

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-сульфениламины и N-сульфениламидами . . . . .	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 положение 1,4 с образованием шестичленного цикла<sup>1-8</sup>.

В качестве диенофилов были использованы соединения с этиленовой и ацетиленовой связью, азосоединения, нитрозосоединения, N-сульфениламины и N-сульфениламиды, 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, диенофили являются электрофильтальными, а диены — нуклеофильными агентами<sup>2, 5-11</sup>.

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<sup>2, 7-9, 11, 12</sup>.

Большой интерес представляют вопросы стереохимической и структурной направленности диенового синтеза<sup>2, 5, 8, 12</sup>.

Установлено, что в диеновых аддуктах положение заместителей относительно цикла остается таким же, каким оно было относительновойной связи в диенофиле. Следовательно, по отношению к диенофилю 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.

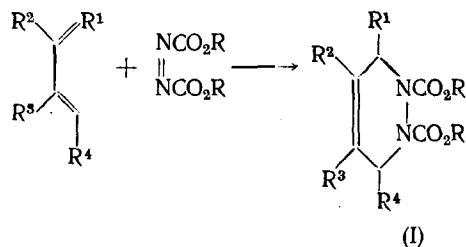
При конденсации 1- и 2-замещенных диенов с диенофилами несимметричного строения возможно образование структурных изомеров. По вопросу структурной направленности реакции диенового синтеза накоплен обширный материал. Эксперименты показали, что на направление реакции оказывают влияние пространственные и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

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<sup>7, 12-18</sup>.

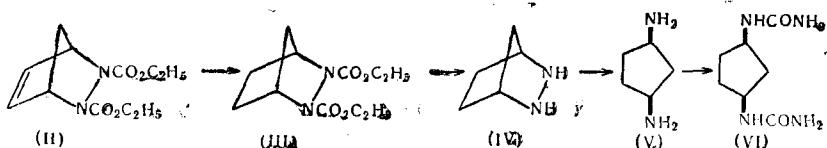
В настоящей статье рассматриваются реакции диенового синтеза с участием диенофилов, содержащих гетероатомы. При составлении статьи была использована литература, опубликованная до 1 марта 1964 года.

## II. ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С АЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

В 1925 г. Дильт<sup>19, 20</sup> нашел, что эфиры азодикарбоновой кислоты\* присоединяются к диенам сопряженного строения в положение 1,4 с образованием 1,2-диалкоксикарбонил-1,2,3,6-тетрагидропиразинов (I):

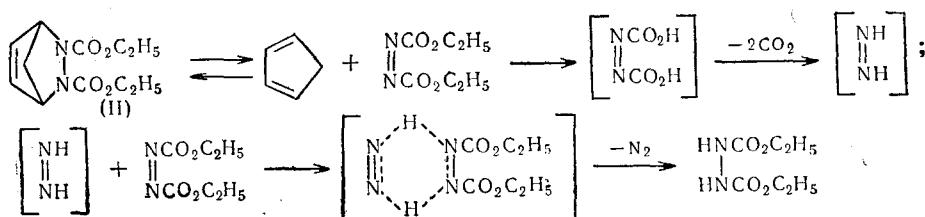


При взаимодействии диэтилового эфира азодикарбоновой кислоты с цикlopентадиеном Дильт получил аддукт (II). Реакция протекала в эфирном растворе с сильным разогреванием, и аддукт получался с высокими выходами (90—95%). Строение аддукта (II) Дильт установил следующим путем. При катализитическом восстановлении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

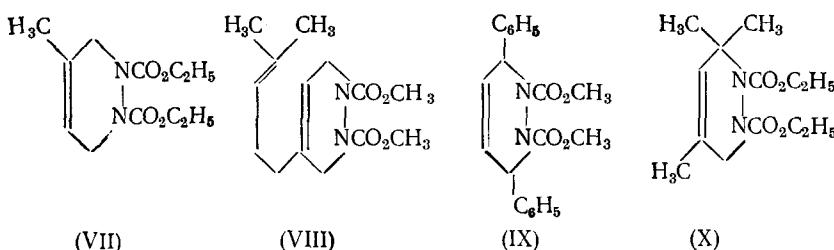


\* О пространственной конфигурации эфиров азодикарбоновой кислоты, см. <sup>21, 22</sup>.

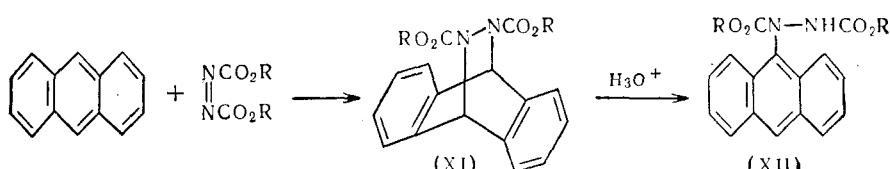
Стилл<sup>23</sup> недавно нашел, что при гидролизе аддукта (II) 10%-ной соляной кислотой образуется гидразодикарбоновый эфир. Эта реакция, по-видимому, протекает через следующие стадии: 1) распад аддукта на исходные компоненты; 2) частичный гидролиз азодикарбонового эфира до азодикарбоновой кислоты; 3) декарбоксилирование азодикарбоновой кислоты с образованием активного диимида; 4) восстановление диимида 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 диметилического эфира азодикарбоновой кислоты с мирценом и *транс-транс*-1,4-ди-фенилбутадиеном 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):



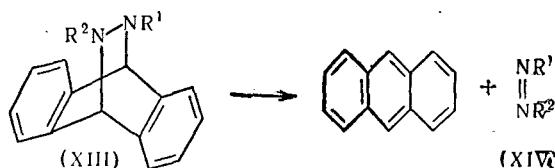
В 1938 г. Дильс<sup>24</sup> показал, что эфиры азодикарбоновой кислоты реагируют в кипящем толуоле с антраценом с образованием аддуктов (XI). В кислой среде эти аддукты претерпевают изомеризацию. В 1954 г. Альдер<sup>25</sup> установил, что продукты изомеризации аддуктов (XI) имеют строение (XII):



*a.* R=CH<sub>3</sub>; *b.* R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

В 1962 г. Кори и Мок<sup>26</sup> нашли, что при гидролизе аддукта (XI<sub>b</sub>) спиртовой щелочью при 25° образуется 9,10-бииминино-9,10-дигидроантрацен (XIII<sub>a</sub>), который при нагревании диссоциирует на антрацен и диимида (XIV<sub>a</sub>). Бииминодигидроантрацен (XIII<sub>a</sub>) 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-

дидейтероянтарная кислота в согласии с результатами динимидного восстановления двойных связей при помощи других восстановительных систем<sup>27-29</sup>.



*a*, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H; *b*, R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; *c*, R<sup>1</sup>=CN, R<sup>2</sup>=CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

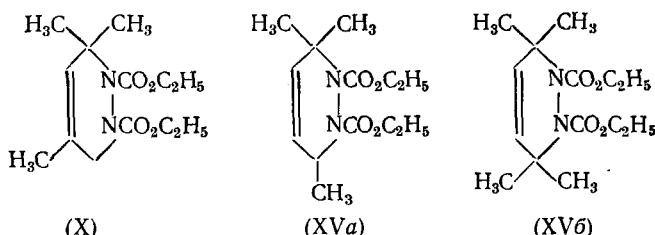
В 1963 г. Харли-Мейсон<sup>30</sup> сообщил, что при щелочном омылении аддукта (XI<sup>b</sup>) наряду с бииминодигидроантраценом (XIII<sup>a</sup>) образуется монодекарбоксилированное соединение (XIII<sup>b</sup>). Действием на последнее бромистым цианом было получено N-цианопроизводное (XIII<sup>c</sup>), которое при нагревании в вакууме разложилось на антрацен и цианэфир (XIV<sup>c</sup>). Цианэфир (XIV<sup>c</sup>) оказался весьма реакционноспособным диенофилом. Он легко присоединяется к антрацену с образованием аддукта (XIII<sup>c</sup>) 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<sup>25, 31-37</sup>, изопрена<sup>32, 33, 35</sup>, пентадиена<sup>32, 33, 35</sup>, 2,3-диметилбутадиена<sup>32, 33, 35, 38</sup>, гексадиена-2,4<sup>32, 33, 35, 39</sup>, 2-метилпентадиена<sup>31</sup>, 3-метилпентадиена<sup>35</sup>, 1-метоксибутадиена<sup>40</sup>, 2-хлорбутадиена<sup>40</sup>, циклопентадиена<sup>31, 34, 41-44</sup>, циклогексадиена<sup>39, 45, 46</sup>, 1,1'-дициклопентенила<sup>35</sup>, 1,1'-дициклогексенила<sup>47</sup>, 1-арилбутадиенов<sup>33, 48-50</sup>, 1-фенилпентадиена<sup>33, 51</sup>, 1,4-дифенилбутадиена<sup>25, 31, 33, 49, 51, 52</sup>, антрацена<sup>31</sup>, 2-хлорантрацена<sup>53</sup>, этилсорбата<sup>38</sup>, фурана<sup>34, 54</sup>, 2-метилфурана<sup>54</sup>, фурфурилидендиacetата<sup>25</sup>, 2,3-бензакридина<sup>55</sup>, 5,6-диметиленбицикло-[2,2,1]-гептена-2<sup>47</sup>, бицикло-[0,2,4]-октадиена-2,4<sup>56</sup>, 1,2,3,4,5,6,7,8-октаметилбицикло-[0,2,4]-октатриена-2,4,<sup>57, 58</sup>.

Роджман и Райт<sup>41</sup> изучили кинетику реакции эфиров азодикарбоновой кислоты с циклопентадиеном. Было найдено, что реакция имеет второй общий порядок и первый порядок по каждому из реагентов.

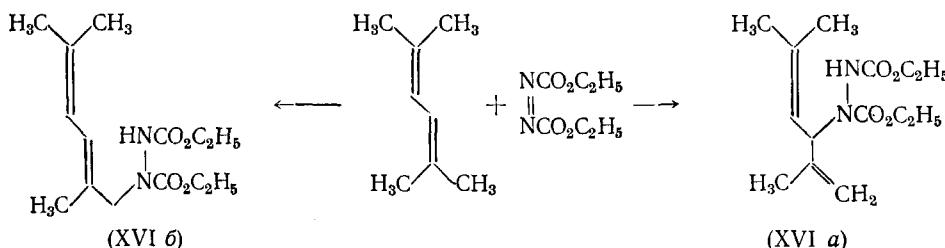
В последнее время установлено, что если 1,4-положение в диенах сильно замещено, то реакция таких диенов с азодикарбоновым эфирем протекает не по схеме диенового синтеза, а по схеме заместительного присоединения.

В 1957 г. Левина и сотрудники<sup>35</sup> получили продукты присоединения азодикарбонового эфира к 2,4-диметилпентадиену, 2-метилгексадиену-2,4; 2,5-диметилгексадиену-2,4 и приписали им формулы строения (X), (XV<sup>a</sup>) и (XV<sup>b</sup>):

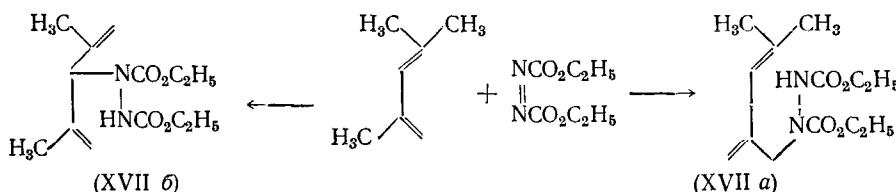


Позднее было найдено<sup>59</sup>, что реакция этих диенов с азодикарбоновым эфиром протекает по схеме заместительного присоединения с образованием однозамещенных производных гидразодикарбонового эфира.

В 1962 г. Гиллис и Бек<sup>38</sup> установили, что реакция азодикарбонового эфира с 2,5-диметилгексадиеном-2,4 на 85% протекает по схеме непрямого заместительного присоединения с образованием аддукта (XVI $\alpha$ ) и на 15% протекает по схеме прямого заместительного присоединения с образованием аддукта (XVI $\beta$ ):

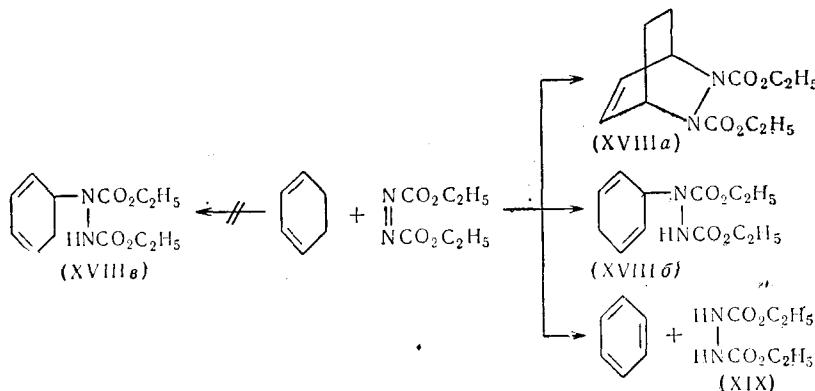


Далее, было показано<sup>47</sup>, что азодикарбоновый эфир присоединяется к 2,4-диметилпентадиену по схеме непрямого заместительного присоединения с образованием изомерных аддуктов (XVII $\alpha$ ) и (XVII $\beta$ ) в отношении 4 : 1.

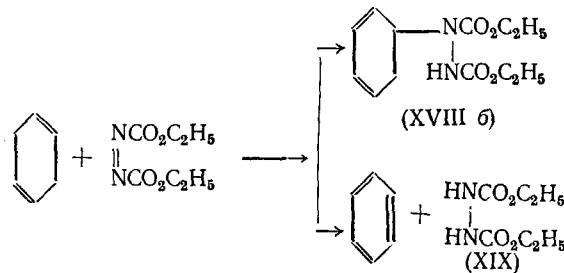


Недавно найдено, что циклогексадиен и циклогептатриен реагируют с азодикарбоновым эфиром по схеме заместительного присоединения.

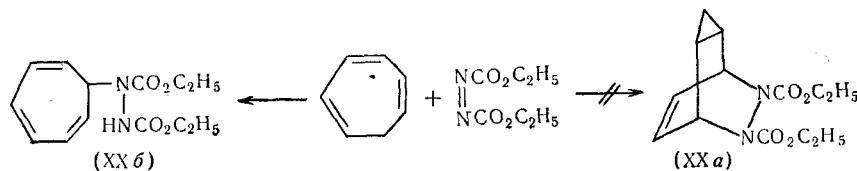
Еще в 1935 г. Пирш<sup>45</sup> описал синтез из циклогексадиена и азодикарбонового эфира диенового аддукта (XVIII $\alpha$ ). В 1952 г. Коэн<sup>39</sup> повторил этот синтез и нашел, что продукт реакции представляет собой смесь 1,4-аддукта (XVIII $\alpha$ ), продукта прямого заместительного присоединения (XVIII $\beta$ ) и гидразодикарбонового эфира. Вскоре было установлено<sup>38, 60</sup>, что реакция азодикарбонового эфира с циклогексадиеном протекает по схеме непрямого заместительного присоединения с образованием аддукта (XVIII $\beta$ ). Детальное исследование продуктов реакции показало<sup>46</sup>, что реакция на 80% протекает по схеме непрямого заместительного присоединения с образованием аддукта (XVIII $\beta$ ), на 5—15% протекает по схеме диенового синтеза с образованием аддукта (XVIII $\alpha$ ) и на 5—15% протекает окислительно-восстановительная реакция, приводящая к образованию бензола и гидразодикарбонового эфира (XIX):



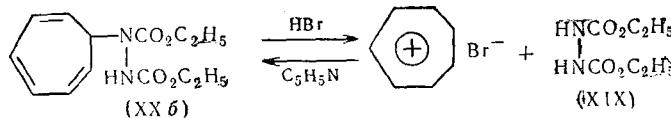
Оказалось, что и циклогексадиен-1,4 реагирует с азодикарбоновым эфиром в двух направлениях с образованием аддукта (XVIII $\delta$ ), бензола и гидразодикарбонового эфира (XIX)<sup>46, 60</sup>.



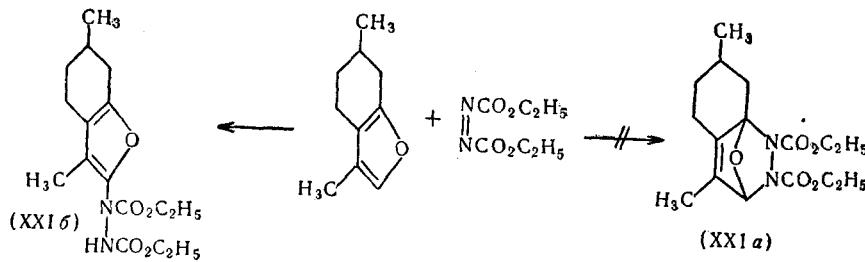
В 1961 г. Синнамон и Уэйсс<sup>61</sup> исследовали реакцию азодикарбонового эфира с циклогептатриеном. Этот углеводород обычно реагирует с диенофилами не как таковой, а предварительно переходит в бицикло-[0,1,4]-гептадиен-2,4 путем внутрициклического диенового синтеза<sup>62-66</sup>. Поэтому ожидалось, что будет образовываться продукт присоединения азодикарбонового эфира к бициклогептадиену (XX $a$ ). Исследование УФ и ИК спектров аддукта показало, однако, что он имеет строение 7-замещенного циклогептатриена (XX $\delta$ ):



При действии бромистого водорода на эфирный раствор аддукта (XX $\delta$ ) были получены бромистый тропилий и гидразодикарбоновый эфир (XIX), а при реакции бромистого тропилия с гидразодикарбоновым эфиром в присутствии пиридина вновь образовался аддукт (XX $\delta$ ):

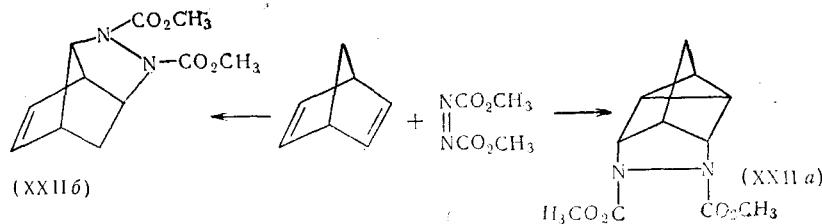


В 1960 г. Геринг<sup>68</sup> и Трейбс<sup>69</sup> получили из ментофурана и азодикарбонового эфира аддукт, для которого были возможны формулы строения (XXI $a$ ) и (XXI $\delta$ ). Исследование УФ и ИК спектров аддукта показало<sup>69</sup>, что он имеет строение (XXI $\delta$ ):

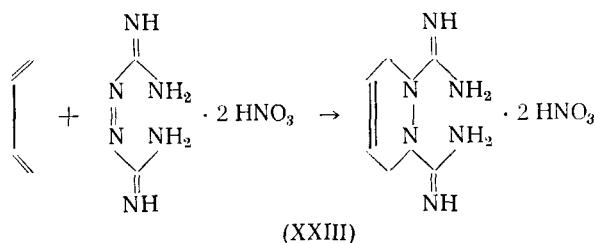


\* Шенк<sup>67</sup> нашел, что при фотохимической конденсации циклогептатриена с азодикарбоновым эфиром также образуется аддукт (XX $\delta$ ).

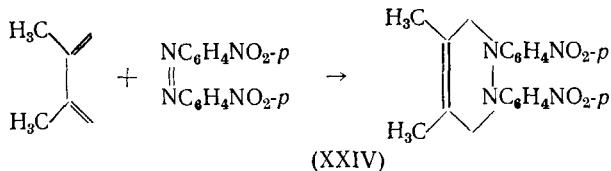
В 1962 г. Кристол<sup>70</sup> нашел, что диметиловый эфир азодикарбоновой кислоты реагирует при 150—160° с бицикло-[2,2,1]-гептадиеном-2,5 с образованием двух кристаллических 1:1 аддуктов, имеющих т. пл. 60° и 110°. Аддукту с т. пл. 110° было приписано строение 2,6-аддукта (XXIIa) на основании исследования ИК и ЯМР спектров, изучения химических свойств и по аналогии с продуктами присоединения других диенофилов к этому углеводороду<sup>71—74</sup>. Изомерный аддукт с т. пл. 60°, по-видимому, имеет строение (XXIIb). При реакции бициклогептадиена с диэтиловым эфиром азодикарбоновой кислоты также получается два 1:1 аддукта<sup>70, 75</sup>:



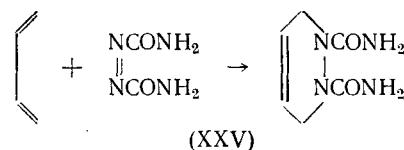
В 1952 г. Мак-Кензи, Роджман и Райт<sup>31</sup> сообщили, что динитрат азобисформамидина реагирует в присутствии пиридина с бутадиеном с образованием диенового аддукта (XXIII):



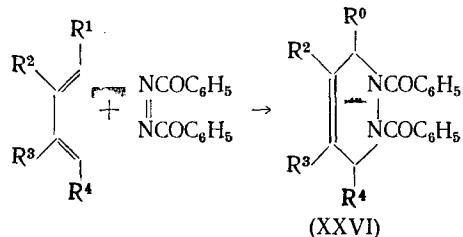
В 1953 г. Баранже<sup>32</sup> нашел, что  $p$ ,  $p'$ -динитроазобензол взаимодействует при  $150-160^\circ$  с 2,3-диметилбутадиеном с образованием 1,4-аддукта (XXIV):



Хантер<sup>76</sup> нашел, что бутадиен взаимодействует с азодикарбоксамилом при 100° с образованием аддукта (XXV):



В 1959 г. Левина и сотрудники<sup>77</sup> показали, что дibenзоилдиимиid (азодибензоил) реагирует при комнатной температуре с 1,3-диенами с образованием 1,2-дibenзоил-1,2,3,6-тетрагидропиридиназинов (XXVI):



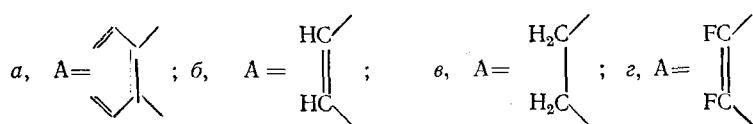
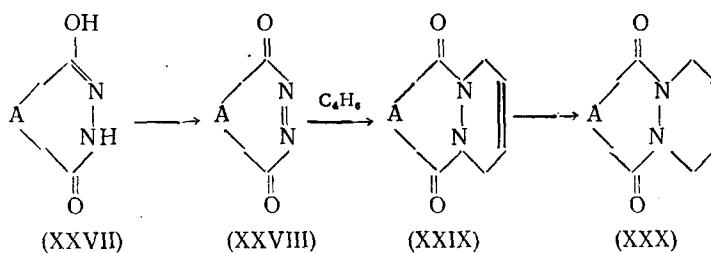
В дальнейшем те же авторы<sup>78</sup> установили, что и другие диароилдииимины (ди-*p*-толуилдииимид, ди-*p*-анизоилдииимид, *p*-анизоил-*p*-нитробензоилдииимид) реагируют с 1,3-диенами с образованием 1,4-аддуктов.

2,4-Диметилпентадиен реагирует с дибензоилдииимидом по схеме заместительного присоединения<sup>78</sup>.

Изучение кинетики реакции диароилдииимидов с циклопентадиеном показало, что реакция имеет второй общий порядок и первый порядок по каждому из реагентов<sup>79</sup>.

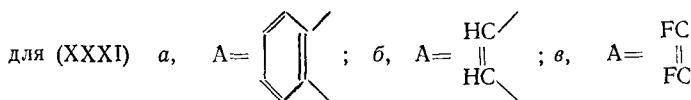
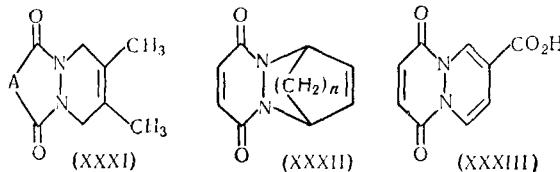
В последние годы было показано, что циклические диацилдииимины обладают очень высокой диенофильной активностью.

В 1960 г. Клемент<sup>80</sup> 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 фталазиниона-1,4, из которого выделялось бесцветное аморфное вещество, оказавшееся полимером фталазиниона-1,4. После добавления к зеленому раствору фталазиниона-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:



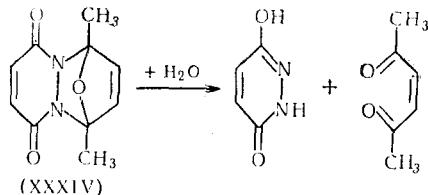
В 1962 г. Клемент<sup>81</sup> нашел, что при окислении тетраацетатом свинца в присутствии бутадиена малеингидразида (XXVIIb) и сукцингидразида (XXVIIc) образуются, соответственно, аддукты (XXIXb) и (XXIXc), при каталитическом восстановлении которых был получен известный 1,2-сукцинилпиперидазин (XXXc). Аддукт (XXIXb) был синтезирован путем конденсации 1,2,3,6-тетрагидропиридазина с малеиновым ангидрилом.

Кили<sup>82</sup> предложил удобный метод приготовления циклических диацилдиимидов (XXVIII $a$ ), (XXVIII $b$ ) и (XXVIII $c$ ) путем окисления калиевых или натриевых солей соответствующих циклических гидразидов при  $-77^{\circ}$ . Кили нашел, что циклические диацилдиимиды, которые он предложил называть диазахинонами, быстро реагируют в ацетоновом растворе с 1,3-диенами при  $-77^{\circ}$ . В этих условиях фталазиндион-1,4 (XXVIII $a$ ) взаимодействует с бутадиеном и 2,3-диметилбутадиеном с образованием аддуктов (XXIX $a$ ) и (XXXI $a$ ). При реакции пиридазиндиона-3,6 (XXVIII $b$ ) с бутадиеном, 2,3-диметилбутадиеном, циклопентадиеном, циклогексадиеном и кумалиновой кислотой образовались, соответственно, аддукты (XXIX $b$ , XXXI $b$ , XXXII $a$ , XXXII $b$  и XXXIII). Из 4,5-дифторпиридазиндиона-3,6 (XXVIII $c$ ) и 2,3-диметилбутадиена получен аддукт (XXXI $c$ ):

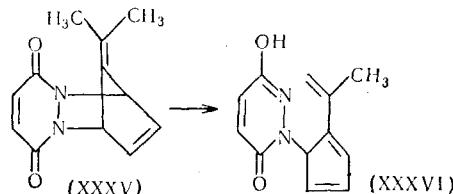


для (XXXII)  $a$ ,  $n = 1$ ;     $b$ ,  $n = 2$

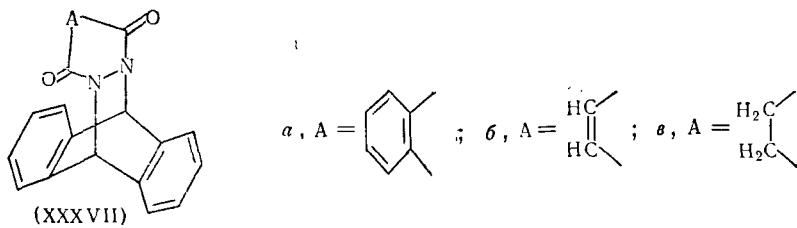
Фуран и 2,5-диметилфуран легко реагировали с пиридазиндионом-3,6 (XXVIII $b$ ), но выделить диеновые аддукты не удалось. Аддукт с фураном во время выделения разложился, а аддукт с 2,5-диметилфурном (XXXIV) при выделении гидролизовался с образованием малеин-гидразида и 1,2-диацетилэтилена:



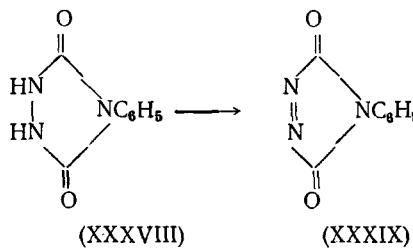
Из пиридазиндиона-3,6 (XXVIII $b$ ) и 6,6-диметилфульвена был получен кристаллический аддукт (XXXV), который в твердом состоянии постепенно перегруппировался, по-видимому, в однозамещенный гидразид (XXXVI):



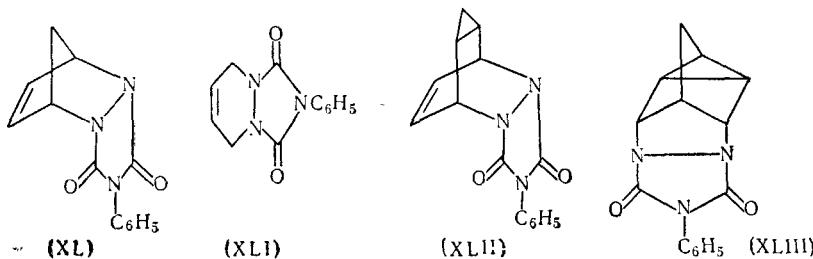
При окислении циклических гидразидов (XXVII $a$ , XXVII $b$  и XXVII $c$ ) тетраацетатом свинца в присутствии антрацена Клемент<sup>81</sup> получил диеновые аддукты (XXXVII $a$ , XXXVII $b$  и XXXVII $c$ ):



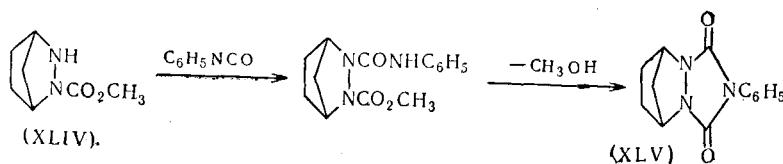
В 1962 г. Куксон, Гилани и Стивенс<sup>83</sup> нашли, что 4-фенил-1,2,4-триазолидиндион-3,5 (XXXVIII) окисляется трет.-бутилгипохлоритом в среде ацетона при  $-78^{\circ}$  с образованием 4-фенил-1,2,4-триазолиндиона-3,5 (XXXIX):



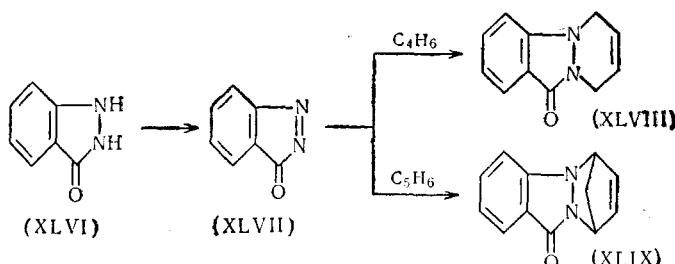
4-Фенил-1,2,4-триазолиндион-3,5 (XXXIX) в ацетоновом растворе мгновенно реагирует с циклопентадиеном при  $-78^\circ$ , а с бутадиеном и циклогептатриеном при  $-50^\circ$ . Диеновые аддукты (XL, XLI и XLII) были получены с высокими выходами. При реакции 4-фенил-1,2,4-триазолиндиона-3,5 (XXXIX) с бицикло-[2,2,1]-гептадиеном-2,5 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 бициклогептадиену<sup>71-74</sup>.



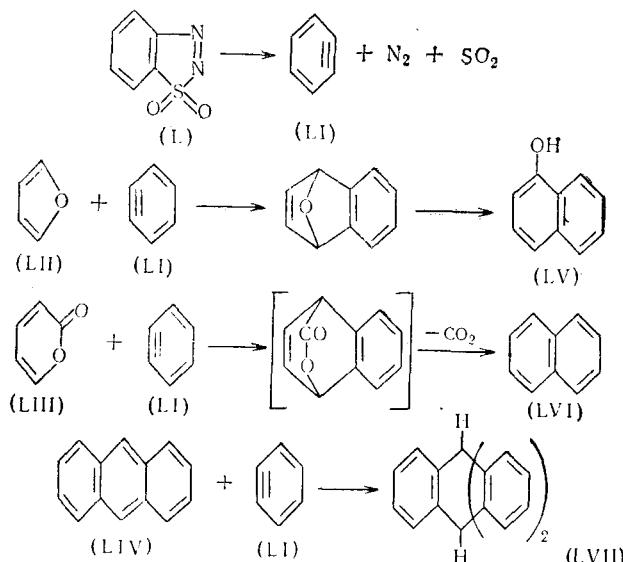
Строение аддукта (XL) доказано путем его каталитического восстановления в дигидропроизводное (XLV), которое было синтезировано из ранее полученного Дильсом<sup>19</sup> эфира (XLIV) путем следующих превращений:



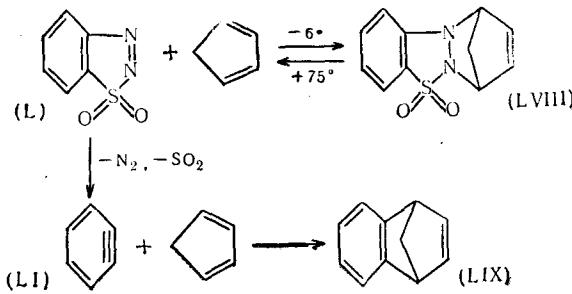
Ульман и Барткус<sup>84</sup> нашли, что при окислении индазолиона-3 (XLVI) в среде ацетонитрила при  $-10^{\circ}$  тетраацетатом свинца получается зеленый раствор индазолона-3 (XLVII). После добавления бутадиена или циклопентадиена окраска раствора сразу исчезала, и образовывались диеновые аддукты (XLVIII) и (XLIX):



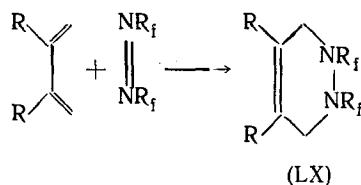
Виттиг<sup>85-88</sup> показал, что при диазотировании натриевой соли 2-аминонобензолсульфинаевой кислоты при  $-15^{\circ}$  образуется циклический азосульфон (L), представляющий собой желтые кристаллы, разлагающиеся со взрывом при  $60^{\circ}$ . В растворах азосульфона (L) быстро разлагается уже при  $10^{\circ}$  с образованием дегидробензола (LI), азота и двуокиси серы. При разложении азосульфона (L) в присутствии фурана (LII),  $\alpha$ -пирона (LIII) и антрацена (LIV) были получены, соответственно,  $\alpha$ -нафтоль (LV), нафталин (LVI) и триптицен (LVII):



Азосульфон (L) реагирует в среде ацетонитрила при  $-6^{\circ}$  с циклопентадиеном с образованием диенового аддукта (LVIII), распадающегося при  $75^{\circ}$  на исходные компоненты. При проведении разложения аддукта (LVIII) в среде циклопентадиена был получен продукт диеновой конденсации дегидробензола (LI) с циклопентадиеном (LIX), идентифицированный в виде аддукта с фенилазидом:



В 1962 г. Чеймберс<sup>89</sup> нашел, что фторазоалканы реагируют при повышенной температуре с 1,3-диенами с образованием 1,2-бис-(фторалкил)-1,2,3,6-тетрагидропиридинов. Были получены продукты присоединения гексафторазометана к бутадиену и 2,3-диметилбутадиену (LX $\alpha$ ) и (LX $\beta$ ), продукт присоединения перфторазобутана к бутадиену (LX $\gamma$ ) и продукт присоединения 5Н,5'Н-эйказафторазопентана к бутадиену (LX $\delta$ ):



$\alpha$ , R = H,  $R_f = \text{CF}_3$ ;  $\delta$ , R =  $\text{CH}_3$ ,  $R_f = \text{CF}_3$ ;  $\gamma$ , R = H,  $R_f = \text{C}_4\text{F}_9$ ;

$\varepsilon$ , R = H,  $R_f = \text{H}(\text{CF}_2)_5$ .

Исследование ИК и ЯМР спектров продуктов присоединения показало, что они являются диеновыми аддуктами (LX $\alpha$ —LX $\varepsilon$ ).

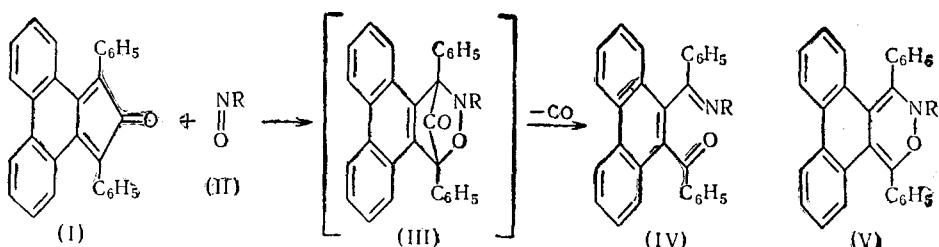
Способность фторазолалканов вступать в диеновую конденсацию объясняется электрофильтральными свойствами фторалкильных групп, что приводит к уменьшению электронной плотности азо-группы.

### III. ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯМИ\*

#### 1. Реакция ароматических нитрозосоединений с циклонами и 1,3-дифенилизобензоуроном

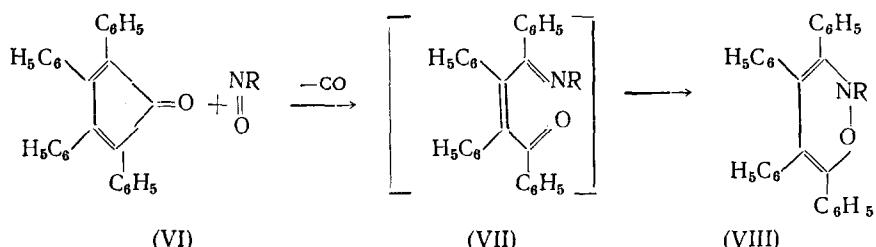
В 1939—1940 гг. Дильтей<sup>90, 91</sup> изучил реакцию ароматических нитрозосоединений с циклонами. Он нашел, что фенцикロン (I) и *p*-нитрозодиметиланилин (II $\alpha$ ) взаимодействуют в пиридине при комнатной температуре с образованием анила 9,10-дibenзоилфенантрена (IV $\alpha$ ) и окиси углерода. При этой реакции, по-видимому, сначала образуется нестойкий диеновый аддукт с эндокарбонильным мостиком (III $\alpha$ ), который в условиях опыта распадается на окись углерода и анил (IV $\alpha$ ). При действии кислот анил (IV $\alpha$ ) перегруппировывается в производное 1,2-оксазина (V $\alpha$ ). При реакции фенциклона (I) с нитрозобензолом (II $\beta$ ) был получен анил (IV $\beta$ ):

\* О строении и свойствах С-нитрозосоединений см. <sup>92, 93</sup>.



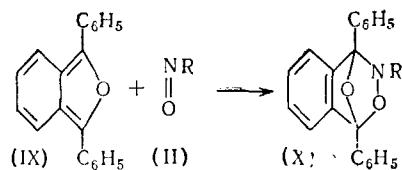
*a*, R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*; *b*, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

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=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*.

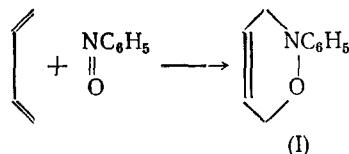
В 1949 г. Мустафа<sup>94</sup> сообщил, что 1,3-дифенилизобензофуран (IX) реагирует в присутствии лиperiцина с *p*-нитрозодиметиланилином (*IIa*) и нитрозобензолом (*IIb*) с образованием аддуктов (*Xa*) и (*Xb*). При нагревании до 270° аддукты разлагались с образованием исходного 1,3-дифенилизобензофурана:



*a*, R=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-*p*; *b*, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

## 2. Присоединение ароматических нитрозосоединений к 1,3-диенам

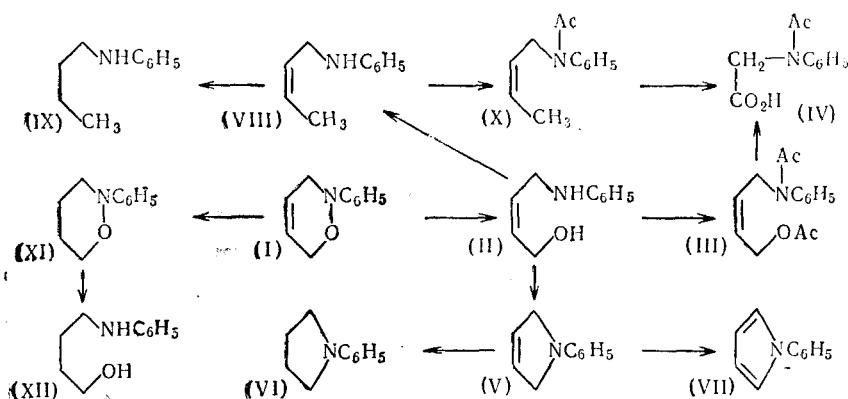
В 1945 г. Хрулева<sup>95</sup> нашла, что нитрозобензол реагирует с бутадиеном с образованием кристаллического вещества, имеющего т. пл. 50°. В 1948 г. Арбузов<sup>96-98</sup> установил, что нитрозобензол взаимодействует с бутадиеном по схеме диенового синтеза с образованием 2-фенил-3,6-дигидро-1,2-оксазина (I). Реакция гладко протекает при 0°, и диеноовый аддукт образуется с высокими выходами (90—95%).



\* Примечание при корректуре. Недавно Ригоди<sup>196</sup> установил, что этот продукт реакции представляет собой непредельный γ-лактон — 1-(*p*-диметиламинофенил)-2,3,4,4-тетрафенил-Δ<sup>2</sup>-пирролон-5.

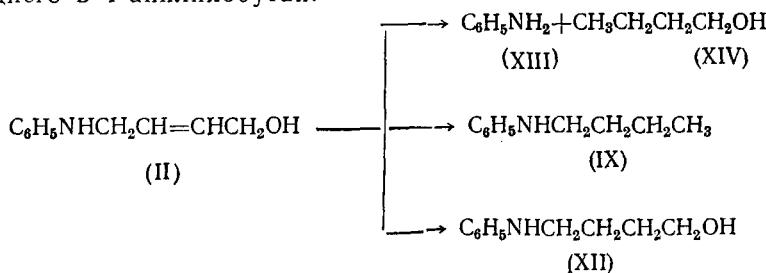
Строение аддукта (I) устанавливалось следующим путем. При восстановлении аддукта цинком и уксусной кислотой был получен аминоспирт (II), который превращался в диацетильное производное (III). При окислении последнего марганцовокислым калием было получено ацетильное производное фенилглицина (IV). При исследовании спектра комбинационного рассеяния растворов аддукта (I) в ацетоне или спирте была обнаружена частота изолированной C=C-связи<sup>99</sup>.

Строение продукта присоединения нитрозобензола к бутадиену исследовал также Вихтерле<sup>100</sup>. Однако он пришел к ошибочному выводу, что аддукт представляет собой 1-фенил-3,4-оксидопирролидин:



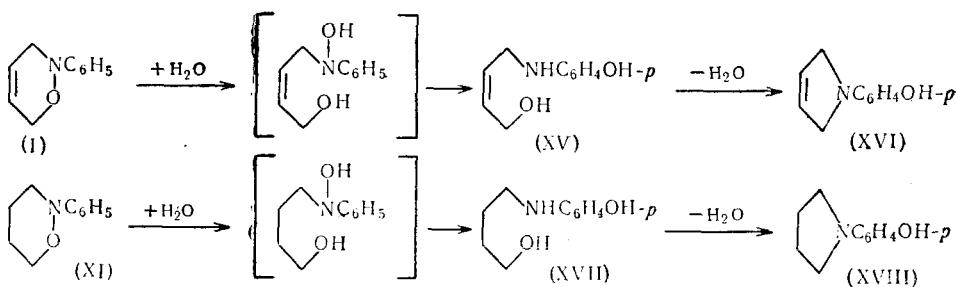
Изучение химических превращений аддукта (I) дало интересные результаты<sup>101–103</sup>. Оказалось, что аминоспирт (II) при нагревании с кислотами циклизуется в 1-фенил-2,5-дигидропиррол (V), катализическое восстановление которого привело к 1-фенилпирролидину (VI). При окислении 1-фенил-2,5-дигидропиррола (V) марганцовокислым калием образовался 1-фенилпиррол (VII). Восстановление аддукта (I) натрием и спиртом привело к 1-анилиnobутену-2 (VIII), при катализическом восстановлении которого образовался 1-анилиnobутан (IX). При окислении ацетильного производного 1-анилиновутана-2 (X) марганцовокислым калием получилось ацетильное производное фенилглицина (IV). При катализическом восстановлении аддукта (I) был получен 2-фенилтетрагидро-1,2-оксазин (XI), который был восстановлен цинком и уксусной кислотой в 4-анилиновутанол-1 (XII).

При катализическом гидрировании аминоспирта (II) были получены: анилин (XIII), бутанол-1 (XIV), 1-анилиновутан (IX) и 4-анилиновутанол-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-Анилиновутан, по-видимому, образуется путем восстановления аминоспирта (II) в 1-анилиновутен-2 с последующим восстановлением последнего в 1-анилиновутан:

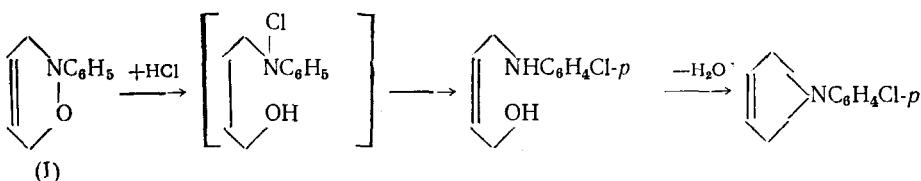


Вихтерле<sup>104</sup> изучил восстановление аддукта (I) и его дигидропроизводного (XI) магнийорганическими соединениями. При действии на аддукт (I) бромистого этилмагния и некоторых других магнийорганических соединений был получен 4-анилинообутен-2-ол-1 (II). При действии бромистого этилмагния на дигидропроизводное аддукта (XI) образовался 4-анилинообутанол-1 (XII).

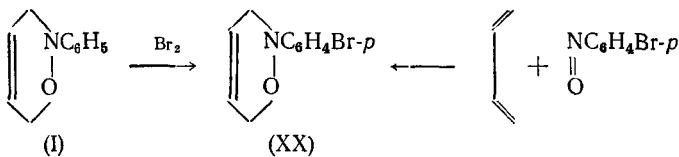
Далее, Вихтерле<sup>105</sup> нашел, что аддукт (I) и его дигидропроизводное (XI) гидролизуются разбавленной фосфорной кислотой с образованием аминоспиртов (XV) и (XVII). Более концентрированная фосфорная кислота вызывает циклизацию аминоспиртов (XV) и (XVII) в амины (XVI) и (XVIII):



Кодзима<sup>106</sup> показал, что при реакции аддукта (I) с концентрированной соляной кислотой образуется 1-*p*-хлорфенил-2,5-дигидропиррол (XIX):



Крессе<sup>107</sup> нашел, что при бромировании аддукта (I) образуется бромидрат 2-*p*-бромфенил-3,6-дигидро-1,2-оксазина. Выделенное из бромидрата основание (XX) было идентично с аддуктом, приготовленным из бутадиена и *p*-бромнитрозобензола:

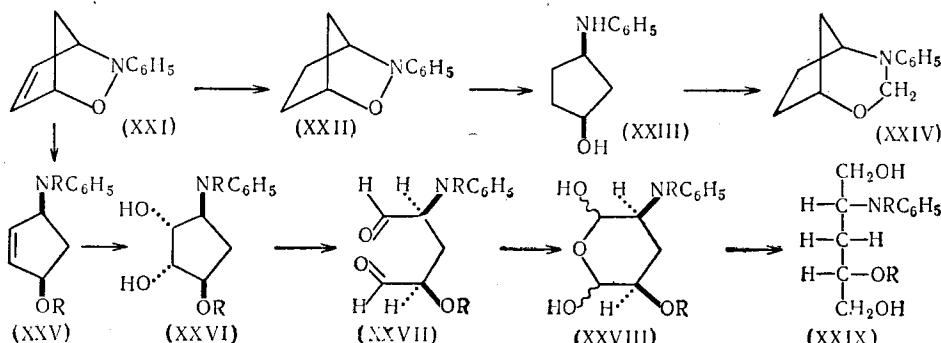


Арбузов<sup>108-111</sup> изучил реакцию бутадиена с *o*-, *m*- и *p*-нитрозотолуолами. Исследование строения аддуктов показало, что во всех случаях реакция протекает по схеме диенового синтеза.

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<sup>112, 113</sup>, пентадиена<sup>94, 114</sup>, 2,3-диметилбутадиена<sup>115-120</sup>, гексадиена-2,4<sup>108</sup>, циклопентадиена<sup>121-126</sup>, 5-метоксиметилцикlopентадиена<sup>126</sup>, 1-ацетоксиметилцикlopентадиена<sup>126</sup>, циклогексадиена<sup>123-125</sup>, циклогептатриена<sup>122, 125</sup>, цик-

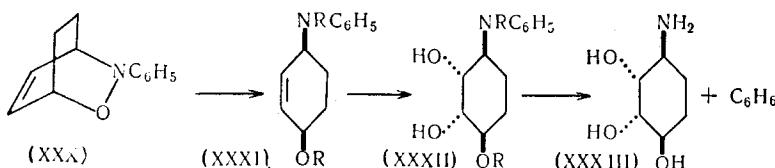
лооктадиена<sup>125, 127</sup>, 1,1'-дициклогексенила<sup>115</sup>, 1-арилбутадиенов<sup>115, 125, 128, 129</sup>, 1,4-дифенилбутадиена<sup>128</sup>, 2-хлорбутадиена<sup>130, 131</sup>, 2-метоксибутадиена<sup>112</sup>, этилсорбата<sup>123</sup>.

Так, действием нитрозобензола на циклопентадиен при 0° Кресце<sup>121–124</sup> 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 (XXV $\alpha$ ), который превращался в диацетильное производное (XXV $\beta$ ). При окислении диацетильного производного (XXV $\beta$ ) перманганатом калия образовалось 1,4-диацетильное производное 1-анилиноциклопентантриола-2,3,4 (XXVI $\beta$ ), которое далее окислялось тетраацетатом свинца в диацетильное производное *эрритро*-2-анилино-4-оксиглутарового альдегида (XXVII $\beta$ ), выделенное в виде внутреннего полуацетала моногидрата (XXVIII $\beta$ ). При восстановлении последнего натрийборгидридом образовалось 2,4-диацетильное производное 2,3-дидеокси-2-анилиноэрритрата (XXIX $\beta$ ).



*a*, R=H; *β*, R=Ac.

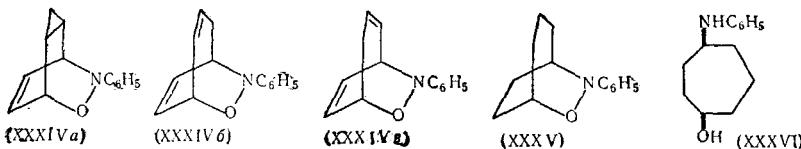
При конденсации нитрозобензола с циклогексадиеном Арбузов и Мастрюкова<sup>132</sup> получили диеновый аддукт (XXX), который был восстановлен в *цис*-4-анилиноциклогексен-2-ол-1 (XXXI $\alpha$ ), а последний превращался в диацетильное производное (XXXI $\beta$ ). Путем окисления диацетильного производного (XXXI $\beta$ ) перманганатом калия Кресце<sup>123, 124</sup> получил 1,4-диацетильное производное 1-анилиноциклогексантриола-2,3,4 (XXXII $\beta$ ), которое омылялось в 1-анилиноциклогексантиол-2,3,4 (XXXII $\alpha$ ). При каталитическом гидрогенолизе последнего образовался 1-аминоциклогексантиол-2,3,4 (XXXIII):



*a*, R=H; *β*, R=Ac.

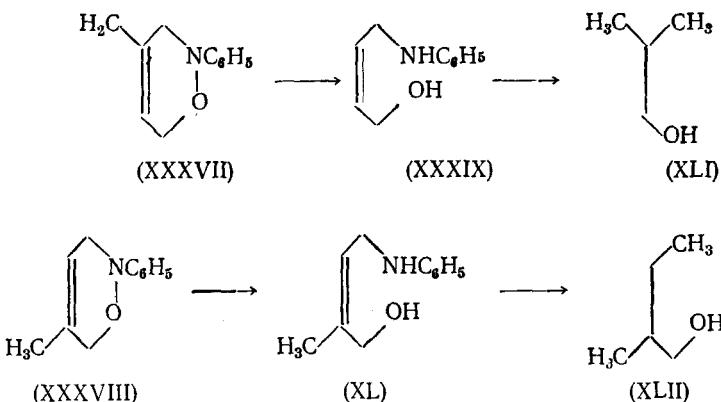
При реакции нитрозобензола с циклопентатриеном Кресце<sup>122</sup> получил аддукт, для которого были возможны формулы строения (XXXIV $\alpha$ , XXIV $\beta$  и XXIV $\gamma$ ). Структура (XXIV $\alpha$ ) возможна в том случае, если

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



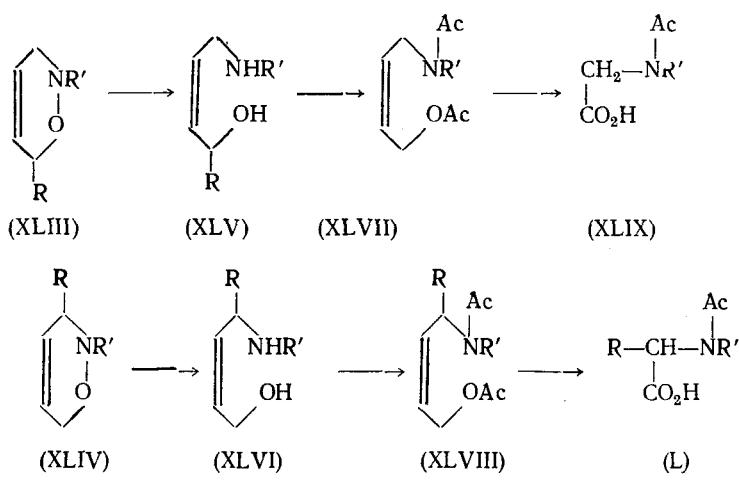
Арбузов и сотрудники<sup>112, 114</sup> изучили строение продуктов присоединения нитрозобензола к изопрену и *транс*-пентадиену. При присоединении диенофилов несимметричного строения к 1- и 2-замещенным 1,3-диенам порядок присоединения обычно хорошо согласуется с направлением поляризации как диенофила, 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<sup>7, 12</sup>.

Ождалось, 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 катализическом восстановлении которых должны получиться 2-метилбутанол-4 (XLI) и 2-метилбутанол-1 (XLII). Аддукт был восстановлен в аминоспирт, который подвергался катализической 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 (XLII $a$ ) и (XLIV $a$ ). Строение аддукта исследовали следующим путем. При восстановлении изомеров (XLII $a$ ) и (XLIV $a$ ) цинком и уксусной кислотой должны получиться аминоспирты (XLVa) и (XLVIa), которые можно превратить в диацетильные производные

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

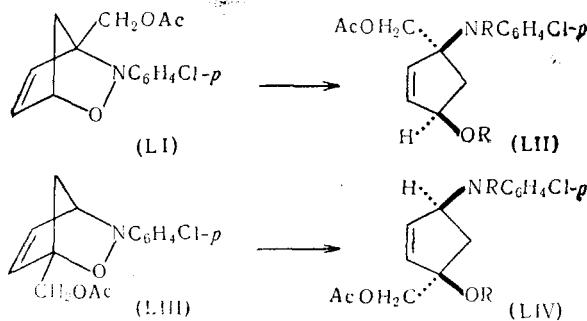


Крессе<sup>129</sup> исследовал строение продукта присоединения *p*-хлорнитрозобензола к транс-1-фенилбутадиену. Для установления строения этого аддукта был использован метод, примененный Арбузовым при исследовании продукта присоединения нитрозобензола к транс-пентадиену. Из аддукта (XLIII $b$ ) должна получиться кислота (XLIX $b$ ), а из аддукта (XLIV $b$ ) — кислота (L $b$ ). Аддукт был восстановлен в аминоспирт, 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.

Крессе<sup>129</sup> получил также продукты присоединения *p*-хлорнитрозобензола к транс-1-*p*-анизилбутадиену, транс-1-*p*-толилбутадиену, транс-1-*p*-хлорфенилбутадиену и транс-1-*p*-нитрофенилбутадиену. 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-арилбутадиенами 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.

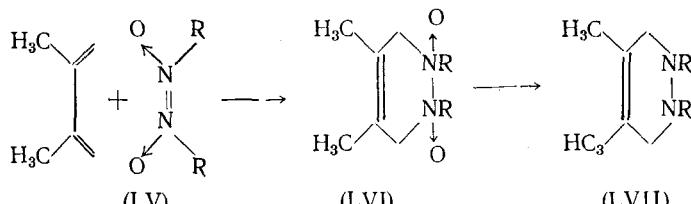
Крессе<sup>126</sup> изучил строение аддукта, полученного из 1-ацетоксиметилцикlopентадиена и *p*-хлорнитрозобензола. Этот аддукт мог иметь формулы строения (L1) и (LIII). При восстановлении аддуктов (L1) и (LIII) цинком и уксусной кислотой должны получиться соединения (LI $a$ ) и (LIV $a$ ), при ацетилировании которых должны образоваться триацетильные производные (LI $b$ ) и (LIV $b$ ). Аддукт восстанавливался, и продукт восстановления ацетилировался. Сравнение ЯМР спект-

ров полученного триацетильного производного и диацетильного производного (XXV $\beta$ ), приготовленного из продукта присоединения нитробензола к циклопентадиену, показало, что в протонном спектре триацетильного производного отсутствует сигнал от протона CH-группы, связанной с атомом азота и C=C-связью. Следовательно, триацетильное производное имеет строение (LI $\beta$ ), а аддукт — строение (LI):



*a*, R = H; *b*, R = Ac.

В 1963 г. Хеймер<sup>120</sup> сообщил, что *m*- и *p*-нитронитрозобензолы реагируют с 2,3-диметилбутадиеном при 0° с образованием нормальных 1:1 аддуктов и 2:1 аддуктов (LV $\alpha$ ) и (LV $\beta$ ) — продуктов дieneовой конденсации 2,3-диметилбутадиена с димерными нитрозосоединениями (LV $\alpha$ ) и (LV $\beta$ ). Строение 2:1 аддукта (LV $\beta$ ) было установлено путем восстановления его треххлористым фосфором в 4,5-диметил-1,2-бис(*p*-нитрофенил)-1,2,3,6-тетрагидропиридин (LVII $\beta$ ), полученный в 1953 г. Баранже<sup>32</sup> путем дieneовой конденсации 2,3-диметилбутадиена с *p,p'*-динитроазобензолом (см. стр. 919).



*a*, R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-*m*; *b*, R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>-*p*.

Кинетическое исследование реакции ароматических нитрозосоединений с 2,3-диметилбутадиеном показало, что реакция имеет первый порядок по каждому из реагентов<sup>127</sup>.

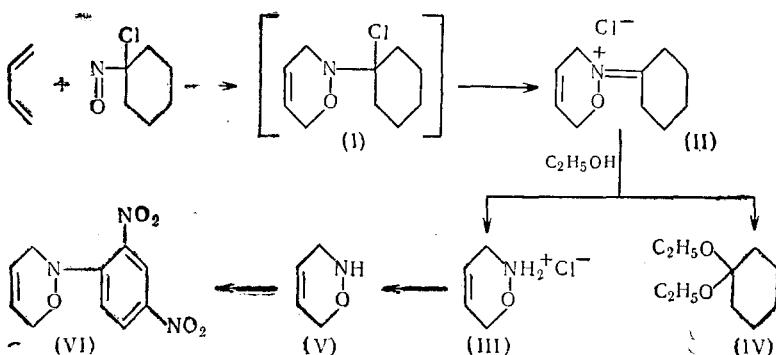
### 3. Реакция ациклических и алициклических нитрозосоединений с 1,3-диенами

В 1947 г. Вихтерле<sup>100</sup> нашел, что бутадиен реагирует в присутствии спирта с 2-хлор-2-нитрозопропаном или 1-хлор-1-нитрозоциклогексаном с образованием кристаллического вещества, имеющего состав C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ONCl. При действии на это вещество щелочи Вихтерле получил жидкое вещество, имеющее состав C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON. 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 дieneового синтеза. Однако дieneовый аддукт (I), очевидно, сразу перегруппировывается в четвертичную им-

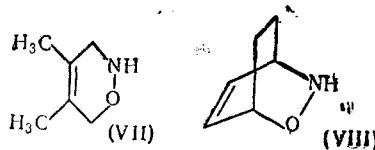
мониевую соль (II), которая далее подвергается алкоголизу с образованием хлоргидрата 3,6-дигидро-1,2-оксазина (III) и кетала циклогексанона (IV).

Для проверки этого предположения Арбузов и сотрудники <sup>98, 133, 134</sup> 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  $-18^{\circ}$  и в отсутствие спирта, то получалась иммониевая соль (II), быстро осмоляющаяся при повышении температуры до комнатной. Если же иммониевую соль обработать охлажденным до  $-20^{\circ}$  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  $C=C$ -связи <sup>99</sup>. При арилировании основания (V) 2,4-динитрохлорбензолом было получено 2,4-динитрофенильное производное (VI) <sup>133</sup>.

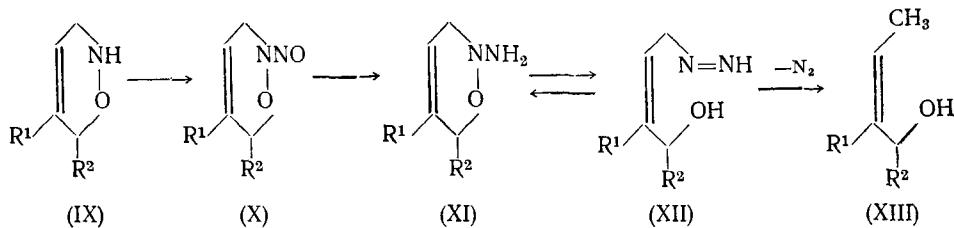
Действием 2,3-диметилбутадиена и циклогексадиена на 1-хлор-1-нитрозоциклогексан в присутствии спирта были получены хлоргидраты соответствующих оснований, из которых выделялись свободные основания (VII) и (VIII) <sup>133</sup>:



В 1950 г. Вихтерле <sup>135</sup> изучил ряд химических превращений 3,6-дигидро-1,2-оксазина (V).

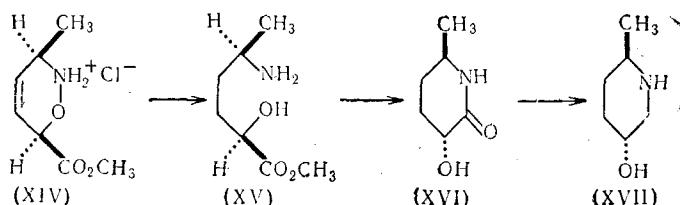
В 1951 г. Вихтерле показал <sup>114</sup>, что 1-фенилбутадиен и 2-хлорбутадиен реагируют в присутствии спирта с 1-хлор-1-нитрозоциклогексаном с образованием хлоргидратов оснований, из которых были выделены основания (IX $a$ ) и (IX $b$ ). Действием на основания (IX $a$ ) и (IX $b$ ) азотистой кислотой были получены N-нитрозопроизводные (X $a$ ) и (X $b$ ), при восстановлении которых цинком и уксусной кислотой или алюмогидридом лития образовались, соответственно, 1-фенилбутен-2-ол-1 (XIII $a$ ) и 2-хлорбутен-2-ол-1 (XIII $b$ ). Механизм этих превращений Вихтерле объясняет следующим образом. Сначала происходит восстановление N-нитрозопроизводных (X $a$ ) и (X $b$ ) в производные

гидразина (*XIa*) и (*XIb*), которые переходят в таутомерные формы — производные димида (*XIIa*) и (*XIIb*), а последние отщепляют азот с образованием спиртов (*XIIIa*) и (*XIIIb*):



*a*,  $R^1=H$ ,  $R^2=C_6H_5$ ; *b*,  $R^1=Cl$ ,  $R^2=H$ .

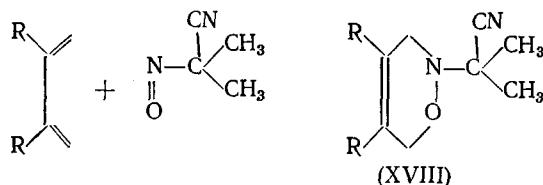
В 1963 г. Белло<sup>136</sup> нашел, что 1-хлор-1-нитрозоциклогексан реагирует в присутствии спирта с метиловым эфиром *транс*-*транс*-сорбиновой кислоты с образованием хлоргидрата *цис*-3-метил-6-метоксикарбонил-3,6-дигидро-1,2-оксазина (*XIV*). Строение и конфигурация хлоргидрата (*XIV*) были установлены следующим путем. При катализитическом восстановлении хлоргидрата (*XIV*) образовался метиловый эфир *эректо*-5-амино-2-оксиакроновой кислоты (*XV*). При нагревании эфира (*XV*) до 100° образовался лактам (*XVI*), который восстанавливался алюмогидридом лития в 6-метил-3-оксипиридин (*XVII*). Исследование ЯМР спектра последнего показало, что он имеет *транс*-конфигурацию. Отсюда следовало, что эфир (*XV*) имеет *эректо*-конфигурацию, а хлоргидрат (*XIV*) имеет *цис*-строение:



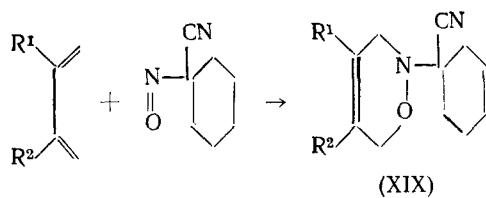
Хлоргидрат (*XIV*) был использован для стереоспецифического синтеза двух 5-амино-5,6-дидеокси-*D,L*-гексоновых кислот.

В 1957 г. Вихтерле<sup>137, 138</sup> показал, что 2-циан-2-нитрозопропан и 1-циан-1-нитрозоциклогексан реагируют при комнатной температуре с бутадиеном и 2,3-диметилбутадиеном с образованием дieneовых аддуктов (*XVIIIa*) и (*XVIIIb*), (*XIXa*) и (*XIXb*). 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 (*XIXb*), строение которого было доказано синтезом из 5-хлор-3,6-дигидро-1,2-оксазина (*IXb*), циклогексанона и цианистого водорода:



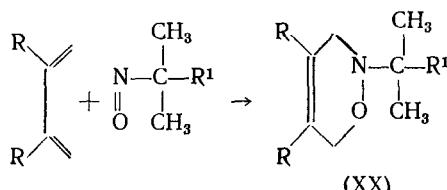
*a*,  $R=H$ ; *b*,  $R=CH_3$ .



*a*, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H; *b*, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>; *c*, R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=Cl.

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

В 1963 г. Кламан<sup>139</sup> сообщил, что алифатические  $\alpha$ -нитрозокетоны и эфиры  $\alpha$ -нитрозокарбоновых кислот, а также алифатические нитрозоуглеводороды, содержащие ароматические заместители, образуют с 1,3-диенами 3,6-дигидро-1,2-оксазины (XX):

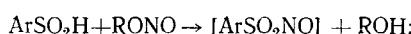


R=H, CH<sub>3</sub>; R<sup>1</sup>=COCH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

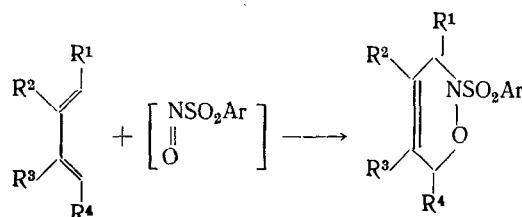
Трихлорнитрозометан реагирует в присутствии спиртов с 1,3-диенами с образованием 3,6-дигидро-1,2-оксазинов и ортоугольных эфиров. Геминальные нитронитрозосоединения алифатического ряда также взаимодействуют в присутствии спиртов с 1,3-диенами с образованием N-нитрозо-3,6-дигидро-1,2-оксазинов и кеталей<sup>139</sup>.

#### 4. Реакция 1,3-диенов с арилсульфонилнитрозитами

В 1961 г. Крессе<sup>140</sup> 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:

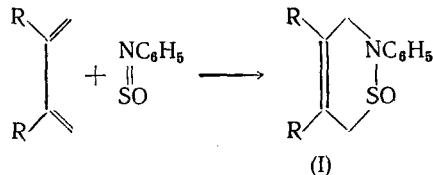


Для подтверждения этого предположения он провел реакцию ароматических сульфиновых кислот с этилнитритом в присутствии 1,3-диенов (бутадиена, 2,3-диметилбутадиена, 2-хлорбутадиена) и получил 2-арилсульфонил-3,6-дигидро-1,2-оксазины:



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

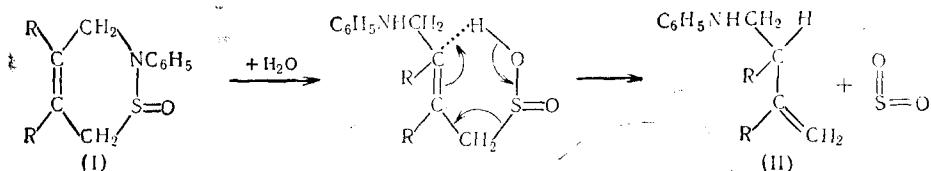
В 1953 г. Вихтерле<sup>141, 142</sup> показал, что N-сульфаниланилин (тиониланилин) реагирует при нагревании с бутадиеном и 2,3-диметилбутадиеном по схеме диенового синтеза с образованием 2-фенил-3,6-дигидро-1-оксо-1,2-тиазинов (Ia) и (Ib)



*a*, R = H; *b*, R = CH<sub>3</sub>.

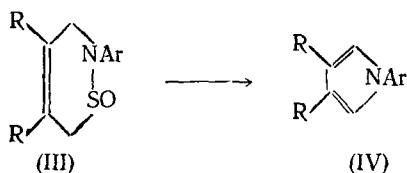
В реакцию диенового синтеза были введены и другие ароматические N-сульфиниламины. Алифатические N-сульфиниламины с 1,3-диенами не реагируют.

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



*a*, R=H; *b*, R=CH<sub>3</sub>.

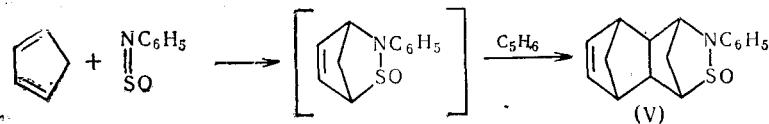
При нагревании аддуктов (III) со спиртовым раствором этилата натрия или едкого кали получаются с хорошими выходами 1-арилпирролы (IV)<sup>143, 144</sup>. Механизм этой реакции не выяснен



R = H, CH<sub>3</sub>.

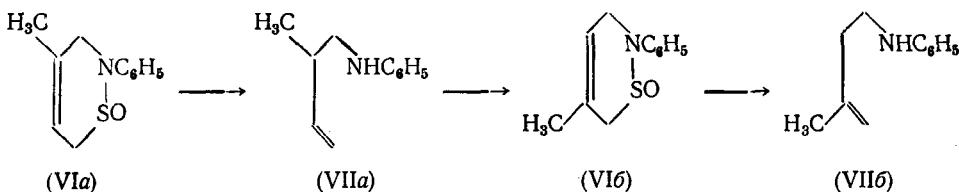
В 1962 г. Катаев<sup>147</sup> получил продукты присоединения N-сульфиниланилина к бутадиену, изопрену, пентадиену, циклопентадиену и 1-*p*-нитрофенилбутадиену. Исследование ИК спектров N-сульфиниланилина, продукта присоединения N-сульфиниланилина к бутадиену, а также изучение ЯМР спектра продукта присоединения N-сульфиниланилина к изопрену подтвердили полученные Вихтерле химическим путем доказательства строения аддуктов 1,3-диенов с N-сульфиниланилинами.

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

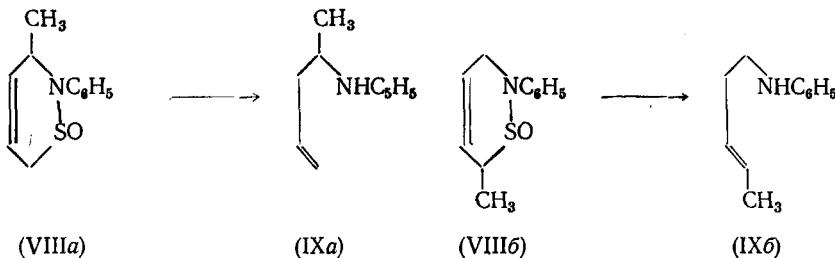


Катаев изучил строение продуктов присоединения N-сульфиниланилина к изопрену и пентадиену.

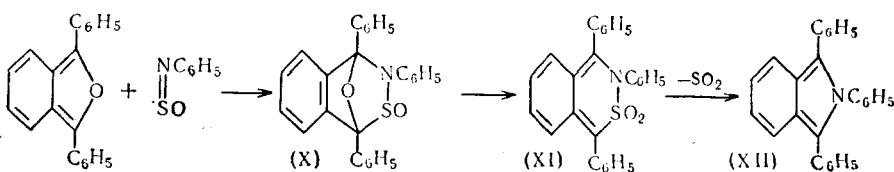
Аддукт, полученный из изопрена, мог иметь формулы строения (VI $a$ ) и (VI $b$ ). Этот аддукт был подвергнут кислотному гидролизу. Для продукта гидролиза возможны формулы строения (VII $a$ ) и (VII $b$ ). Исследование ИК спектра продукта гидролиза показало, что в нем присутствует  $\text{CH}_2=\text{CH}$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



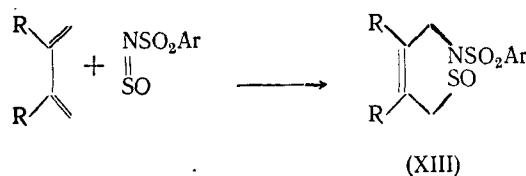
При реакции N-сульфиниланилина с пентадиеном могли образоваться аддукты (VIII $a$ ) и (VIII $b$ ). При кислотном гидролизе аддуктов (VIII $a$ ) и (VIII $b$ ) должны получиться амины (IX $a$ ) и (IX $b$ ). Исследование ИК спектра продукта гидролиза показало наличие в нем  $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группы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



В 1963 г. Кава<sup>146</sup> нашел, что N-сульфиниланилин реагирует при повышенной температуре с 1,3-дифенилизобензоуроном с образованием 1,2,3-трифенилизоиндола (XII). Кава предполагает следующий механизм этой реакции: сначала образуется диеновый аддукт (X), который перегруппировывается в *o*-хиноидный  $\delta$ -сульфат (XI), а последний распадается на 1,2,3-трифенилизоиндол (XII) и двуокись серы:



В 1962 г. Кирсанов и сотрудники<sup>147, 148</sup> 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 (XIII $a$ ) и (XIII $b$ ):

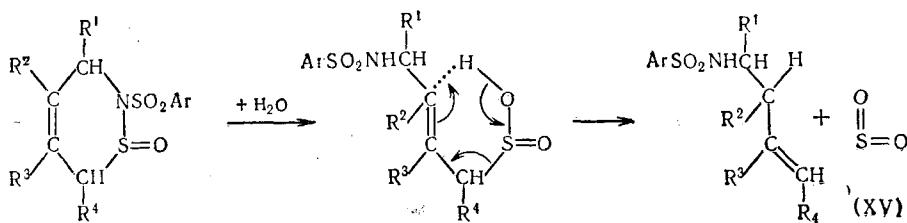


*a*, R=H; *b*, R=CH<sub>3</sub>.

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

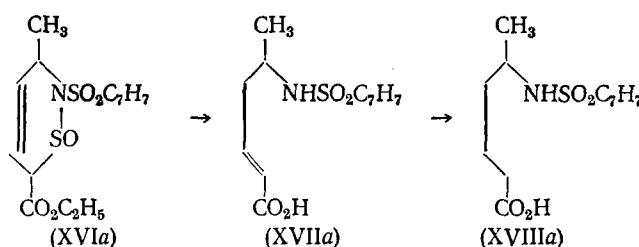
Крессе<sup>149, 150</sup> получил продукты присоединения N-сульфиниларилсульфонамидов к бутадиену, 2,3-диметилбутадиену, 2-хлорбутадиену, циклогексадиену, 2-хлорциклогексадиену, 1-*p*-нитрофенилбутадиену и этилсorbitату.

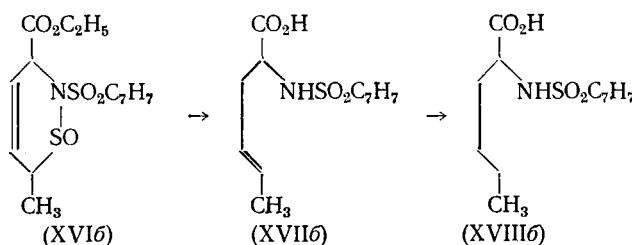
Проведенное Крессе и Кирсановым изучение химических свойств аддуктов показало, что они во многих отношениях отличаются от свойств 2-арил-3,6-дигидро-1-оксо-1,2-тиазинов. Как при кислотном, так и при щелочном гидролизе аддуктов (XIV) происходило гидролитическое расщепление цикла по N—S-связи; отщеплялась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



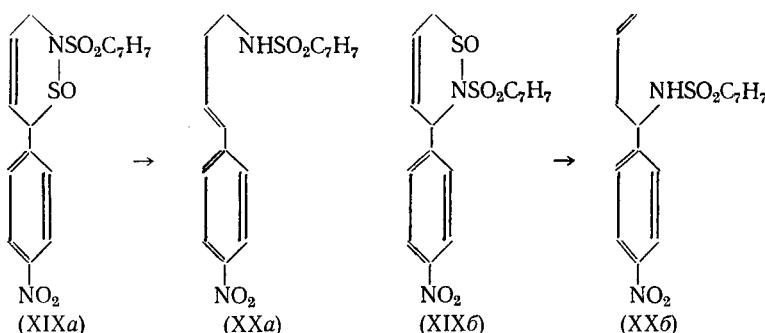
Производные пиррола из продуктов щелочного гидролиза аддуктов ни в одном случае выделены не были.

С целью выяснения порядка присоединения N-сульфиниларилсульфонамидов к диенам несимметричного строения Крессе<sup>1</sup> изучил строение продуктов присоединения N-сульфинил-*p*-толуолсульфонамида к этилсorbitату и 1-*p*-нитрофенилбутадиену. Аддукт, полученный из этилсorbitата, мог иметь формулы строения (XVIIa) и (XVIIb). При гидролизе аддукта был получен тозилат непредельной аминокислоты (XVIIa) или (XVIIb), который восстановлялся в тозилат аминокапроновой кислоты (XVIIIa) или (XVIIIb). Исследование последнего показало, что он имеет строение (XVIIIa). Следовательно, аддукт имеет строение (XVIIa)



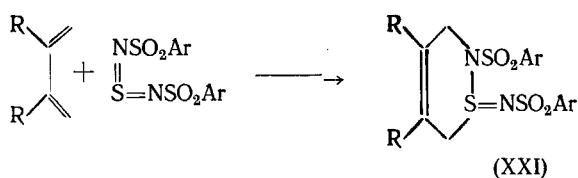


Из 1-*p*-нитрофенилбутадиена могли получиться аддукты (XIX*a*) и (XIX*b*), при гидролизе которых должны образоваться сульфамиды (XX*a*) и (XX*b*). Изучение ИК спектра продукта гидролиза показало, что в нем отсутствует  $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группа и присутствует *транс*- $\text{CH}=\text{CH}$ -группа,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



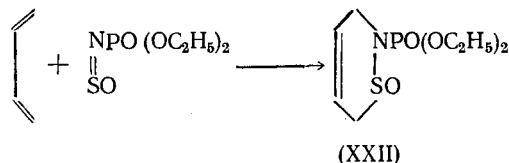
Крессе считает, что в обоих исследованных случаях порядок присоединения определяется преимущественно стерическим фактором: находящийся в диене в положении 1 объемистый заместитель занимает в аддукте *m*-положение по отношению к арилсульфонильной группе.

В 1962 г. Кирсанов<sup>151</sup> нашел, что бис-арилсульфонилиминодвуокиси серы легко реагируют с бутадиеном и 2,3-диметилбутадиеном с образованием 1-арилсульфонилимино-2-арилсульфонил-3,6-дигидро-1,2-тиазинов (XXI*a*) и (XXI*b*):



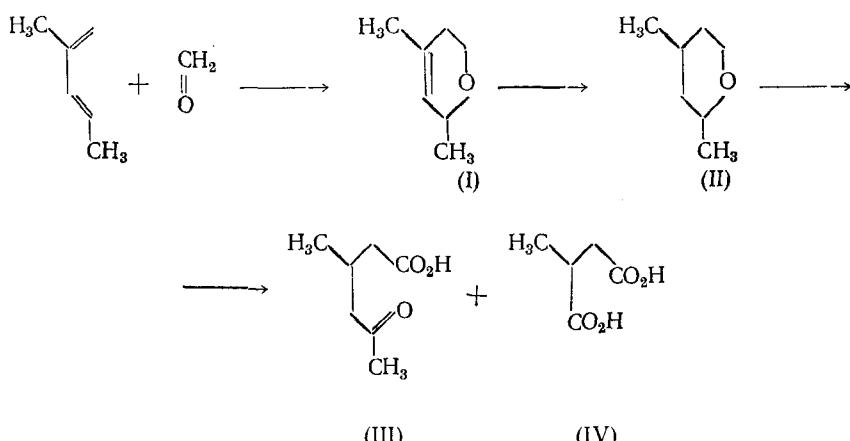
*a*, R = H; *b*, R = CH<sub>3</sub>.

В 1963 г. Вечорковский<sup>152</sup> сообщил, что N-сульфиниламид диэтилфосфорной кислоты взаимодействует с бутадиеном с образованием 2-диэтилфосфон-3,6-дигидро-1-оксо-1,2-тиазина (XXII):

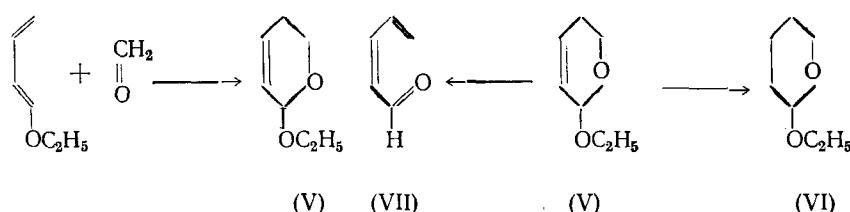


## V. ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С КАРБОНИЛЬНЫМИ И ТИОКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

В 1949 г. Гречам и Стедман<sup>153</sup> показали, что 2-метилпентадиен реагирует при 185° с параформальдегидом с образованием 2,4-диметил-5,6-дигидро-1,2-пирана (I). При катализитическом восстановлении аддукта был получен 2,4-диметилтетрагидропиран (II), при окислении которого хромовой смесью образовались 3-метил-5-кетокапроновая кислота (III) и метилянтарная кислота (IV):

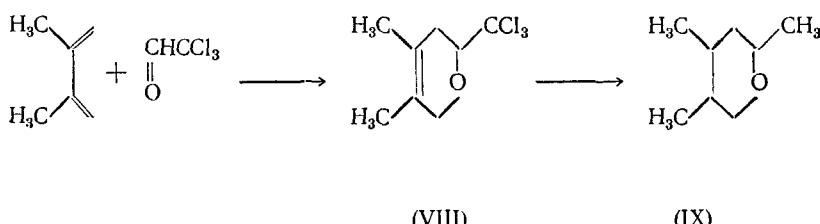


В 1959 г. Каблер<sup>154, 155</sup>, действуя на 1-этоксибутадиен параформальдегидом при 180°, получил 2-этокси-5,6-дигидро-1,2-пиран (V). Аддукт (V) был превращен путем катализитического восстановления в 2-этокситетрагидропиран (VI) и путем кислотного гидролиза — в пентадиеналь (VII):



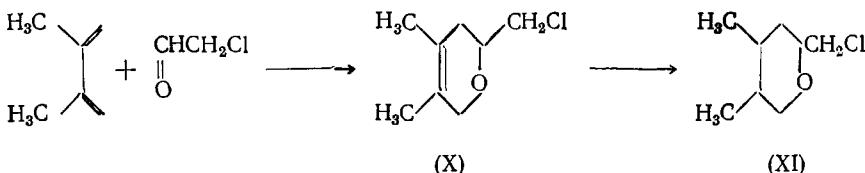
Диеновые аддукты были получены также из параформальдегида и 1-метоксибутадиена, 1-(2-метоксиэтокси)-бутадиена, 1-(2-этилгексокси)-бутадиена, 1-метоксигексадиена и 1-метокси-2-этилбутадиена.

В 1954 г. Дейл и Систи<sup>156</sup> нашли, что при нагревании хлорала с 2,3-диметилбутадиеном при 150° получается диеновый аддукт (VIII). При катализитическом восстановлении аддукта было получено производное тетрагидропирана (IX):

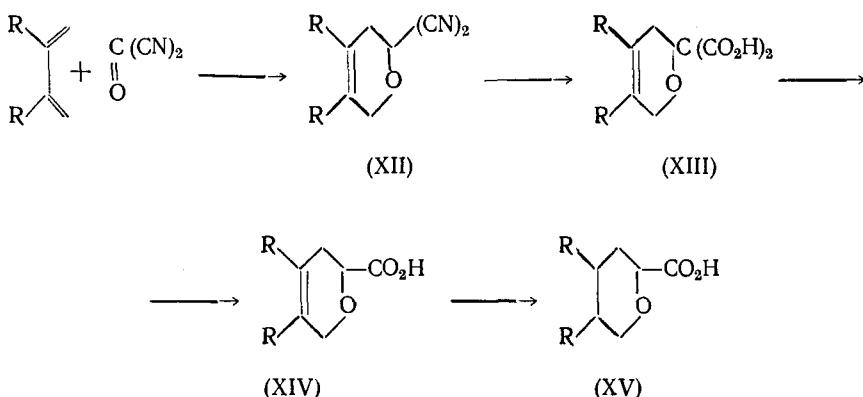


Изопрен и пентадиен также реагировали при 150° с хлоралем с образованием диеновых аддуктов.

Далее, Дейл и Систи<sup>157</sup> показали, что хлорацетальдегид реагирует при 100° с 2,3-диметилбутадиеном с образованием аддукта (X). При катализитическом восстановлении аддукта получилось производное тетрагидропирана (XI):

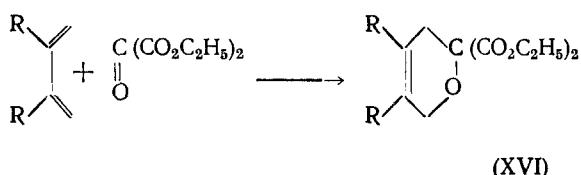


В 1957 г. Ахматович<sup>158–160</sup> исследовал реакцию цианистого карбонила с бутадиеном и 2,3-диметилбутадиеном. В обоих случаях уже при комнатной температуре прошла диеновая конденсация с образованием аддуктов (XII $a$ ) и (XII $b$ ). Строение аддукта (XII $a$ ) устанавливалось следующим образом. При щелочном гидролизе аддукта была получена дикарбоновая кислота (XIII $a$ ), которая легко декарбоксилировалась с образованием монокарбоновой кислоты (XIV $a$ ). Катализическое гидрирование кислоты (XIV $a$ ) привело к известной тетрагидропиран-2-карбоновой кислоте (XV $a$ ). Таким же путем из аддукта (XII $b$ ) была получена кислота (XV $b$ ):



*a*, R=H; *b*, R=CH<sub>3</sub>.

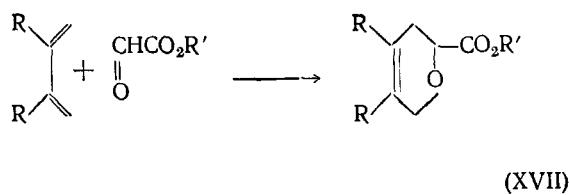
Далее Ахматович<sup>158–160</sup> установил, что диэтилмезоксалат конденсируется при 135° с бутадиеном и при 70° с 2,3-диметилбутадиеном с образованием аддуктов (XVI $a$ ) и (XVI $b$ ):



*a*, R=H; *b*, R=CH<sub>3</sub>.

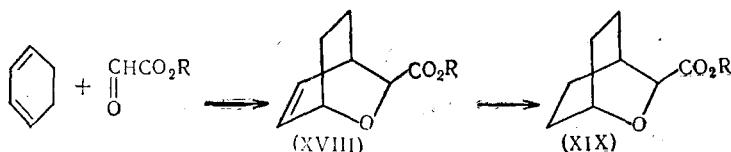
Ахматович получил также аддукты из диэтилмезоксалата и изопрена, пентадиена, гексадиена-2,4, циклогексадиена, этилсорбата<sup>160</sup>.

В 1962 г. Арбузов с сотрудниками<sup>161</sup> показали, что бутадиен и 2,3-диметилбутадиен реагируют при 120–130° с этилглиоксилатом, *n*-бутилглиоксилатом или их полуацеталями с образованием диеновых аддуктов (XVII $a$ ) и (XVII $b$ )



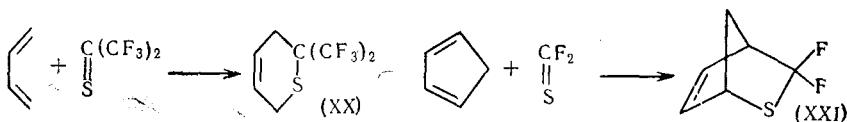
*a*, R=H, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; *b*, R=CH<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

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

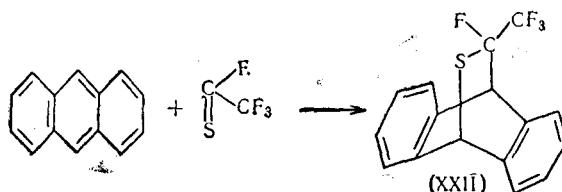


R=*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

В 1961 г. Мидлтон, Говард и Шарки<sup>162</sup> 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 температуре с антраценом, давая аддукт (XXII):



## VI. ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С НИТРИЛАМИ

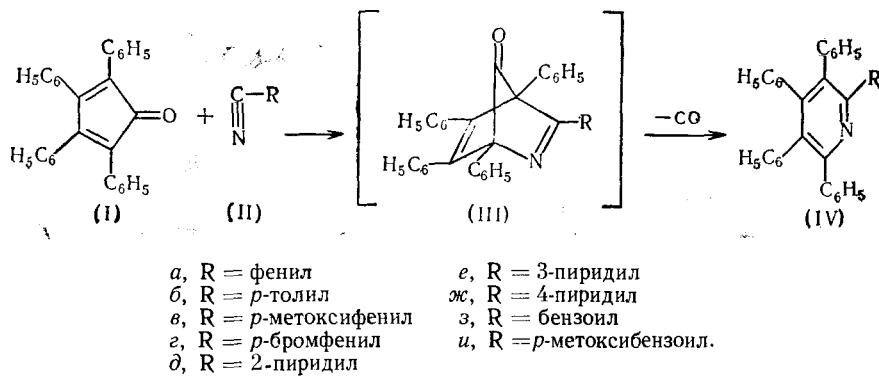
### 1. Реакция ароматических нитрилов с циклонами

В 1935 г. Дильтей<sup>163</sup> нашел, что тетрациклон (I) взаимодействует при 275—300° с бензонитрилом (II<sub>a</sub>) с образованием пентафенилпиридина (IV<sub>a</sub>). При этой реакции сначала, по-видимому, образуется нестойкий диеновый аддукт с эндокарбонильным мостиком (III<sub>a</sub>), который в условиях опыта распадается на окись углерода и пентафенилпиридин (IV<sub>a</sub>).

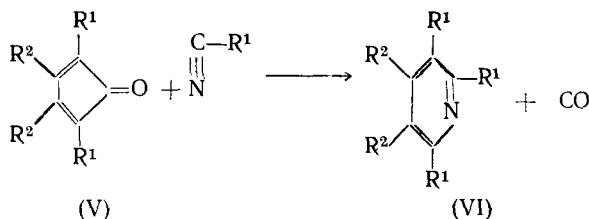
В 1952 г. Полячкова и Волинский<sup>164</sup> показали, что тетрациклон (I) конденсируется при 230—280° с *p*-толунитрилом (II<sub>b</sub>), *p*-метоксибензонитрилом (II<sub>c</sub>) и *p*-бромбензонитрилом (II<sub>d</sub>) с образованием пентаарилпиридинов (IV<sub>b</sub>, IV<sub>c</sub> и IV<sub>d</sub>).

В 1960 г. Яворский<sup>165</sup> установил, что тетрациклон (I) реагирует при 215° с 2-цианпиридином (II $\delta$ ), 3-цианпиридином (II $e$ ) и 4-цианпиридином (II $\chi$ ) с образованием 3,4,5,6-тетрафенил-2,2'--, -2,3'- и -2,4'-дипиридиолов (IV $\alpha$ ), (IV $u$ ) и (IV $\chi$ ).

Полячкова, Яворский и Волинский<sup>166</sup> провели конденсацию тетрациклона (I) с цианистым бензоилом (II $z$ ) и цианистым *p*-метоксибензоилом (II $u$ ) при 235°. Были получены производные тетрафенилпиридина (IV $z$ ) и (IV $u$ ).

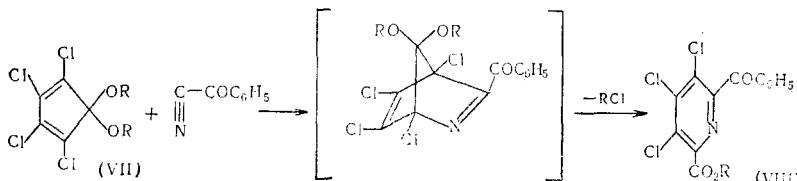


Мадроньеро Пелаэс<sup>177</sup> установил, что при нагревании аницилциклона (V) с бензонитрилом получаются пентаарилпиридин (VI) и окись углерода:



$\text{R}^1 = \text{фенил}; \text{R}^2 = p\text{-анизил}.$

В 1960 г. Яворский и Полячкова<sup>168</sup> сообщили, что при нагревании кеталей тетрахлорцикlopентадиенона (VII $a$ ) и (VII $b$ ) с цианистым бензоилом образуются эфиры 3,4,5-трихлор-6-бензоилпиколиновой кислоты (VIII $a$ ) и (VIII $b$ ) \*



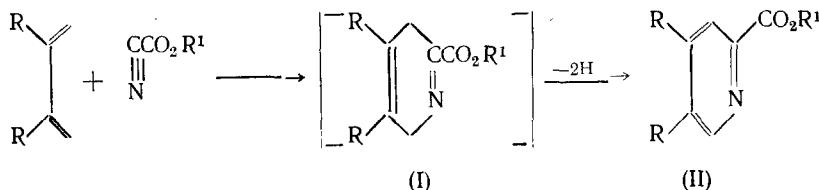
$a, R = \text{CH}_3; b, R = \text{C}_2\text{H}_5.$

Яворский<sup>170, 171</sup> исследовал кинетику реакции тетрациклона с 2-цианпиридином, *o*-хлорбензонитрилом и бензонитрилом. Было показано, что реакция имеет второй общий порядок.

\*Недавно найдено<sup>169</sup>, что кеталь (VII $a$ ) конденсируется с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты с образованием триметилового эфира гемимеллитовой кислоты и хлористого метила.

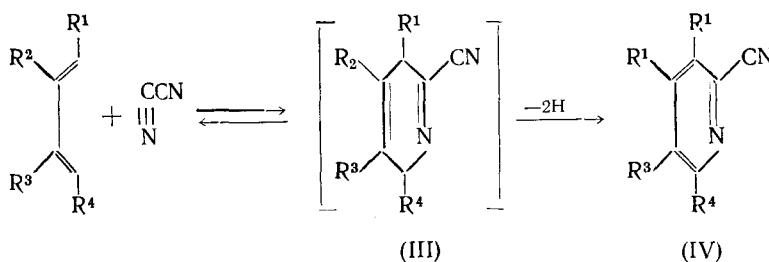
## 2. Реакция нитрилов с 1,3-диенами

В 1943 г. Альдер<sup>172</sup> сообщил, что бутадиен и 2,3-диметилбутадиен взаимодействуют с эфирами цианмуравиной кислоты по схеме диено-вового синтеза с образованием производных 2,5-дигидропиридина (Ia) и (Ib), дегидрирующихся в условиях опыта в производные пиридина (IIa) и (IIb):



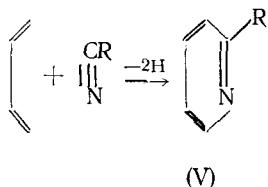
*a*, R=H; *b*, R=CH<sub>3</sub>.

В 1947—1949 гг. Джанс<sup>173—178</sup> 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)<sup>178</sup>. 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 компонентов<sup>179</sup>.

Джанс<sup>177</sup> нашел, что бутадиен реагирует при 400—600° с цианистым водородом, ацетонитрилом, бензонитрилом с образованием, соответственно, пиридина (*V<sub>b</sub>*), 2-метилпиридины (*V<sub>a</sub>*) и 2-фенилпиридины (*V<sub>c</sub>*). При конденсации бутадиена с пропионитрилом при 600° Марвел<sup>180</sup> получил 2-этилпиридин (*V<sub>d</sub>*):

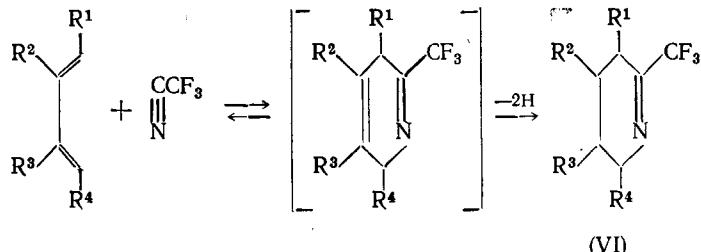


*a*, R=CN; *b*, R=H; *c*, R=CH<sub>3</sub>; *d*, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; *e*, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; *f*, R=C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>.

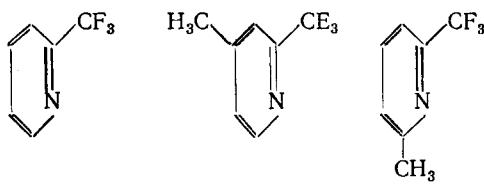
Джанз с сотрудниками<sup>181-188</sup> нашел, что конденсация 1,3-диенов с нитрилами катализируется окислами металлов. При реакции бутадиена с дицианом, цианистым водородом, ацетонитрилом, бензонитрилом, пропионитрилом и акрилонитрилом при 400° в присутствии окиси хро-

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.<sup>189, 190</sup> установлено, что трифторацетонитрил реагирует в газовой фазе с 1,3-диенами с образованием 2-трифторметилпиридинов (VII):



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):

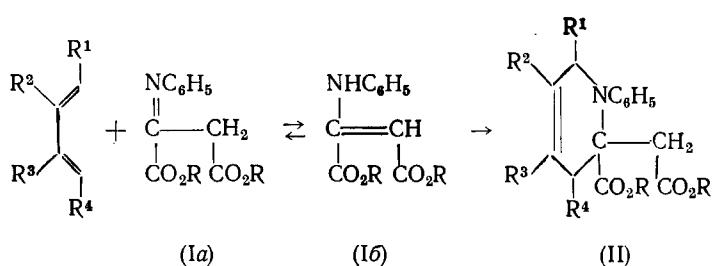


(VII) (VIII) (IX)  
Кинетическое исследование реакции бутадиена с трифторацетонитрилом показало, что она имеет второй общий порядок и первый по-  
 степенный, не имеющий изогипотензий<sup>191</sup>.

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

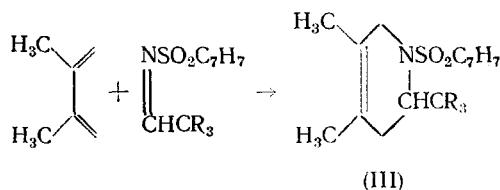
## VII. ПЛЕНКОВЫЕ СИНТЕЗЫ С АЗОМЕТИНАМИ

В 1943 г. Альдер<sup>172</sup> сообщил, что анил оксалилуксусного эфира (Ia) (таутомерная форма эфира анилиномалеиновой кислоты Iб) присоединяется к 1,3-диенам по схеме диенового синтеза с образованием производных 1,2,3,6-тетрагидропирилина (II):

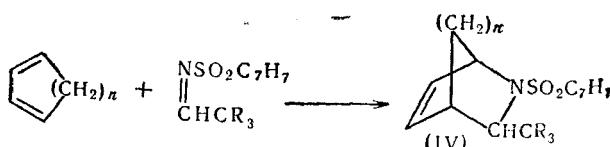


В 1964 г. Крессе<sup>192</sup> показал, что *N*-*p*-толуолсульфонилимины хлоралля и фторалля реагируют в кипящем бензole с 1,3-диенами с образованием 1,4-аддуктов — производных 1,2,3,6-тетрагидропиридина. Были

получены с высокими выходами (93—96 %) продукты присоединения N-трихлорэтилиден- и N-трифторметилиден-p-толуолсульфонамидов к 2,3-диметилбутадиену (III $\alpha$ ) и (III $\beta$ ), продукт присоединения N-трихлорэтилиден-p-толуолсульфонамида к циклопентадиену (IV $\alpha$ ) и продукт присоединения N-трифторметилиден-p-толуолсульфонамида к циклогексадиену (IV $\beta$ ):



$\alpha$ , R=Cl;  $\beta$ , R=F.



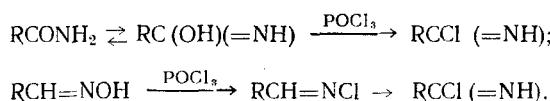
$\alpha$ , n=1, R=Cl;  $\beta$ , n=2, R=F.

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

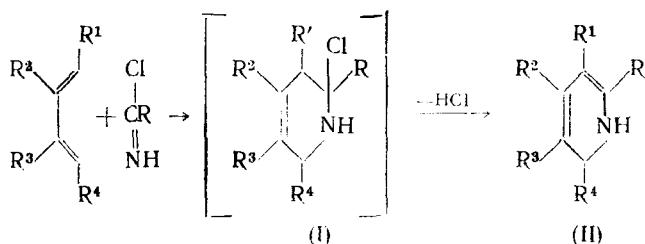
Способность N-арилсульфонилиминов хлораля и фтораля вступать в диеновый синтез объясняется сильными электрофильными свойствами арилсульфонильных и тригалоидметильных групп, что приводит к понижению электронной плотности азометиновой группы.

### VIII. ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С ИМИНОХЛОРИДАМИ

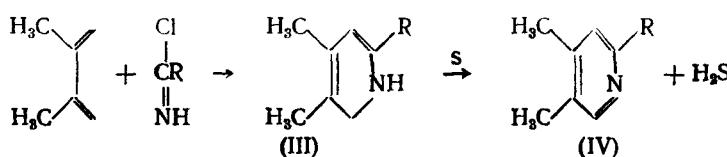
В 1958 г. Лора-Тамайо<sup>193, 194</sup> нашел, что при взаимодействии 1,3-диенов с амидами карбоновых кислот или с альдоксимами в присутствии хлорокиси фосфора получаются производные 1,2-дигидропиридина. Реакцию проводили либо в нитробензоле при 170—180°, либо в бензоле или толуоле при 120—130°. Автор предполагает, что эта реакция проекает 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):

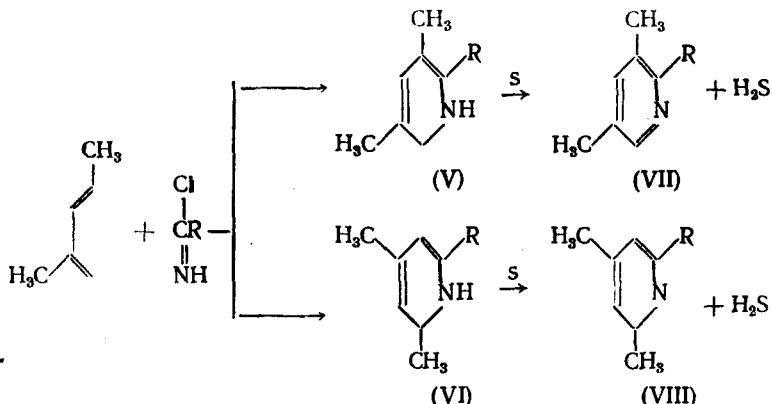


Этим способом из 2,3-диметилбутадиена и формамида, ацетамида (или ацетальдоксима), бензамида (или бензальдоксима) были получены производные 1,2-дигидропиридинина (III $a$ ), (III $b$ ) и (III $c$ ):



$a$ , R = H;  $b$ , R = CH<sub>3</sub>,  $c$ , R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Из 2-метилпентадиена и формамида, ацетамида образовались, соответственно, смеси изомеров (V $a$ ) и (VI $a$ ), (V $b$ ) и (VI $b$ ).

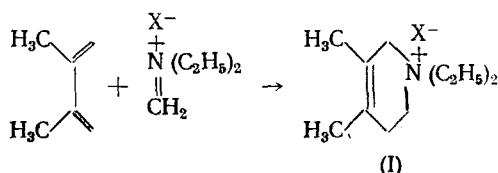


$a$ , R = H;  $b$ , R = CH<sub>3</sub>.

При нагревании дигидропиридинов (III $a$ ), (III $b$ ), (V $a$ ) и (VI $a$ ) с серой были получены пиридины (IV $a$ ), (IV $b$ ), (VII $a$ ), (VIII $a$ ).

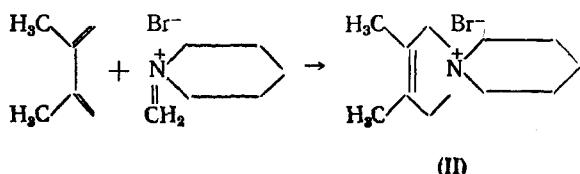
#### IX. ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ ИММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

В 1963 г. Беме<sup>195</sup> установил, что 2,3-диметилбутадиен взаимодействует в среде дихлорметана с четвертичными иммониевыми солями по схеме диенового синтеза с образованием четвертичных  $\Delta^3$ -пиперидениевых солей. Хлористый N-метилендиэтиламмоний и бромистый N-метилендиэтиламмоний реагируют с 2,3-диметилбутадиеном при комнатной температуре, давая аддукты (I $a$ ) и (I $b$ ):



$a$ , X = Cl;  $b$ , X = Br.

Бромистый N-метиленпиперидиний 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 Chemiszne, **9**, 616 (1955).
4. S. B. Needelman, M. C. Chang Ku o, 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. Lepre 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. Baganger, J. Levistalles, M. Vuider, С. г., **236**, 1365 (1953).
33. P. Baganger, 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**, № 3, 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; С. А., **52**, 1270 (1958).
43. R. Criegee, A. Rimmelsin, Ber., **90**, 414 (1957).
44. S. G. Cohen, R. Zand, C. Steele, 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. Levistalles, P. Baganger, С. г., **238**, 592 (1954).
52. S. G. Cohen, S. Hsiao, E. Saklad, C. H. Wang, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4400 (1957).
53. C. W. Huffmann, Canad. J. Chem., **41**, 1018 (1963).
54. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефиров, 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, Н. А. Вине, Ber., **96**, 2230 (1963).
59. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, М. Г. Кузьмин, ДАН, **131**, 1080 (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. E. M. Мильвицкая, А. Ф. Платэ, ЖОХ, **32**, 2566 (1962).  
 67. G. V. Schenck, E. Koegneg v. Gustort, B. Kim, G. v. Büna, 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); С. А., **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. Dilthey, H. Passing, J. prakt. Chem., **153**, 35 (1939).  
 91. W. Dilthey, C. Hurtig, 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. Tchecosl., **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. Tchecosl., **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); С. А., **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); С. А., **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. Tchécosl.*, **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. Tchécosl.*, **19**, 493 (1954).  
 132. Ю. А. Арбузов, Т. А. Мастрюкова, *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. Tchécosl.*, **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. Tchécosl.*, **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. Tchécosl.*, **19**, 282 (1954).  
 143. J. Roček, *Chem. Listy*, **47**, 1781 (1953).  
 144. J. Roček, *Collect. Trav. chim. Tchécols.*, **19**, 275 (1954).  
 145. Е. Г. Катаев, В. В. Плакенков, *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. Wieczorkowski, *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. Клинов, Е. И. Клинова, *ДАН*, **142**, 341 (1962).  
 162. W. J. Middleton, E. G. Howard, W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2589 (1961).  
 163. W. Dilthey, 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. Madroñero Peláez, *Rev. real. acad. cienc. exart., fis. y nat. Madrid*, **47**, 107 (1953); *C. A.*, **49**, 3206 (1955).  
 168. T. Jaworski, W. Polaczkowa, *Roczniki Chem.*, **34**, 887 (1960).  
 169. J. Dieckmann, *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. Ascah, 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. García-Muñoz, R. Madroñero, *Bull. Soc. Chim.*, **1958**, 1331.  
194. M. Lora-Tamayo, R. Madroñero, *Rev. real. acad. cienc. exactas 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