

УДК 547.311+547.7

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С ДИЕНОФИЛАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ
ГЕТЕРОАТОМЫ

Ю. А. Арбузов

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--------------------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение | 913 |
| II. Диеновый синтез с азосоединениями | 914 |
| III. Диеновый синтез с нитрозосоединениями | 924 |
| IV. Диеновый синтез с N-сульфиниламинами и N-сульфиниламидами | 935 |
| V. Диеновый синтез с карбонильными и тиокарбонильными соединениями | 939 |
| VI. Диеновый синтез с нитрилами | 941 |
| VII. Диеновый синтез с азометинами | 944 |
| VIII. Диеновый синтез с иминохлоридами | 945 |
| IX. Диеновый синтез с четвертичными иммониевыми солями | 946 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакция диенового синтеза состоит в присоединении двойной или тройной связи соединения, называемого диенофилом, к диенам сопряженного строения с цисоидным расположением двойных связей в положении 1,4 с образованием шестичленного цикла¹⁻⁸.

В качестве диенофилов были использованы соединения с этиленовой и ацетиленовой связью, азосоединения, нитрозосоединения, N-сульфиниламины и N-сульфиниламиды, карбонильные и тиокарбонильные соединения, нитрилы, азометины, иминохлориды, четвертичные иммониевые соли.

Изучение реакций 1,3-диенов с диенофилами различного строения показало, что сопряжение двойной или тройной связи диенофила с электроноакцепторными группами повышает, а сопряжение кратной связи диенофила с электронодонорными заместителями понижает реакционную способность диенофила. Напротив, электронодонорные заместители повышают, а электроноакцепторные заместители понижают реакционную способность диена. Следовательно, диенофилы являются электрофильными, а диены — нуклеофильными агентами^{2, 5-11}.

Нужно отметить, что причиной повышенной реакционной способности диенофилов, в которых кратные связи сопряжены с электроноакцепторными группами, является не смещение электронов в молекулах диенофилов в одном направлении, а понижение электронной плотности кратных связей диенофилов. Исследования показали, что реакционная способность диенов и диенофилов зависит и от их геометрической конфигурации^{2, 7-9, 11, 12}.

Большой интерес представляют вопросы стереохимической и структурной направленности диенового синтеза^{2, 5, 8, 12}.

Установлено, что в диеновых аддуктах положение заместителей относительно цикла остается таким же, каким оно было относительно двойной связи в диенофиле. Следовательно, по отношению к диенофилу протекает *цис*-присоединение. Далее, по отношению к диену также протекает *цис*-присоединение, на что указывает циклическое строение

аддуктов. Наконец, возможны два пути пространственного течения реакции: заместители, находившиеся в диенофиле, могут быть направлены в аддукте как в сторону двойной связи цикла (*эндо*-положение), так и в противоположную сторону от двойной связи (*экзо*-положение). Обычно образуются *эндо*-аддукты.

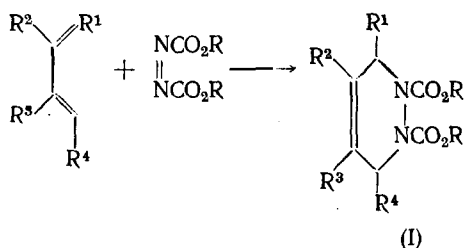
При конденсации 1- и 2-замещенных диенов с диенофилами несимметричного строения возможно образование структурных изомеров. По вопросу структурной направленности реакции диенового синтеза накоплен обширный материал. Эксперименты показали, что на направление реакции оказывают влияние пространственные и поляризационные факторы. Однако в ряде случаев было найдено, что эти факторы не определяют порядок реагирования^{2, 7, 12, 13}.

Очевидно, что стерическая и структурная направленность диеновых конденсаций определяется геометрической конфигурацией переходного состояния. Однако по вопросу о механизме реакции диенового синтеза в настоящее время нет общепринятой точки зрения, а явления стерической и структурной направленности еще не получили удовлетворительного теоретического объяснения^{7, 12-18}.

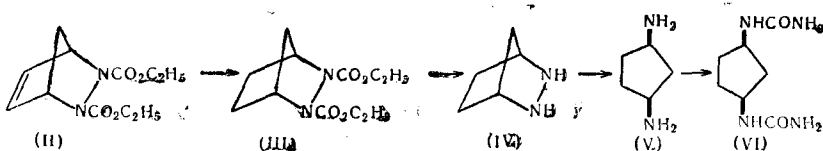
В настоящей статье рассматриваются реакции диенового синтеза с участием диенофилов, содержащих гетероатомы. При составлении статьи была использована литература, опубликованная до 1 марта 1964 года.

II. ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С АЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

В 1925 г. Дильс^{19, 20} нашел, что эфиры азодикарбоновой кислоты* присоединяются к диенам сопряженного строения в положение 1,4 с образованием 1,2-диалкоксихарбонил-1,2,3,6-тетрагидропиридазинов (I):

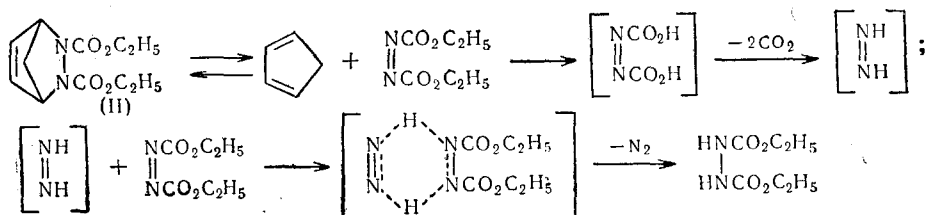


При взаимодействии диэтилового эфира азодикарбоновой кислоты с циклопентадиеном Дильс получил аддукт (II). Реакция протекала в эфирном растворе с сильным разогреванием, и аддукт получался с высокими выходами (90—95%). Строение аддукта (II) Дильс установил следующим путем. При каталитическом восстановлении аддукта было получено дигидропроизводное (III), при омылении которого спиртовой щелочью образовалось гидразосоединение (IV). Последнее восстанавливалось оловом и соляной кислотой в *цис*-1,3-диаминоциклопентан (V), который для идентификации превращался в *цис*-1,3-диуреидоциклопентан (VI), полученный встречным синтезом из ангидрида *цис*-циклопентан-1,3-дикарбоновой кислоты через диметилловый эфир, дигидразид, диазид кислоты, диуретан и диамин:

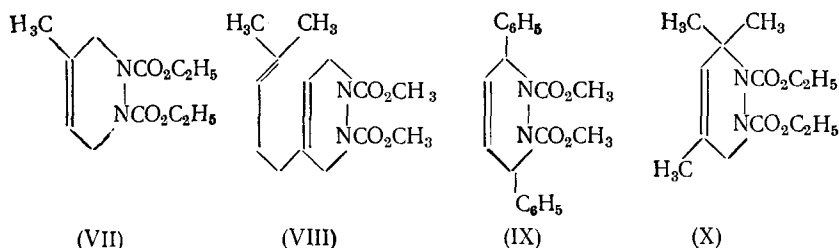


* О пространственной конфигурации эфиров азодикарбоновой кислоты, см. 21, 22.

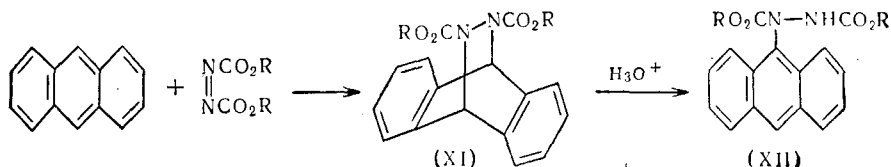
Стилл²³ недавно нашел, что при гидролизе аддукта (II) 10%-ной соляной кислотой образуется гидразодикарбоновый эфир. Эта реакция, по-видимому, протекает через следующие стадии: 1) распад аддукта на исходные компоненты; 2) частичный гидролиз азодикарбонового эфира до азодикарбоновой кислоты; 3) декарбоксилирование азодикарбоновой кислоты с образованием активного диимида; 4) восстановление диимидом негидролизованной части азодикарбонового эфира по циклическому механизму в гидразодикарбоновый эфир:



При реакции диэтилового эфира азодикарбоновой кислоты с изопреном Дильс получил аддукт (VII), а при взаимодействии диметилового эфира азодикарбоновой кислоты с мирценом и *транс-транс*-1,4-дифенилбутadiеном образовались аддукты (VIII) и (IX). Из диэтилового эфира азодикарбоновой кислоты и 2,4-диметилпентадиена был получен аддукт, которому Дильс приписал строение 1,4-аддукта (X):



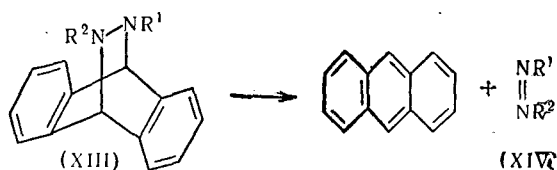
В 1938 г. Дильс²⁴ показал, что эфиры азодикарбоновой кислоты реагируют в кипящем толуоле с антраценом с образованием аддуктов (XI). В кислой среде эти аддукты претерпевают изомеризацию. В 1954 г. Альдер²⁵ установил, что продукты изомеризации аддуктов (XI) имеют строение (XII):



а. R=CH₃; б. R=C₂H₅.

В 1962 г. Кори и Мок²⁶ нашли, что при гидролизе аддукта (XIб) спиртовой щелочью при 25° образуется 9,10-биимино-9,10-дигидроантрацен (XIIа), который при нагревании диссоциирует на антрацен и диимид (XIVа). Бииминодигидроантрацен (XIIа) был использован для стереоспецифического восстановления двойных связей. Так, при дейтерировании малеиновой и фумаровой кислот при помощи системы бииминодигидроантрацен — окись дейтерия — диоксан при 85° были получены, соответственно, *мезо*-2,3-дидейтероянтарная кислота и *dl*-2,3-

дидейтероантарная кислота в согласии с результатами диимидного восстановления двойных связей при помощи других восстановительных систем²⁷⁻²⁹:



α , $R^1=R^2=H$; δ , $R^1=H$, $R^2=CO_2C_2H_5$; ϵ , $R^1=CN$, $R^2=CO_2C_2H_5$.

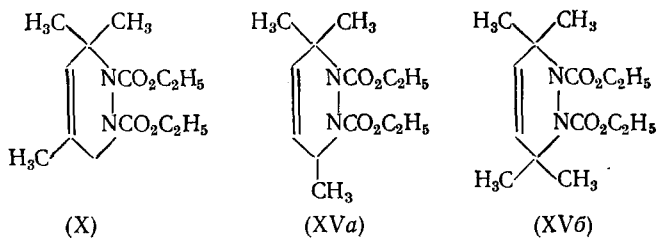
В 1963 г. Харли-Мейсон³⁰ сообщил, что при щелочном омылении аддукта (XIб) наряду с бииминодигидроантраценом (XIIIа) образуется монодекарбоксилированное соединение (XIIIб). Действием на последнее бромистым цианом было получено N-цианопроизводное (XIIIв), которое при нагревании в вакууме разложилось на антрацен и цианэфир (XIVв). Цианэфир (XIVв) оказался весьма реакционноспособным диенофилом. Он легко присоединяется к антрацену с образованием аддукта (XIIIв) и реагирует с разогреванием с 1,4-дифенилбутадиеном.

Открытую Дильсом реакцию эфиров азодикарбоновой кислоты с 1,3-диенами, приводящую к образованию диеновых аддуктов (I), изучал ряд исследователей. Были получены аддукты из эфиров азодикарбоновой кислоты и бутадиена^{25, 31-37}, изопрена^{32, 33, 35}, пентадиена^{32, 33, 35}, 2,3-диметилбутадиена^{32, 33, 35, 38}, гексадиена-2,4^{32, 33, 35, 39}, 2-метилпентадиена³¹, 3-метилпентадиена³⁵, 1-метоксибутадиена⁴⁰, 2-хлорбутадиена⁴⁰, циклопентадиена^{31, 34, 41-44}, циклогексадиена^{39, 45, 46}, 1,1'-дициклопентенила³⁵, 1,1'-дициклогексенила⁴⁷, 1-арилбутадиенов^{33, 48-50}, 1-фенилпентадиена^{33, 51}, 1,4-дифенилбутадиена^{25, 31, 33, 49, 51, 52}, антрацена³¹, 2-хлорантрацена⁵³, этилсорбата³⁸, фурана^{34, 54}, 2-метилфурана⁵⁴, фурфурилидендиацетата²⁵, 2,3-бензакридина⁵⁵, 5,6-диметиленилбицикло-[2,2,1]-гептена-2⁴⁷, бицикло-[0,2,4]-октадиена-2,4⁵⁶, 1,2,3,4,5,6,7,8-октаметилбицикло-[0,2,4]-октатриена-2,4,7^{57, 58}.

Роджман и Райт⁴¹ изучили кинетику реакции эфиров азодикарбоновой кислоты с циклопентадиеном. Было найдено, что реакция имеет второй общий порядок и первый порядок по каждому из реагентов.

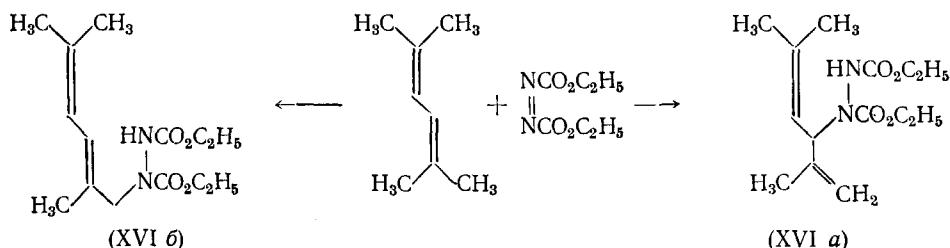
В последнее время установлено, что если 1,4-положение в диенах сильно замещено, то реакция таких диенов с азодикарбоновым эфиром протекает не по схеме диенового синтеза, а по схеме заместительного присоединения.

В 1957 г. Левина и сотрудники³⁵ получили продукты присоединения азодикарбонового эфира к 2,4-диметилпентадиену, 2-метилгексадиену-2,4; 2,5-диметилгексадиену-2,4 и приписали им формулы строения (X), (XVa) и (XVб):

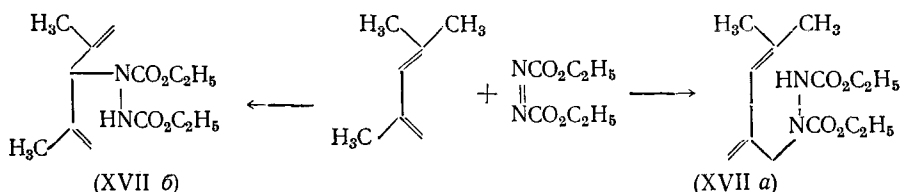


Позднее было найдено⁵⁹, что реакция этих диенов с азодикарбоновым эфиром протекает по схеме заместительного присоединения с образованием однозамещенных производных гидразодикарбонового эфира.

В 1962 г. Гиллис и Бек³⁸ установили, что реакция азодикарбонового эфира с 2,5-диметилгексадиеном-2,4 на 85% протекает по схеме непрямого заместительного присоединения с образованием аддукта (XVIa) и на 15% протекает по схеме прямого заместительного присоединения с образованием аддукта (XVIб):

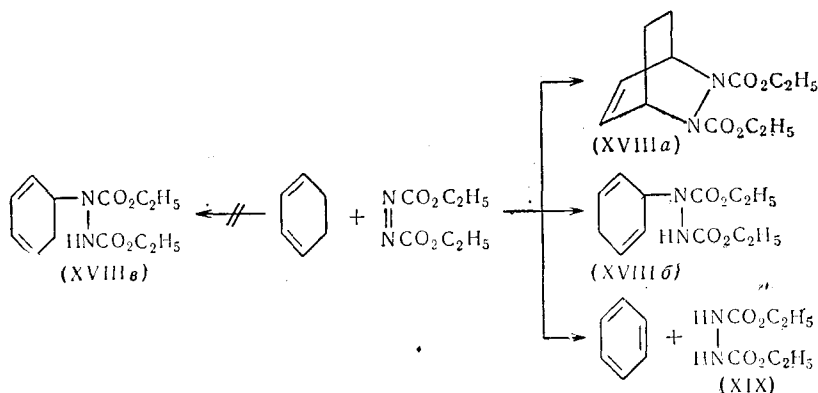


Далее, было показано⁴⁷, что азодикарбоновый эфир присоединяется к 2,4-диметилпентадиену по схеме непрямого заместительного присоединения с образованием изомерных аддуктов (XVIIa) и (XVIIб) в отношении 4 : 1.

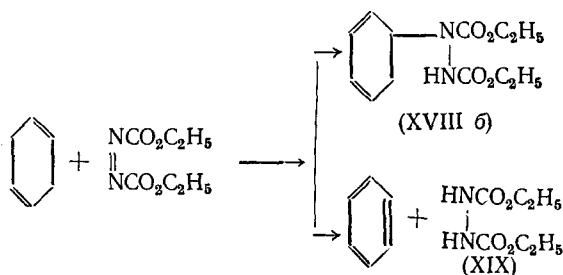


Недавно найдено, что циклогексадиен и циклогептатриен реагируют с азодикарбоновым эфиром по схеме заместительного присоединения.

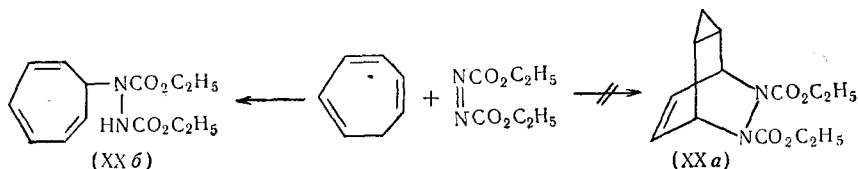
Еще в 1935 г. Пирш⁴⁵ описал синтез из циклогексадиена и азодикарбонового эфира диенового аддукта (XVIIIa). В 1952 г. Коэн³⁹ повторил этот синтез и нашел, что продукт реакции представляет собой смесь 1,4-аддукта (XVIIIa), продукта прямого заместительного присоединения (XVIIIб) и гидразодикарбонового эфира. Вскоре было установлено^{38, 60}, что реакция азодикарбонового эфира с циклогексадиеном протекает по схеме непрямого заместительного присоединения с образованием аддукта (XVIIIб). Детальное исследование продуктов реакции показало⁴⁶, что реакция на 80% протекает по схеме непрямого заместительного присоединения с образованием аддукта (XVIII б), на 5—15% протекает по схеме диенового синтеза с образованием аддукта (XVIIIa) и на 5—15% протекает окислительно-восстановительная реакция, приводящая к образованию бензола и гидразодикарбонового эфира (XIX):



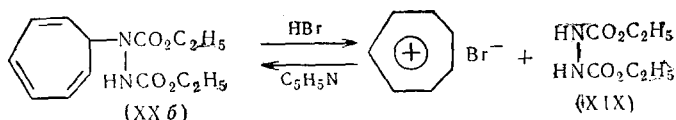
Оказалось, что и циклогексадиен-1,4 реагирует с азодикарбоновым эфиром в двух направлениях с образованием аддукта (XVIII б), бензола и гидразодикарбонового эфира (XIX) ^{46, 60}:



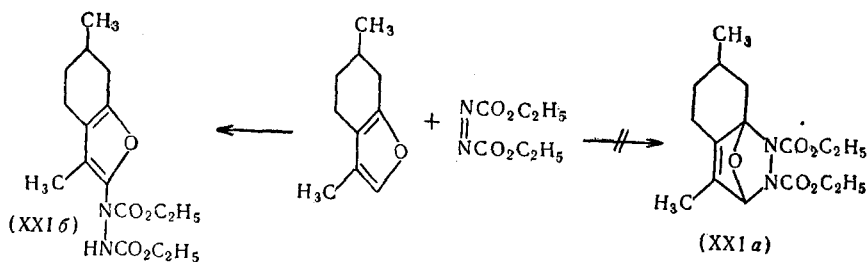
В 1961 г. Синнамон и Уэйсс ⁶¹ исследовали реакцию азодикарбонового эфира с циклопептатриеном. Этот углеводород обычно реагирует с диенофилами не как таковой, а предварительно переходит в бицикло-[0,1,4]-гептадиен-2,4 путем внутрициклического диенового синтеза ⁶²⁻⁶⁶. Поэтому ожидалось, что будет образовываться продукт присоединения азодикарбонового эфира к бициклопептатиену (XXa). Исследование УФ и ИК спектров аддукта показало, однако, что он имеет строение 7-замещенного циклопептатриена (XXб) *:



При действии бромистого водорода на эфирный раствор аддукта (XXб) были получены бромистый тропий и гидразодикарбоновый эфир (XIX), а при реакции бромистого тропия с гидразодикарбоновым эфиром в присутствии пиридина вновь образовался аддукт (XXб):

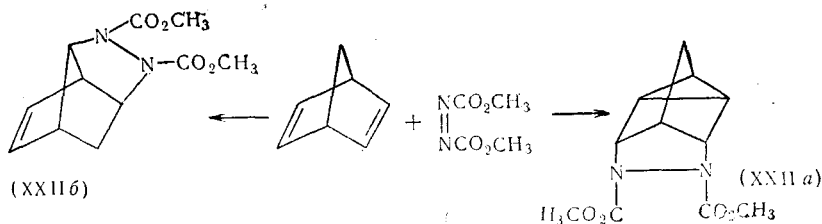


В 1960 г. Геринг ⁶⁸ и Трейбс ⁶⁹ получили из ментофурана и азодикарбонового эфира аддукт, для которого были возможны формулы строения (XXIa) и (XXIб). Исследование УФ и ИК спектров аддукта показало ⁶⁹, что он имеет строение (XXIб):

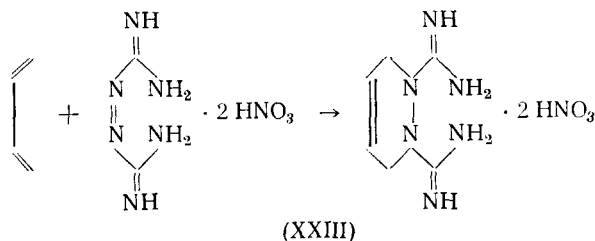


* Шенк ⁶⁷ нашел, что при фотохимической конденсации циклопептатриена с азодикарбоновым эфиром также образуется аддукт (XXб).

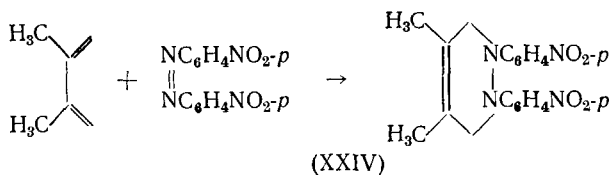
В 1962 г. Кристал⁷⁰ нашел, что диметилый эфир азодикарбоновой кислоты реагирует при 150—160° с бицикло-[2,2,1]-гептадиеном-2,5 с образованием двух кристаллических 1:1 аддуктов, имеющих т. пл. 60° и 110°. Аддукту с т. пл. 110° было приписано строение 2,6-аддукта (XXIIa) на основании исследования ИК и ЯМР спектров, изучения химических свойств и по аналогии с продуктами присоединения других диенофилов к этому углеводороду⁷¹⁻⁷⁴. Изомерный аддукт с т. пл. 60°, по-видимому, имеет строение (XXIIб). При реакции бициклогептадиена с диэтиловым эфиром азодикарбоновой кислоты также получается два 1:1 аддукта^{70,75}:



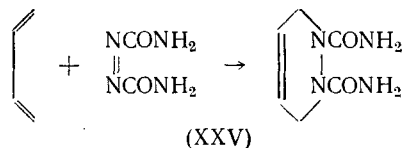
В 1952 г. Мак-Кензи, Роджман и Райт³¹ сообщили, что динитрат азобисформамидина реагирует в присутствии пиридина с бутадиеном с образованием диенового аддукта (XXIII):



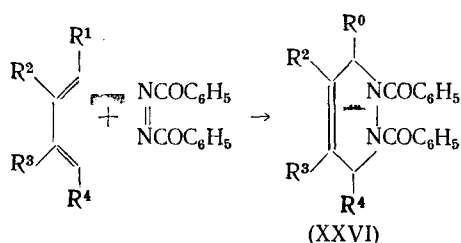
В 1953 г. Баранже³² нашел, что *p*, *p'*-динитроазобензол взаимодействует при 150—160° с 2,3-диметилбутадиеном с образованием 1,4-аддукта (XXIV):



Хантер⁷⁶ нашел, что бутadiен взаимодействует с азодикарбоксамидом при 100° с образованием аддукта (XXV):



В 1959 г. Левина и сотрудники⁷⁷ показали, что дибензоилдиимид (азодибензоил) реагирует при комнатной температуре с 1,3-диенами с образованием 1,2-дибензоил-1,2,3,6-тетрагидропиридазинов (XXVI):



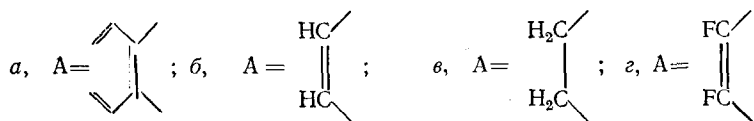
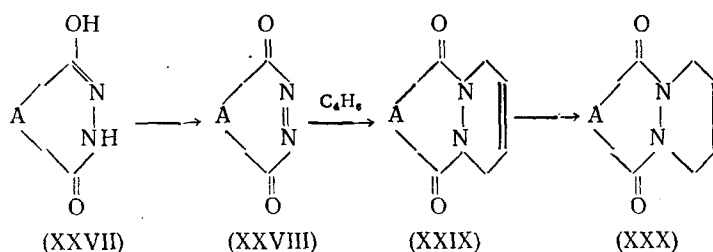
В дальнейшем те же авторы⁷⁸ установили, что и другие диаорилдиимиды (ди-*p*-толуилдиимид, ди-*p*-анизоилдиимид, *p*-анизоил-*p*-нитробензоилдиимид) реагируют с 1,3-диенами с образованием 1,4-аддуктов.

2,4-Диметилпентадиен реагирует с дибензоилдиимидом по схеме заместительного присоединения⁷⁸.

Изучение кинетики реакции диаорилдиимидов с циклопентадиеном показало, что реакция имеет второй общий порядок и первый порядок по каждому из реагентов⁷⁹.

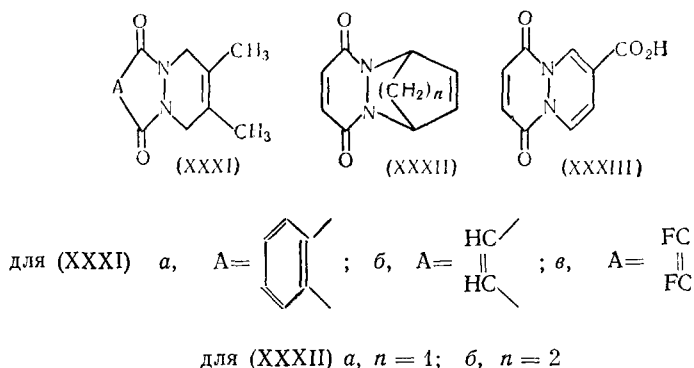
В последние годы было показано, что циклические диацилдиимиды обладают очень высокой диенофильной активностью.

В 1960 г. Клемент⁸⁰ нашел, что при окислении фталгидразида (XXVIIa) тетраацетатом свинца образуется крайне нестойкий фталазиндион-1,4 (XXVIIIa). При проведении окисления в среде ацетонитрила при 0° был получен зеленый раствор фталазиндиона-1,4, из которого выделялось бесцветное аморфное вещество, оказавшееся полимером фталазиндиона-1,4. После добавления к зеленому раствору фталазиндиона-1,4 бутадиена окраска раствора немедленно исчезала, и образовывался диеновый аддукт (XXIXa). Когда окисление фталгидразида было проведено при 0° в присутствии бутадиена, то аддукт (XXIXa) получился с выходом 90%. Строение аддукта устанавливалось следующим путем. При каталитическом восстановлении аддукта было получено дигидропроизводное (XXXa), а при щелочном гидролизе аддукта образовались фталевая кислота и 1,2,3,6-тетрагидропиридазин. Наконец, аддукт был синтезирован путем конденсации фталевого ангидрида с 1,2,3,6-тетрагидропиридазином:

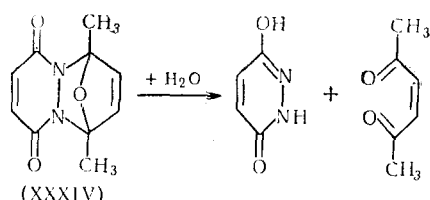


В 1962 г. Клемент⁸¹ нашел, что при окислении тетраацетатом свинца в присутствии бутадиена малеингидразида (XXVIIб) и сукцингидразида (XXVIIв) образуются, соответственно, аддукты (XXIXб) и (XXIXв), при каталитическом восстановлении которых был получен известный 1,2-сукцинилпиперидазин (XXXв). Аддукт (XXIXб) был синтезирован путем конденсации 1,2,3,6-тетрагидропиридазина с малеино-вым ангидридом.

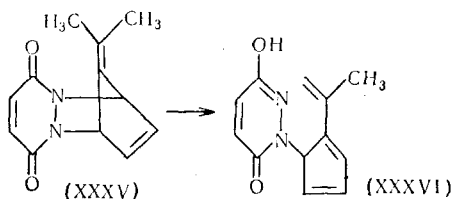
Кили⁸² предложил удобный метод приготовления циклических диацилидиминов (XXVIIIa), (XXVIIIб) и (XXVIIIв) путем окисления калиевых или натриевых солей соответствующих циклических гидразидов при -77° . Кили нашел, что циклические диацилидимины, которые он предложил называть диазахинонами, быстро реагируют в ацетоновом растворе с 1,3-диенами при -77° . В этих условиях фталазиндион-1,4 (XXVIIIa) взаимодействует с бутадиеном и 2,3-диметилбутадиеном с образованием аддуктов (XXIXa) и (XXXIa). При реакции пиридазиндиона-3,6 (XXVIIIб) с бутадиеном, 2,3-диметилбутадиеном, циклопентадиеном, циклогексадиеном и кумалиновой кислотой образовались, соответственно, аддукты (XXIXб, XXXIб, XXXIIa, XXXIIб и XXXIII). Из 4,5-дифторпиридазиндиона-3,6 (XXVIIIг) и 2,3-диметилбутадиена получен аддукт (XXXIв):



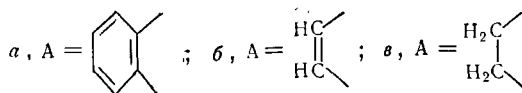
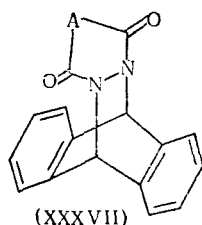
Фуран и 2,5-диметилфуран легко реагировали с пиридазиндион-3,6 (XXVIIIб), но выделить диеновые аддукты не удалось. Аддукт с фураном во время выделения разложился, а аддукт с 2,5-диметилфураном (XXXIV) при выделении гидролизовался с образованием малеингидразида и 1,2-диацетилэтилена:



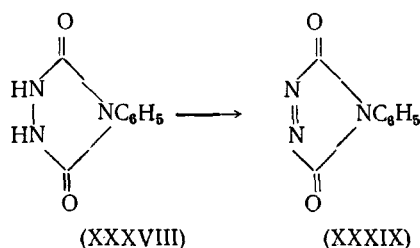
Из пиридазиндиона-3,6 (XXVIIIб) и 6,6-диметилфульвена был получен кристаллический аддукт (XXXV), который в твердом состоянии постепенно перегруппировывался, по-видимому, в однозамещенный гидразид (XXXVI):



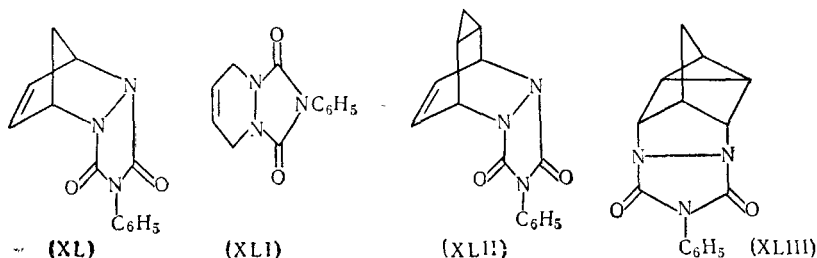
При окислении циклических гидразидов (XXVIIa, XXVIIб и XXVIIв) тетраацетатом свинца в присутствии антрацена Клемент⁸¹ получил диеновые аддукты (XXXVIIa, XXXVIIб и XXXVIIв):



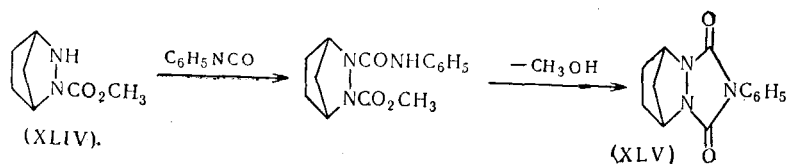
В 1962 г. Куксон, Гилани и Стивенс⁸³ нашли, что 4-фенил-1,2,4-триазолиндион-3,5 (XXXVIII) окисляется трет.-бутилгипохлоритом в среде ацетона при -78° с образованием 4-фенил-1,2,4-триазолиндиона-3,5 (XXXIX):



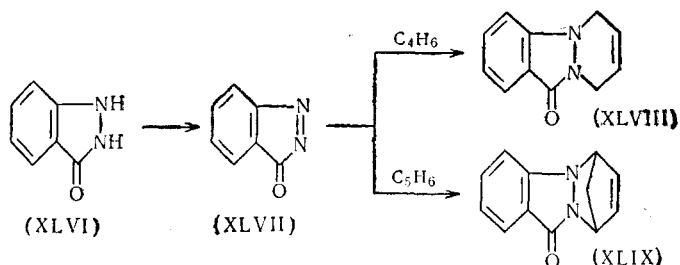
4-Фенил-1,2,4-триазолиндион-3,5 (XXXIX) в ацетоновом растворе мгновенно реагирует с цикlopentadiеном при -78° , а с бутадиеном и циклогептатриеном при -50° . Диеновые аддукты (XL, XLI и XLII) были получены с высокими выходами. При реакции 4-фенил-1,2,4-триазолиндиона-3,5 (XXXIX) с бицикло-[2,2,1]-гептадиеном-2,5 был получен 1:1 аддукт, которому авторы приписали строение 2,6-аддукта (XLIII) на основании исследования ИК спектра и по аналогии с продуктами присоединения других диенофилов к бициклогептадиену⁷¹⁻⁷⁴:



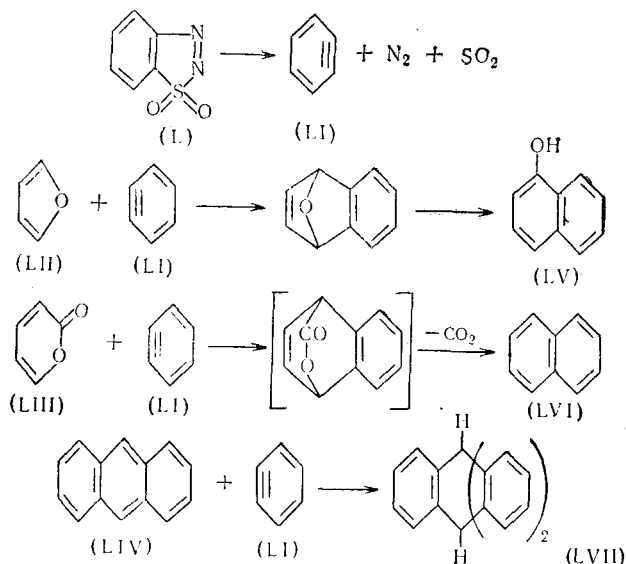
Строение аддукта (XL) доказано путем его каталитического восстановления в дигидропроизводное (XLV), которое было синтезировано из ранее полученного Дильсом¹⁹ эфира (XLIV) путем следующих превращений:



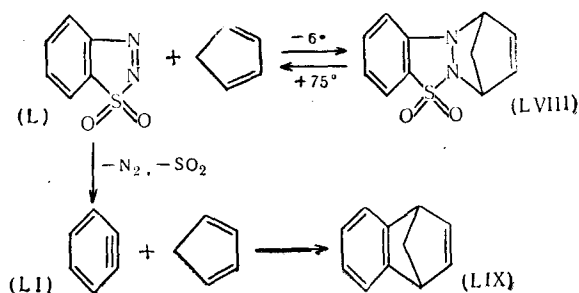
Ульман и Барткус⁸⁴ нашли, что при окислении индазолинона-3 (XLVI) в среде ацетонитрила при -10° тетраацетатом свинца получается зеленый раствор индазолона-3 (XLVII). После добавления бутадиена или цикlopentадиена окраска раствора сразу исчезала, и образовывались диеновые аддукты (XLVIII) и (XLIX):



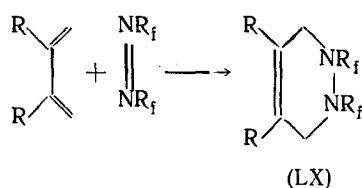
Виттиг⁸⁵⁻⁸⁸ показал, что при диазотировании натриевой соли 2-аминобензолсульфиновой кислоты при -15° образуется циклический азосульфон (L), представляющий собой желтые кристаллы, разлагающиеся со взрывом при 60° . В растворах азосульфон (L) быстро разлагается уже при 10° с образованием дегидробензола (LI), азота и двуокиси серы. При разложении азосульфона (L) в присутствии фурана (LII), α -пирона (LIII) и антрацена (LIV) были получены, соответственно, α -нафтол (LV), нафталин (LVI) и триптицен (LVII):



Азосульфон (L) реагирует в среде ацетонитрила при -6° с цикlopentадиеном с образованием диенового аддукта (LVIII), распадающегося при 75° на исходные компоненты. При проведении разложения аддукта (LVIII) в среде цикlopentадиена был получен продукт диеновой конденсации дегидробензола (LI) с цикlopentадиеном (LIX), идентифицированный в виде аддукта с фенилазидом:



В 1962 г. Чеймберс⁸⁹ нашел, что фторазоалканы реагируют при повышенной температуре с 1,3-диенами с образованием 1,2-бис-(фторалкил)-1,2,3,6-тетрагидропиридазинов. Были получены продукты присоединения гексафторазометана к бутadiену и 2,3-диметилбутadiену (LXa) и (LXб), продукт присоединения перфторазобутана к бутadiену (LXв) и продукт присоединения 5Н,5'Н-эйкозафторазопентана к бутadiену (LXг):



a, R=H, R_f=CF₃; б, R=CH₃, R_f=CF₃; в, R=H, R_f=C₄F₉;

г, R=H, R_f=H(CF₂)₅.

Исследование ИК и ЯМР спектров продуктов присоединения показало, что они являются диеновыми аддуктами (LXa—LXг).

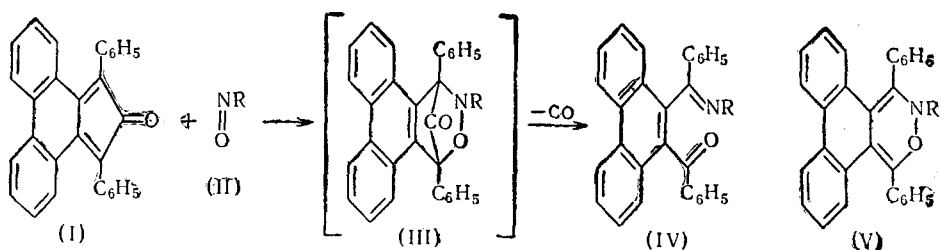
Способность фторазоалканов вступать в диеновую конденсацию объясняется электрофильными свойствами фторалкильных групп, что приводит к уменьшению электронной плотности азо-группы.

III. ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯМИ *

1. Реакция ароматических нитрозосоединений с циклонами и 1,3-дифенилизобензофураном

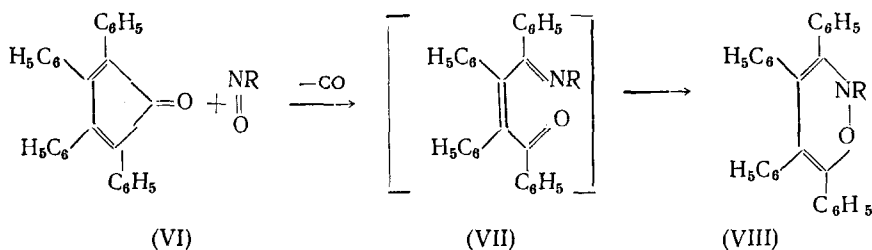
В 1939—1940 гг. Дильтей^{90, 91} изучил реакцию ароматических нитрозосоединений с циклонами. Он нашел, что фенциклон (I) и *p*-нитрозодиметиланилин (IIa) взаимодействуют в пиридине при комнатной температуре с образованием анила 9,10-дбензоилфенантрена (IVa) и окиси углерода. При этой реакции, по-видимому, сначала образуется нестойкий диеновый аддукт с эндокарбонильным мостиком (IIIa), который в условиях опыта распадается на окись углерода и анил (IVa). При действии кислот анил (IVa) перегруппировывается в производное 1,2-оксазина (Va). При реакции фенциклона (I) с нитрозобензолом (IIб) был получен анил (IVб):

* О строении и свойствах С-нитрозосоединений см. ^{92, 93}.



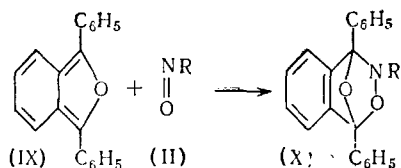
α , R = C₆H₄N(CH₃)_{2-p}; β , R = C₆H₅.

Реакция *p*-нитрозодиметилаланина с тетрациклоном (VI) проходила только при нагревании, и в этом случае промежуточно образующийся анил (VII) уловить не удалось. Продуктом реакции было производное 1,2-оксазина (VIII) *:



R = C₆H₄N(CH₃)_{2-p}.

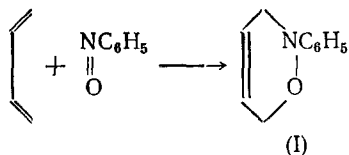
В 1949 г. Мустафа⁹⁴ сообщил, что 1,3-дифенилизобензофуран (IX) реагирует в присутствии пиперидина с *p*-нитрозодиметиланилином (IIа) и нитрозобензолом (IIб) с образованием аддуктов (Ха) и (Хб). При нагревании до 270° аддукты разлагались с образованием исходного 1,3-дифенилизобензофурана:



α , R = C₆H₄N(CH₃)_{2-p}; β , R = C₆H₅.

2. Присоединение ароматических нитрозосоединений к 1,3-диенам

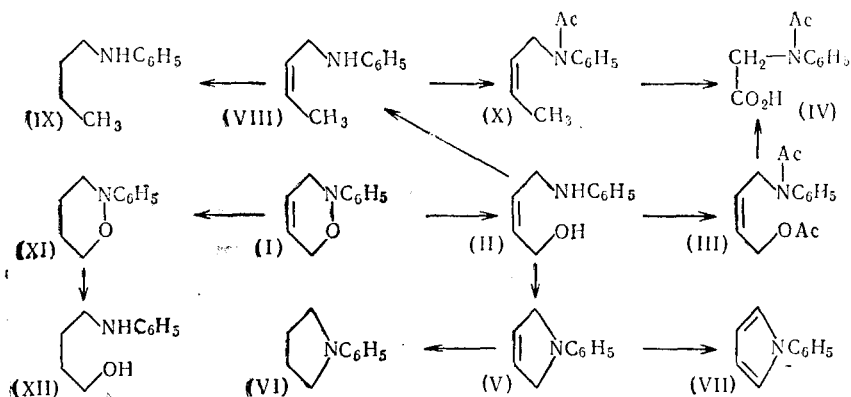
В 1945 г. Хрулева⁹⁵ нашла, что нитрозобензол реагирует с бутадие-ном с образованием кристаллического вещества, имеющего т. пл. 50°. В 1948 г. Арбузов⁹⁶⁻⁹⁸ установил, что нитрозобензол взаимодействует с бутадие-ном по схеме диенового синтеза с образованием 2-фенил-3,6-дигидро-1,2-оксазина (I). Реакция гладко протекает при 0°, и диено-вый аддукт образуется с высокими выходами (90—95%).



* *Примечание при корректуре.* Недавно Ригоди¹⁹⁶ установил, что этот продукт реакции представляет собой неопределенный γ -лактон — 1-(*p*-диметиламинофенил)-2,3,4,4-тетрафенил- Δ^2 -пирролон-5.

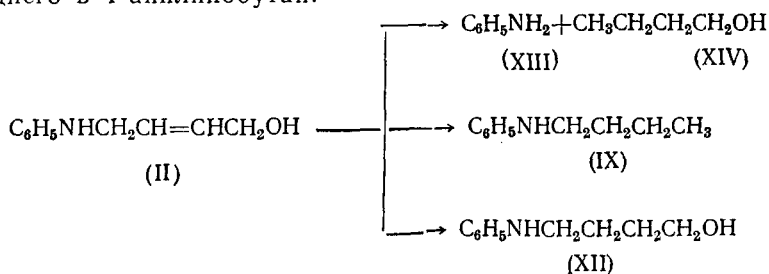
Строение аддукта (I) устанавливалось следующим путем. При восстановлении аддукта цинком и уксусной кислотой был получен аминоспирт (II), который превращался в диацетильное производное (III). При окислении последнего марганцовокислым калием было получено ацетильное производное фенилглицина (IV). При исследовании спектра комбинационного рассеяния растворов аддукта (I) в ацетоне или спирте была обнаружена частота изолированной C=C-связи⁹⁹.

Строение продукта присоединения нитрозобензола к бутадиену исследовал также Вихтерле¹⁰⁰. Однако он пришел к ошибочному выводу, что аддукт представляет собой 1-фенил-3,4-оксидопирролидин:



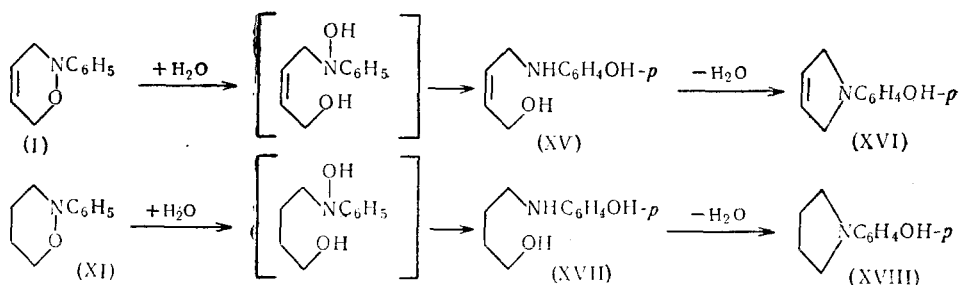
Изучение химических превращений аддукта (I) дало интересные результаты¹⁰¹⁻¹⁰³. Оказалось, что аминоспирт (II) при нагревании с кислотами циклизуется в 1-фенил-2,5-дигидропиррол (V), каталитическое восстановление которого привело к 1-фенилпирролидину (VI). При окислении 1-фенил-2,5-дигидропиррола (V) марганцовокислым калием образовался 1-фенилпиррол (VII). Восстановление аддукта (I) натрием и спиртом привело к 1-анилинобутену-2 (VIII), при каталитическом восстановлении которого образовался 1-анилинобутан (IX). При окислении ацетильного производного 1-анилинобутена-2 (X) марганцовокислым калием получилось ацетильное производное фенилглицина (IV). При каталитическом восстановлении аддукта (I) был получен 2-фенилтетрагидро-1,2-оксазин (XI), который был восстановлен цинком и уксусной кислотой в 4-анилинобутанол-1 (XII).

При каталитическом гидрировании аминоспирта (II) были получены: анилин (XIII), бутанол-1 (XIV), 1-анилинобутан (IX) и 4-анилинобутанол-1 (XII). Основными продуктами реакции были анилин и бутанол-1, образование которых объясняется следующим образом: сначала происходит гидрогенолиз аминоспирта (II) с образованием анилина и бутен-2-ола-1, а последний далее восстанавливается в бутанол-1. 1-Анилинобутан, по-видимому, образуется путем восстановления аминоспирта (II) в 1-анилинобутен-2 с последующим восстановлением последнего в 1-анилинобутан:

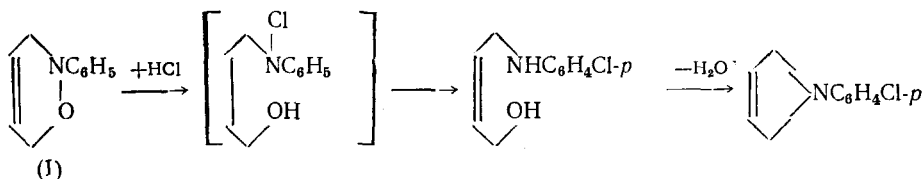


Вихтерле¹⁰⁴ изучил восстановление аддукта (I) и его дигидропроизводного (XI) магниорганическими соединениями. При действии на аддукт (I) бромистого этилмagnesия и некоторых других магниорганических соединений был получен 4-анилинобутен-2-ол-1 (II). При действии бромистого этилмagnesия на дигидропроизводное аддукта (XI) образовался 4-анилинобутанол-1 (XII).

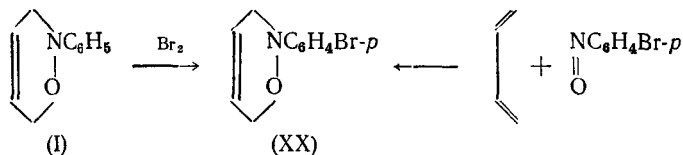
Далее, Вихтерле¹⁰⁵ нашел, что аддукт (I) и его дигидропроизводное (XI) гидролизуются разбавленной фосфорной кислотой с образованием аминокспиртов (XV) и (XVII). Более концентрированная фосфорная кислота вызывает циклизацию аминокспиртов (XV) и (XVII) в амины (XVI) и (XVIII):



Кодзима¹⁰⁶ показал, что при реакции аддукта (I) с концентрированной соляной кислотой образуется 1-*p*-хлорфенил-2,5-дигидропиррол (XIX):



Крессе¹⁰⁷ нашел, что при бромировании аддукта (I) образуется бромгидрат 2-*p*-бромфенил-3,6-дигидро-1,2-оксазина. Выделенное из бромгидрата основание (XX) было идентично с аддуктом, приготовленным из бутадиена и *p*-бромнитрозобензола:

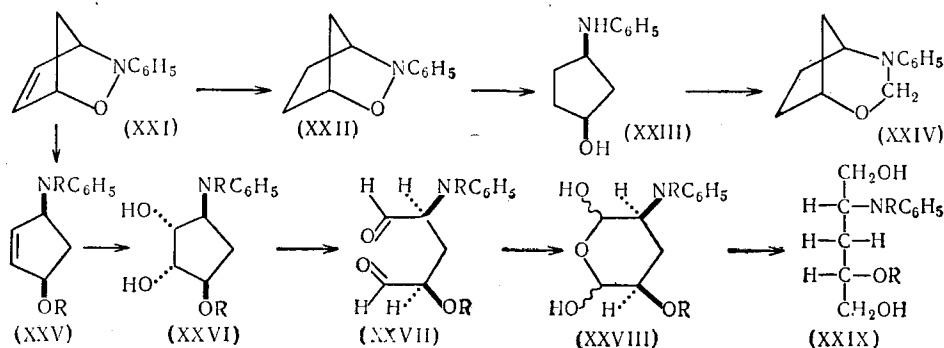


Арбузов¹⁰⁸⁻¹¹¹ изучил реакцию бутадиена с *o*-, *m*- и *p*-нитрозотолуолами. Исследование строения аддуктов показало, что во всех случаях реакция протекает по схеме диенового синтеза.

В дальнейшем было найдено, что не только бутадиен, но и другие 1,3-диены реагируют с ароматическими нитрозосоединениями с образованием 2-арил-3,6-дигидро-1,2-оксазинов. Были получены диеновые аддукты из ароматических нитрозосоединений и изопрена^{112, 113}, пентадиена^{94, 114}, 2,3-диметилбутадиена¹¹⁵⁻¹²⁰, гексадиена-2,4¹⁰⁸, циклопентадиена¹²¹⁻¹²⁶, 5-метоксиметилциклопентадиена¹²⁶, 1-ацетоксиметилциклопентадиена¹²⁶, циклогексадиена¹²³⁻¹²⁵, циклогептатриена^{122, 125}, цик-

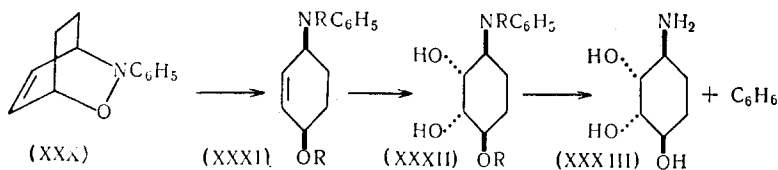
лооктадиена^{125, 127}, 1,1'-дициклогексена¹¹⁵, 1-арилбутadiens^{115, 125, 128, 129}, 1,4-дифенилбутadiens¹²⁸, 2-хлорбутadiens^{130, 131}, 2-метоксибутadiens¹¹², этилсорбата¹²³.

Так, действием нитрозобензола на циклопентадиен при 0° Крессе¹²¹⁻¹²⁴ получил нестойкий 1,4-аддукт (XXI), из которого был получен аддукт с фенилазидом. Каталитическое восстановление аддукта (XXI) при -5° привело к дигидропроизводному (XXII) и *цис*-3-анилиноциклопентанолу-1 (XXIII). При конденсации последнего с формальдегидом образовалось производное тетрагидро-1,3-оксазина (XXIV). При восстановлении аддукта (XXI) цинком и уксусной кислотой был получен *цис*-4-анилиноциклопентен-2-ол-1 (XXVa), который превращался в диацетильное производное (XXVб). При окислении диацетильного производного (XXVб) перманганатом калия образовалось 1,4-диацетильное производное 1-анилиноциклопентантриола-2,3,4 (XXVIб), которое далее окислялось тетраацетатом свинца в диацетильное производное эритро-2-анилино-4-оксиглутарового альдегида (XXVIIб), выделенное в виде внутреннего полуацетата моногидрата (XXVIIIб). При восстановлении последнего натрийборгидридом образовалось 2,4-диацетильное производное 2,3-дидеокси-2-анилиноэритрита (XXIXб).



a, R = H; б, R = Ac.

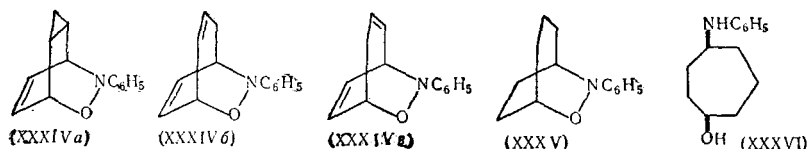
При конденсации нитрозобензола с циклогексадиеном Арбузов и Матрюкова¹³² получили диеновый аддукт (XXX), который был восстановлен в *цис*-4-анилиноциклогексен-2-ол-1 (XXXIa), а последний превращался в диацетильное производное (XXXIб). Путем окисления диацетильного производного (XXXIб) перманганатом калия Крессе^{123, 124} получил 1,4-диацетильное производное 1-анилиноциклогексантриола-2,3,4 (XXXIIб), которое омылялось в 1-анилиноциклогексантриол-2,3,4 (XXXIIIa). При каталитическом гидролизе последнего образовался 1-аминоциклогексантриол-2,3,4 (XXXIII):



a, R = H; б, R = Ac.

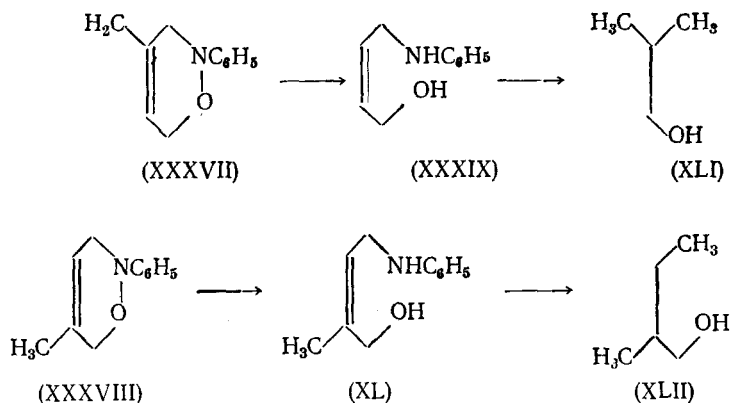
При реакции нитрозобензола с циклогептатриеном Крессе¹²² получил аддукт, для которого были возможны формулы строения (XXXIVa, XXIVб и XXIVв). Структура (XXIVa) возможна в том случае, если

произойдет изомеризация циклогептатриена в норкарадиен (см. стр. 918). Исследование ЯМР спектра аддукта, а также данные, полученные при изучении химических превращений аддукта, исключали структуру (XXXIVa) и находились в согласии со структурами (XXXIVб) и (XXXIVв). Каталитическое восстановление аддукта привело к тетрагидропроизводному (XXXV), при восстановлении которого цинком и уксусной кислотой образовался *цис*-4-анилиноциклогептанол-1 (XXXVI)



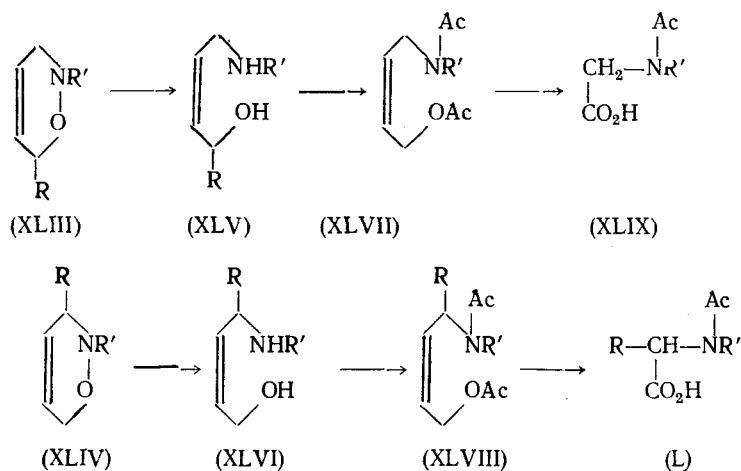
Арбузов и сотрудники^{112, 114} изучили строение продуктов присоединения нитрозобензола к изопрену и *транс*-пентадиену. При присоединении диенофилов несимметричного строения к 1- и 2-замещенным 1,3-диенам порядок присоединения обычно хорошо согласуется с направлением поляризации как диенофила, так и диена. Однако при изучении реакций 1-замещенных диенов в ряде случаев были получены результаты, противоречащие представлению о том, что поляризационные факторы определяют структурную направленность диенового синтеза^{7, 12}.

Ожидалось, что при реакции нитрозобензола с изопреном будет получаться либо изомер (XXXVII), либо смесь его с изомером (XXXVIII) с преобладанием первого изомера. Для установления строения аддукта был избран такой путь. При восстановлении изомеров (XXXVII) и (XXXVIII) цинком и уксусной кислотой должны образоваться аминоспирты (XXXIX) и (XL), при каталитическом восстановлении которых должны получиться 2-метилбутанол-4 (XLI) и 2-метилбутанол-1 (XLII). Аддукт был восстановлен в аминоспирт, который подвергался каталитической гидрогенизации. Из катализата был выделен лишь 2-метилбутанол-4 (XLI). Таким образом, аддукт имеет строение (XXXVII)



При реакции *транс*-пентадиена с нитрозобензолом могли образоваться изомеры (XLIa) и (XLIVa). Строение аддукта исследовали следующим путем. При восстановлении изомеров (XLIa) и (XLIVa) цинком и уксусной кислотой должны получиться аминоспирты (XLVa) и (XLVIa), которые можно превратить в диацетильные производные

(XLVIIa) и (XLVIIIa). При окислении изомеров (XLVIIa) и (XLVIIIa) перманганатом калия должны образоваться N-фенил-N-ацетилглицин (XLIXa) и N-фенил-N-ацетилаланин (La). Аддукт был восстановлен в аминокислоту, который превращался в диацетильное производное, а последнее окислялось. Из продуктов окисления были выделены кислоты (XLIXa) и (La) в отношении 1:3. Таким образом, было установлено, что аддукт состоит из смеси изомеров (XLIIIa) и (XLIVa), в которой преобладает второй изомер. Следовательно, поляризационный фактор не определяет порядок присоединения нитрозобензола к *транс*-пентадиену.



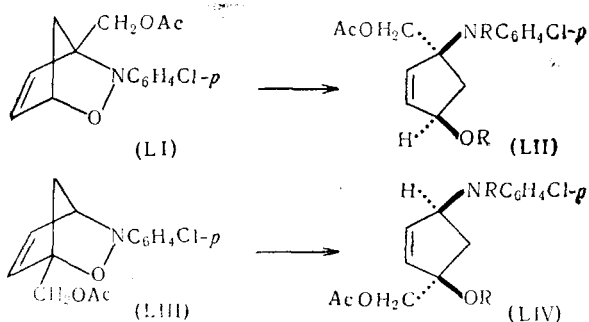
a, R = CH₃, R' = C₆H₅; *b*, R = C₆H₅, R' = C₆H₄Cl-*p*

Крессе¹²⁹ исследовал строение продукта присоединения *p*-хлорнитрозобензола к *транс*-1-фенилбутadiену. Для установления строения этого аддукта был использован метод, примененный Арбузовым при исследовании продукта присоединения нитрозобензола к *транс*-пентадиену. Из аддукта (XLIII*b*) должна получиться кислота (XLIX*b*), а из аддукта (XLIV*b*) — кислота (L*b*). Аддукт был восстановлен в аминокислоту, который превращался в диацетильное производное. Из продуктов окисления последнего была выделена лишь кислота (XLIX*b*). Следовательно, аддукт имеет строение (XLIII*b*). Исследование ЯМР спектра аддукта (XLIII*b*) подтвердило полученное химическим путем доказательство его строения.

Крессе¹²⁹ получил также продукты присоединения *p*-хлорнитрозобензола к *транс*-1-*p*-анизилбутadiену, *транс*-1-*p*-толилбутadiену, *транс*-1-*p*-хлорфенилбутadiену и *транс*-1-*p*-нитрофенилбутadiену. ЯМР спектры этих аддуктов полностью соответствовали ЯМР спектру аддукта (XLIII*b*). Отсюда следует, что все полученные аддукты имеют строение 2-(*p*-хлорфенил)-6-арил-3,6-дигидро-1,2-оксазинов. Таким образом, при реакции *p*-хлорнитрозобензола с *транс*-1-арилбутadiенами порядок присоединения определяется не поляризационным, а стерическим фактором: находящаяся в диене в положении 1 арильная группа занимает в аддукте *m*-положение по отношению к *p*-хлорфенильной группе.

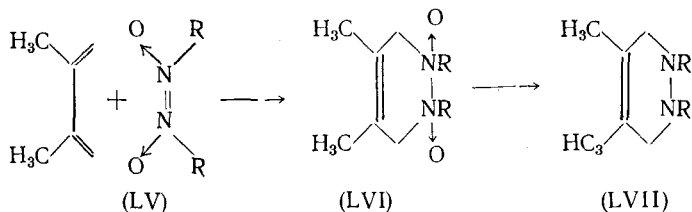
Крессе¹²⁶ изучил строение аддукта, полученного из 1-ацетоксиметилциклопентадиена и *p*-хлорнитрозобензола. Этот аддукт мог иметь формулы строения (LI) и (LII). При восстановлении аддуктов (LI) и (LII) цинком и уксусной кислотой должны получиться соединения (LIIa) и (LIVa), при ацетилировании которых должны образоваться триацетильные производные (LIIb) и (LIVb). Аддукт восстанавливался, и продукт восстановления ацетилировался. Сравнение ЯМР спект-

ров полученного триацетильного производного и диацетильного производного (XXVб), приготовленного из продукта присоединения нитрозобензола к цикlopentadienu, показало, что в протонном спектре триацетильного производного отсутствует сигнал от протона СН-группы, связанной с атомом азота и С=С-связью. Следовательно, триацетильное производное имеет строение (LIIб), а аддукт — строение (LI):



α , R = H; б, R = Ac.

В 1963 г. Хеймер¹²⁰ сообщил, что *m*- и *p*-нитронитрозобензолы реагируют с 2,3-диметилбутадиеном при 0° с образованием нормальных 1:1 аддуктов и 2:1 аддуктов (LVIIa) и (LVIIб) — продуктов диеновой конденсации 2,3-диметилбутадиена с димерными нитрозосоединениями (LVa) и (LVб). Строение 2:1 аддукта (LVIIб) было установлено путем восстановления его треххлористым фосфором в 4,5-диметил-1,2-бис-(*p*-нитрофенил)-1,2,3,6-тетрагидропиридазин (LVIIIб), полученный в 1953 г. Баранже³² путем диеновой конденсации 2,3-диметилбутадиена с *p,p'*-динитроазобензолом (см. стр. 919).



α , R = C₆H₄NO₂-*m*; б, R = C₆H₄NO₂-*p*.

Кинетическое исследование реакции ароматических нитрозосоединений с 2,3-диметилбутадиеном показало, что реакция имеет первый порядок по каждому из реагентов¹²⁷.

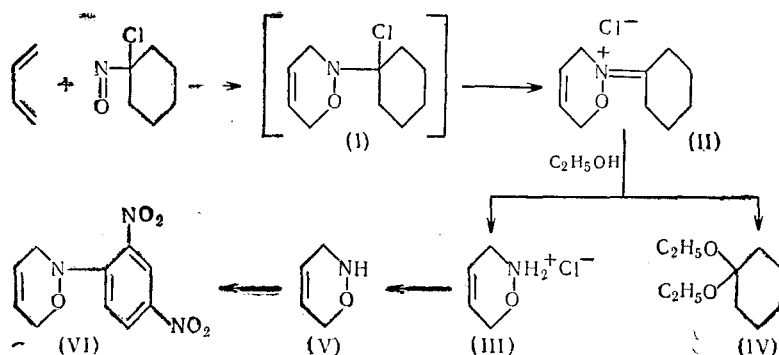
3. Реакция ациклических и алициклических нитрозосоединений с 1,3-диенами

В 1947 г. Вихтерле¹⁰⁰ нашел, что бутадиен реагирует в присутствии спирта с 2-хлор-2-нитропропаном или 1-хлор-1-нитрозоциклогексаном с образованием кристаллического вещества, имеющего состав C₄H₈ONCl. При действии на это вещество щелочи Вихтерле получил жидкое вещество, имеющее состав C₄H₇ON. Вихтерле полагал, что жидкое вещество является 3,4-оксидопирролидином, а кристаллическое вещество — хлоргидратом этого основания.

Следовало полагать, что реакция бутадиена с 1-хлор-1-нитрозоциклогексаном протекает по схеме диенового синтеза. Однако диеновый аддукт (I), очевидно, сразу перегруппировывается в четвертичную им-

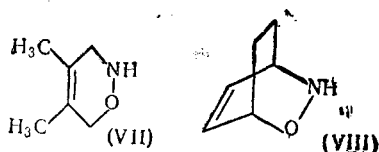
мониевую соль (II), которая далее подвергается алкоголизу с образованием хлоргидрата 3,6-дигидро-1,2-оксазина (III) и ацетала циклогексана (IV).

Для проверки этого предположения Арбузов и сотрудники^{98, 133, 134} провели реакцию хлорнитрозоциклогексана с бутадиеном в бензольном растворе в присутствии спирта. Из реакционной смеси были выделены хлоргидрат (III) и кеталь (IV). Если реакцию проводили при -18° и в отсутствие спирта, то получалась иммониевая соль (II), быстро осмоляющаяся при повышении температуры до комнатной. Если же иммониевую соль обработать охлажденным до -20° спиртом, то образуется хлоргидрат (III). Таким образом, реакцию удалось расчленить на две стадии: 1) получение крайне нестойкой иммониевой соли (II); 2) алкоголиз этой соли с образованием хлоргидрата (III) и кетала (IV):



Из хлоргидрата (III) было выделено основание (V). При исследовании спектра комбинационного рассеяния основания (V) обнаружена частота изолированной $C=C$ -связи⁹⁹. При арилировании основания (V) 2,4-динитрохлорбензолом было получено 2,4-динитрофенильное производное (VI)¹³³.

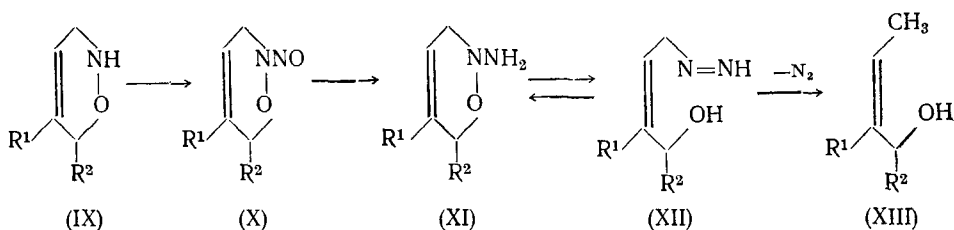
Действием 2,3-диметилбутадиена и циклогексадиена на 1-хлор-1-нитрозоциклогексан в присутствии спирта были получены хлоргидраты соответствующих оснований, из которых выделялись свободные основания (VII) и (VIII)¹³³:



В 1950 г. Вихтерле¹³⁵ изучил ряд химических превращений 3,6-дигидро-1,2-оксазина (V).

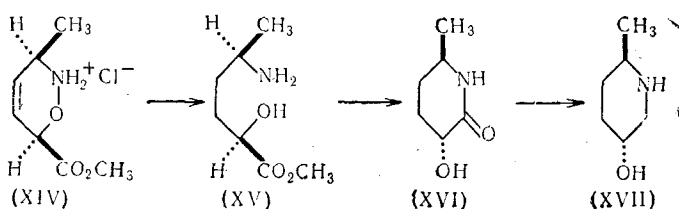
В 1951 г. Вихтерле показал¹¹⁴, что 1-фенилбутадиен и 2-хлорбутадиен реагируют в присутствии спирта с 1-хлор-1-нитрозоциклогексаном с образованием хлоргидратов оснований, из которых были выделены основания (IXa) и (IXб). Действием на основания (IXa) и (IXб) азотистой кислотой были получены N-нитрозопроизводные (Xa) и (Xб), при восстановлении которых цинком и уксусной кислотой или алюмогидридом лития образовались, соответственно, 1-фенилбутен-2-ол-1 (XIIIa) и 2-хлорбутен-2-ол-1 (XIIIб). Механизм этих превращений Вихтерле объясняет следующим образом. Сначала происходит восстановление N-нитрозопроизводных (Xa) и (Xб) в производные

гидразина (XIa) и (XIб), которые переходят в таутомерные формы — производные динида (XIIa) и (XIIб), а последние отщепляют азот с образованием спиртов (XIIIa) и (XIIIб):



а, $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$; б, $\text{R}^1=\text{Cl}$, $\text{R}^2=\text{H}$.

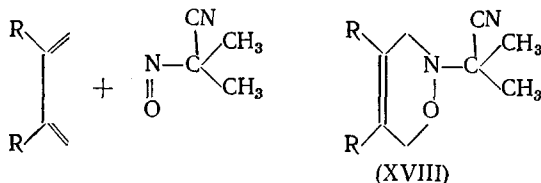
В 1963 г. Белло¹³⁶ нашел, что 1-хлор-1-нитрозоциклогексан реагирует в присутствии спирта с метиловым эфиром *транс-транс*-сорбиновой кислоты с образованием хлоргидрата *цис*-3-метил-6-метоксикарбонил-3,6-дигидро-1,2-оксазина (XIV). Строение и конфигурация хлоргидрата (XIV) были установлены следующим путем. При каталитическом восстановлении хлоргидрата (XIV) образовался метиловый эфир *эритро*-5-амино-2-оксикапроновой кислоты (XV). При нагревании эфира (XV) до 100° образовался лактам (XVI), который восстанавливался алюмогидридом лития в 6-метил-3-оксипиперидин (XVII). Исследование ЯМР спектра последнего показало, что он имеет *транс*-конфигурацию. Отсюда следовало, что эфир (XV) имеет *эритро*-конфигурацию, а хлоргидрат (XIV) имеет *цис*-строение:



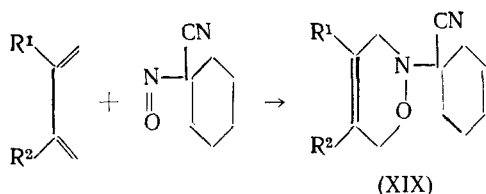
Хлоргидрат (XIV) был использован для стереоспецифического синтеза двух 5-амино-5,6-дидеокси-*DL*-гексоновых кислот.

В 1957 г. Вихтерле^{137, 138} показал, что 2-циан-2-нитрозопропан и 1-циан-1-нитрозоциклогексан реагируют при комнатной температуре с бутадиеном и 2,3-диметилбутадиеном с образованием дисеных аддуктов (XVIIIa) и (XVIIIб), (XIXa) и (XIXб). Строение аддуктов (XVIIIa) и (XIXa) было доказано встречным синтезом по методу Штрекера из 3,6-дигидро-1,2-оксазина (V), кетона (ацетона или циклогексанона) и цианистого водорода.

При конденсации 1-циан-1-нитрозоциклогексана с 2-хлорбутадиеном Вихтерле получил аддукт (XIXв), строение которого было доказано синтезом из 5-хлор-3,6-дигидро-1,2-оксазина (IXб), циклогексанона и цианистого водорода:



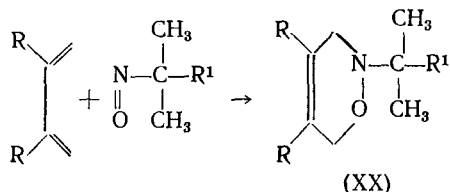
а, $\text{R}=\text{H}$; б, $\text{R}=\text{CH}_3$.



α , $R^1=R^2=H$; δ , $R^1=R^2=CH_3$; ϵ , $R^1=H$, $R^2=Cl$.

По данным Вихтерле, 2-нитрозо-2-метилпропан не вступает в реакцию с 2,3-диметилбутadiеном. Повышенная реакционная способность геминальных хлорнитрозо- и цианнитрозо соединений объясняется электроноакцепторными свойствами хлора и нитрильной группы, что приводит к уменьшению электронной плотности нитрозо-группы.

В 1963 г. Кляман¹³⁹ сообщил, что алифатические α -нитрозокетоны и эфиры α -нитрозокарбоновых кислот, а также алифатические нитрозоуглеводороды, содержащие ароматические заместители, образуют с 1,3-диенами 3,6-дигидро-1,2-оксазины (XX):

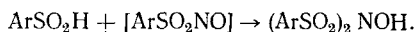
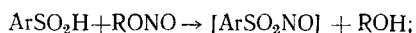


$R=H$, CH_3 ; $R^1=COCH_3$, $CO_2C_2H_5$, C_6H_5 .

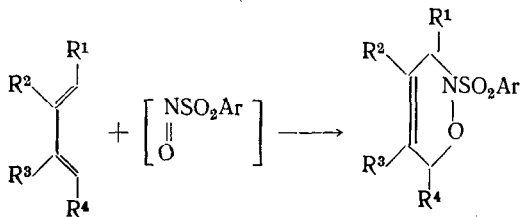
Трихлорнитрозометан реагирует в присутствии спиртов с 1,3-диенами с образованием 3,6-дигидро-1,2-оксазинов и ортоугольных эфиров. Геминальные нитронитрозо соединения алифатического ряда также взаимодействуют в присутствии спиртов с 1,3-диенами с образованием N-нитрозо-3,6-дигидро-1,2-оксазинов и кеталей¹³⁹.

4. Реакция 1,3-диенов с арилсульфонилнитрозитами

В 1961 г. Крессе¹⁴⁰ нашел, что при действии на ароматические сульфиновые кислоты алкилнитритами в инертных растворителях образуются бисарилсульфонилгидроксиламины. Крессе считал, что реакция протекает в две стадии с промежуточным образованием арилсульфонилнитрозитов:

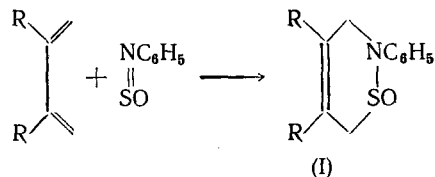


Для подтверждения этого предположения он провел реакцию ароматических сульфиновых кислот с этилнитритом в присутствии 1,3-диенов (бутадиена, 2,3-диметилбутадиена, 2-хлорбутадиена) и получил 2-арилсульфонил-3,6-дигидро-1,2-оксазины:



IV. ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С N-СУЛЬФИНИЛАМИНАМИ И N-СУЛЬФИНИЛАМИДАМИ

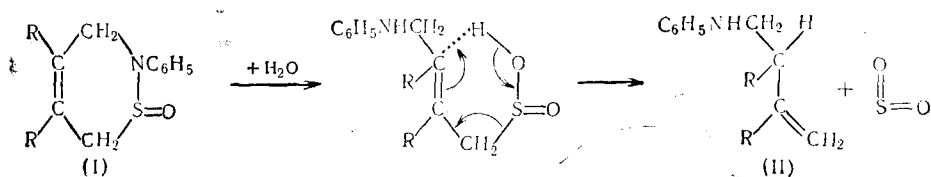
В 1953 г. Вихтерле^{141, 142} показал, что N-сульфиниланилин (тиониланилин) реагирует при нагревании с бутадиеном и 2,3-диметилбутадиеном по схеме диенового синтеза с образованием 2-фенил-3,6-дигидро-1-оксо-1,2-тиазинов (Ia) и (Iб)



a, R=H; б, R=CH₃.

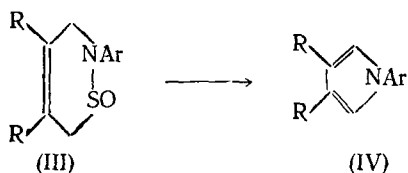
В реакцию диенового синтеза были введены и другие ароматические N-сульфиниламины. Алифатические N-сульфиниламины с 1,3-диенами не реагируют.

Строение аддуктов исследовалось следующим путем. При кислотном гидролизе аддуктов (Ia) и (Iб) происходило гидролитическое расщепление N—S-связи, отщеплялась двуокись серы, и образовывались с перемещением двойной связи амины (IIa) и (IIб). Вихтерле полагает, что это превращение протекает по циклическому механизму:



a, R=H; б, R=CH₃.

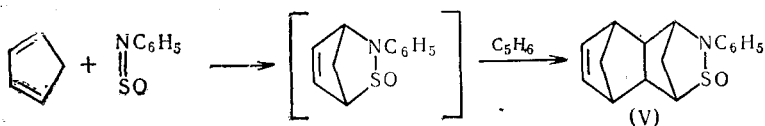
При нагревании аддуктов (III) со спиртовым раствором этилата натрия или едкого кали получают с хорошими выходами 1-арилпирролы (IV)^{143, 144}. Механизм этой реакции не выяснен



R=H, CH₃.

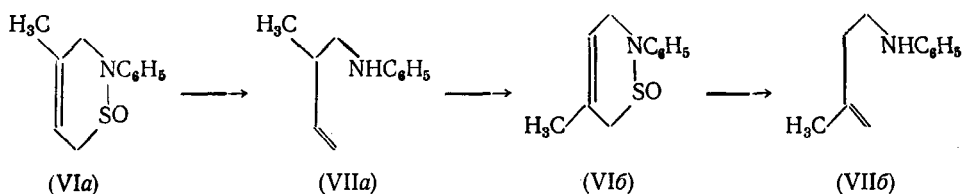
В 1962 г. Катаев¹⁴⁷ получил продукты присоединения N-сульфиниланилина к бутадиену, изопрену, пентадиену, циклопентадиену и 1-р-нитрофенилбутадиену. Исследование ИК спектров N-сульфиниланилина, продукта присоединения N-сульфиниланилина к бутадиену, а также изучение ЯМР спектра продукта присоединения N-сульфиниланилина к изопрену подтвердили полученные Вихтерле химическим путем доказательства строения аддуктов 1,3-диенов с N-сульфиниланилинами.

При реакции N-сульфиниланилина с циклопентадиеном был получен 1:2 аддукт (V).

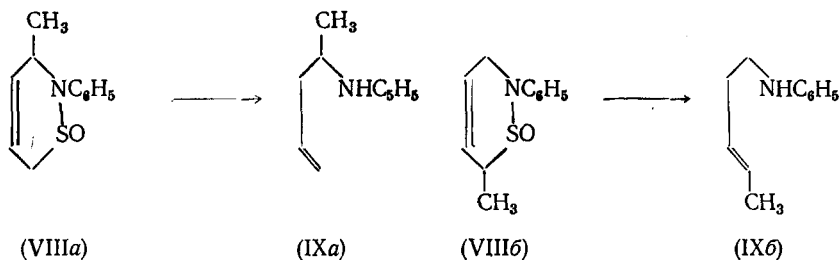


Катаев изучил строение продуктов присоединения N-сульфиниланилина к изопрену и пентадиену.

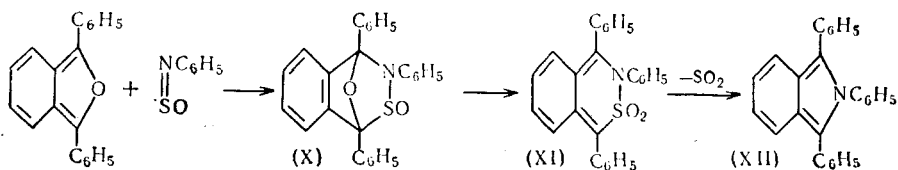
Аддукт, полученный из изопрена, мог иметь формулы строения (VIa) и (VIб). Этот аддукт был подвергнут кислотному гидролизу. Для продукта гидролиза возможны формулы строения (VIIa) и (VIIб). Исследование ИК спектра продукта гидролиза показало, что в нем присутствует $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группа и отсутствует $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ -группа. Следовательно, аддукт имеет строение (VIa)



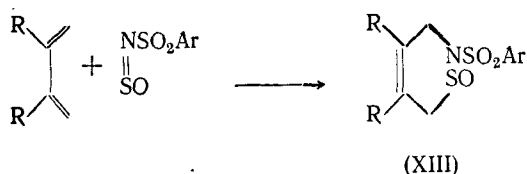
При реакции N-сульфиниланилина с пентадиеном могли образоваться аддукты (VIIIa) и (VIIIб). При кислотном гидролизе аддуктов (VIIIa) и (VIIIб) должны получиться амины (IXa) и (IXб). Исследование ИК спектра продукта гидролиза показало наличие в нем $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группы и *транс*- $\text{CH}=\text{CH}$ -группы. Таким образом, диеновый аддукт представляет собой смесь изомеров (VIIIa) и (VIIIб):



В 1963 г. Кава¹⁴⁶ нашел, что N-сульфиниланилин реагирует при повышенной температуре с 1,3-дифенилизобензофураном с образованием 1,2,3-трифенилизоиндола (XII). Кава предполагает следующий механизм этой реакции: сначала образуется диеновый аддукт (X), который перегруппировывается в *о*-хиноидный δ -сультам (XI), а последний распадается на 1,2,3-трифенилизоиндол (XII) и двуокись серы:



В 1962 г. Кирсанов и сотрудники^{147, 148} установили, что N-сульфиниларилсульфонамиды реагируют при комнатной температуре с бутадиеном и 2,3-диметилбутадиеном с образованием 2-арилсульфонил-3,6-дигидро-1-оксо-1,2-тиазинов (XIIIa) и (XIIIб):

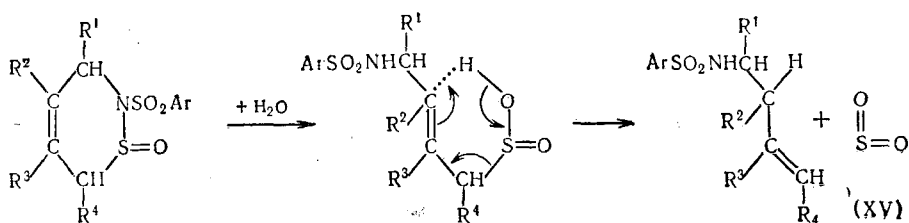


а, R=H; б, R=CH₃.

N-Сульфиниларилсульфонамиды вступают в реакцию диенового синтеза значительно легче, чем сходные с ними по строению N-сульфиниланилины. Это объясняется тем, что замена в последних арильной группы на более сильную электроноакцепторную N-арилсульфонильную группу приводит к большему уменьшению электронной плотности сульфинильной группы.

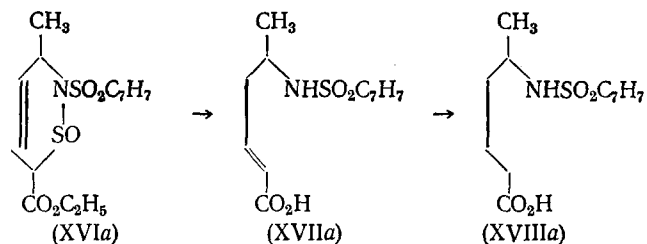
Крессе^{149, 150} получил продукты присоединения N-сульфиниларилсульфонамидов к бутadiену, 2,3-диметилбутadiену, 2-хлорбутadiену, циклогексадиену, 2-хлорциклогексадиену, 1-*p*-нитрофенилбутadiену и этилсорбату.

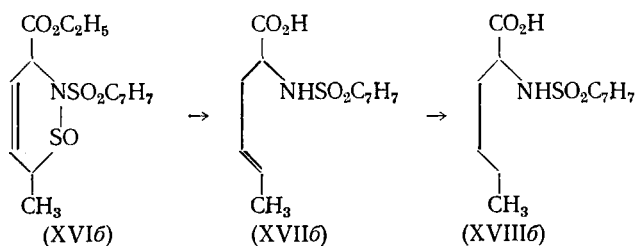
Проведенное Крессе и Кирсановым изучение химических свойств аддуктов показало, что они во многих отношениях отличаются от свойств 2-арил-3,6-дигидро-1-оксо-1,2-тиазинов. Как при кислотном, так и при щелочном гидролизе аддуктов (XIV) происходило гидролитическое расщепление цикла по N—S-связи; отщеплялась двуокись серы, и образовывались с перемещением двойной связи сульфонамиды (XV):



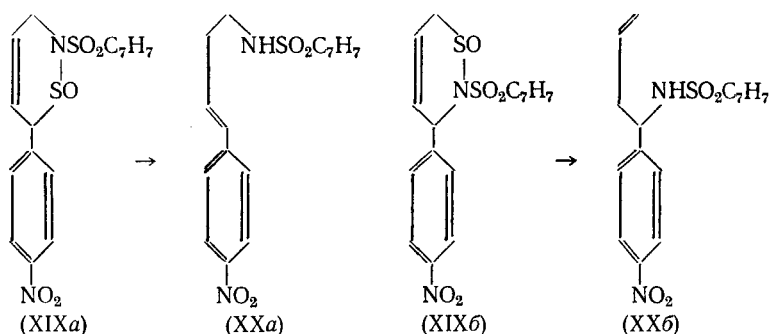
Производные пиррола из продуктов щелочного гидролиза аддуктов ни в одном случае выделены не были.

С целью выяснения порядка присоединения N-сульфиниларилсульфонамидов к диенам несимметричного строения Крессе¹ изучил строение продуктов присоединения N-сульфинил-*p*-толуолсульфонамида к этилсорбату и 1-*p*-нитрофенилбутadiену. Аддукт, полученный из этилсорбата, мог иметь формулы строения (XVIa) и (XVIб). При гидролизе аддукта был получен тозилат неопредельной аминокислоты (XVIIa) или (XVIIб), который восстанавливался в тозилат аминокaproновой кислоты (XVIIIa) или (XVIIIб). Исследование последнего показало, что он имеет строение (XVIIIa). Следовательно, аддукт имеет строение (XVIa)



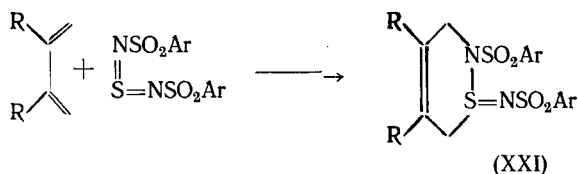


Из 1-*p*-нитрофенилбутadiена могли получиться аддукты (XIXa) и (XIXб), при гидролизе которых должны образоваться сульфамиды (XXa) и (XXб). Изучение ИК спектра продукта гидролиза показало, что в нем отсутствует $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группа и присутствует *транс*- $\text{CH}=\text{CH}$ -группа, а исследование УФ спектра показало, что продукт гидролиза содержит остаток *p*-нитростирола. Следовательно, аддукт имеет строение (XIXa)



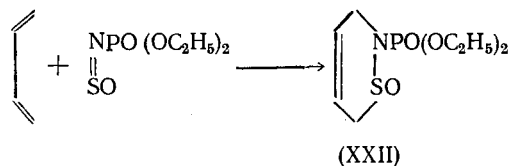
Крессе считает, что в обоих исследованных случаях порядок присоединения определяется преимущественно стерическим фактором: находящийся в диене в положении 1 объемистый заместитель занимает в аддукте *m*-положение по отношению к арилсульфонильной группе.

В 1962 г. Кирсанов¹⁵¹ нашел, что бис-арилсульфонилиминодвуокиси серы легко реагируют с бутadiеном и 2,3-диметилбутadiеном с образованием 1-арилсульфонилимино-2-арилсульфонил-3,6-дигидро-1,2-тиазинов (XXIa) и (XXIб):



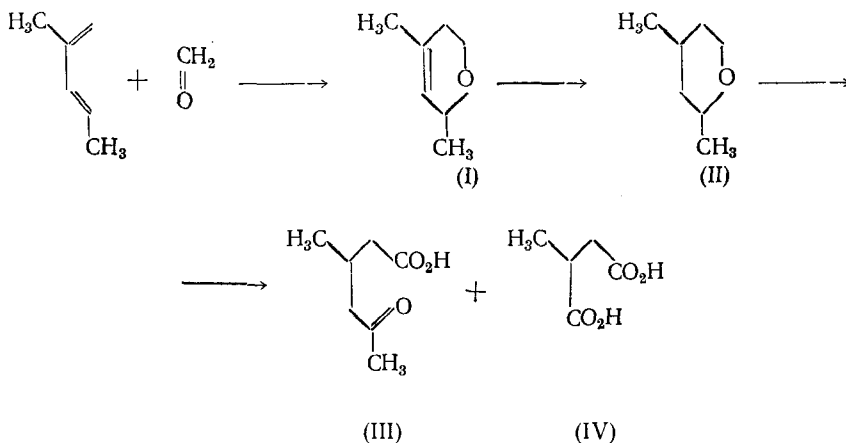
a, R=H; б, R=CH₃.

В 1963 г. Вечорковский¹⁵² сообщил, что N-сульфиниламид диэтилфосфорной кислоты взаимодействует с бутadiеном с образованием 2-диэтилфосфон-3,6-дигидро-1-оксо-1,2-тиазина (XXII):

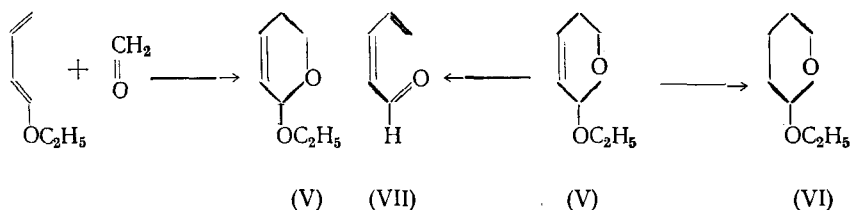


V. ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С КАРБОНИЛЬНЫМИ И ТИОКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

В 1949 г. Грешам и Стедман¹⁵³ показали, что 2-метилпентадиен реагирует при 185° с параформальдегидом с образованием 2,4-диметил-5,6-дигидро-1,2-пирана (I). При каталитическом восстановлении аддукта был получен 2,4-диметилтетрагидропиран (II), при окислении которого хромовой смесью образовались 3-метил-5-кетокaproновая кислота (III) и метилантарная кислота (IV):

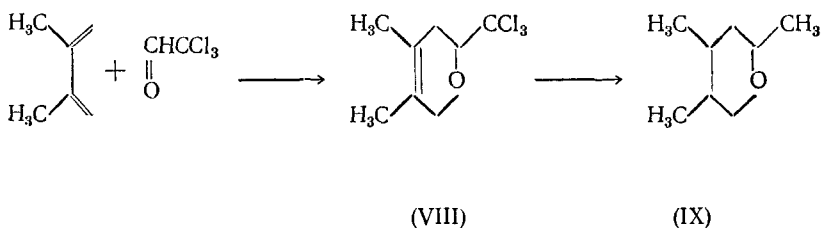


В 1959 г. Каблер^{154, 155}, действуя на 1-этоксипентадиен параформальдегидом при 180°, получил 2-этоксипента-5,6-дигидро-1,2-пиран (V). Аддукт (V) был превращен путем каталитического восстановления в 2-этокситетрагидропиран (VI) и путем кислотного гидролиза — в пентадиеналь (VII):



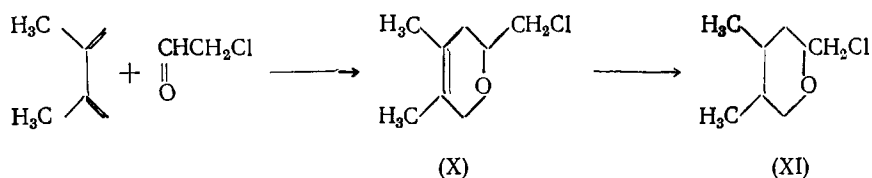
Диеновые аддукты были получены также из параформальдегида и 1-метоксипентадиена, 1-(2-метоксиэтоксипентадиена, 1-(2-этилгексокси)-пентадиена, 1-метоксигексадиена и 1-метокси-2-этилпентадиена.

В 1954 г. Дейл и Систи¹⁵⁶ нашли, что при нагревании хлораля с 2,3-диметилпентадиеном при 150° получается диеновый аддукт (VIII). При каталитическом восстановлении аддукта было получено производное тетрагидропирана (IX):

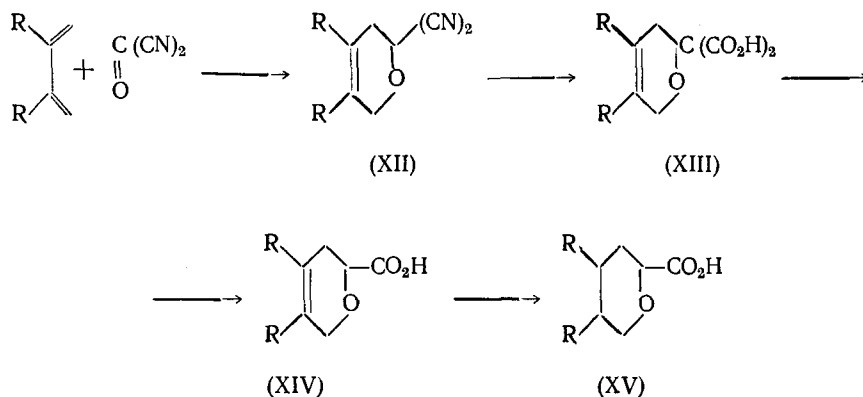


Изопрен и пентадиен также реагировали при 150° с хлоралем с образованием диеновых аддуктов.

Далее, Дейл и Систи¹⁵⁷ показали, что хлорацетальдегид реагирует при 100° с 2,3-диметилбутадиеном с образованием аддукта (X). При каталитическом восстановлении аддукта получилось производное тетрагидропирана (XI):

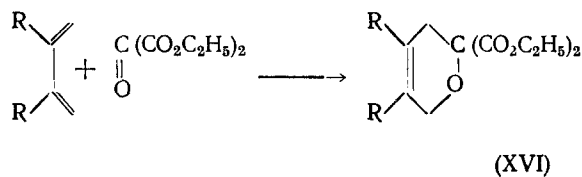


В 1957 г. Ахматович¹⁵⁸⁻¹⁶⁰ исследовал реакцию цианистого карбонила с бутадиеном и 2,3-диметилбутадиеном. В обоих случаях уже при комнатной температуре прошла диеновая конденсация с образованием аддуктов (XIIa) и (XIIб). Строение аддукта (XIIa) устанавливалось следующим образом. При щелочном гидролизе аддукта была получена дикарбоновая кислота (XIIIa), которая легко декарбоксилировалась с образованием монокарбоновой кислоты (XIVa). Каталитическое гидрирование кислоты (XIVa) привело к известной тетрагидропиран-2-карбоновой кислоте (XVa). Таким же путем из аддукта (XIIб) была получена кислота (XVб):



α , R=H; б, R=CH₃.

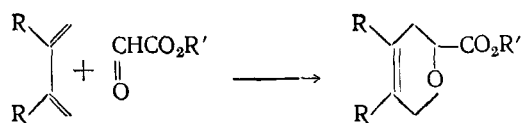
Далее Ахматович¹⁵⁸⁻¹⁶⁰ установил, что диэтилмезоксалат конденсируется при 135° с бутадиеном и при 70° с 2,3-диметилбутадиеном с образованием аддуктов (XVIa) и (XVIб):



α , R=H; б, R=CH₃.

Ахматович получил также аддукты из диэтилмезоксалата и изопрена, пентадиена, гексадиена-2,4, циклогексадиена, этилсорбата¹⁶⁰.

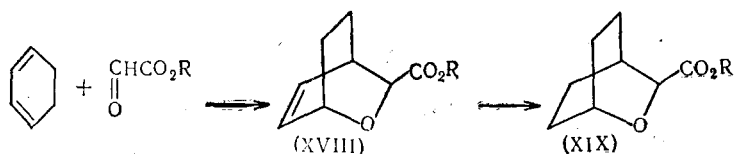
В 1962 г. Арбузов с сотрудниками¹⁶¹ показали, что бутадиен и 2,3-диметилбутадиен реагируют при 120—130° с этилглиоксидом, *n*-бутилглиоксидом или их полуацетальми с образованием диеновых аддуктов (XVIIa) и (XVIIб)



(XVII)

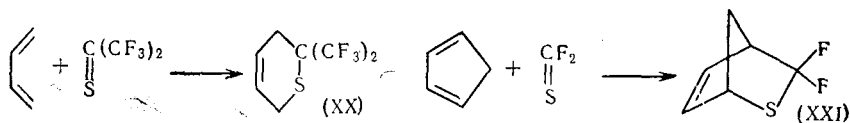
a, R=H, R'=C₂H₅, *n*-C₄H₉; *б*, R=CH₃, R'=C₂H₅, *n*-C₄H₉.

Из циклогексадиена и *n*-бутилглиоксилата получен аддукт (XVIII), который был восстановлен в производное тетрагидропирана (XIX):

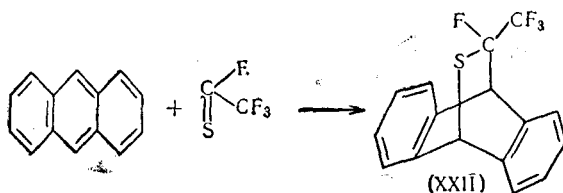


R=*n*-C₄H₉

В 1961 г. Мидлтон, Говард и Шарки¹⁶² нашли, что некоторые тиокарбонильные соединения легко вступают в реакцию диенового синтеза. Оказалось, что гексафтортиоацетон мгновенно реагирует с бутадиеном при -78°, давая с количественным выходом аддукт (XX). Тиокарбонилфторид быстро реагирует при -20° с цикlopентадиеном с образованием аддукта (XXI):



Трифтортиоацетилфторид реагирует при комнатной температур с антраценом, давая аддукт (XXII):



VI. ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С НИТРИЛАМИ

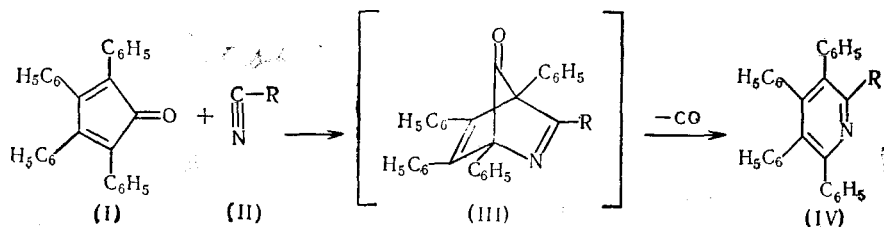
1. Реакция ароматических нитрилов с циклонами

В 1935 г. Дильтей¹⁶³ нашел, что тетрациклон (I) взаимодействует при 275—300° с бензонитрилом (IIa) с образованием пентафенилпиридина (IVa). При этой реакции сначала, по-видимому, образуется нестойкий диеновый аддукт с эндокарбонильным мостиком (IIIa), который в условиях опыта распадается на окись углерода и пентафенилпиридин (IVa).

В 1952 г. Полячкова и Волинский¹⁶⁴ показали, что тетрациклон (I) конденсируется при 230—280° с *p*-толунилотрилом (IIб), *p*-метоксибензонитрилом (IIв) и *p*-бромбензонитрилом (IIг) с образованием пентаарилпиридинов (IVб, IVв и IVг).

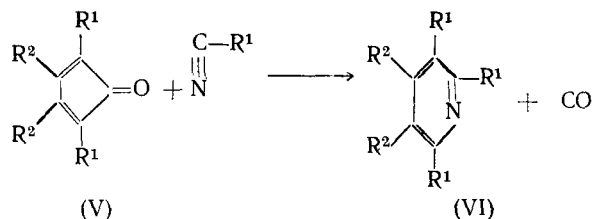
В 1960 г. Яворский¹⁶⁵ установил, что тетрациклон (I) реагирует при 215° с 2-цианпиридином (II*д*), 3-цианпиридином (II*е*) и 4-цианпиридином (II*ж*) с образованием 3,4,5,6-тетрафенил-2,2'-, -2,3'- и -2,4'-дипиридилов (IV*з*), (IV*и*) и (IV*ж*).

Полячкова, Яворский и Волинский¹⁶⁶ провели конденсацию тетрациклона (I) с цианистым бензоилом (II*з*) и цианистым *p*-метоксibenзоилом (II*и*) при 235°. Были получены производные тетрафенилпиридина (IV*з*) и (IV*и*).



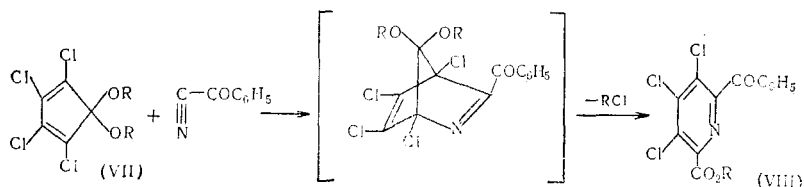
- | | |
|---------------------------------------|-----------------------------------------|
| <i>a</i> , R = фенил | <i>е</i> , R = 3-пиридил |
| <i>б</i> , R = <i>p</i> -толил | <i>ж</i> , R = 4-пиридил |
| <i>в</i> , R = <i>p</i> -метоксифенил | <i>з</i> , R = бензоил |
| <i>г</i> , R = <i>p</i> -бромфенил | <i>и</i> , R = <i>p</i> -метоксibenзоил |
| <i>д</i> , R = 2-пиридил | |

Мадроньеро Пелаэс¹⁷⁷ установил, что при нагревании анизилциклона (V) с бензонитрилом получают пентаарилпиридин (VI) и окись углерода:



R^1 = фенил; R^2 = *p*-анизил.

В 1960 г. Яворский и Полячкова¹⁶⁸ сообщили, что при нагревании кеталей тетрахлорциклопентадиенона (VII*а*) и (VII*б*) с цианистым бензоилом образуются эфиры 3,4,5-трихлор-6-бензоилпиколиновой кислоты (VIII*а*) и (VIII*б*) *



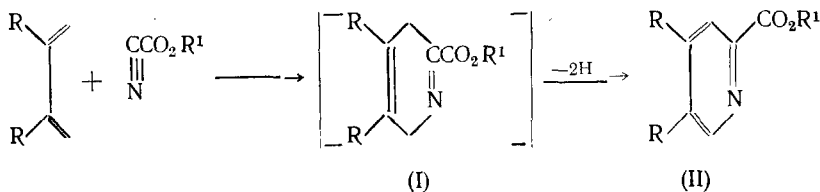
a, R = CH₃; *б*, R = C₂H₅.

Яворский^{170, 171} исследовал кинетику реакции тетрациклона с 2-цианпиридином, *o*-хлорбензонитрилом и бензонитрилом. Было показано, что реакция имеет второй общий порядок.

*Недавно найдено¹⁶⁹, что кеталь (VII*а*) конденсируется с диметилловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты с образованием триметилового эфира гемимеллитовой кислоты и хлористого метила.

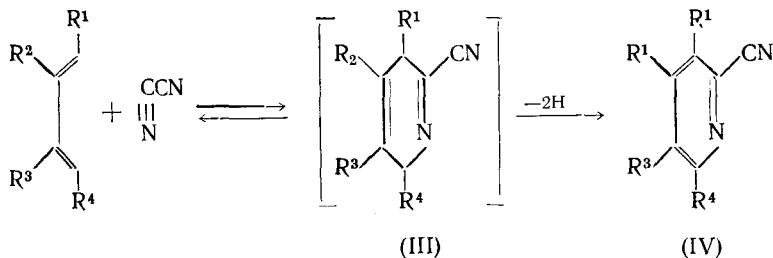
2. Реакция нитрилов с 1,3-диенами

В 1943 г. Альдер¹⁷² сообщил, что бутадиеи и 2,3-диметилбутадиеи взаимодействуют с эфирами цианмуравьиной кислоты по схеме диенового синтеза с образованием производных 2,5-дигидропиридина (Ia) и (Iб), дегидрирующихся в условиях опыта в производные пиридина (IIa) и (IIб):



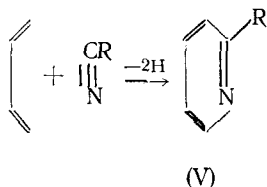
a, R=H; б, R=CH₃.

В 1947—1949 гг. Джанз¹⁷³⁻¹⁷⁸ в серии работ показал, что дициан реагирует в паровой фазе при 400—600° с 1,3-диенами (бутадиеном, изопреном, 2-метилпентадиеном, 2-хлорбутадиеном) с образованием 2-цианпиридинов. При этой реакции, по-видимому, сначала образуются нестойкие диеновые аддукты — 2-циан-3,6-дигидропиридины (III), которые в условиях опыта распадаются на водород и 2-цианпиридины (IV):



Например, при конденсации дициана с бутадиеном при 480° был получен с выходом 18% 2-цианпиридин (Va)¹⁷⁸. Из реакционной смеси был выделен также 2,2'-дипиридил — продукт конденсации 2-цианпиридина с бутадиеном. Исследование кинетики реакции дициана с бутадиеном показало, что реакция имеет общий второй порядок и первый порядок по каждому из компонентов¹⁷⁹.

Джанз¹⁷⁷ нашел, что бутадиеи реагируют при 400—600° с цианистым водородом, ацетонитрилом, бензонитрилом с образованием, соответственно, пиридина (Vб), 2-метилпиридина (Vв) и 2-фенилпиридина (Vг). При конденсации бутадиена с пропионитрилом при 600° Марвел¹⁸⁰ получил 2-этилпиридин (Vд):

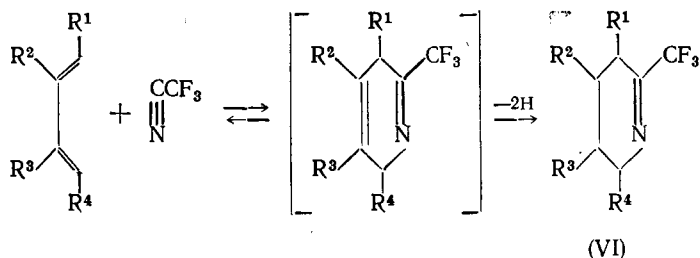


a, R=CN; б, R=H; в, R=CH₃; г, R=C₆H₅; д, R=C₂H₅; е, R=C₂H₅.

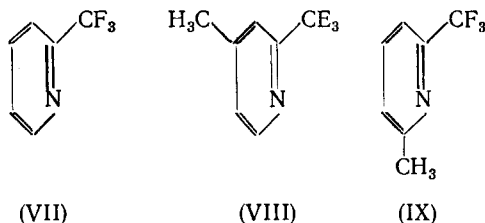
Джанз с сотрудниками¹⁸¹⁻¹⁸⁸ нашел, что конденсация 1,3-диенов с нитрилами катализируется окислами металлов. При реакции бутадиена с дицианом, цианистым водородом, ацетонитрилом, бензонитрилом, пропионитрилом и акрилонитрилом при 400° в присутствии окиси хро-

ма или активированной окиси алюминия были получены соответствующие пиридины (Va) — (Ve). При каталитической конденсации ацетонитрила и бензонитрила с изопреном, пентадиеном, 2-метилпентадиеном, 2,3-диметилпентадиеном при 400° в присутствии активированной окиси алюминия образовались соответствующие производные пиридина.

В 1956 г.^{189, 190} установлено, что трифторацетонитрил реагирует в газовой фазе с 1,3-диенами с образованием 2-трифторметилпиридинов (VI):



При конденсации трифторацетонитрила с бутадиеном, изопреном и пентадиеном при 400° с высокими выходами были получены соответственно 2-трифторметилпиридин (VII), 4-метил-2-трифторметилпиридин (VIII) и 6-метил-2-трифторметилпиридин (IX):

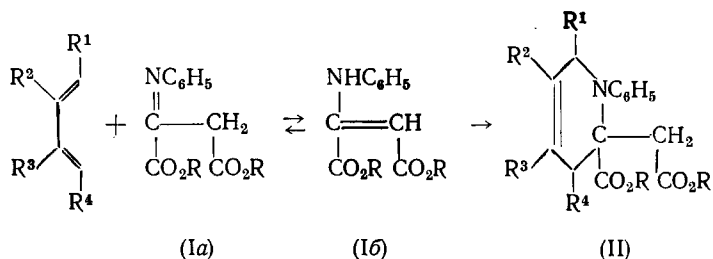


Кинетическое исследование реакции бутадиена с трифторацетонитрилом показало, что она имеет второй общий порядок и первый порядок по каждому из реагентов¹⁹¹.

Высокая реакционная способность трифторацетонитрила в реакции диенового синтеза объясняется сильными электрофильными свойствами трифторметильной группы, что приводит к уменьшению электронной плотности нитрильной группы.

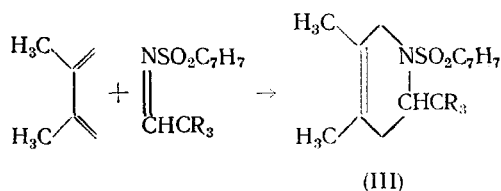
VII. ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С АЗОМЕТИНАМИ

В 1943 г. Альдер¹⁷² сообщил, что анил оксалилуксусного эфира (Ia) (таутомерная форма эфира анилинмалеиновой кислоты Ib) присоединяется к 1,3-диенам по схеме диенового синтеза с образованием производных 1,2,3,6-тетрагидропиридина (II):

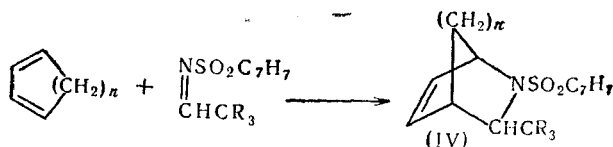


В 1964 г. Крессе¹⁹² показал, что N-*p*-толуолсульфонилимины хлораля и фторалья реагируют в кипящем бензоле с 1,3-диенами с образованием 1,4-аддуктов — производных 1,2,3,6-тетрагидропиридина. Были

получены с высокими выходами (93—96%) продукты присоединения N-трихлорэтилиден- и N-трифторэтилиден-*p*-толуолсульфонамидов к 2,3-диметилбутadiену (IIIa) и (IIIб), продукт присоединения N-трихлорэтилиден-*p*-толуолсульфонамида к цикlopentadiену (IVa) и продукт присоединения N-трифторэтилиден-*p*-толуолсульфонамида к циклогексадиену (IVб):



a, R=Cl; б, R=F.



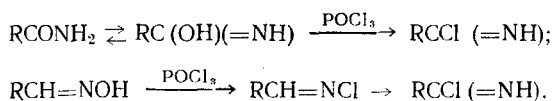
a, $n=1$, R=Cl; б, $n=2$, R=F.

Исследование ИК спектров продуктов присоединения показало, что они являются 1,4-аддуктами. Из продукта присоединения (IVa) был получен аддукт с фенилазидом.

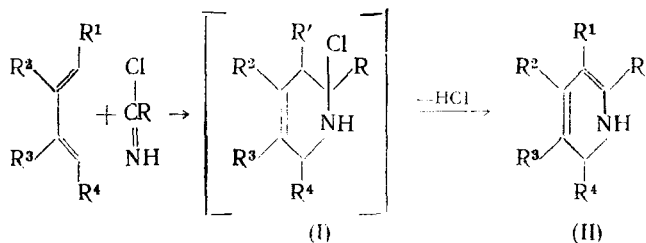
Способность N-арилсульфонилиминов хлораля и фтораля вступать в диеновый синтез объясняется сильными электрофильными свойствами арилсульфонильных и тригалогенидметильных групп, что приводит к понижению электронной плотности азометиновой группы.

VIII. ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С ИМИНОХЛОРИДАМИ

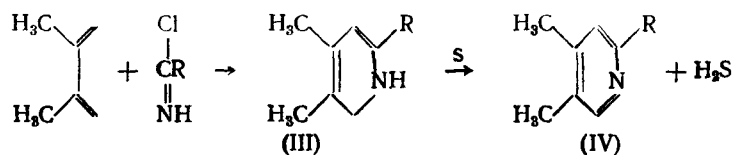
В 1958 г. Лора-Тамayo^{193, 194} нашел, что при взаимодействии 1,3-диенов с амидами карбоновых кислот или с альдоксимами в присутствии хлорокиси фосфора получают производные 1,2-дигидропиридина. Реакцию проводили либо в нитробензоле при 170—180°, либо в бензоле или толуоле при 120—130°. Автор предполагает, что эта реакция протекает следующим образом. Сначала из амидов или альдоксимов и хлорокиси фосфора образуются иминохлориды:



Затем иминохлориды реагируют с 1,3-диенами по схеме диенового синтеза с образованием аддуктов (I), распадающихся в условиях опыта на хлористый водород и 1,2-дигидропиридины (II):

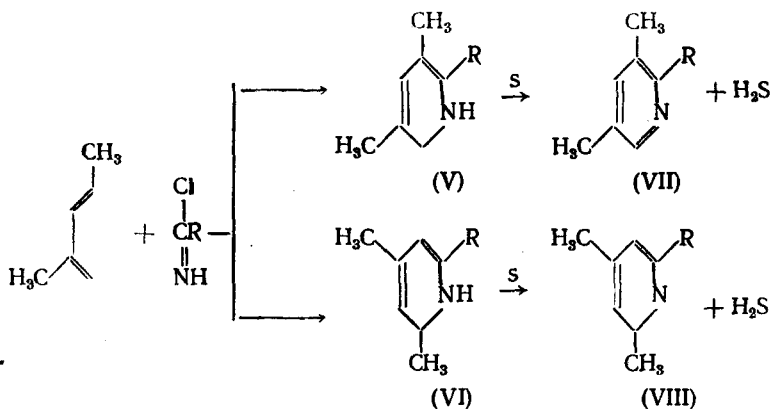


Этим способом из 2,3-диметилбутадиена и формамида, ацетамида (или ацетальдоксима), бензамида (или бензальдоксима) были получены производные 1,2-дигидропиридина (IIIa), (IIIб) и (IIIв):



a, R=H; б, R=CH₃, в, R=C₆H₅.

Из 2-метилпентадиена и формамида, ацетамида образовались, соответственно, смеси изомеров (Va) и (VIa), (Vб) и (VIб).

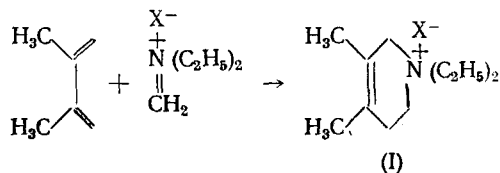


a, R=H; б, R=CH₃.

При нагревании дигидропиридинов (IIIa), (IIIб), (Va) и (VIa) с серой были получены пиридины (IVa), (IVб), (VIIa), (VIIIa).

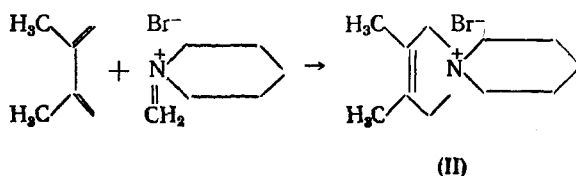
IX. ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ ИММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

В 1963 г. Беме¹⁹⁵ установил, что 2,3-диметилбутадиен взаимодействует в среде дихлорметана с четвертичными иммониевыми солями по схеме диенового синтеза с образованием четвертичных Δ³-пиперидиниевых солей. Хлористый N-метилендиэтиламмоний и бромистый N-метилендиэтиламмоний реагируют с 2,3-диметилбутадиеном при комнатной температуре, давая аддукты (Ia) и (Iб):



a, X=Cl; б, X=Br.

Бромистый N-метиленипиперидиний конденсируется с 2,3-диметилбутадиеном при 40°, образуя аддукт (II):



ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Norton, Chem. Rev., **31**, 319 (1942).
2. K. Adler, M. Schumacher, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe, **10**, 1 (1953).
3. W. E. Hahn, Wiadomosci Chemiczne, **9**, 616 (1955).
4. S. B. Needelman, M. C. Chang Kuo, Chem. Rev., **62**, 405 (1962).
5. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии, М., ИЛ, 1960, стр. 387.
6. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, М., ИЛ, 1959, стр. 568.
7. А. С. Онищенко, Диеновый синтез, М., Изд. АН СССР, 1963.
8. J. G. Martin, R. K. Hill, Chem. Rev., **61**, 537 (1961).
9. J. Sauer, Angew. Chem., **73**, 545 (1961).
10. J. Sauer, D. Lang, A. Mielert, Там же, **74**, 352 (1962).
11. J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, Naturforsch., **17b**, 203 (1962).
12. Ю. А. Титов, Усп. химии, **31**, 529 (1962).
13. V. Georgian, J. Leppe M., J. Org. Chem., **29**, 40 (1964).
14. Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Усп. химии, **27**, 1321 (1958).
15. M. J. S. Dewar, Tetrahedron Letters, **1959**, 16.
16. R. B. Woodward, T. J. Katz, Там же, **1959**, 19.
17. R. B. Woodward, T. J. Katz, Tetrahedron, **5**, 70 (1959).
18. J. A. Berson, A. Remanick, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4947 (1961).
19. O. Diels, J. H. Blom, W. Koll, Lieb. Ann., **443**, 242 (1925).
20. O. Diels, K. Adler, Там же, **450**, 237 (1926).
21. C. G. Le Fèvre, R. J. W. Le Fèvre, W. T. Oh, Austral. J. Chem., **10**, 218 (1957).
22. R. J. W. Le Fèvre, W. T. Oh, I. H. Reece, R. Roper, R. L. Werner, Там же, **11**, 92 (1958).
23. J. K. Stille, T. Anyos, J. Org. Chem., **27**, 3552 (1962).
24. O. Diels, S. Schmidt, W. Witte, Ber., **71**, 1186 (1938).
25. K. Alder, H. Nikles, Lieb. Ann., **585**, 81 (1954).
26. E. J. Corey, W. L. Mock, J. Am. Chem. Soc., **84**, 685 (1962).
27. E. J. Corey, D. J. Pasto, W. L. Mock, Там же, **83**, 2957 (1961).
28. S. Hünig, H. Müller, W. Theier, Tetrahedron Letters, **1961**, 353.
29. F. Aylward, M. Sawistowska, Chem. a. Ind., **1962**, 484.
30. J. Harley-Mason, J. C. W. Tims, Proc. Chem. Soc., **1963**, 345.
31. C. J. MacKenzie, A. Rodgman, C. F. Wright, J. Org. Chem., **17**, 1666 (1952).
32. P. Baranger, J. Levisalles, M. Vuidert, C. r., **236**, 1365 (1953).
33. P. Baranger, J. Livisalles, Bull. Soc. chim., **1957**, 704.
34. J. C. Kuderna, J. W. Smis, J. F. Wikstrom, S. B. Solway, J. Am. Chem. Soc., **81**, 382 (1959).
35. В. Р. Скварченко, М. Г. Кузьмин, Р. Я. Левина, Вестник МГУ, химия, **1957**, № 1, 169.
36. W. Vetsch, Диссертация, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich, 1960.
37. J. Büchi, W. Vetsch, P. Fabiani, Helv. Chim. Acta, **45**, 37 (1962).
38. B. T. Gillis, P. E. Beck, J. Org. Chem., **27**, 1947 (1962).
39. S. G. Cohen, R. Zand, J. Am. Chem. Soc., **84**, 586 (1962).
40. H. R. Snyder, J. C. Michels, J. Org. Chem., **28**, 1144 (1963).
41. A. Rodgman, G. F. Wright, Там же, **18**, 465 (1953).
42. J. G. Kuderna, Ам. пат. 2802012; C. A., **52**, 1270 (1958).
43. R. Criegee, A. Rimmelsin, Ber., **90**, 414 (1957).
44. S. G. Cohen, R. Zand, C. Steel, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2895 (1961).
45. J. Pirsch, J. Jörgel, Ber., **68**, 1324 (1935).
46. B. Franzus, J. Org. Chem., **28**, 2954 (1963).
47. B. T. Gillis, P. E. Beck, J. Org. Chem., **28**, 3177 (1963).
48. Р. Я. Левина, М. Г. Кузьмин, Ю. С. Шабаров, Вестник МГУ, химия, **1957**, № 1, 170.
49. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, М. Г. Кузьмин, Н. Н. Васильев, Е. Г. Трещова, ДАН, **121**, 303 (1958).
50. Ю. С. Шабаров, Р. Я. Левина, Н. И. Васильев, Н. А. Василенко, ЖОХ, **31**, 378 (1961).
51. J. Levisalles, P. Baranger, C. r., **238**, 592 (1954).
52. S. G. Cohen, S. Hsiao, E. Saklad, C. H. Wang, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4400 (1957).
53. C. W. Huffman, Canad. J. Chem., **41**, 1018 (1963).
54. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефирова, ЖОХ, **29**, 2954 (1959).
55. R. M. Acheson, C. W. Jefford, J. Chem. Soc., **1956**, 2776.
56. W. Sanne, O. Schlichting, Angew. Chem., **75**, 156 (1963).
57. R. Criegee, Там же, **74**, 703 (1962).
58. R. Criegee, W.-D. Wirth, W. Engel, H. A. Brune, Ber., **96**, 2230 (1963).
59. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, М. Г. Кузьмин, ДАН, **131**, 1090 (1960).

60. B. Franzus, J. H. Surridge, *J. Org. Chem.*, **27**, 1951 (1962).
61. J. M. Cinnamon, K. Weiss, Там же, **26**, 2644 (1961).
62. K. Alder, G. Jacobs, *Ber.*, **86**, 1528 (1953).
63. K. Alder, K. Kaiser, M. Schumacher, *Lieb. Ann.*, **602**, 80 (1957).
64. K. Alder, H. Jungen, K. Rust, Там же, **602**, 94 (1957).
65. W. E. Doering, G. Laber, R. Vonderwahl, N. F. Chamberlain, R. B. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5448 (1956).
66. Е. М. Милювицкая, А. Ф. Платэ, *ЖОХ*, **32**, 2566 (1962).
67. G. V. Schenck, E. Koerner v. Gustorf, B. Kim, G. v. Bünaу, G. Pfundt, *Angew. Chem.*, **74**, 510 (1962).
68. M. Häring, *Helv. Chim. Acta*, **43**, 556 (1960).
69. W. Treibs, *Lieb. Ann.*, **630**, 120 (1960).
70. S. J. Cristol, E. L. Allred, D. L. Wetzel, *J. Org. Chem.*, **27**, 4058 (1962).
71. E. F. Ullman, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1173.
72. A. T. Blomquist, Y. C. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 667 (1959).
73. H. K. Hall, *J. Org. Chem.*, **25**, 42 (1960).
74. C. G. Krespan, B. C. McKusick, T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3428 (1961).
75. R. M. Moriarty, *J. Org. Chem.*, **28**, 2385 (1963).
76. W. T. Hunter, *Ам. пат.* 2813867 (1957); *C. A.*, **52**, 10220 (1958).
77. Ю. С. Шабаров, Н. И. Васильев, Р. Я. Левина, *ДАН*, **129**, 600 (1959).
78. Ю. С. Шабаров, Н. И. Васильев, И. С. Левина, Р. Я. Левина, *ЖОХ*, **32**, 2806 (1962).
79. Н. И. Васильев, И. С. Левина, Ю. С. Шабаров, Р. Я. Левина, *ЖОХ*, **33**, 734 (1963).
80. R. A. Clement, *J. Org. Chem.*, **25**, 1724 (1960).
81. R. A. Clement, Там же, **27**, 1115 (1962).
82. T. J. Kealy, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 966 (1962).
83. R. C. Cookson, S. S. H. Giliani, I. D. R. Stevens, *Tetrahedron Letters*, **1962**, 615.
84. E. T. Ullman, E. A. Bartkus, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 93.
85. G. Wittig, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.*, **73**, 435 (1961).
86. G. Wittig, Там же, **74**, 479 (1962).
87. G. Wittig, R. W. Hoffmann, *Ber.*, **95**, 2718 (1962).
88. G. Wittig, *Pure Appl. Chem.*, **7**, 173 (1963).
89. W. J. Chambers, C. W. Tullock, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2337 (1962).
90. W. Diltthey, H. Passing, *J. prakt. Chem.*, **153**, 35 (1939).
91. W. Diltthey, C. Hurting, H. Passing, Там же, **156**, 27 (1940).
92. G. G. Gowenlock, W. Lüttke, *Quart. Rev.*, **12**, 321 (1958).
93. J. W. Linnett, R. M. Rosenberg, *Tetrahedron*, **20**, 53 (1964).
94. A. Mustafa, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 256.
95. В. И. Хрулева, Изучение реакции между дивинилом и нитрозобензолом, Дипломная работа, МГУ, 1945.
96. Ю. А. Арбузов, *ДАН*, **60**, 993 (1948).
97. Ю. А. Арбузов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1952**, 344.
98. Ю. А. Арбузов, Докторская диссертация, ИОХ АН СССР, 1952.
99. А. И. Финкельштейн, Ю. А. Арбузов, П. П. Шорыгин, *ЖФХ*, **24**, 802 (1950).
100. O. Wichterle, *Collect. Trav. Chim. Tchécosl.*, **12**, 292 (1947).
101. Ю. А. Арбузов, *ДАН*, **63**, 531 (1948).
102. Ю. А. Арбузов, *ДАН*, **76**, 681 (1951).
103. Ю. А. Арбузов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1952**, 547.
104. O. Wichterle, J. Vogel, *Collect. Trav. Chim. Tchécosl.*, **14**, 209 (1949).
105. O. Wichterle, M. Vavruška, *Chem. Listy*, **46**, 237 (1952).
106. S. Kojima, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **62**, 1260 (1959); *C.*, **1961**, 4692.
107. G. Kresze, G. Schulz, H. Zimmer, *Tetrahedron*, **18**, 675 (1962).
108. Ю. А. Арбузов, Н. Ф. Федюкина, *ДАН*, **60**, 1173 (1948).
109. Ю. А. Арбузов, *ДАН*, **78**, 59 (1951).
110. Ю. А. Арбузов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1951**, 459.
111. Ю. А. Арбузов, Там же, **1952**, 658.
112. Ю. А. Арбузов, Л. К. Лысанчук, *ДАН*, **145**, 319 (1962); **148**, 246 (1963).
113. S. Kojima, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **57**, 819 (1954); *C. A.*, **49**, 10966 (1955).
114. Ю. А. Арбузов, Т. А. Пиша, *ДАН*, **116**, 71 (1957).
115. Ю. А. Арбузов, Н. Ф. Федюкина, В. В. Шавырина, Р. И. Шепелева, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1952**, 566.
116. S. Kojima, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **57**, 371 (1954); **58**, 540 (1955).
117. S. Kojima, Там же, **59**, 951 (1956).
118. R. Lukeš, J. Trojánek, *Chem. Listy*, **50**, 1617 (1956).
119. J. Hamer, R. E. Bernard, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **81**, 734 (1962).

120. J. Hamer, R. E. Bernard, *J. Org. Chem.*, **28**, 1405 (1963).
121. G. Kresze, G. Schulz, *Angew. Chem.*, **72**, 576 (1960).
122. G. Kresze, G. Schulz, *Tetrahedron*, **12**, 7 (1961).
123. G. Kresze, G. Schulz, *J. Firl, Angew. Chem.*, **75**, 375 (1963).
124. G. Kresze, G. Schulz, *Ber.*, **96**, 2165 (1963).
125. C. E. Griffin, N. F. Hepfinger, B. L. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2683 (1963).
126. G. Kresze, G. Schulz, H. Walz, *Lieb. Ann.*, **666**, 45 (1963).
127. J. Hamer, M. Ahmad, R. E. Holliday, *J. Org. Chem.*, **28**, 2034 (1963).
128. O. Wichterle, S. Svastal, *Collect. Trav. Chim. Tchecosl.*, **16**, 33 (1951).
129. G. Kresze, J. Firl, *Tetrahedron*, **19**, 1329 (1963).
130. O. Wichterle, M. Koliňský, *Chem. Listy*, **47**, 1787 (1953).
131. O. Wichterle, M. Koliňský, *Collect. Trav. Chim. Tchecosl.*, **19**, 493 (1954).
132. Ю. А. Арбузов, Т. А. Мاستрюкова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1952**, 655.
133. Ю. А. Арбузов, А. Марковская, *Там же*, **1952**, 363.
134. Ю. А. Арбузов, А. А. Онищенко, *ДАН*, **146**, 1075 (1962).
135. O. Wichterle, J. Novak, *Collect. Trav. Chim. Tchecosl.*, **15**, 309 (1950).
136. B. Belleau, Y.-K. Au-Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 64 (1963).
137. O. Wichterle, V. Gregor, *Chem. Listy*, **51**, 605 (1957).
138. O. Wichterle, V. Gregor, *Collect. Trav. Chim. Tchecosl.*, **24**, 1158 (1959).
139. D. Klamann, P. Weyerstahl, M. Fligge, *Angew. Chem.*, **75**, 1120 (1963).
140. G. Kresze, W. Kort, *Ber.*, **94**, 2624 (1961).
141. O. Wichterle, J. Roček, *Chem. Listy*, **47**, 1768 (1953).
142. O. Wichterle, J. Roček, *Collect. Trav. Chim. Tchecosl.*, **19**, 282 (1954).
143. J. Roček, *Chem. Listy*, **47**, 1781 (1953).
144. J. Roček, *Collect. Trav. chim. Tchecosl.*, **19**, 275 (1954).
145. Е. Г. Катаев, В. В. Племенков, *ЖОХ*, **32**, 3817 (1962).
146. M. P. Cava, R. H. Schlessinger, *J. Org. Chem.*, **28**, 2464 (1963).
147. Е. С. Левченко, А. В. Кирсанов, *ЖОХ*, **32**, 161 (1962).
148. Е. С. Левченко, Я. Г. Бальон, А. В. Кирсанов, *ЖОХ*, **33**, 1579 (1963).
149. G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla, A. Trede, *Angew. Chem.*, **74**, 135 (1962).
150. G. Kresze, A. Maschke, *Пат. ФРГ* 1117566 (1962); *РЖХим.*, **1963**, 20Н78.
151. Е. С. Левченко, А. В. Кирсанов, *ЖОХ*, **32**, 2256 (1962).
152. J. Wiczorkowski, *Chem. a. Ind.*, **1963**, 825.
153. T. L. Gresham, T. R. Steadman, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 737 (1949).
154. D. G. Kubler, *Ам. пат.* 2905699 (1959); *РЖХим.*, **1961**, 14Л172.
155. D. G. Kubler, *J. Org. Chem.*, **27**, 1435 (1962).
156. W. J. Dale, A. J. Sisty, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 81 (1954).
157. W. J. Dale, A. J. Sisty, *J. Org. Chem.*, **22**, 449 (1957).
158. O. Achmatowicz, A. Zamojski, *Croat. Chem. Acta*, **29**, 269 (1957).
159. O. Achmatowicz, A. Zamojski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Cl. III*, **5**, 927 (1957).
160. O. Achmatowicz, A. Zamojski, *Roczniki Chem.*, **35**, 799, 1251 (1961).
161. Ю. А. Арбузов, Е. М. Климов, Е. И. Климова, *ДАН*, **142**, 341 (1962).
162. W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2589 (1961).
163. W. Diltthey, W. Schommer, W. Höschel, H. Dierichs, *Ber.*, **68**, 1159 (1935).
164. W. Polaczkowa, J. Wolinski, *Roczniki Chem.*, **26**, 407 (1952).
165. T. Jaworski, *Там же*, **34**, 899 (1960).
166. W. Polaczkowa, T. Jaworski, J. Wolinski, *Там же*, **27**, 468 (1953).
167. R. Madroño Peláez, *Rev. real. acad. cienc. exat., fis. y nat. Madrid*, **47**, 107 (1953); *C. A.*, **49**, 3206 (1955).
168. T. Jaworski, W. Polaczkowa, *Roczniki Chem.*, **34**, 887 (1960).
169. J. Diekamn, *J. Org. Chem.*, **28**, 2881 (1963).
170. T. Jaworski, *Bull. Acad. polon. sci. Sér. sci. Chim.*, **8**, 551 (1960).
171. T. Jaworski, *Roczniki Chem.*, **35**, 1309 (1961).
172. K. Adler, *Die Methode der Diensynthese*. В книге «Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie», Bd. 1, Berlin, Verlag Chemie, 1943, стр. 355.
173. G. J. Janz, R. G. Asch, A. G. Keenan, *Can. J. Research*, **25B**, 272 (1947).
174. G. J. Janz, A. G. Keenan, *Там же*, **25B**, 283 (1947).
175. G. J. Janz, *Там же*, **25B**, 331 (1947).
176. G. J. Janz, P. J. Hawkins, *Nature*, **162**, 28 (1948).
177. P. J. Hawkins, G. J. Janz, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 1479.
178. J. M. Robinson, G. J. Janz, *Ам. пат.* 2494204 (1950); *C. A.*, **44**, 7353 (1950).
179. P. J. Hawkins, G. J. Janz, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1790 (1952).
180. C. S. Marvel, J. C. H. Hwa, *J. Org. Chem.*, **15**, 525 (1950).
181. P. J. Hawkins, G. J. Janz, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 1485.
182. G. J. Janz, W. J. G. McCulloch, E. F. Timpane, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1343 (1953).
183. G. J. Janz, R. E. Myers, *J. Am. Chem.*, **75**, 1910 (1953).

184. G. J. Janz, N. E. Duncan, *Nature*, **171**, 933 (1953).
185. G. J. Janz, N. E. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5389 (1953).
186. G. J. Janz, S. C. Wait, *Там же*, **76**, 6377 (1954).
187. G. J. Janz, W. J. H. McCulloch, *Там же*, **77**, 3014 (1955).
188. G. J. Janz, W. J. H. McCulloch, *Там же*, **77**, 3143 (1955).
189. J. M. S. Jarvie, W. E. Fitzgerald, G. J. Janz, *Там же*, **78**, 978 (1956).
190. G. J. Janz, M. A. De Crescente, *J. Org. Chem.*, **23**, 765 (1958).
191. J. M. S. Jarvie, G. J. Janz, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1430 (1956).
192. G. Kresze, R. Albrecht, *Ber.*, **97**, 490 (1964).
193. M. Lora-Tamayo, G. Garcia-Muñoz, R. Madroñero, *Bull. Soc. Chim.*, **1958**, 1331.
194. M. Lora-Tamayo, R. Madroñero, *Rev. real. acad. cienc. exancts fis. y. nat. Madrid*, **53**, 527 (1959); *C. A.*, **54**, 22644 (1960).
195. H. Böhme, K. Hartke, A. Müller, *Ber.*, **96**, 607 (1963).
196. J. Rigaudy, G. Cauquis, J. Baranne-Lafont, *Tetrahedron Letters*, 1964, 1569.

Московский гос. университет
им. М. В. Ломоносова