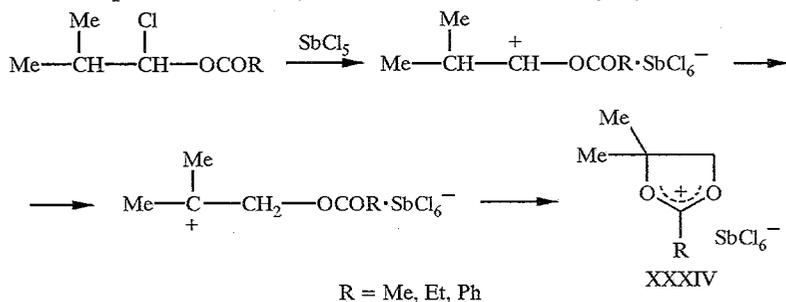
Из пинакона получают соли 1,3-диоксолания XXXIII с применением хлорангидридов карбоновых кислот и $AgClO_4$ (или $BF_3 \cdot Et_2O$) [65].



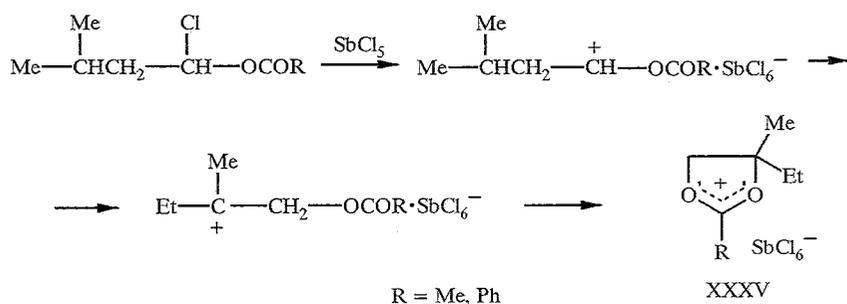
$R = Me, Et, Pr, Ph, p-MeC_6H_4, p-BrC_6H_4, p-MeOC_6H_4, PhCH_2, C_{10}H_7CH_2,$
 $3,4-(MeO)_2C_6H_3CH_2; X = ClO_4, BF_4$

Паулсен [66] получил ряд новых производных катионов 1,3-диоксания и 1,3-диоксоланя, стабилизированных анионами ClO_4^- и BF_4^- , используя методы их синтеза, предложенные Меервейном [9] и Дорофеенко [1].

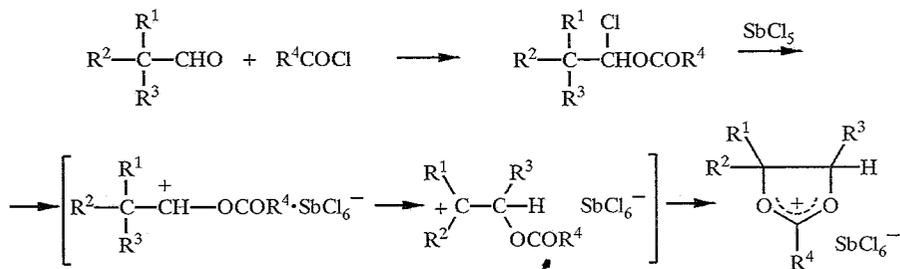
При действии SbCl_5 на растворы α -хлоризобутилацилатов в CH_2Cl_2 получены гексахлорантимонаты 1,3-диоксоланя XXXIV [67].



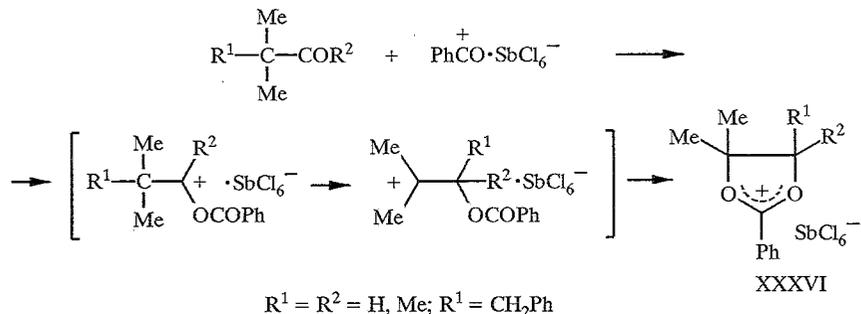
1-Хлор-3-метилбутилацилаты с SbCl_5 дают соли 4-метил-4-этил-2-R-1,3-диоксоланя XXXV, а не ожидаемые гексахлорантимонаты 2-R-4,4-диметил-1,3-диоксания, что обусловлено перегруппировкой промежуточного ацилоксикарбокатиона [68].



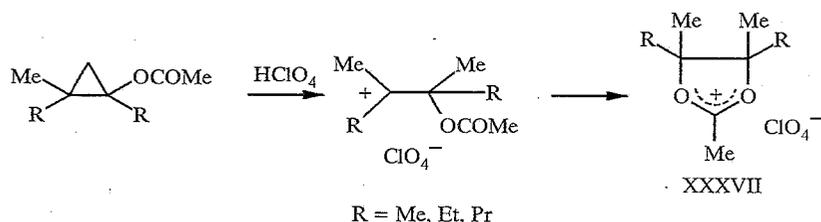
Соли 1,3-диоксоланя могут быть получены из 2-хлорацилатов без выделения последних в процессе ацилирования α -разветвленных альдегидов [69].



Дорофеенко и Лукьянов провели серию синтезов солей 1,3-диоксоланя XXXVI, используя способность к ацилированию карбонильных соединений [67—71], образующих в присутствии SbCl_5 ацилоксикарбокатионы, которые, перегруппировываясь, превращаются в соли 1,3-диоксоланя [70].



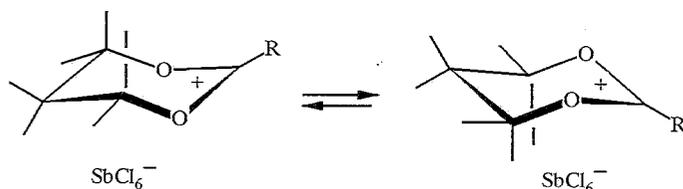
Показана также принципиальная возможность синтеза солей 1,3-диоксо- лания XXXVII из сложных эфиров циклопропанолов [68].



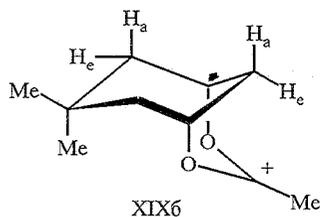
СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЕЙ 1,3-ДИОКСАНИЯ

Из спектральных методов наиболее информативны для установления структуры солей 1,3-диоксоания спектры ЯМР ^1H и ^{13}C [2, 15, 17, 21, 26, 39, 47—51, 55, 62, 63, 66].

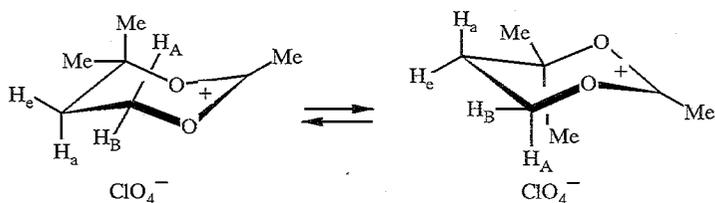
В обзоре [2] спектры ЯМР солей представлены работами Паулсена и Беера, в которых так же, как и для солей 1,3-диоксолания, отмечается сильный сдвиг в слабые поля под влиянием положительного заряда сигналов протонов заместителя у мезоуглеродного атома $\text{C}(2)$ в виде синглета с ХС $\delta = 2,57...2,85$ м. д. и протонов у атомов $\text{C}(4)$ и $\text{C}(6)$ с $\delta = 4,95...5,97$ м. д. Величины КССВ $^3J_{45} = ^3J_{56} = 5,6$ Гц позволяют считать, что шестичленный цикл существует в виде кресла и находится в процессе интерконверсии [39].



О форме кольца диоксаний-катиона в бициклическом соединении XIX6 предположительно судят исходя из того, что циклогексановый цикл имеет конформацию кресла с диаксиальным расположением атомов кислорода карбоксониевого моста [39].

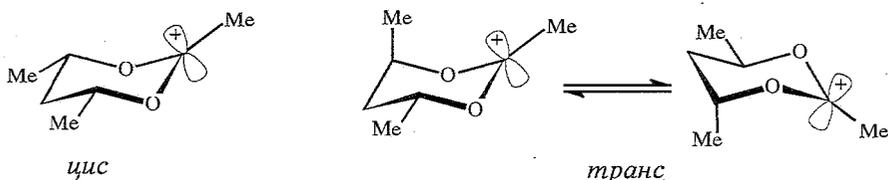


Для перхлората 2,4,4-триметил-1,3-диоксоания авторы работы [17] также по характеру расщепления резонансных линий пришли к выводу о пребывании цикла в состоянии быстрой в шкале времени ПМР интерконверсии шестичленного гетероцикла либо кресло ⇌ кресло, либо в семействе конформаций гибких форм. Протоны *гем*-диметильной группы резонируют в виде синглета, а протоны у атомов $\text{C}(5)$ и $\text{C}(6)$ — в виде триплетов с ХС $\delta = 2,54$ и $4,97$ м. д. и КССВ $^3J_{56} = 6,0$ Гц. Наличие интерконверсии цикла установлено и при -90°C .



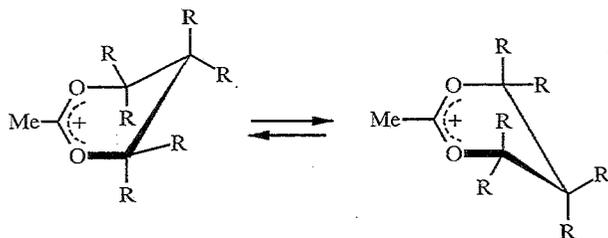
Определена численная характеристика низкопольного протонного сдвига $\Delta\delta = \delta$ диоксан - δ катион для протонсодержащих 5-CH₂ и 6-CH₂ групп 2,4,4-триметил-1,3-диоксана и соответствующей соли ($\Delta\delta = -1,34$ и $-1,38$ м. д. соответственно), когда молекулы обоих соединений находятся в состоянии быстрой конформационной изомеризации. Эти величины достаточно велики и, сравнивая полученные расчетным путем $\Delta\sigma$ и $\Delta\delta$, находят, что при использованном приближении получается удовлетворительное согласие для 6-CH₂ протонов между опытными и расчетными величинами $\Delta\sigma$. Тем самым принято, что природа низкопольных сдвигов $\Delta\delta$ метиленовых протонов обусловлена эффектом электрического поля, созданного положительным зарядом у атома углерода C(2) [17].

Для 2,4,6-триметил-1,3-диоксаниевых катионов как в *цис*-, так и в *транс*-форме наблюдаются заметные сдвиги в слабые поля сигналов протонов метильных групп и протонов цикла в положениях 2, 4 и 6 [15].

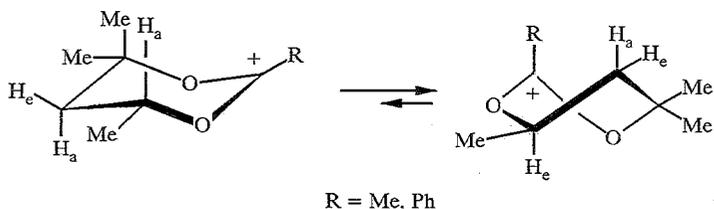


Паулсенем и соавторами исследованы спектры ЯМР ¹H и ¹³C ряда замещенных у атомов C(2), C(4), C(5), C(6) 1,3-диоксаниевых солей и обнаружены линейные корреляции между ХС ЯМР ¹³C атомов C(2) и величиной π -заряда, рассчитанного методом ЧПДП/3. Тем самым смещение ЯМР протонов в α -положении заместителя у атома C(2) катиона объяснено влиянием анизотропии магнитного экранирования, обусловленной мезомерными эффектами катионной системы [66].

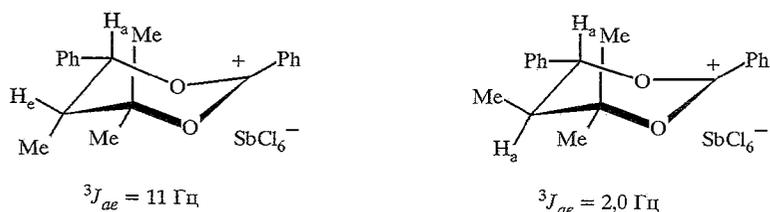
Вопреки ранее установленному для шестичленного ацилоксониевого катиона конформации кресла [39], в работе [66] с использованием квантово-химических расчетов методом ЧПДП/3 и данных РСА [73] по 1,3-диоксоланиевым солям обосновывается планарное расположение пяти атомов шестичленного цикла C(6)—O(1)—C(2)—O(3)—C(4) и на основании вицинальной константы спин-спинового взаимодействия между протонами у атомов C(4) (или C(6)) и C(5) $^3J_{56} = ^3J_{54} = 5,6$ Гц допускается наличие конформационного перехода конверт \rightleftharpoons конверт в случае R = H. Для катионов, замещенных у атомов C(4), C(5), C(6), предполагается предпочтительность конформации конверта с экваториальным расположением заместителей.



В работе [62] высказана другая точка зрения на конформацию шестичленного цикла исходя из того факта, что данные РСА относятся к кристаллическому состоянию и конформация молекул в растворе может изменяться. Для солей 2,4,4,6-тетраметил- и 2-фенил-4,4,6-триметил-1,3-диоксания показана преимущественная 1,4-*trans*-конформация, в пользу которой свидетельствуют вицинальные КССВ ${}^3J_{\text{Aa}} = 11,6$ Гц и ${}^3J_{\text{Ae}} = 3,5$ Гц.

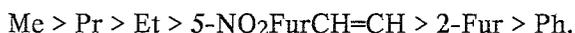


Гексахлорантимонат 4,4,5-триметил-2,6-дифенил-1,3-диоксания, согласно данным спектров ПМР, получен в виде двух диастереомеров, представленных как циклы в конформации кресла с аксиально-экваториальным и диаксиальным расположением атомов Н(4) и Н(5) [51].



Однако спектры ЯМР позволяют сделать вывод не только о достоверности структуры и стереостроении шестичленного гетероциклического катиона, но и о влиянии заместителей на устойчивость солей по величине ХС протонов 1,3-диоксаниевого цикла.

Заместители у атома С(2) мезомерного фрагмента О—С⁺—О влияют в большей степени на смещение сигналов протонов Н(4), Н(6) в слабое поле спектра, располагаясь соответственно в ряд по мере ослабления влияния на делокализацию положительного заряда. Для 4,4-диметил-1,3-диоксаниевых солей величина смещения сигналов Н(6) при изменении R в положении 2 от Me до Ph довольно велика $\Delta\delta = -0,56$ м. д. [21, 26, 62, 63]:



Для замещенных в положении 2 солей 1,3-диоксания в соответствии с данными работ [39, 66] можно вывести ряд заместителей, влияющих на делокализацию положительного заряда, в следующем порядке ($\Delta\delta = \delta_{\text{Me}} - \delta_{\text{Ph}} = 4,92 - 5,12 = -0,2$ м. д.):



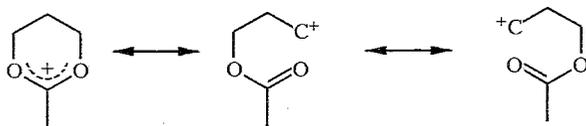
ИК спектры солей 1,3-диоксания в связи с их гигроскопичностью исследованы лишь на примере немногих представителей [17, 21, 26, 47, 63]. Так же, как и их пятичленный аналог по структуре катион 1,3-диоксолания, 2-алкилзамещенные 1,3-диоксаний-катионы имеют две интенсивные полосы поглощения в области 1585...1540 и 1525...1490 см⁻¹, которые отнесены к колебаниям фрагмента О—С⁺—О. Заметный сдвиг полос в область высоких частот, относящихся к мезомерному фрагменту, по сравнению с солями 1,3-диоксолания указывает на то, что положительный заряд менее делокализован. При наличии заместителей Ph и Fur у С(2) цикла катиона наблюдают группу полос, включающих колебания С=С связи ароматического кольца при 3080...3100, 1595...1580, 1550...1530, 1520...1500 см⁻¹ [26, 50].

Наблюдаемый в УФ спектрах 2-фенил-1,3-диоксаниевой соли пик с $\lambda_{\max} = 265$ нм характерен для подобных ионов $[\text{PhC}^+(\text{OMe})_2, 2\text{-фенил-1,3-диоксоланий-катион}]$, содержащих фрагмент $\text{O}-\text{C}^+-\text{O}$ [1, 31].

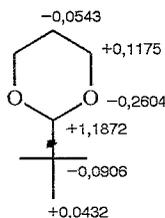
ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЛЕЙ 1,3-ДИОКСАНИЯ

Из циклических ацилоксониевых катионов 1,3-диоксаниевые соли менее стабильны, чем 1,3-диоксоланиевые [39]. Их устойчивость соответствует количеству, местоположению и донорной силе заместителей, что может быть объяснено как пространственными препятствиями атаке нуклеофила, так и более эффективной делокализацией положительного заряда [47]. По данным калориметрии и спектров ЯМР в работе [74] установлено, что 2-метилзамещенные соли 1,3-диоксания аномально, с точки зрения электронных эффектов, более устойчивы, чем 2-фенилзамещенные, а следовательно, менее реакционноспособны.

При рассмотрении реакционной способности солей 1,3-диоксания следует отметить их амбидентный характер, проявляющийся в реакциях с нуклеофильными реагентами по атомам $\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(4)}$ гетероцикла. Двойственная реакционная способность этих соединений является следствием делокализации положительного заряда, которая может быть описана резонансными структурами [1, 2].



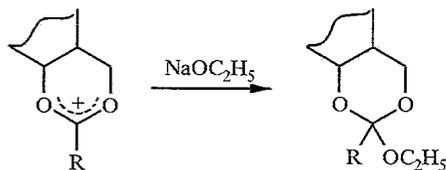
Впервые двойственную природу циклических карбоксониевых ионов обнаружил Меервейн [75]. Характер конечных продуктов реакции определяется прочностью связи, возникающей в результате первичной атаки диоксаниевого катиона нуклеофилом, и способностью образующегося продукта к диссоциации по этой связи. Присоединение нуклеофила легче всего происходит в положение 2 гетерокольца, которое обладает наименьшей электронной плотностью согласно квантово-химическим расчетам [47, 66].



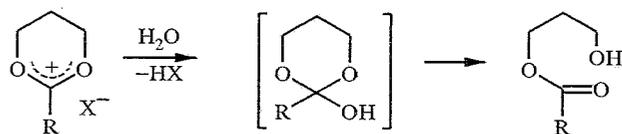
Направление реакции, кроме того, зависит от энергии самого катиона, природы нуклеофила, температуры, продолжительности реакции и растворителя [2].

Работы последних лет показали, что 1,3-диоксаниевые катионы интересны как активные синтетические реагенты и имеют некоторые перспективы практического использования. Закономерности реакционной способности ацилоксониевых катионов с нуклеофильными реагентами подробно описаны в обзорах на примерах солей 1,3-диоксолания [1, 2] и некоторых солей 1,3-диоксания [2]. Ниже рассмотрены известные в настоящее время типы реакций солей 1,3-диоксания.

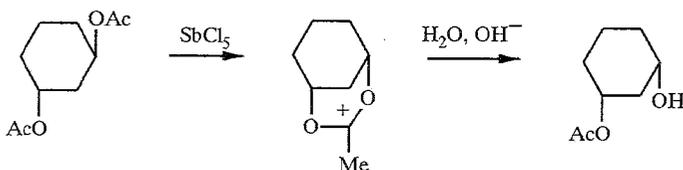
Реакции нуклеофильного присоединения в положение 2 1,3-диоксаниевого цикла. 4-Метил- и 4,5-тетраметилен-1,3-диоксаниевые соли при комнатной температуре легко реагируют с алколятом натрия, образуя соответствующие 2-алкокси-1,3-диоксаны [11, 33, 75, 76].



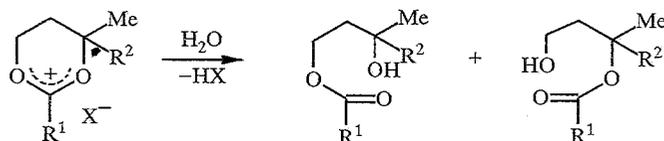
Присоединение воды во всех случаях сопровождается прототропным раскрытием гетерокольца, ведущим к получению сложных моноэфиров 1,3-диолов, которые в чистом виде трудно получить ацилированием 1,3-диолов [17, 21, 33, 34, 39, 46, 47, 51, 63].



Эта реакция имеет препаративное значение как удобный метод превращения сложных эфиров *транс*-гликолей в *цис*-изомеры [39].

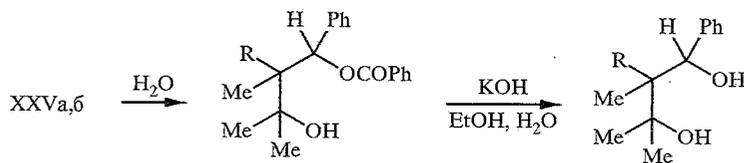


Несимметричные соли 1,3-диоксания гидролизуются с образованием структурных изомеров в соотношении, зависящем от структуры R¹ [47, 63].



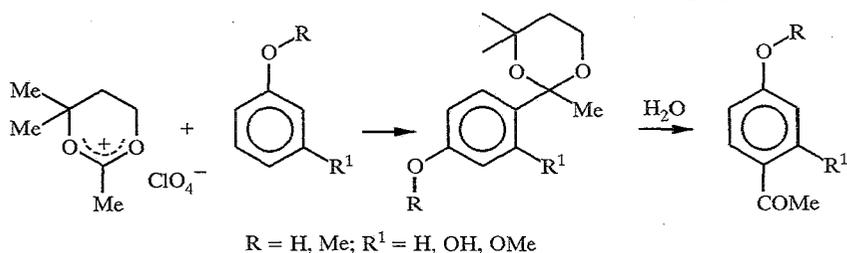
R¹, R² = Ph, Fur, тиенил

Гидролиз 4,4,5,6-замещенных солей 1,3-диоксания XXV, получаемых из α -хлоралкилацилатов, хороший метод получения производных 1,3-гликолей, конкурирующий с реакцией Принса [77]. Выделяемые γ -гидроксиэфиры легко гидролизуются водно-этанольным раствором KOH до 1,3-диолов с выходом 93...96% [51].



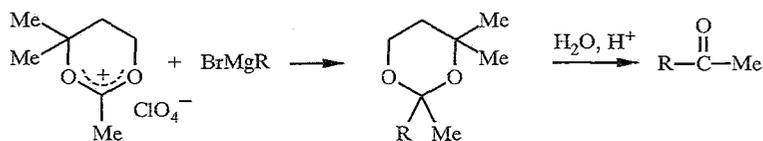
R = H, Me

Реакции 1,3-диоксаниевых солей с нуклеофилами, присоединение которых приводит к возникновению новой углерод-углеродной связи, изучены на примере электрофильного замещения с фенолами и их эфирами [78].



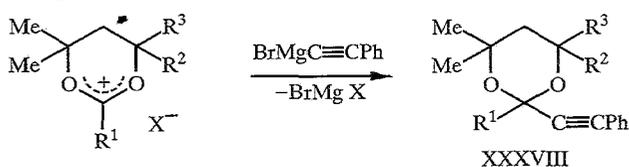
Получающиеся 2-арилзамещенные 1,3-диоксаны не выделяют, а сразу подвергают кислотному гидролизу с образованием кетонов ароматического ряда. Таким образом, при взаимодействии солей 1,3-диоксания с органическими нуклеофилами происходит ацилирование последних. Выход кетонов сравнительно невелик и их получение сопровождается образованием смолообразных продуктов, что объясняется полимеризацией получаемых соединений при ионном инициировании [79].

Образование устойчивой углерод-углеродной связи солей 1,3-диоксания происходит и в реакции с металлоорганическими соединениями, благодаря чему получен ряд труднодоступных 2,2-дизамещенных 1,3-диоксанов. Взаимодействием перхлората 2,4,4-триметил-1,3-диоксания с реактивами Гриньяра с высокими выходами в чистом виде получены 2-метил-2-алкилзамещенные 1,3-диоксаны [80].



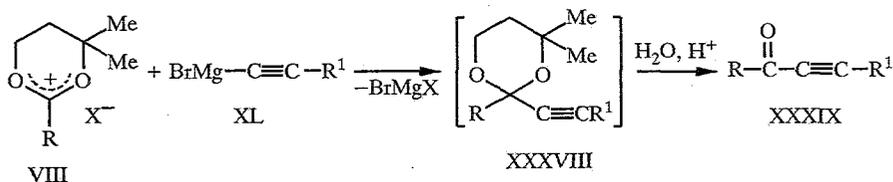
R = Me, Et, *n*-Pr, *n*-Bu, Ph

Соли 1,3-диоксания проявляют аналогичные свойства с реактивами Иоцича, образуя неизвестные ранее 2-фенилэтинил-1,3-диоксаны XXXVIII при смешении реагентов при комнатной температуре [81].



X = ClO₄, SbCl₆, R¹ = Me, Ph; R² = H, Me; R³ = H, Me

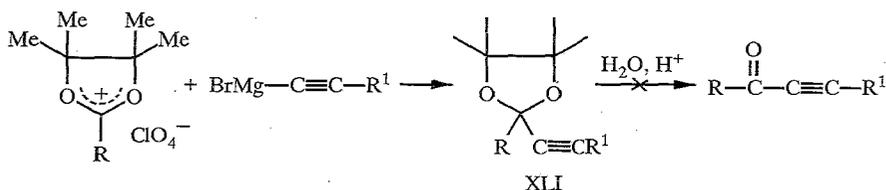
2,4-Триметил-2-*R*-этинил-1,3-диоксаны легко гидролизуются до α -ацетиленовых кетонов XXXIX, получаемых с выходами 42,0...84,4% также из солей 1,3-диоксания типа VIII и реактивов Иоцича XL без выделения промежуточно образующихся 1,3-диоксанов при разложении реакционной смеси 10% раствором HCl [82].



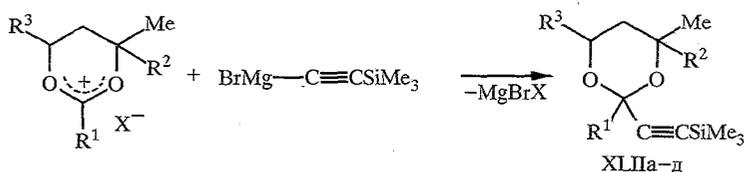
R = Me, Ph, Fur; R¹ = CH₂OH, Ph

Получение α -ацетиленовых кетонов одностадийным синтезом позволяет получать фууроилацетилены более простым методом по сравнению с известным, включающим две стадии [83].

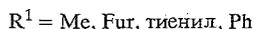
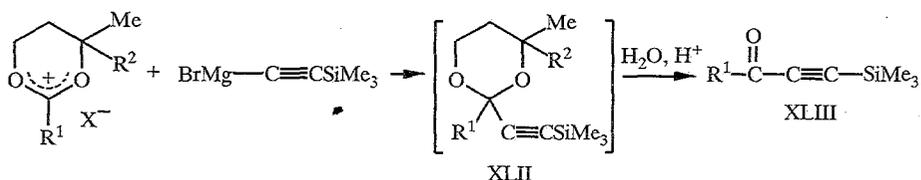
Щелкуновым и Рофманом предложен синтез 2-этинилзамещенных 1,3-диоксоланов из перхлората 2,4,4,6-пентаметил-1,3-диоксоланона и реактивов Иоцича. Однако им не удалось получить α -ацетиленовые кетоны гидролизом 1,3-диоксоланов. В слабокислой среде гидролиз затруднен, в более жестких условиях идет осмоление исходных 2-этинил-1,3-диоксоланов XLI [84].



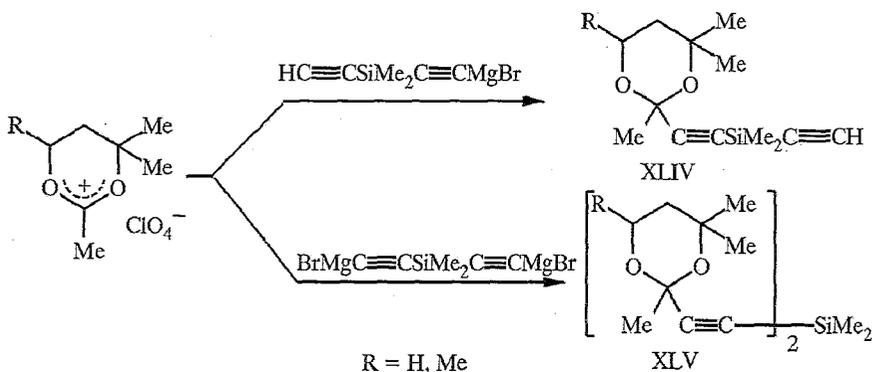
Реакцией солей 1,3-диоксания с триметилсилилэтинилмагнийбромидом синтезирован ряд кремнийсодержащих 1,3-диоксанов XLII, труднодоступных иным путем [63, 85, 86].



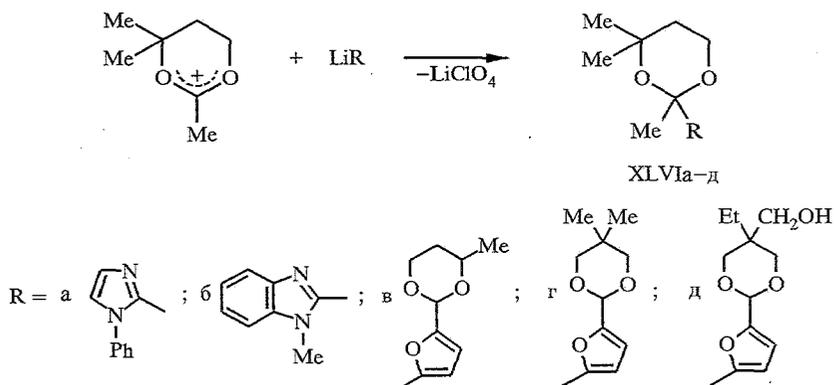
Эта реакция имеет значение для синтеза ацетил-, фууроил-, теноил- и бензоилтриметилсилацетиленов XLIII, которые получают в одну стадию, проводя гидролиз 1,3-диоксанов XLII без выделения их из реакционной среды [85, 86].



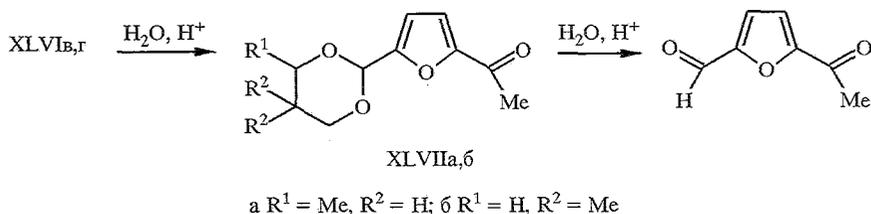
Взаимодействие комплексов Иоцича, полученных из диметилдиэтинилсилана, и перхлоратов 2,4,4-триметил- и 2,4,4,6-тетраметил-1,3-диоксания приводит к 1,3-диоксанам XLIV и XLV с моно- и бициклическими структурами [55, 87].



В реакции с Li-органическими производными на основе перхлората 2,4,4-триметил-1,3-диоксания получены 2-гетарил-1,3-диоксаны XLVIa—д [80, 88].

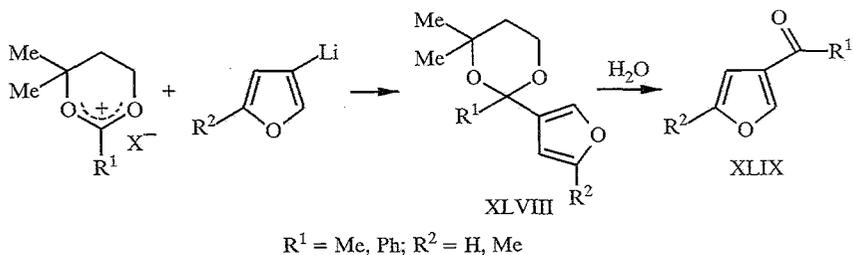


В кислой среде 1,3-диоксаны XLVIa—г гидролизуются до соответствующих кетонов. В слабокислой среде бис-1,3-диоксаны XLVIв,г гидролизуются только по кетальному звену с образованием метилкетонов XLVIIa,б, что подтверждает меньшую гидролитическую устойчивость кетального в сравнении с ацетальным циклом [80].

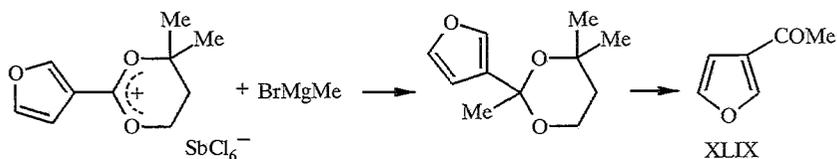


Труднодоступные 2-ацетил-N-фенилимидазол и 2-ацетил-N-метилбензимидазол получены этим способом осуществлено без выделения 1,3-диоксанов XLVIa,б [80].

Реакция солей 1,3-диоксания с 3-Li-фуранами приводит к 2-(3-фурил)-1,3-диоксанам XLVIII, которые легко дают β-ацилпроизводные фурана XLIX [89].



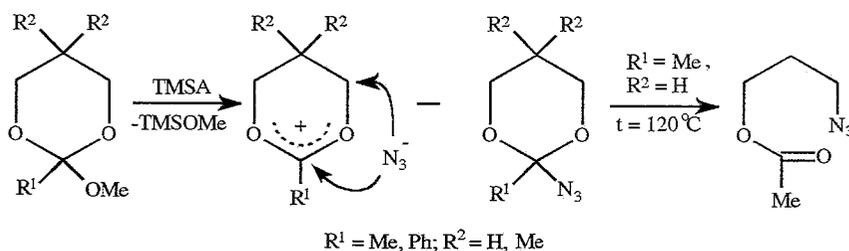
Кетон XLIX (R¹ = Me, R² = H) получают встречным синтезом из гексахлорантимоната 4,4-диметил-2-(фурил-3)-1,3-диоксания и метилмагнийбромид [90].



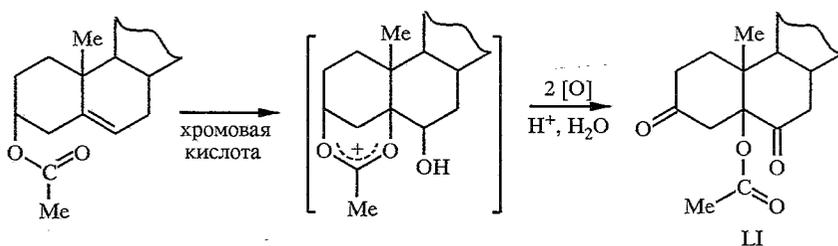
На примере 2,4,4-триметил-1,3-диоксаниевой соли взаимодействием с LiAlH_4 получен при комнатной температуре в течение 15...20 мин 1,3-диоксан L высокой степени чистоты с хорошим выходом [80].



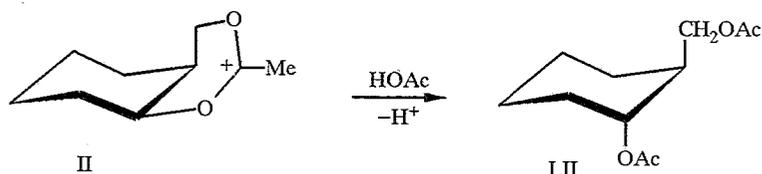
Из циклического ортоэфира гликоля с триметилсилилазидом путем диссоциативного распада через промежуточно образующийся катион 1,3-диоксания получают 2-азидо-2,5,5-триметил-1,3-диоксан. Незамещенный в положении 5 цикла 1,3-диоксан изомеризуется в 3-азидопроп-1-ил-ацетат [91].



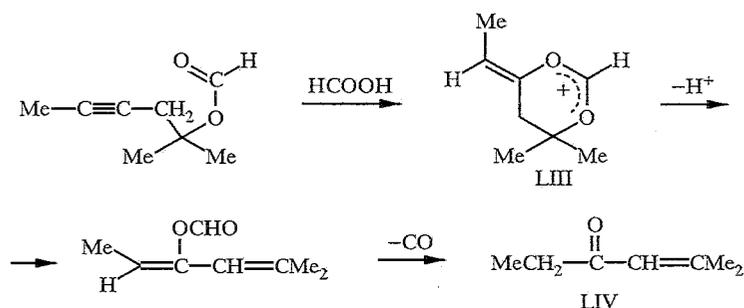
Реакции по положению 4, сопровождающиеся раскрытием диоксанового цикла. При окислении стероидов действием хромовой кислоты с промежуточным образованием 1,3-диоксаниевой соли получают кетон типа LI [92].



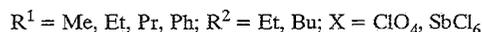
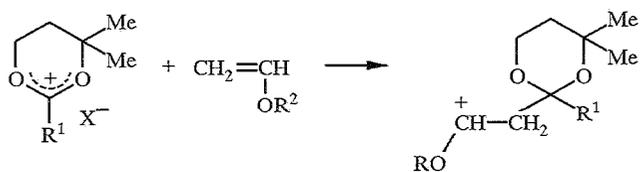
Диацетаты 1,3-гликолей LII получают при атаке ацетат-анионом атом C(4) 1,3-диоксаний-катиона типа II [12, 77].



Присоединением к тройной связи формиата 2-метил-4-гексин-2-ола муравьиной кислоты через катион 1,3-диоксания LIII получают кетон LIV [93].



Согласно данным [94], соли 1,3-диоксания могут быть использованы для иницирования катионной полимеризации простых виниловых эфиров, создавая зародыши для полимеризации.



Гексафторантимонат 4,4-диметил-2-фенил-1,3-диоксания рекомендован как удобный в технологическом отношении инициатор катионной олигомеризации α -окисей и других циклических эфиров.

Таким образом, 1,3-диоксаниевые соли успешно применяют в синтезе самых разных замещенных гетероциклических систем. Дальнейшее исследование в этом направлении представляется важной и актуальной задачей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Межеричкая Л. В., Дорофеев Г. Н. // ХГС. — 1975. — № 7. — С. 869.
2. Pittman C. U., McManus S. P., Larsen J. W. // Chem. Rev. — 1972. — Vol. 72. — P. 357.
3. Pacsu H. // Adv. Carbohydr. Chem. — 1945. — Vol. 1. — P. 77.
4. Limieux R. V. // Adv. Carbohydr. Chem. — 1954. — Vol. 9. — P. 1.
5. Goodman Z. // Adv. Carbohydr. Chem. — 1967. — Vol. 22. — P. 109.
6. Cort L. A., Pearson R. G. // J. Chem. Soc. — 1960. — N 4. — P. 1682.
7. Барток М., Козьма Б., Аньок Й. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1964. — № 12. — С. 2192.
8. Notheis F., Bartok M., Rempert V. // Acta phys. chem. szeged. — 1972. — Vol. 18. — P. 197.
9. Meerwein H., Hederlich V., Wunderlich R. // Arch. Pharm. — 1958. — Bd 291. — S. 541.
10. Schneider G., Kovacs O. K. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1965. — N 10. — P. 202.
11. Schneider G. // Tetrah. Lett. — 1966. — N 47. — P. 5921.
12. Kovacs O., Schneider G., Lang S., Apjok J. // Tetrahedron. — 1967. — Vol. 23. — P. 4181.
13. Schneider G., Weiszne V. I. // Kémiai Közleménjek. — 1969. — Vol. 31. — P. 383.
14. Schneider G., Weiszne V. I., Vass A. // Acta chem. acad. sci. Hung. — 1979. — T. 99. — P. 51.
15. Itoh O., Ichikawa Y., Katano H., Ichikawa K. // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1976. — Vol. 49. — P. 1353.
16. Kabuss S. // Angew. Chem. — 1968. — Bd 80. — S. 81.
17. Самитов Ю. Ю., Зеликман З. И., Косулина Т. П., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1977. — № 2. — С. 182.
18. А. с. 583616 СССР / Зеликман З. И., Косулина Т. П., Кульневич В. Г. // Б. И. — 1977. — № 45. — С. 184.
19. Косулина Т. П., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1990. — № 7. — С. 992.

20. Зеликман З. И., Фалина Л. А., Межеричкая Л. В., Дорофеев Г. Н., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1973. — № 7. — С. 891.
21. Косулина Т. П., Громачевская Е. В., Кульневич В. Г., Фалина Л. А., Колесников А. Г. // ХГС. — 1983. — № 4. — С. 464.
22. А. с. 851936 СССР / Косулина Т. П., Кульневич В. Г. // Б. И. — 1981. — № 28. — С. 293.
23. Косулина Т. П., Громачевская Е. В., Кульневич В. Г. // Первое Северо-Кавказское региональное совещание по химическим реактивам: Тез. докл. — Махачкала, 1988. — С. 86.
24. Косулина Т. П., Зеликман З. И., Кульневич В. Г. // Химия карбкатионов: Тез. докл. — Новосибирск, 1976. — С. 70.
25. Kosulina T. P., Kulnevich V. G. // Vth International Symposium on Furan Chemistry. — Riga, 1988. — P. 51.
26. Косулина Т. П., Шаталова О. В., Бондарь Н. И., Штетинова Я. // Химия и технология фурановых соединений. — Краснодар: КубГТУ, 1993. — С. 110.
27. Косулина Т. П., Кульневич В. Г. // Реагенты и органические реактивы. — 1992. — № 8. — С. 32.
28. Stetinova J., Kosulina T. P. // 3rd Blue Danube Symposium on Heterocyclic chemistry. — Sopron (Hungary), 1993. — P. 41.
29. Косулина Т. П., Громачевская Е. В., Кульневич В. Г., Малиевская Л. Г. Деп. в ОНИИТЭ-ХИМ г. Черкассы, 26. 03. 84 г. Деп. № 249 ХП-Д84.
30. Косулина Т. П., Громачевская Е. В., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1986. — № 3. — С. 421.
31. Lan P. W. K., McClelland R. A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1980. — N 18. — P. 883.
32. Schneider G., Lang L. K. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1967. — N 1. — P. 13.
33. Blunt J. W., Hartshorn M. P., Jones F. W., Kirk D. N. // J. Chem. Soc. — 1964. — N 3. — P. 1073.
34. Coopen M. J., Hartshorn M. P., Kirk D. N. // J. Chem. Soc. (C). — 1966. — N 5. — P. 576.
35. Blunt I. W., Hartshorn M. P., Kirk D. N. // Chem. Ind. — 1963. — N 50. — P. 1955.
36. Plattner P. A., Lang W. // Helv. chim. acta. — 1944. — Vol. 27. — P. 1872.
37. Plattner P. A., Furst A., Koller F., Lang W. // Helv. chim. acta. — 1948. — Vol. 31. — P. 1455.
38. Hunig S. // Angew. Chem. — 1964. — Bd 76. — S. 400.
39. Paulsen H., Behre H. // Chem. Ber. — 1971. — Bd 104. — S. 1264.
40. Paulsen H., Behre H. // Angew. Chem. — 1969. — Bd 81. — S. 905.
41. Paulsen H., Behre H. // Angew. Chem. — 1969. — Bd 81. — S. 906.
42. Paulsen H., Meyborg H., Behre H. // Angew. Chem. — 1969. — Bd 81. — S. 907.
43. Paulsen H., Behre H. // Chem. Ber. — 1971. — Bd 104. — S. 1281.
44. Paulsen H., Behre H. // Chem. Ber. — 1971. — Bd 104. — S. 1299.
45. Косулина Т. П. // Химия и технология фурановых соединений. — Краснодар: КПИ, 1982. — С. 76.
46. Kosulina T. P., Kulnevich V. G., Arjok J., Bartok M. // Acta phys. chem. szeged. — 1983. — Vol. 29. — P. 59.
47. Зеликман З. И., Косулина Т. П., Кульневич В. Г., Дорофеев Г. Н., Межеричкая Л. В. // ХГС. — 1976. — № 2. — С. 169.
48. Mursakulov I. G., Talubov A. G., Smit W. A. // Tetrah. Lett. — 1982. — Vol. 23. — P. 3281.
49. Жданов Ю. А., Лукьянов С. М., Бородаев С. В. // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21. — С. 2067.
50. Лукьянов С. М., Бородаев С. В. // ЖОрХ. — 1986. — Т. 22. — С. 510.
51. Лукьянов С. М., Бородаев С. В. // ЖОрХ. — 1988. — Т. 24. — С. 1399.
52. Громова Е. М. Деп. в ВИНТИ, 1987. — № 5072-В87.
53. Кульневич В. Г., Зеликман З. И., Косулина Т. П., Любке Ф. У. // Химия и технология фурановых соединений. — Краснодар: КПИ, 1976. — С. 3.
54. Косулина Т. П., Зеликман З. И. // Изв. Северо-Кавказск. науч. центра ВШ. — 1975. — № 2. — С. 104.
55. Косулина Т. П., Кульневич В. Г., Москаленко Е. М., Хусаинов М. А., Старикова З. А., Кантор Е. А. // ХГС. — 1998. — № 4. — С. 487.
56. Balaban A. T., Nenitzescu C. D. // J. Chem. Soc. — 1961. — N 9. — P. 3553.
57. Кризун С. В., Дорофеев Г. Н. // ХГС. — 1966. — № 5. — С. 656.
58. Дорофеев Г. Н., Садекова Е. И., Кузнецов Е. В. // Препаративная химия пирилеиновых солей. — Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовск. ун-та, 1972. — С. 54.
59. А. с. 537598 СССР / Косулина Т. П., Зеликман З. И., Кульневич В. Г. // Б. И. — 1979. — № 3. — С. 235.
60. Любке Ф. У., Косулина Т. П., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1981. — № 7. — С. 894.
61. Kosulina T. P., Gromachevskaya Ye. V. // VIth International Conference on Organic Synthesis: Abstracts of Papers. — Moscow. — 1986. — P. 142.
62. Косулина Т. П., Барток М., Апыок Й., Самитов Ю. Ю., Кульневич В. Г. // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21. — С. 96.
63. Косулина Т. П., Ольховская Л. И., Кульневич В. Г., Каратаева Ф. Х. // ЖОрХ. — 1995. — Т. 31. — С. 1711.
64. Nerdel F., Remmets T. H. // Z. Electrochem. — 1956. — Bd 60. — S. 377.
65. Межеричкая Л. В., Мацковская Е. С., Дорофеев Г. Н. // ЖОрХ. — 1977. — Т. 13. — С. 2608.

66. Paulsen H., Schuttpelz E. // *Org. Magn. Reson.* — 1979. — Bd 1. — S. 616.
67. Бородаев С. В., Лукьянов С. М., Дорофеенко Г. Н. // *ЖОрХ.* — 1981. — Т. 17. — С. 1106.
68. Дорофеенко Г. Н., Бородаев С. В., Лукьянов С. М. // *ЖОрХ.* — 1981. — Т. 17. — С. 2233.
69. Лукьянов С. М., Бородаев С. В., Бородаева С. В. // *ЖОрХ.* — 1983. — Т. 19. — С. 2154.
70. Лукьянов С. М., Бородаев С. В. // *ЖОрХ.* — 1983. — Т. 19. — С. 458.
71. Лукьянов С. М., Бородаев С. В. // *ЖОрХ.* — 1981. — Т. 17. — С. 2234.
72. Жданов Ю. А., Лукьянов С. М., Бородаев С. В., Бородаева С. В. // *ЖОрХ.* — 1986. — Т. 22. — С. 1173.
73. Paulsen H., Dammeyer R. // *Chem. Ber.* — 1976. — Bd 109. — S. 1837.
74. Larsen J. W., Bouis P. A., Riddle C. A. // *J. Org. Chem.* — 1980. — Vol. 45. — P. 4969.
75. Meerwein H., Bodenbenner K., Borner P., Kunert F., Wunderlich K. // *Chem. Ann. Lieb.* — 1960. — Vol. 632. — P. 38.
76. Kovacs O., Schneider G., Lang K. // *Proc. Chem. Soc.* — 1963. — N 12. — P. 374.
77. Dolbi L. J., Lieske C. N., Rosencrantz D. R., Schwarz M. J. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1963. — Vol. 85. — P. 47.
78. Косулина Т. П. Автореф. канд. ... дис. — РГУ, 1978.
79. Geder O. // *Arkiv Kemi.* — 1953. — Vol. 6. — P. 523.
80. Зеликман З. И., Самитов Ю. Ю., Косулина Т. П., Кульневич В. Г., Тертов Б. А. // *ХГС.* — 1988. — № 9. — С. 1172.
81. Косулина Т. П., Кульневич В. Г. // *ХГС.* — 1996. — № 2. — С. 193.
82. А. с. 1601097 СССР / Косулина Т. П., Кульневич В. Г. // *Б. И.* — 1990. — № 39. — С. 97.
83. Гиллер С. А., Верещагин Л. И., Вентер К. К., Коршунов С. П., Цируле В. В., Лоля Д. О. // *ДАН.* — 1965. — Т. 164. — С. 98.
84. Щелкунов А. В., Рофман В. М. / Деп. в ВИНТИ 12.04.83, № 2208-83.
85. Пат. 18167763 РФ / Косулина Т. П., Кульневич В. Г., Комаров Н. В., Ольховская Л. И. // *Б. И.* — 1993. — № 19. — С. 57.
86. Косулина Т. П., Ольховская Л. И., Кульневич В. Г. // *ЖОрХ.* — В печати.
87. Косулина Т. П., Ольховская Л. И., Кульневич В. Г., Комаров Н. В. // *ХГС.* — 1993. — № 4. — С. 563.
88. А. с. 596586 СССР / Зеликман З. И., Косулина Т. П., Кульневич В. Г., Тертов Б. А. // *Б. И.* — 1978. — № 9. — С. 108.
89. Косулина Т. П., Шкребец А. И. // *Химия и технология фурановых соединений.* — Краснодар: КПИ, 1987. — С. 23.
90. Косулина Т. П., Штеттинова Я., Шкребец А. И., Кульневич В. Г. // *Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов: Тез. докл. IV Всерос. конф. — Саратов, 1996.* — С. 144.
91. Hartmann W., Heine H. G. // *Tetrah. Lett.* — 1979. — N 6. — P. 513.
92. Tarlton E. J., Fieser M., Fieser L. F. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1953. — Vol. 75. — P. 4423.
93. Willson J. W. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1969. — Vol. 91. — P. 3238.
94. А. с. 742435 СССР / Любке Ф. У., Косулина Т. П., Зеликман З. И., Кульневич В. Г., Поддубный В. И. // *Б. И.* — 1980. — № 23. — С. 138.