

В. Г. Харченко, Н. В. Пчелинцева, Л. И. Маркова,  
О. В. Федотова

## КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 1,5-ДИКЕТОНОВ

(ОБЗОР)

В обзоре обобщены литературные и собственные экспериментальные данные, касающиеся внутримолекулярной циклизации различным образом замещенных 1,5-дикетонов ациклического, семи- и бициклического ряда, протекающей с образованием кислородсодержащих гетероциклов — пиранов, солей пирилия, ди- и тетрагидропиранов и их конденсированных аналогов, ароилфуранов и др.

**Ключевые слова:** синтез, строение, свойства, 1,5-дикетоны, пентан-1,5-дионы, 2-пентен-1,5-дионы, 2,4-дихлор-1,3,5-триарил-2-пентен-1,5-дионы, арилидендицикланоны, гетарилидендицикланоны, 2-(3-оксо-1,3-дифенилпропил)тетралон, 4-(1,3-диарил-3-оксопропил)пиразолоны, пираны, дигидропираны, тетрагидропираны, симм-октагидроксантены, 5-оксотетрагидрохромены, соли пирилия, ароилфураны, 4-хлор-2-ароилфураны.

Дикетоны, карбонильные группы которых разделены цепочкой из трех атомов углерода (1,5-дикетоны), отличаются способностью претерпевать внутримолекулярную гетероциклизацию при действии кислот, а также при ионном и каталитическом гидрировании, образуя соединения, включающие шестичленный (иногда и пятичленный) кислородсодержащий цикл.

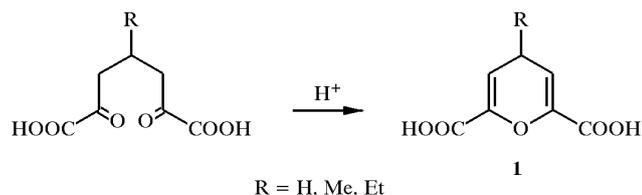
К настоящему времени разработаны многочисленные способы получения 1,5-дикетонов [1], изучены их гетеро- и карбоциклизация, нуклеофильные, электрофильные и другие реакции, что открывает широкие возможности получения на их основе как карбо-, так и гетероциклических соединений, представляющих интерес при синтезе биологически активных, фармацевтических препаратов, пестицидов, витаминов, стероидов, красителей и других практически полезных веществ.

### 1. ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ 1,5-ДИКЕТОНОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ КИСЛОТ

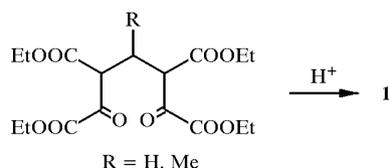
Гетероциклизация 1,5-дикетонов особенно легко протекает при действии таких кислот, как  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{g}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  и других, с образованием пиранов, солей пирилия либо их смеси с ди- или тетрагидропиранами.

#### 1. 1. Образование пиранов и их конденсированных аналогов

1,5-Дикетоны, содержащие электрооакцепторные группы в положениях 1 и 5, либо *gem*-заместители в положении 3 под действием кислот образуют 4Н-пираны. Так, впервые соединения типа **1** были синтезированы при гетероциклизации 1,5-дикарбоксипентан-1,5-дионов под воздействием серной кислоты [2].

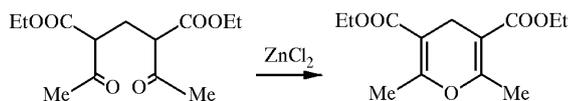


Продукты **1** (R = H, Me) были получены также при действии на 1,2,4,5-тетракарбэтокси-3R-пентан-1,5-дионы сначала разбавленной, а затем концентрированной серной кислоты [3]:

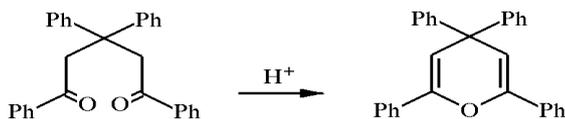


В приведенных условиях имели место гидролиз и декарбоксилирование карбэтоксигрупп в  $\beta$ -положениях к кетогруппам и последующая гетероциклизация.

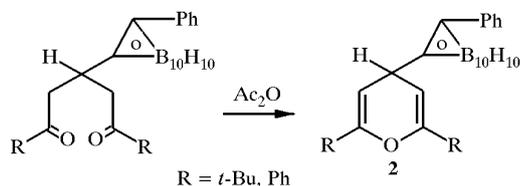
Как правило, 1,5-дикетоны, содержащие рядом с группой C=O метильную либо метиленовую группу, при действии кислот образуют продукты карбоциклизации. Однако оказалось, что 3,5-дикарбэтокси-2,6-гептандион в присутствии хлорида цинка в смеси уксусной кислоты и ее ангидрида превращается в 3,5-дикарбэтокси-2,6-диметил-4H-пиран [4].



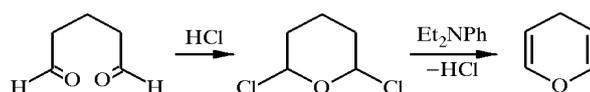
При действии на 1,3,3,5-тетрафенилпентан-1,5-дион фосфорного ангидрида в ксилоле образуется устойчивый тетрафенилзамещенный 4H-пиран (R = R<sup>1</sup> = Ph) [5, 6].



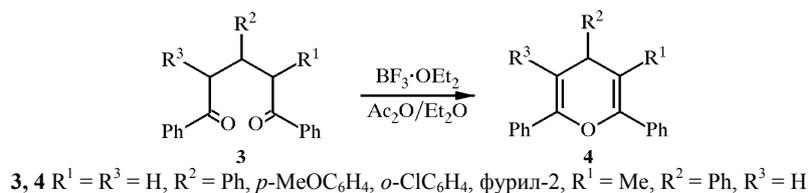
Отмечена легкая гетероциклизация 1,5-дикетонов, содержащих карборановый заместитель, в 4H-пираны **2** в мягких условиях — при действии уксусного ангидрида [7]:



4H-Пираны относятся к малоустойчивым соединениям, однако простейший из них удалось получить при действии хлористого водорода на глутаровый альдегид (-10 — -15 °C) и последующем нагревании реакционной массы в вакууме в присутствии диэтиланилина [8]:

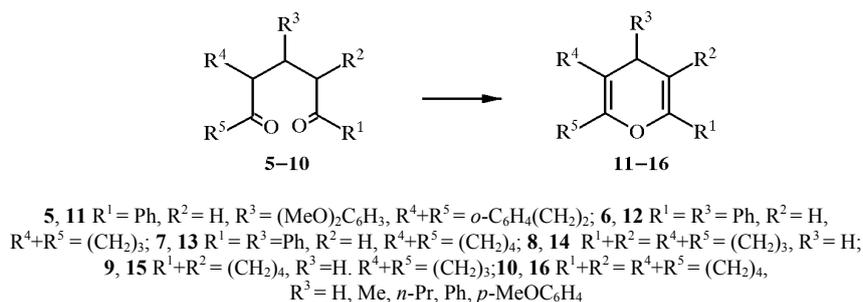


Алкил- и арилзамещенные 1,5-дикетоны обычно с высокой скоростью превращаются при действии кислот в соли пирилия. Систематическое изучение гетероциклизации таких дикетонов позволило найти условия, ограничивающие реакцию образованием 4Н-пиранов. Например, при действии на дикетоны **3** смеси эфирата трехфтористого бора с уксусным ангидридом в диэтиловом эфире образуются 4Н-пираны **4**, а не соли пирилия [9, 10]:

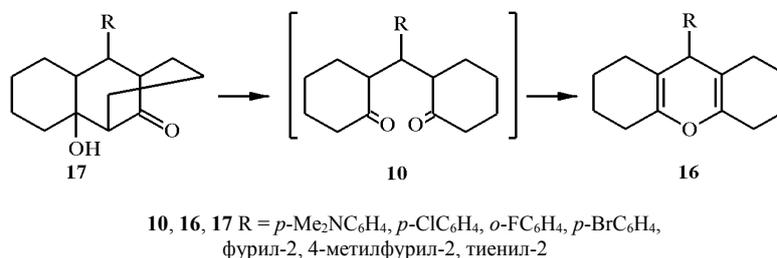


Выходы указанных продуктов составляют 70–90%, причем в них отсутствуют даже примеси 2Н-пиранов.

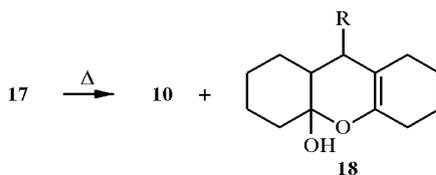
При гетероциклизации семи- и бициклических 1,5-дикетонов **5–10** в аналогичных условиях получены конденсированные системы, включающие 4Н-пирановый цикл **11–16** [8, 9, 11, 12]:



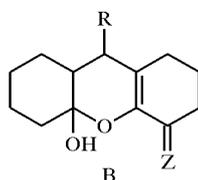
При нагревании трициклических кетолов **17** — продуктов внутримолекулярной альдольной конденсации арилиден- и гетарилидендицикланонов в смеси  $\text{Ac}_2\text{O}—\text{AcOH}$  (1 : 1) образуются конденсированные трициклические продукты — сим-(октагидро-9Н-ксантены) **16** [9, 10]:



При плавлении кетолов **17** ( $R = \text{фурил-2}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) получается смесь соответствующих 1,5-дикетонов **10** и полуацеталей **18**, причем при  $R = \text{Ph}$ ,  $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$  удалось выделить обе формы [13–15].



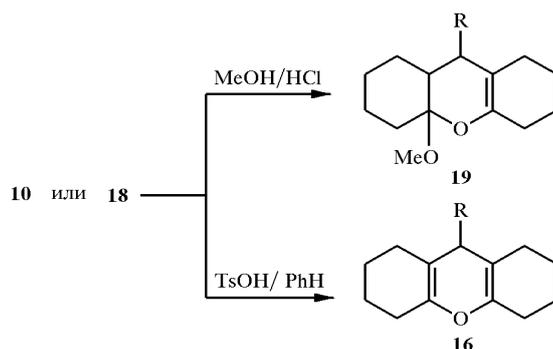
Дикетоны **10** (R = Ph, фурил-2) в растворах частично (на 10–20%) превращаются в соответствующие полуацетали **18**, что свидетельствует о кольчато-цепной изомеризации дикетон (A)  $\rightleftharpoons$  полуацеталь (B), которая подробно изучена на примере  $\delta$ -дицикланонов [13–16]. Наиболее четко переход A  $\rightleftharpoons$  B наблюдается в случае, когда оба цикла в молекуле  $\delta$ -дицикланона шестичленные. Замена хотя бы одного из них на пятичленный существенно понижает содержание циклополуацетала B в равновесной смеси либо эта форма отсутствует. Наличие в  $\alpha$ -положении к одной из карбонильных групп дикетонов **10** илденных заместителей (Z) либо карбонильной группы приводит к их существованию только в форме B [13, 14].



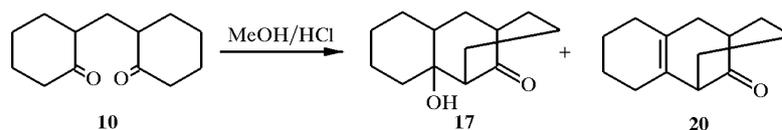
Z = O, PhCH, *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH, (фурил-2)-CH

Простейший представитель рассматриваемого ряда соединений **10** — метилендициклогексанон, находится в растворах в кристаллическом состоянии только в дикетонной форме A.

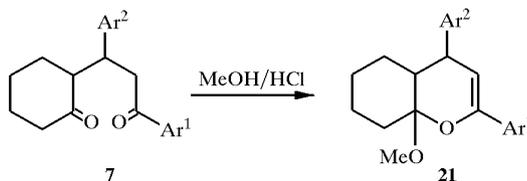
Бициклические дикетоны вступают в те же реакции, что и полуацетали. Так, при действии на дикетоны **10** (R = Ph, *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, фурил-2) и на их полуацетали **18** хлористым водородом в метаноле были получены соответствующие ацетали **19**, а при действии на соединения **10** или **18** (R = Ph, *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) TsOH в бензоле — *сим*-октагидроксантены **16** [13–16]:



При R = H дикетон **10** под действием хлористого водорода в метаноле превращается в незамещенный  $\beta$ -кетол **17** и продукт дегидратации последнего **20**, а не в ацеталь **19** [13]:

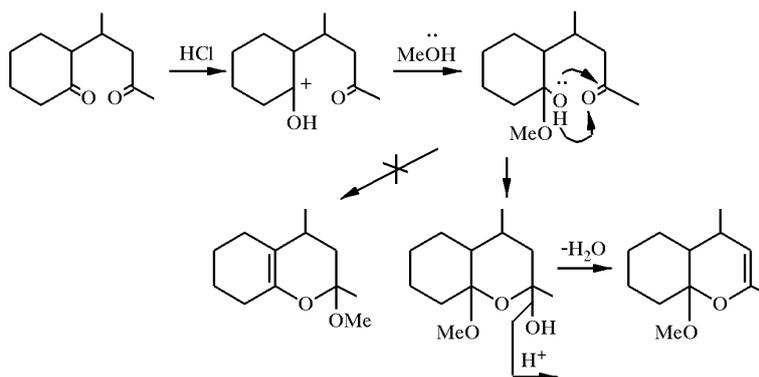


Исключительно легко ацетали **21** образуются из «семициклических» 1,5-дикетонов типа **7** в метаноле при действии хлористого водорода или серной кислоты [16, 17]:

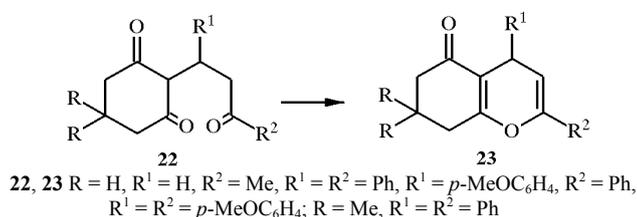


Даже при действии на дикетон **7** ( $Ar^1 = Ar^2 = Ph$ ) сероводорода в приведенных условиях образуется соответствующий ацеталь типа **21**, а не тиоацеталь [18], что свидетельствует о высокой скорости циклизации на кислород.

По данным работы [16], метоксигруппа должна занимать положение 2 в ацетале **21**, однако позже было показано, что она расположена при атоме  $C_{(9)}$  [17]. Механизм реакции можно представить следующей схемой:

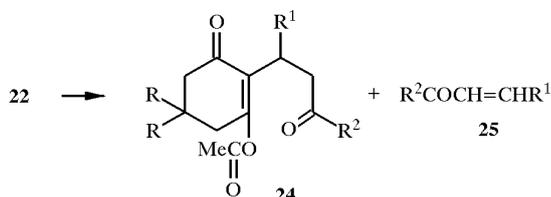


Семициклические оксо-1,5-дикетоны **22** претерпевают гетероциклизацию при кипячении с уксусным ангидридом [19–22] или в уксусной кислоте с добавлением нескольких капель серной кислоты [22], а также при нагревании с TsOH в толуоле [19–22], образуя устойчивые 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидрохромены **23** с выходами 71–94%:



На характер превращения трикетонов **22** оказывают влияние температура реакции и природа заместителей. Так, кипячение трикетонов **22** ( $R = H, Me, R^1 = R^2 = Ph; R = Me, R^1 = p-MeOC_6H_4, R^2 = Ph$ ) в уксусном ангидриде приводит к соответствующим оксогидрохромонам **23**, а при температуре ниже 130 °C

образующиеся продукты ацилирования енольной формы **24** претерпевают ретромихаэлевское превращение, в результате чего получают смеси соединений **24** и  $\alpha,\beta$ -непредельного кетона **25** [23, 24]:

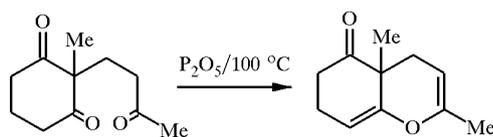


**22, 24, 25** R = H, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Ph; R = Me, R<sup>1</sup> = Ph, *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = Ph

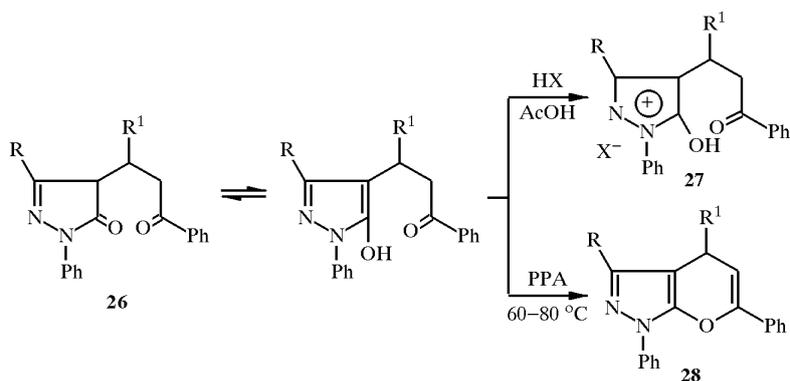
Например, из оксо-1,5-дикетона **22** (R = Me, R<sup>1</sup> = *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup> = Ph) при кипячении в уксусной кислоте либо уксусном ангидриде образуется смесь ~20% енолацетата **24** и ~63% 4-метоксибензилиденацетофена [23, 24].

При нагревании с уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия трикетона **22** (R = R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) образуется соответствующий енолацетат **24** [25].

Нагреванием 2-метил-2(3-оксобутил)дигидрорезорцина с пентаоксидом фосфора получен 2,10-диметил-5,6,7,10-тетрагидро-5-оксо- $\Delta^{8,9}$ -хромен [20]:



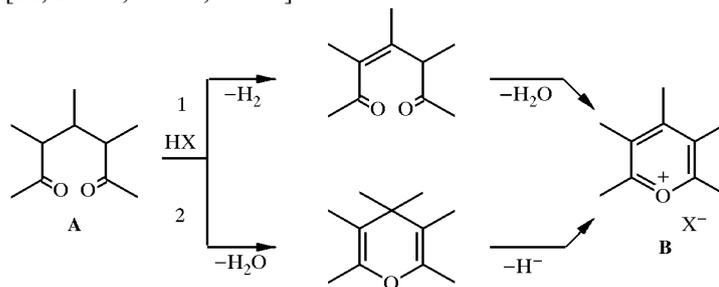
Семициклические 1,5-дикетоны **26**, полученные на основе 3-метил-1-фенил- и 1,3-дифенилпиразол-5-онов [1], при действии протонных кислот (HCl, HClO<sub>4</sub>, HBF<sub>4</sub>) не образуют 4Н-пиранопиразолов, а превращаются в соли 5-гидрокси-(4-оксопропил)пиразолия **27**, и только при использовании слабoprotonирующего реагента — полифосфорной кислоты при нагревании (60–80 °С) получают устойчивые 4Н-пирано[3,2-*d*]пиразолы **28** [1, 26, 27]:



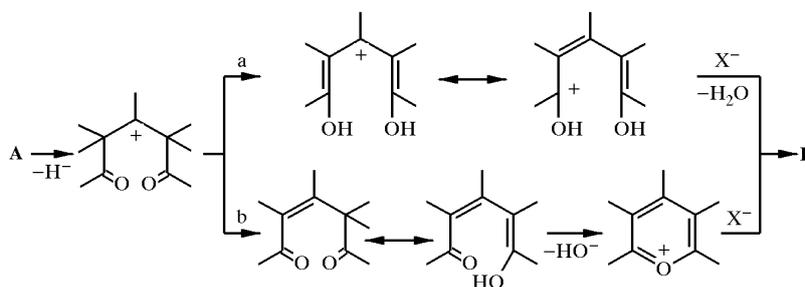
**26–28** R = Me, R<sup>1</sup> = Ph, X = Cl, ClO<sub>4</sub>; R = Me, R<sup>1</sup> = *m*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = ClO<sub>4</sub>; R = R<sup>1</sup> = Ph, X = ClO<sub>4</sub>;  
**26, 27** R = Me, R<sup>1</sup> = *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = Cl, ClO<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub>; **26, 28** R = Ph, R<sup>1</sup> = *m*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

## 1. 2. Получение солей пирилия

Наиболее характерным свойством 1,5-дикетонов является гетероциклизация под действием кислот ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNaI}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ ,  $\text{SbCl}_3$  и др.), приводящая к солям пирилия и их конденсированным аналогам. Образованию таких солей посвящены многочисленные исследования [9, 11, 17, 28–40]. При этом большое внимание уделяется механизму реакции, которая включает дегидрирование и дегидратацию. Рассматриваются два возможных варианта превращений дикетона А в соль В: 1 — первоначальное образование непредельного 1,5-дикетона и последующая его дегидратация [41–45], 2 — первоначальная дегидратация с образованием 4Н-пирана и дегидрирование последнего [11, 28–30, 38–40, 46–48]:

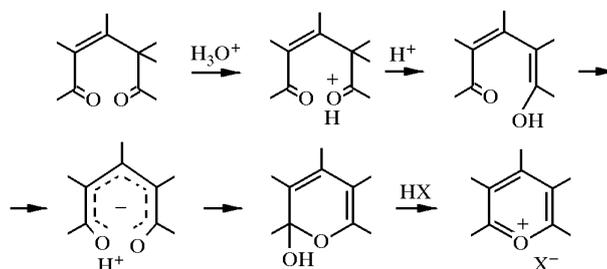


Полагают, что образование соли пирилия В по первому варианту возможно как по пути **a** [49], так и по пути **b** [41, 45]:

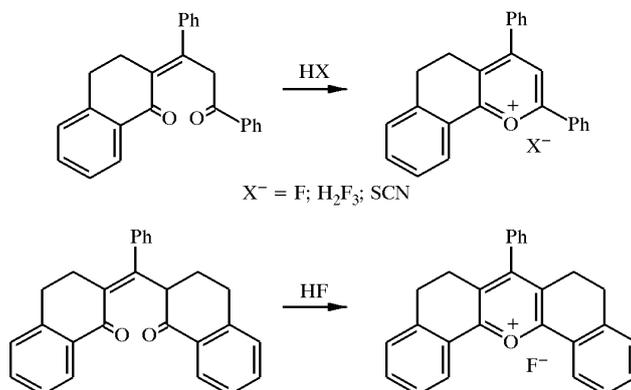


Сторонники первого варианта основывались на неустойчивости 4Н-пиранов [50] и неудачной попытке циклизовать насыщенный 1,5-дикетон в 4Н-пиран при действии бромистоводородной кислоты, которая привела к соли пирилия [43]. Действительно, непредельные 1,5-дикетоны исключительно легко при действии кислот образуют соли пирилия [51–58].

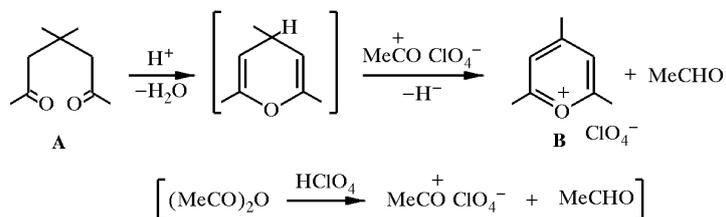
Кинетические исследования позволили предположить следующий механизм гетероциклизации непредельных 1,5-дикетонов [51, 52, 57, 59]:



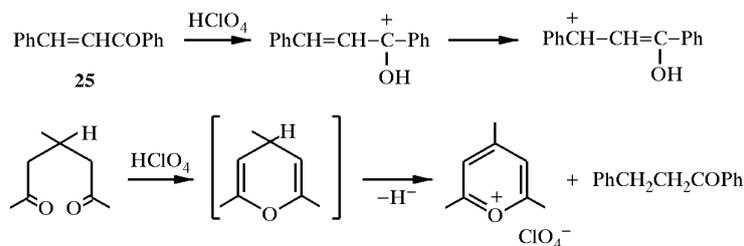
А. Р. Катрицкий использовал непредельные 1,5-дикетоны для синтеза трудно-доступных солей пирилия [54–58]:



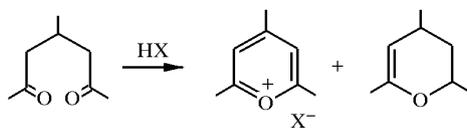
Второй вариант циклизации 1,5-дикетонов в соли пирилия действием кислот был предложен Дильтеем [60–64], а затем Алленом с соавторами [16, 30]. Предполагалось, что первоначально возникают 4Н-пираны, которые в мягких условиях под влиянием протонных и апротонных кислот легко образуют соли пирилия [60–66], а отрыв гидрид-иона объяснялся окисляющим действием кислот, что оказалось ошибочным [16, 60–62]. Так, при получении перхлоратов пирилия в уксусном ангидриде в реакционной смеси был обнаружен уксусный альдегид [42, 67], и это послужило основанием для предположения о том, что акцепторами гидрид-иона являются органические карбокатионы, в частности ацетилкатион [42, 67]:



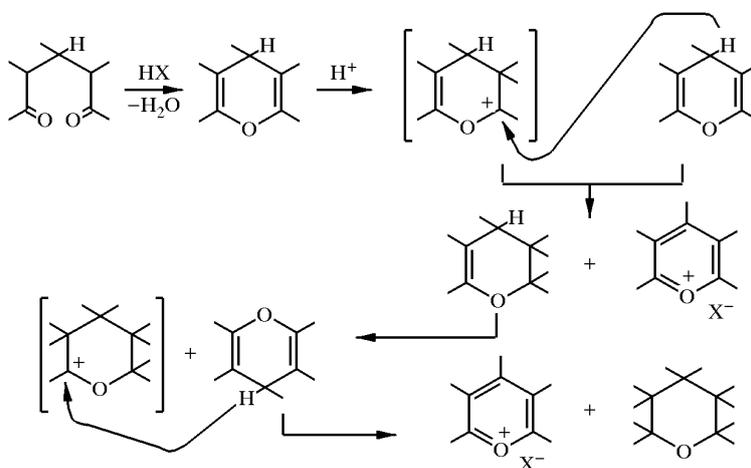
В результате нашли применение реагенты, легко образующие карбокатионы, такие, как трифенилметилперхлорат, *трет*-бутилхлорид и др. [3, 4, 35, 41, 68, 69], которые при взаимодействии с 1,5-дикетонами выступают не только в качестве акцепторов гидрид-иона, но и доноров аниона. В роли акцепторов гидрид-иона в присутствии кислот используются также халконы [33, 70–73]. Так, при действии хлорной кислоты [33] или трехфтористого бора [70, 71] выход солей пирилия при наличии в реакционной смеси халкона **25** достигает 95%, а в его отсутствие — не превышает 40% [33, 71, 73]:



А. Т. Балабан [33] высказал гипотезу о том, что при действии кислот на 1,5-дикетоны в отсутствие акцептора гидрид-иона может иметь место диспропорционирование с образованием солей пирилия и дигидропиранов:



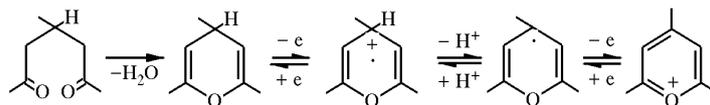
Систематические исследования реакции 1,5-дикетонов с протонными кислотами ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HNaI}$ ) и эфиром трехфтористого бора позволили установить, что первоначально образующиеся 4Н-пираны и их конденсированные аналоги могут диспропорционироваться до солей пирилия и соответствующих тетрагидропиранов [9, 17, 38, 40, 74–78]. Возможно, что двойная связь в 4Н-пирановом цикле, как и в случае халконов, протонируется кислотами с образованием карбокатиона, который и является акцептором гидрид-иона [39, 77, 79]:



Диспропорционирование пиранов подтверждено экспериментально [9, 17, 38, 76, 78, 79]. Наиболее гладко продукты этого превращения образуются при действии на замещенные пираны, тетрагидрохромены или сим-октагидроксантены трифторуксусной кислоты либо эфира трехфтористого бора в уксусной кислоте [74–78]. Во многих случаях диспропорционирование осложняется побочными процессами — карбоциклизацией или более глубокими превращениями [40, 77].

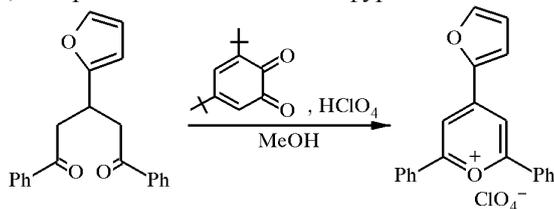
Устойчивые тиопираны и их конденсированные аналоги при действии кислот диспропорционируются, в основном, количественно [80].

Переход гидрид-иона на карбокатионы протекает, главным образом, за счет ступенчатого переноса «электрон—протон—электрон» [9, 80], хотя в случае других гетероциклов перенос гидрид-иона может иметь иной характер: «электрон—электрон—протон», «протон—электрон—электрон» [81, 82].

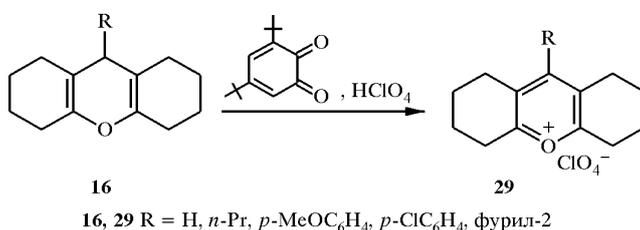


На основе 1,5-дикетонов разработан препаративный способ получения солей пирилия с использованием в качестве окислителя 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензо-

хинона и хлорной кислоты; при этом удалось осуществить синтез ранее недоступной соли пирилия, содержащей в положении 4 фурильный заместитель [9]:

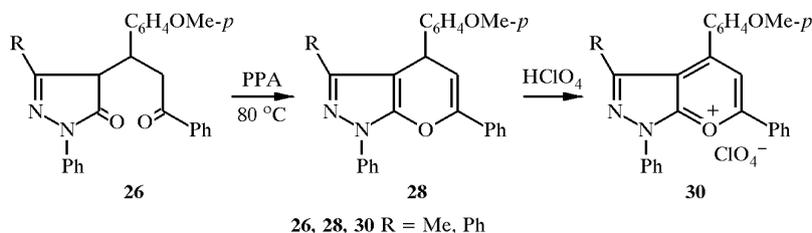


Поскольку первоначально 1,5-дикетоны гетероциклизуются в 4Н-пираны, изучено отношение последних к 3,5-ди-*трет*-бутил- и 3,4,5,6-тетрахлор-*о*-бензохинонам [9, 10, 83]. Так, 9*R*-сим-октагидроксантины **16** с 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохиноном и хлорной кислотой в среде эфира в соотношении пиран : хинон : кислота 1 : 1.5 : 2 с высокими выходами (70–80%) образуют перхлораты пирилия **29**.



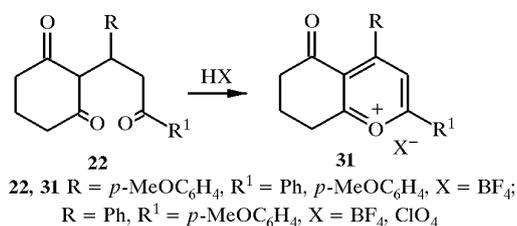
Оказалось, что и в отсутствие кислот при действии на пираны 3,4,5,6-тетрахлор-*о*-бензохинона имеет место образование катиона пирилия. По заключению авторов работ [9, 83], в дегидрогенизации пиранов *о*-бензохинонами участвуют две молекулы последних, одна из которых акцептирует электрон, а вторая — протон. Предложен вероятный механизм необычного течения процесса [9].

В отсутствие акцепторов гидрид-иона в разбавленных растворах 1,5-дикетонов при действии кислот образуются только соли пирилия [78]. В этом случае процесс диспропорционирования подавляется за счет окисляющего действия атмосферного кислорода, содержащегося в реакционной смеси. При барботировании кислорода выход указанных солей возрастает. Способность 1,5-дикетонов гетероциклизоваться с образованием солей пирилия при действии кислот в значительной степени обусловлена особенностью их строения и природой заместителей. Так, 4-(1,3-диарил-3-оксипропил)пирозолонны **26** образуют соли **30** только при наличии электронодонорных заместителей в 4-оксипропильном фрагменте при действии ПФК (80 °С), а затем хлорной кислоты [84].

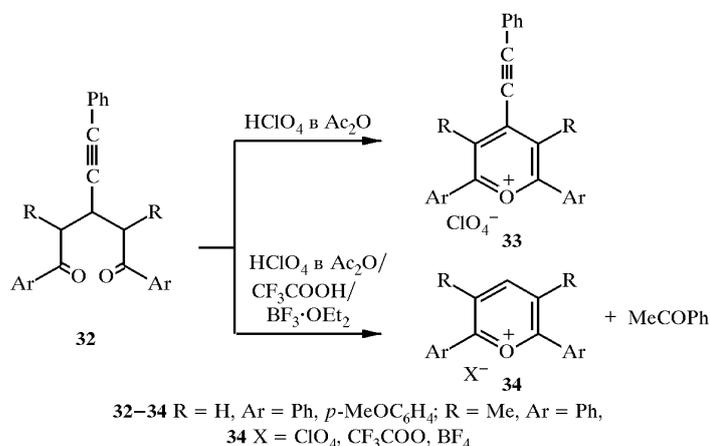


Аналогично в случае семициклических оксо-1,5-дикетонов типа **22** образование солей **31** имеет место только при наличии в 4-оксипропильном фрагменте

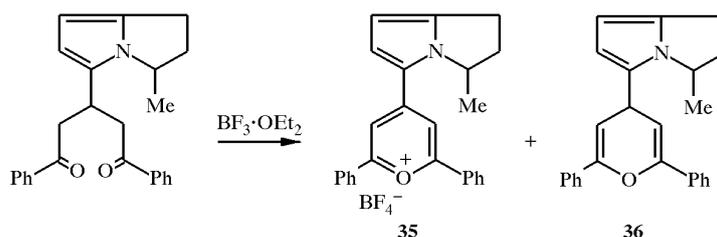
*n*-метоксифенильных заместителей [85]. Это объясняется возрастанием электронной плотности в положении 4 возникающего пиранового цикла, что способствует более легкому его окислению до соли пирилия.



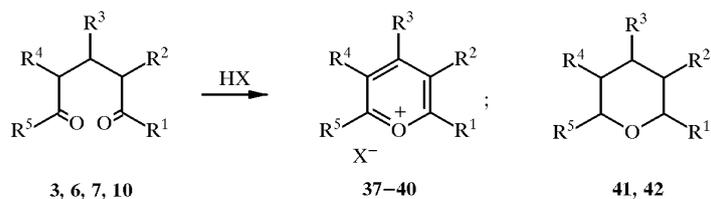
1,5-Дикетоны **32**, содержащие в положении 3 фенилэтинильный заместитель, под влиянием протонных кислот и эфира трехфтористого бора в зависимости от условий образуют этинилзамещенные соли пирилия **33** или претерпевают превращение в  $\gamma$ -незамещенные соли пирилия **34**. Тройная связь в условиях реакции, видимо, гидратируется с образованием карбонильной группы [86]:



Эффективное циклизующее действие на 1,5-дикетоны оказывает эфират трехфтористого бора. Так, даже в среде метанола 3-(3-метил-1,2-дигидропириролизин-5-ил)-1,5-дифенил-1,5-пентандион превращается в тетрафтороборат пирилия **35** и соответствующий пиран **36** [87].

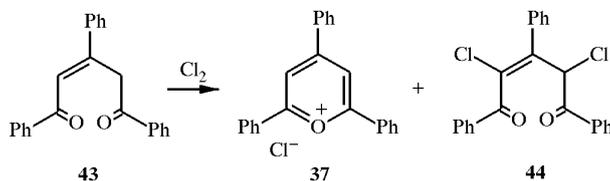


В работе [88] отмечено, что при действии на 1,5-дикетоны бромистого водорода не удалось осуществить гетероциклизацию. Однако систематическое изучение реакции дикетонов указанных выше рядов **3**, **6**, **7**, **10** с галогеноводородами (HCl, HBr, HI) показало, что в среде безводной уксусной кислоты или в ее смеси с абсолютным эфиром образуются соответствующие галогениды пирилия **37–40**, а в ряде случаев — их смеси с тетрагидропираними **41**, **42** [38, 75, 89, 90], свидетельствующие о диспропорционировании первоначально возникающих соответствующих 4Н-пиранов.

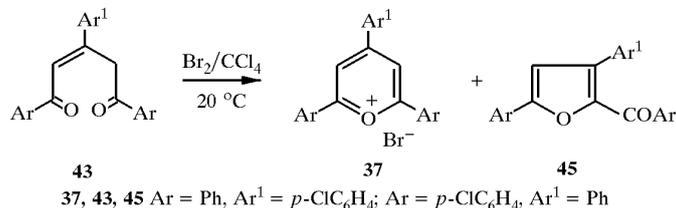


**3, 37, 41**  $R^1 = R^5 = \text{Ph}$ ,  $R^2 = \text{H, Me}$ ,  $R^3 = \text{Me, H}$ ,  $R^4 = \text{H}$ ,  $X = \text{Br}$ ;  $R^1 = R^3 = R^5 = \text{Ph}$ ,  $R^4 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $X = \text{Br}$ ,  $R^2 = \text{Me}$ ,  $X = \text{Cl, Br}$ ; **6, 38**  $R^1 = \text{Ph}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = \text{H, Ph}$ ,  $R^4 + R^5 = (\text{CH}_2)_3$ ,  $X = \text{Cl}$ ; **7, 39**  $R^1 = \text{Ph}$ ,  $R^2 = R^4 = \text{H}$ ,  $R^4 + R^5 = (\text{CH}_2)_4$ ,  $X = \text{Cl}$ ; **10, 40, 42**  $R^1 + R^2 = R^4 + R^5 = (\text{CH}_2)_4$ ,  $R^3 = \text{H, Me}$ ,  $X = \text{Br, Cl}$

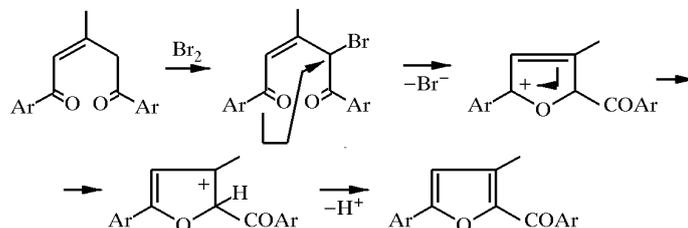
На ряде примеров показано, что галогениды пирилия образуются и при действии брома или иода на 1,5-дикетоны [88, 89, 91], тогда как при действии хлора получают хлорзамещенные 1,5-дикетоны [89–92]. Исключение составляют легко гетероциклизирующиеся непредельные 1,5-дикетоны. Так, дикетон **43** при действии хлора в мягких условиях (20 °С,  $\text{CCl}_4$ ) образует хлорид пирилия **37** (выход 50%) и 1,3,5-трифенил-2,4-дихлор-2-пентен-1,5-дион **44** (выход 37%) [93].



При действии брома на непредельные 1,5-дикетоны типа **43** [93, 94] в зависимости от характера заместителей наряду с бромидом пирилия **37** образуются ароилфураны **45** либо в случае трифенилзамещенного дикетона **43** — 4-бром-1,3,5-трифенил-2-пентен-1,5-дион.



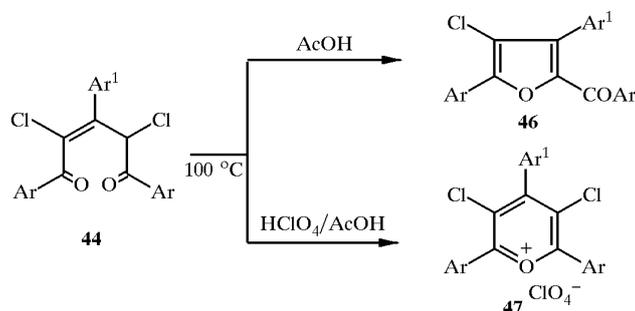
Механизм образования ароилфуранов **45** можно представить следующей схемой:



Следует заметить, что если непредельные 1,5-дикетоны гетероциклируются при действии брома при 20 °С, то замещенные насыщенные пентан-1,5-дионы образуют бромиды пирилия при 118 °С (в среде уксусной кислоты) [88, 89, 91].

В отличие от непредельных триарилзамещенных 1,5-дикетонов **43** для гетероциклизации их 2,4-дихлорпроизводных **44** необходимо нагревание реакционной смеси до 100 °С, а направление превращения зависит от

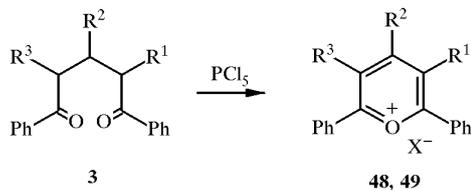
кислотности среды [93]. Так, при нагревании в уксусной кислоте образуются 4-хлор- ароилфураны **46** (выходы ~90%), а при действии хлорной кислоты в среде уксусной кислоты — перхлораты 3,5-дихлор-2,4,6-триарилпирилия **47** (выходы 42–44%) [93]:



**44–47** Ar = Ar<sup>1</sup> = Ph; Ar = Ph, Ar<sup>1</sup> = *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; Ar = *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ar<sup>1</sup> = Ph

При проведении реакции дихлордикетонов **44** с хлорной кислотой в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида выходы перхлоратов **47** возрастают до 77% [93].

Необычным оказалось взаимодействие замещенных пентан-1,5-дионов с пентахлоридом фосфора [95, 96]. Так, Дильтей [96] установил, что при кипячении раствора пентафенилзамещенного diketона **3** («бензомарона») в хлорбензоле образуется хлорид-гидрохлорид 2,3,4,5,6-пентафенилпирилия **48**, а ди- и трифенилзамещенные diketоны **3** при 18–20 °С в абсолютном эфире превращаются в соответствующие хлорфосфаты пирилия **49** [95]:



**3, 48** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Ph, X = Cl·HCl; **3, 49** R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>2</sup> = H, Ph, X = Cl·0.5 PCl<sub>5</sub>

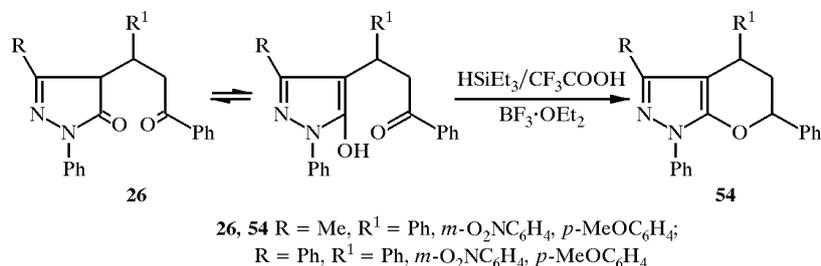
## 2. ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ 1,5-ДИКЕТОНОВ В УСЛОВИЯХ ИОННОГО ГИДРИРОВАНИЯ

1,5-Дикетоны ациклического, семи- и бициклического рядов при ионном гидрировании триэтилсианом и трифторуксусной кислотой циклизуются, превращаясь в замещенные тетрагидропираны или их конденсированные аналоги в зависимости от природы исходного diketона [9, 97–101]:



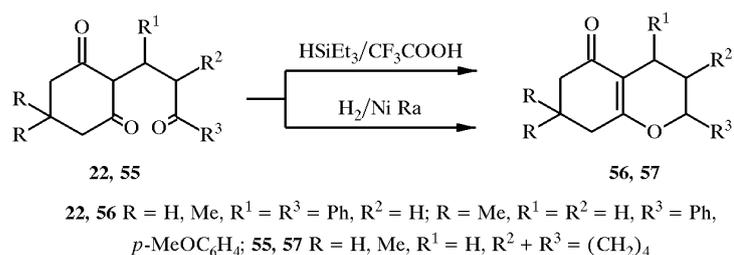
**3, 41** R<sup>1</sup> = R<sup>5</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H, Me, R<sup>3</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = Me, R<sup>3</sup> = H; **6, 50** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = R<sup>5</sup> = H; **7, 51** R<sup>1</sup>+R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>5</sup> = H, Ph; **8, 52** R<sup>1</sup>+R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup>+R<sup>5</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = H; **9, 53** R<sup>1</sup>+R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, R<sup>4</sup>+R<sup>5</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> = H; **10, 42** R<sup>1</sup>+R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup>+R<sup>5</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> = H

Оксопропилпиразолонны **26** претерпевают гетероциклизацию при ионном гидрировании названными выше реагентами в присутствии каталитических количеств эфирата трехфтористого бора с образованием замещенных 5,6-дигидропирано [3,2-*d*]пиразолов **54** [ 27, 98, 99]:



Присутствие каталитических количеств эфирата трехфтористого бора, ускоряющего реакцию ионного гидрирования, необходимо только в случае 3-метилзамещенных оксопропилпиразолонов **26**; при R = Ph ионное гидрирование соединений **26** может протекать и без катализатора.

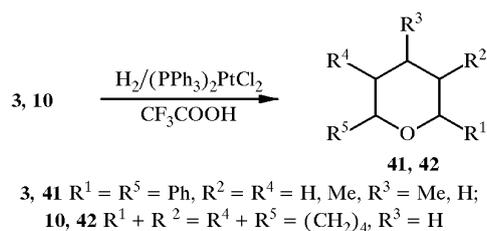
Ионное гидрирование трикетонных семи- **22** и бициклического **55** рядов, включающих 1,5-дикарбонильный фрагмент, проведено при 20 °С с последующим нагреванием до 80 °С. В этих условиях с выходами ~75% получают 5-оксогексагидрохромены **56** и 5-оксодекагидроксантены **57** соответственно [101]:



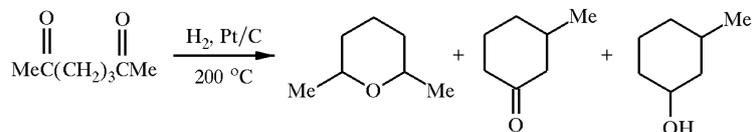
### 3. ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ 1,5-ДИКЕТОНОВ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Семи- и бициклические дикетоны **22, 55** на никеле Ренея как катализаторе при 50 °С и давлении водорода 140 атм в щелочной среде исключительно селективно превращаются в соединения **56, 57** [101].

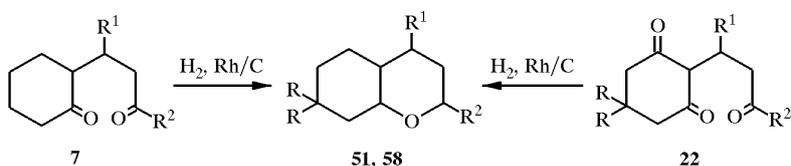
Гетероциклизация дикетонов **3, 10** с образованием тетрагидропиранового цикла наблюдалась при действии CF<sub>3</sub>COOH и молекулярного водорода при 30–70 °С, давлении ~200 атм в присутствии каталитических количеств комплексов дихлорида платины с трифенилфосфином [9, 102]:



При гидрировании 2,6-диметилгептан-2,6-диона на платинированном угле при 200 °С наблюдается образование 2,6-диметилтетрагидропирана [103]:



Однако процесс протекает не селективно и в реакционной среде присутствуют также продукты восстановления соединений, возникающих при внутримолекулярной карбоцилизации исходного 1,5-дикетона — 3-метилциклогексанон и 3-метилциклогексанол. Тетрагидропирановый цикл образуется при гидрировании семициклических 1,5-дикетонов **7** и трикетонов **22** с использованием медно-хромового катализатора Адамса (200 °С) и 10% родия на угле (50–170 °С, 8.08–10.10 МПа) [104, 105].

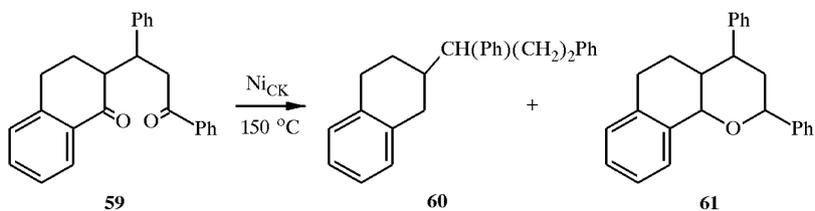


**7, 22**  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ; **7, 51**  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ;  
**22, 51**  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ; **58**  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ;  
 $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $p\text{-MeOC}_6\text{H}_{10}$ ,  $\text{R}^2 = p\text{-MeOC}_6\text{H}_{10}$

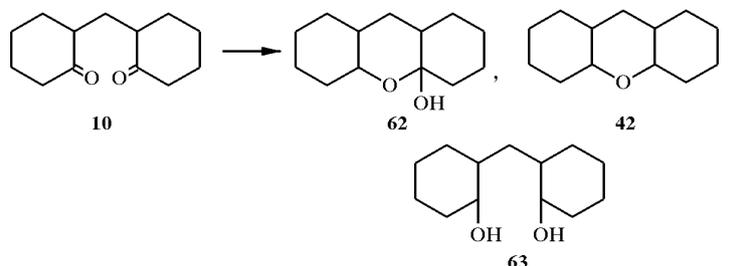
Наряду с циклизацией трикетонов **22** имеет место полное восстановление карбонильной группы в алицикле. Наличие метоксильных групп в арильных заместителях затрудняет восстановление и гетероциклизацию ди- и трикетонов **7** и **22** соответственно, снижая выходы пергидрохроманов **58**.

Родиевый катализатор в отличие от медно-хромового способствует восстановлению фенильных заместителей до циклогексильных. В случае диарилзамещенных ди- или трикетонов в зависимости от условий происходит восстановление одного Ph или двух Ph,  $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$  арильных заместителей. При гидрировании содержащих *para*-метоксифенильные заместители дикетонов **7** на родиевом катализаторе, а трикетона **22** ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ) на медно-хромовом имеет место гидрогенолиз метоксильной группы [104–106].

В отличие от приведенных выше семициклических 1,5-дикетонов **7** и **22**, 2-(3-оксо-1,3-дифенилпропил)тетралон-1 **59** при каталитическом гидрировании на  $\text{Ni}_{\text{CK}}$ , Rh/C, Ru/C при 100–150 °С претерпевает восстановление карбонильных групп, превращаясь в соединение **60**, а гетероциклизация, которая с выходом ~20% приводит к соответствующему тетрагидропирану **61**, имеет место только в среде уксусной кислоты при 150 °С на  $\text{Ni}_{\text{CK}}$  [78]:



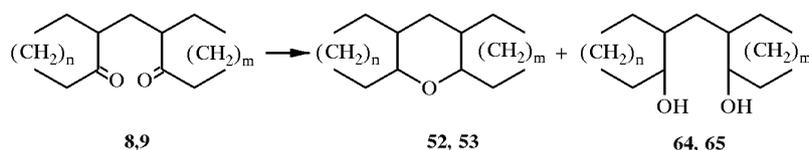
Наиболее широко в литературе представлены данные, касающиеся каталитического гидрирования алкилиден- и арилидендициклоанонов, а также продуктов их внутримолекулярной карбоциклизации, протекающего с образованием, в зависимости от условий, пергидроксантенов **42**, 4а-гидроксипергидроксантенов **62** и(или) 1,5-диолов **63** [105, 107–114]:



Так, при гидрировании метиленидициклогексанонон **10** в присутствии платинового катализатора Адамса, 5% Ru/C (щел., при атмосферном давлении) и Ni<sub>ск</sub> основным продуктом является полуацеталь — 1-гидроксипергидроксантен **62** преимущественно *цис-анти-транс*-конфигурации [107–109, 111].

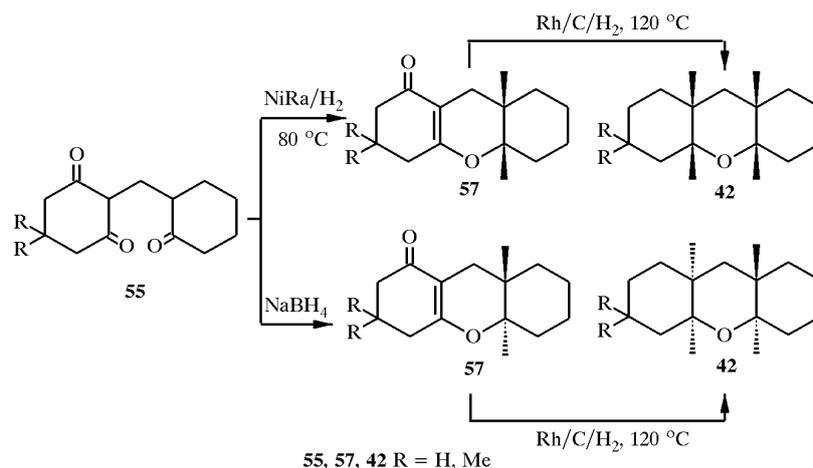
Использование катализаторов, полученных в кислой среде (5% Rh/C, 5% Ru/C и 5% Pd/C), приводит к почти количественному выходу пергидроксанта **42** (80–92 %) [110]. При образовании последнего в присутствии родиевого катализатора получается смесь *транс-анти-цис*- и *цис-син-цис*- изомеров [107, 114].

2-Оксоциклопентил(2-оксоциклогексил)метан **9** и особенно метиленидициклопентанон **8** при каталитическом гидрировании гетероциклизуются труднее и с меньшей скоростью по сравнению с метиленидициклогексаноном **10**, что, видимо, связано с жесткостью структуры.

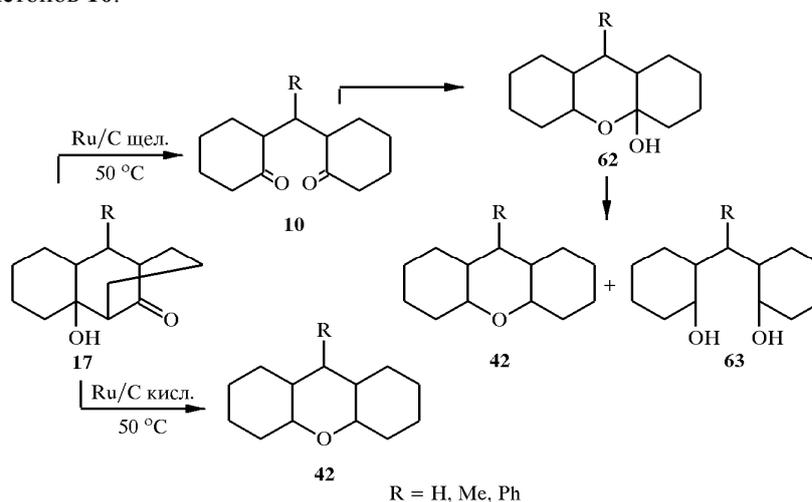


Образующиеся при этом конденсированные тетрагидропираны **52** и **53** имеют конфигурации, указанные выше для соединения **42**. Катализатор, например Ru/C, приготовленный в щелочной среде, способствует образованию, главным образом, диолов **64, 65**.

Бициклические оксо-1,5-дикетоны при каталитическом гидрировании также претерпевают гетероциклизацию на кислород. Так, 2[(2-оксоциклогексил)метил]-1,3-циклогександион **55** и его 5,5-диметилпроизводное на скелетном никеле в щелочной среде при 80 °С и давлении водорода 10.1 МПа превращаются преимущественно в *цис*-1-оксодекагидроксантены **57**, последние на родиевом катализаторе при 120 °С образуют *цис-син-цис*-пергидроксантены **42**. При химическом восстановлении боргидридом натрия получены *транс*-1-оксодекагидроксантены **57**, которые на родиевом катализаторе при 120 °С превращаются в *цис-анти-транс*-пергидроксантены **42** [105]:

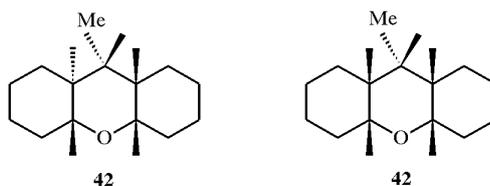


9R-Замещенные пергидроксантены могут быть получены на основе трициклических β-кетолов **17** (R = H, Me, Ph), отличающихся способностью претерпевать ретроальдольное расщепление с образованием соответствующих 1,5-дикетонов **10**.



Процесс дециклизации β-кетолов **17** протекает в мягких условиях. Так, в присутствии 5% Ru/C (щел.) при 50 °C в гексане восстановление приводит к полуацеталам **62**, которые при 100 °C в присутствии того же катализатора превращаются в пергидроксантены **42** и диолы **63**. При гидрировании над 5% Ru/C, полученным в кислотных условиях, при 50 °C в течение 4 ч, а затем при 100 °C в течение 1 ч образуются только пергидроксантены **42**.

Скорость восстановления β-кетолов падает в ряду замещенных R = H > Me > Ph. Согласно данным ЯМР <sup>13</sup>C, 9-метилпергидроксантен **42** представляет смесь 9β-метил-*транс-анти-цис*- и 9β-метил-*цис-син-цис*-изомеров [105, 113, 115].



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Г. Харченко, Н. В. Пчелинцева, *Способы получения 1,5-дикетонов*, Изд-во СГУ, Саратов, 1997, 107.
2. E. E. Bleise, H. Gault, *Bull. Soc. chim. France*, 129 (1907).
3. K. Undheim, E. T. Ostensen, *Acta chim. Scand.*, **27**, 1385 (1973).
4. I. Wolinsky, H. S. Hauer, *J. Org. Chem.*, **34**, 3169 (1969).
5. A. P. Peres de Carvalho, *C. r.*, **199**, 1430 (1934).
6. A. P. Peres de Carvalho, *Ann. chim. (Roma)*, **4**, 449 (1935).
7. О. В. Дрыгина, Г. Н. Дорофеенко, *ЖОХ*, **55**, 868 (1981).
8. J. Strating, J. Keijer, E. Molenaar, L. Brandsma, *Angew. Chem.*, **74**, 465 (1962).
9. А. Ф. Блинохватов, Дис. д-ра хим. наук, Саратов, 1993.
10. А. Ф. Блинохватов, О. В. Марковцева, М. Н. Николаева, *ХГС*, 320 (1992).
11. М. Н. Николаева (Бережная), Дис. канд. хим. наук, Саратов, 1976.
12. J. Colong, *Bull. Soc. chim. France*, 250 (1950).
13. Н. В. Старчикова (Вершинина), Автореф. дис. канд. хим. наук, Владивосток, 1977.
14. В. И. Высоцкий, Н. В. Вершинина, М. Н. Тиличенко, *ХГС*, 898 (1975).
15. М. Н. Тиличенко, *Химия дикарбонильных соединений: Тез. докл.*, Рига, 1981, 211.
16. C. F. Allen, H. R. Sallans, *Canad. J. Res.*, **9**, 574 (1933).
17. В. Г. Харченко, С. Н. Чалая, А. Ф. Блинохватов, Л. В. Власова, Л. Г. Чиченкова, *Химия дикарбонильных соединений*, Зинатне, Рига, 1976, 172.
18. В. Г. Харченко, Н. М. Купранец, С. К. Клименко, М. Н. Бережная, *ЖОрХ*, **8**, 390 (1972).
19. С. И. Завьялов, Г. В. Кондратьева, Л. Ф. Кудряцева, *ЖОХ*, **31**, 3695 (1961).
20. И. Н. Назаров, С. И. Завьялов, *Изв. АН СССР, ОХН*, 300 (1952).
21. И. Н. Назаров, Г. В. Кондратьева, Л. Ф. Кудряцева, *Изв. АН СССР, ОХН*, 529 (1961).
22. Л. И. Маркова, *Новые достижения в органической химии*, Изд-во СГУ, Саратов, 1997, 41.
23. В. Г. Харченко, Л. И. Маркова, Н. С. Смирнова, К. М. Коршунова, Г. И. Рыбина, *ЖОрХ*, **18**, 2184 (1982).
24. В. Г. Харченко, Л. И. Маркова, К. М. Коршунова, *ЖОрХ*, **12**, 663 (1976).
25. И. Н. Назаров, С. И. Завьялов, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1452 (1956).
26. К. В. Митюрин, В. Г. Харченко, Л. В. Черкесова, *ХГС*, 403 (1981).
27. К. В. Митюрин, Л. К. Куликова, М. К. Крашенинникова, В. Г. Харченко, *Хим.-фарм. журн.*, вып. 2, 34 (1981).
28. W. Dilthey, *J. prakt. Chem.*, **101**, 177 (1921).
29. В. Г. Харченко, С. Н. Чалая, М. Н. Николаева, Л. Г. Чиченкова, Н. С. Пряхина, А. с. 1011647 СССР; Б. И., № 14, 100 (1983).
30. C. F. Allen, W. E. Barkey, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 736 (1932).
31. A. Balaban, C. Nenitzescu, *Ber.*, **93**, 599 (1960).
32. Z. S. Ariyan, N. Suschitzky, *J. Chem. Soc.*, 2242 (1961).
33. A. Balaban, *C. r.*, **256**, 4239 (1963).
34. Г. Н. Дорофеенко, Г. А. Корольченко, С. В. Кривун, *ХГС*, 817 (1965).
35. Г. Н. Дорофеенко, С. В. Кривун, В. В. Межеричкий, *ЖОХ*, **35**, 632 (1965).
36. W. D. Hill, *J. Chem. Soc.*, 1115 (1935).
37. D. Vorlender, K. Kunze, *Ber.*, **59**, 2078 (1926).
38. В. Г. Харченко, С. Н. Чалая, Л. Г. Чиченкова, А. С. Татаринев, *ЖОрХ*, **11**, 444 (1975).
39. A. T. Balaban, N. S. Barbulescu, *Rev. roum. chim.*, **11**, 109 (1966).
40. A. T. Balaban, A. R. Katritzky, B. M. Semple, *Tetrahedron*, **23**, 4001 (1967).
41. M. Siematski, R. Fugnitto, *Bull. Soc. chim. France*, 538 (1961).
42. H. Burton, P. F. Prail, *J. Chem. Soc.*, 1203 (1960).
43. M. Simalty, J. Caretto, R. Fugnitto, *Bull. Soc. chim. France*, 2559 (1966).
44. J. Caretto, M. Simalty, *Tetrah. Lett.*, 3445 (1973).
45. V. Schroth, G. Fisher, *Z. Chem.*, **4**, 281 (1964).
46. A. T. Balaban, *New trends in heterocyclic chemistry, Studies in organic chemistry*, 3, Amsterdam; Oxford; New York, 1979, 79.
47. A. T. Balaban, *C. r.*, **256**, 4237 (1963).
48. W. Diltey, R. Taucher, *Ber.*, **53**, 252 (1920).

49. F. Klages, H. Triger, *Ber.*, **86**, 1327 (1953).
50. M. Simalty, J. Caretto, S. Sib, *Bull. Soc. chim. France*, 3920 (1970).
51. R. Hubaut, I. Landais, *Bull. Soc. chim. France*, 2147 (1975).
52. R. Hubaut, I. Landais, *C. r.*, **279**, 697 (1974).
53. В. Г. Харченко, Н. В. Пчелинцева, *ХГС*, 1299 (1996).
54. A. R. Katritzky, S. Bravo, R. Patel, *Tetrahedron*, **37**, 3603 (1981).
55. A. R. Katritzky, S. S. Thind, *J. Chem. Soc.*, 865 (1980).
56. A. R. Katritzky, I. M. Lioyd, R. C. Patel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1*, 117 (1982).
57. A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans, 2*, 841 (1984).
58. A. R. Katritzky, F. Al-Omran, R. C. Patel, S. S. Thind, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1890 (1980).
59. M. Simalty, I. Caretto, *Bull. Soc. chim. France*, 2959 (1966).
60. W. Dilthey, *J. prakt. Chem.*, **94**, 53 (1916).
61. W. Dilthey, T. Bottler, *Ber.*, **52**, 2040 (1919).
62. W. Dilthey, B. Burger, *Ber.*, **54**, 825 (1921).
63. W. Dilthey, *J. prakt. Chem.*, **95**, 107 (1917).
64. W. Dilthey, *Ber.*, **53**, 261 (1920).
65. C. F. Allen, *Canad. J. Res.*, **4**, 264 (1933).
66. A. P. Carvalho, *C. r.*, **199**, 1430 (1934).
67. C.D. Nenitzescu, C. N. Ionescu, *Ann.*, **491**, 189 (1931).
68. Г. Н. Дорофеенко, З. Н. Назарова, В. Н. Новиков, *ЖОХ*, **34**, 3918 (1964).
69. D. Farcasiu, A. Dasilescu, A. T. Balaban, *Tetrahedron*, **27**, 681 (1971).
70. R. Lambard, I. P. Stephan, *Bull. Soc. chim. France*, 1458 (1958).
71. S. Csusras, P. Sallay, G. Deak, *Acta chim. hung.*, **79**, 349 (1973).
72. В. Г. Харченко, С. К. Клименко, М. Н. Бережная, И. Я. Евтушенко, *ЖОрХ*, **10**, 1302 (1974).
73. J. A. Allan, G. A. Reynolds, *J. Org. Chem.*, **33**, 1102 (1968).
74. Н. И. Кожевникова, *Нуклеофильные реакции карбонильных соединений. Тез. докл.*, Саратов, 1992, 83
75. В. Г. Харченко, А. Ф. Блинохватов, *ХГС*, 1615 (1978).
76. В. Г. Харченко, А. Ф. Блинохватов, К. В. Митюрин, З. Н. Парнес, Д. Н. Курсанов, *Изв. АН СССР, ОХН*, 612 (1976).
77. В. Г. Харченко, Е. В. Буров, В. А. Седавкина, *ХГС*, 1604 (1981).
78. О. В. Федотова, А. П. Кривенько, В. Г. Харченко, *Пропанонилтетралоны в синтезе О-гетероциклических соединений и тетралинов*. Чебоксары, 1979; деп. в ВИНТИ № 3046 (1979).
79. С. Н. Чалая, Дис. канд. хим. наук, Саратов, 1975.
80. В. Г. Харченко, С. Н. Чалая, *Тиопираны, соли тиопирилия и родственные соединения*, Изд-во СГУ, Саратов, 1987, 160.
81. В. Н. Шилов, О. Н. Чупахин, И. М. Сосонкин, В. А. Субботин, *ЖОрХ*, **16**, 202 (1980).
82. О. Н. Чупахин, И. М. Сосонкин, А. И. Матерн, Г. Н. Строгов, *ДАН*, **250**, 875 (1984).
83. В. Т. Абаев, А. Ф. Блинохватов, О. В. Марковцева, О. Ю. Охлобыстин, *ХГС*, 51 (1991).
84. К. В. Митюрин, Дис. канд. хим. наук, Саратов, 1981.
85. В. Г. Харченко, Л. И. Маркова, К. М. Коршунова, *ХГС*, 708 (1982).
86. А. В. Коблик, Л. А. Мурадьян, *Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов*, Изд-во СГУ, Саратов, 1992, ч. 1, 69.
87. Л. Н. Астахова, Е. И. Михайлова, *Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов*, Изд-во СГУ, Саратов, 1989, 44.
88. M. Simalty, J. Caretto, *Bull. Soc. chim. France*, 2959 (1966).
89. С. К. Клименко, Н. М. Ярцева, М. Н. Бережная, М. Е. Станкевич, В. Г. Харченко, *ЖОрХ*, **10**, 2206 (1974).
90. В. Г. Харченко, Н. М. Ярцева, М. Е. Станкевич, А. с. 369121 СССР; *Б. И.*, № 10 (1971).
91. В. Г. Харченко, С. Н. Чалая, О. В. Литвинов, Л. М. Юдович, В. К. Промоненков, *ЖОрХ*, **20**, 1208 (1984).
92. Л. И. Маркова, Т. Д. Казаринова, Н. Г. Коробочкина, В. Г. Харченко, *ЖОрХ*, **31**, 887 (1995).
93. Н. В. Пчелинцева, Дис. канд. хим. наук, Саратов, 1990.
94. С. В. Кривун, С. В. Саяпина, С. Н. Баранов, *ХГС*, 873 (1973).

95. Б. И. Древо, О. И. Жуков, В. Г. Харченко, *ЖОрХ*, **31**, 1548 (1995).
96. W. Diltey, H. Kaffer, *Ber.*, **55**, 1275 (1922).
97. В. Г. Харченко, З. Н. Парнес, А. Ф. Блинохватов, К. В. Митюрин, А. с. 502892 СССР; *Б. И.*, № 6 (1976).
98. К. В. Митюрин, В. Г. Харченко, Л. В. Черкесова, *ХГС*, 245 (1981).
99. В. Г. Харченко, Л. В. Черкесова, К. В. Митюрин, *ХГС*, 119 (1980).
100. В. Г. Харченко, З. Н. Парнес, А. Ф. Блинохватов, А. с. 491692 СССР; *Б. И.*, № 42 (1975).
101. В. Г. Харченко, Н. С. Смирнова, Л. И. Маркова, Г. И. Рыбина, К. М. Коршунова, *ЖОрХ*, **15**, 1961 (1979).
102. З. Н. Парнес, М. И. Калинин, Д. Х. Шаапун, В. Г. Харченко, А. Ф. Блинохватов, Д. Н. Курсанов, А. с. 534454 СССР; *Б. И.*, № 41 (1976).
103. Н. В. Шуйкин, Г. К. Василевская, *Изв. АН СССР, ОХН, Сер. хим.*, 557 (1964).
104. В. Г. Харченко, Н. С. Смирнова, Л. И. Маркова, Л. В. Власова, Г. И. Рыбина, К. М. Коршунова, *ЖОрХ*, **18**, 804 (1982).
105. В. Г. Харченко, Н. С. Смирнова, В. Н. Кравцова, Л. М. Юдович, А. Д. Шебалдова, *ХГС*, 1011 (1990).
106. В. Г. Харченко, Н. С. Смирнова, Л. К. Куликова, Л. И. Маркова, Л. В. Власова, Г. И. Рыбина, К. М. Коршунова, *Хим.-фарм. журн.*, № 6, 688 (1983).
107. В. Г. Харченко, Л. М. Юдович, Н. С. Смирнова, Г. И. Рыбина, Л. И. Маркова, *ЖОрХ*, **23**, 576 (1987).
108. J. Mounet, J. Huet, J. Dreux, *Bull. Soc. chim. France*, 3006 (1971).
109. A. Palsky, J. Huet, J. Dreux, *Bull. Soc. chim. France*, 5003 (1968).
110. В. Г. Харченко, А. Д. Шебалдова, В. Н. Кравцова, А. А. Терехин, А. с. 559922 СССР; *Б. И.*, № 20, 5 (1977).
111. В. Г. Харченко, В. Н. Кравцова, А. Д. Шебалдова, А. А. Терехин, *ЖОрХ*, **15**, 1412 (1979).
112. В. Г. Харченко, А. Д. Шебалдова, В. Н. Кравцова, А. А. Терехин, А. с. 697516 СССР; *Б. И.*, № 42, 98 (1979).
113. В. Г. Харченко, Н. С. Смирнова, Л. М. Юдович, Г. И. Рыбина, О. В. Брюханова, *ЖОрХ*, **23**, 2333 (1987).
114. В. Г. Харченко, А. Д. Шебалдова, В. Н. Кравцова, Н. С. Смирнова, Л. И. Маркова, А. А. Терехин, *IV Междунар. симпозиум по гетерогенному катализу: Тез. докл.*, Варна, 1979, 415.
115. В. Г. Харченко, Н. С. Смирнова, Л. И. Маркова, Л. В. Власова, А. А. Терехин, *ЖОрХ*, **17**, 873 (1981).

Саратовский государственный университет  
им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, 410026  
Россия

Поступило в редакцию  
12.07.99