

УДК 547.556.3

## ПЕРЕГРУППИРОВКА ВОЛЬФА

*Л. Л. Родина и И. К. Коробицына*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	611
II. Определение и механизм перегруппировки Вольфа	611
III. Стереохимия перегруппировки Вольфа	617
IV. Основные аспекты синтетического применения перегруппировки Вольфа	620
1. Перегруппировка Вольфа как метод синтеза гомологичных кислот	620
2. Перегруппировка Вольфа как метод сужения циклов	624
V. О реакциях, конкурирующих с перегруппировкой Вольфа	627
1. Гидридное и алкильное перемещение	628
2. Димеризация и тримеризация	629
3. Образование кетазинов	629
4. Окисление промежуточных кетокарбенов	630
5. Внутримолекулярное присоединение кетокарбенов к двойной связи	631

## I. ВВЕДЕНИЕ

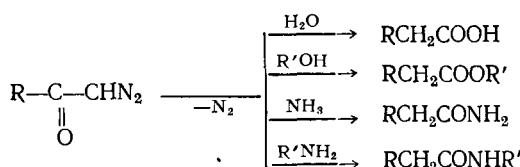
Высокая реакционная способность и сравнительно легкая доступность  $\alpha$ -диазокетонов способствуют быстрому развитию химии этого своеобразного класса органических соединений (см. важнейшие обзорные статьи<sup>1–11</sup>).

В настоящее время известно много препаративных методов синтеза  $\alpha$ -диазокетонов, важнейшие из которых — метод Арндта — Айстертера<sup>12–38</sup>, заключающийся во взаимодействии хлорангидридов или ангидридов кислот с избытком диазометана, и метод Курциуса, который сводится к окислению моногидразонов  $\alpha$ -дикетонов желтой окисью ртути<sup>39–47</sup> или какими-либо другими окислителями<sup>48–51</sup>. Для получения  $\alpha$ -диазокетонов можно применять и другие производные  $\alpha$ -дикетонов, например *p*-толилсульфонилгидразоны<sup>52–60</sup>, монооксимы<sup>61–63</sup>. Недавно разработан новый метод синтеза  $\alpha$ -диазокарбонильных соединений из алкил- или арилсульфонилазидов и карбонильных соединений<sup>64–70</sup>.

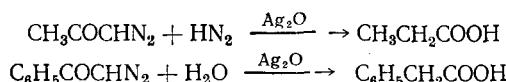
Среди разнообразных превращений  $\alpha$ -диазокетонов наибольший интерес представляет перегруппировка Вольфа. Многочисленные сведения, накопленные более чем за 50 лет со времени ее открытия, богатый экспериментальный материал, полученный в последние годы, а также отсутствие обзорных работ, посвященных специально этому вопросу, побудили нас к написанию настоящей статьи. В ней охвачена литература по 1964 г. включительно, а также частично за 1965 г.

## II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И МЕХАНИЗМ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ВОЛЬФА

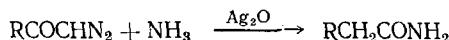
Перегруппировка Вольфа — превращение  $\alpha$ -диазокетонов в кислоты или их производные — происходит при нагревании, под действием катализаторов или при УФ облучении в присутствии воды, спиртов, аммиака, аминов и т. п.



В 1902 г. Вольф, изучая свойства диазокетонов<sup>71, 72</sup>, установил на примере диазоацетона и диазоацетофенона, что при взаимодействии указанных соединений с водой в присутствии окиси серебра происходит необычная реакция замены диазогруппы на гидроксил с образованием кетоспирта, а перегруппировка, в результате которой образуются соответственно пропионовая и фенилуксусная кислоты:



В этой же работе он показал, что с водным раствором аммиака, в который добавлено небольшое количество окиси серебра или нитрата серебра, диазокетоны уже на холода дают амиды:



Аналогичную перегруппировку, независимо от Вольфа, наблюдал в 1909 г. Шрётер<sup>73, 74</sup> на примере азобензола (фенилбензоидиазометана), поэтому некоторые авторы называют рассматриваемую перегруппировку перегруппировкой Вольфа и Шрётера.

Каталитическим способом перегруппировки пользовались главным образом в старых работах, причем катализатором чаще всего служили окись серебра или соли серебра<sup>72, 75</sup>. Значительно реже пользуются мелкораздробленными платиной<sup>72</sup> или медью<sup>76</sup>. Однако при применении меди перегруппировка Вольфа протекает в жестких условиях, при этом резко снижается выход кислоты за счет образования других продуктов реакции, в основном — диацилэтиленов<sup>77–86</sup>. Исключение составляет иодид одновалентной меди, который позволяет осуществлять перегруппировку в более мягких условиях<sup>87</sup>.

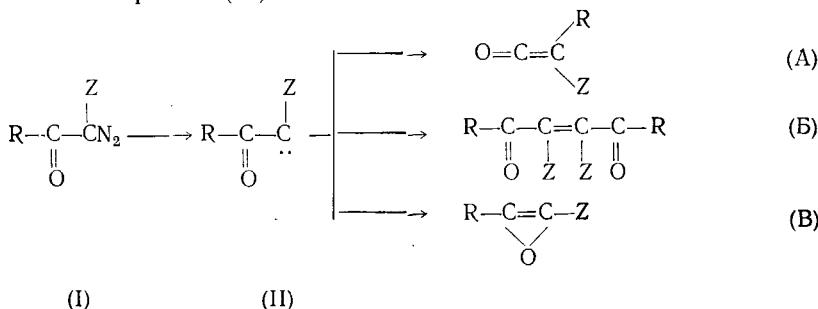
Термическую перегруппировку  $\alpha$ -диазокетонов применяют реже, чем каталитическую, ибо более жесткие условия вызывают опасность разложения исходных соединений. В то же время этот способ перегруппировки дает очень хорошие результаты при получении производных кислот — анилидов и некоторых эфиров<sup>75, 88, 89</sup>.

Значительные преимущества фотолиза<sup>90</sup> как одного из способов осуществления перегруппировки Вольфа — мягкие условия реакции, простота выполнения, возможность значительно сократить последующие операции разделения и очистки веществ — быстро выдвинули его за последние годы на первый план.

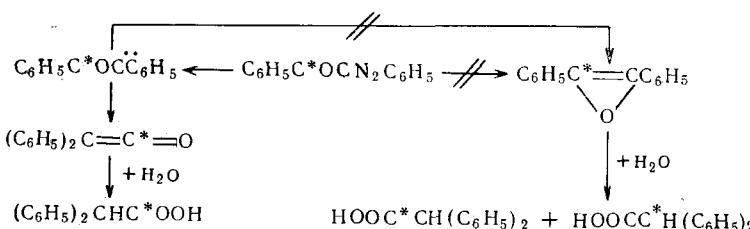
Механизм перегруппировки Вольфа в настоящее время изучен достаточно полно. Еще Вольф видел причину открытой им реакции в отщеплении азота<sup>71, 72</sup>: при отщеплении азота от молекулы диазокетона получается остаток со свободными валентностями у атома углерода, перегруппировывающийся в кетен, который, взаимодействуя с окси- или аминосоединениями, присутствующими в реакционной смеси, дает кислоту или ее производные.

Дальнейшими многочисленными исследованиями убедительно доказано, что первой стадией в перегруппировке Вольфа является отщепле-

ние азота от диазокетона (I), которое сопровождается промежуточным образованием кетокарбена (II):

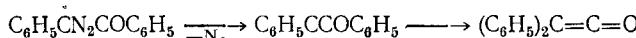


Ок텟ный пробел в промежуточном соединении (II) может быть заполнен тремя различными способами: А, Б и В. Переход II → А приводит к образованию кетена, а из него — кислот или их производных, т. е. является нормальной перегруппировкой Вольфа. Бимолекулярная реакция II → Б встречается относительно редко у диазокетонов (подробнее см. стр. 629). Обычно она происходит, когда R — донорная группа, например этокси; как известно, диазоуксусный эфир в условиях перегруппировки Вольфа легко превращается в диэтиловый эфир фумаровой кислоты<sup>91</sup>. Францен доказал, что при перегруппировке Вольфа окись ацетилена не образуется в качестве промежуточного соединения (II → В)<sup>92</sup>. Он осуществил фотохимическое и термическое разложение азибензила, содержащего меченный атом углерода в карбонильной группе и показал, что стабилизация кетокарбена происходит путем перемещения фенильной группы и образования дифенилкетена; последний, взаимодействуя с водой, превращается в дифенилуксусную кислоту, в карбоксильной группе которой сосредотачивается вся активность:

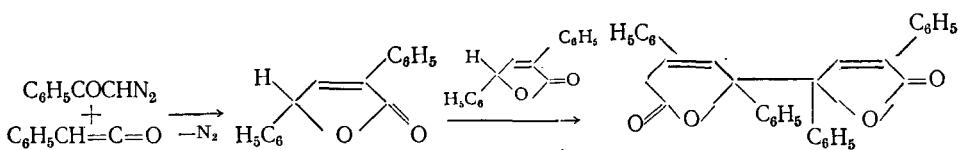


Таким образом, в случае, когда R — углеводородный радикал, следует ожидать перехода II → А, т. е. перегруппировки Вольфа.

Промежуточное образование кетенов при перегруппировке диазокетонов в ряде случаев было доказано экспериментально<sup>73, 93–95</sup>. Так, Шрётер выделил дифенилкетен при термолизе азибензила в аprotонном растворителе<sup>73</sup>:

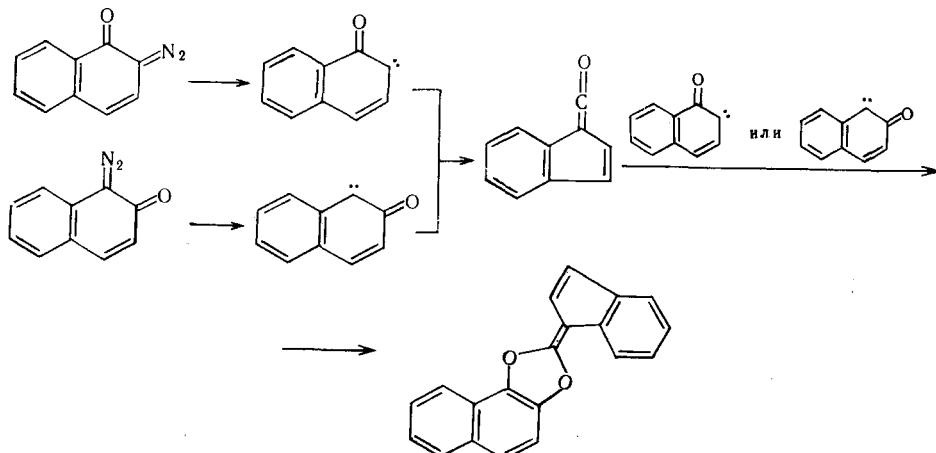


Однако чаще при разложении диазокетонов в инертных растворителях получаются не сами кетены, а продукты их дальнейшего превращения, что объясняется их склонностью к полимеризации<sup>96</sup>, а также к взаимодействию с исходными диазокетонами или кетокарбенами, возникающими при отщеплении от последних азота. Так, термолиз  $\alpha$ -диазоацетофенона в додекане привел к образованию дилактона, которому в настоящее время приписали следующую структуру<sup>97</sup>:



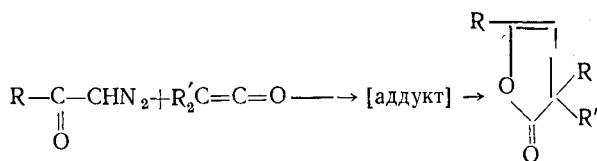
Образование этого соединения авторы объясняют взаимодействием кетена, возникающего в результате перегруппировки с промежуточным кетокарбеном<sup>98–100</sup>.

Очевидно, аналогичный процесс имеет место при термическом разложении диазонафтохинонов<sup>101</sup>:

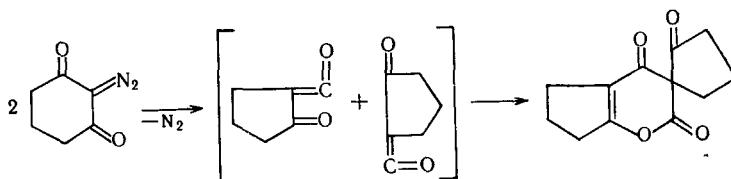


и в ряде других случаев<sup>102–105</sup>.

О взаимодействии кетенов с диазокетонами, приводящем к образованию  $\beta,\gamma$ -ненасыщенных лактонов, сообщают Рид и Менглер<sup>106–108</sup>, которые полагают, что при действии кетена на диазокетон возникает короткоживущий продукт присоединения, стабилизирующийся путем отщепления молекулы азота в ненасыщенный лактон:

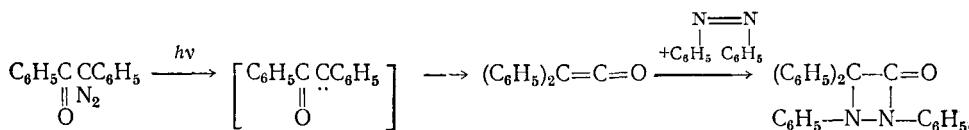


Интересный результат получил недавно Штеттер с сотрудниками<sup>109</sup> при термолизе 2-диазодигидрорезорцина в ксиоле:

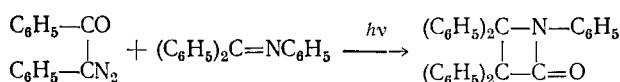


Образование конечного продукта реакции может быть объяснено лишь перегруппировкой Вольфа исходного диазокетона и последующей димеризацией возникающего при этом кетена.

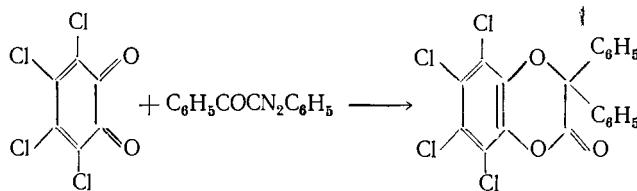
Во многих случаях образование кетенов при перегруппировке Вольфа доказано реакциями последних со специальными добавленными реагентами. Например, при освещении азибензила в присутствии азобензола получается кристаллический аддукт — производное 1,2-азациклогексана-<sup>93</sup>:



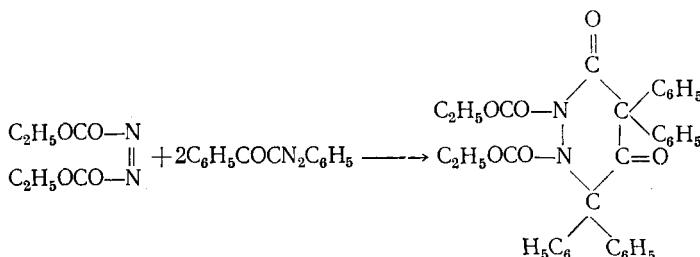
Это же соединение Кук и Джонс<sup>110</sup> получили из дифенилкетена и *цикло*-азобензола. Кетены могут присоединяться и к азометинам (основаниям Шиффа), давая β-лактамы<sup>111</sup>:



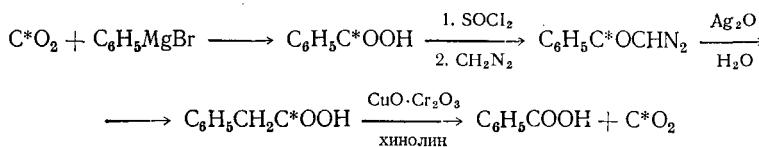
Уловить возникающий при фотолизе азибензила кетен удалось также и при проведении реакции с тетрахлор-*o*-хиноном<sup>93</sup>:



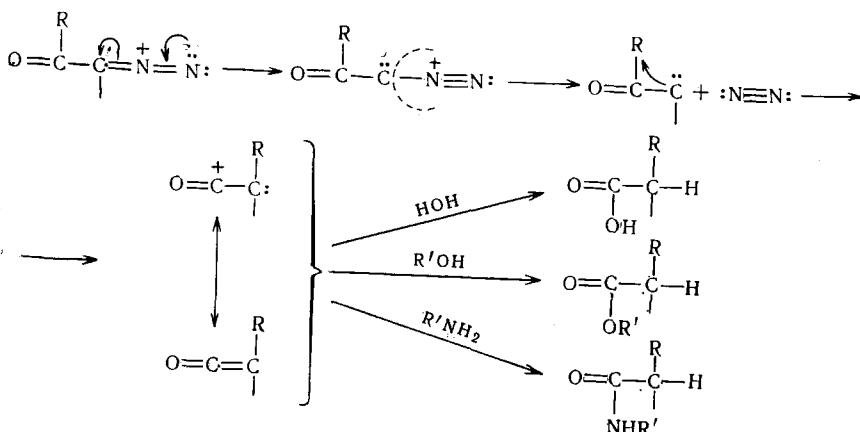
и при совместном облучении азибензила с диэтиловым эфиром азодикарбоновой кислоты<sup>112</sup>:



Превращение карбонильной группы диазокетона в карбоксильную с несомненностью установлено следующим циклом реакций, проведенных с применением радиоактивного углерода<sup>113</sup>:

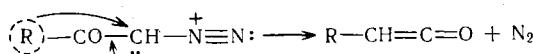


Таким образом, механизм перегруппировки Вольфа может быть представлен следующей схемой:



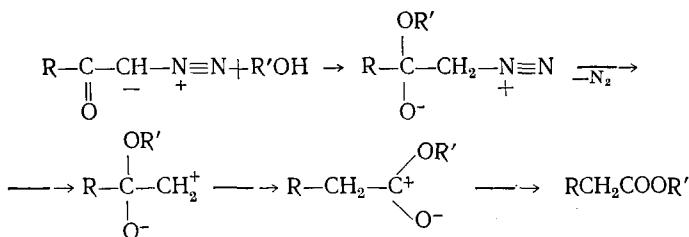
На первой стадии разложение диазокетона с отщеплением азота ведет к появлению кетокарбена, характеризующегося дефицитом электронов. Стабилизируется кетокарбен путем атаки на электронную пару связи в  $\beta$ -положении. Образующийся в результате этого кетен в зависимости от условий реакции превращается в кислоту, сложный эфир или амид. Следовательно, перегруппировка Вольфа является частным случаем большого числа нуклеофильных перегруппировок в насыщенных системах.

Однако, по мнению некоторых авторов<sup>1</sup>, при перегруппировке Вольфа структура оксокарбена реализуется неполностью, поскольку предполагается, что в ряде случаев перескок карбаниона происходит синхронно с отщеплением молекулы азота:



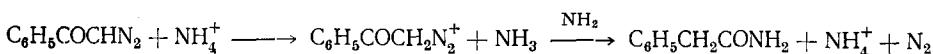
При перегруппировке фенилбензоилдиазометана в присутствии спирта побочно образуется эфир бензоина<sup>114</sup> (т. е. молекула азота отщепляется до перегруппировки); в некоторых случаях наблюдается образование продуктов окисления промежуточного карбена<sup>115-117</sup>. Оба эти факта противоречат синхронному механизму.

Мюллер сформулировал механизмы перегруппировки диазокетонов в присутствии спирта или воды следующим образом<sup>118</sup>:



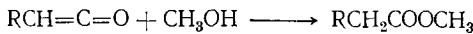
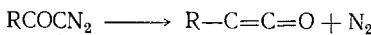
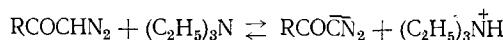
Однако доказательства промежуточного образования бетамина отсутствуют.

Предлагались и другие механизмы перегруппировки Вольфа. Так, Бэдли, Холт и Кеннер считают, что перегруппировка идет через промежуточное образование диазоний-катиона<sup>119</sup>:



Такой механизм сомнителен, так как перегруппировка диазокетонов, как правило, осуществляется в нейтральной или даже в слабо щелочной среде, где появление катиона диазония маловероятно. В то же время в отдельных случаях, когда перегруппировка происходит в кислой среде<sup>120,121</sup>, совсем отрицать возможность образования катиона диазония нельзя.

Ньюмен и Бил<sup>122</sup>, успешно осуществившие перегруппировку Вольфа в гомогенной среде в метаноле в присутствии бензоата серебра и триэтиламина<sup>123-125</sup>, считают, что в этих условиях перегруппировка идет по цепному механизму

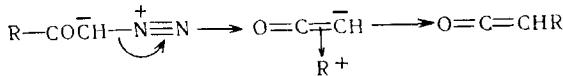


Это подтверждается, по их мнению, следующими данными: 1) реакция не идет с диазокетонами типа  $\text{RCOCHN}_2\text{CH}_3$ , что указывает на необходимость присутствия водорода у  $\alpha$ -углеродного атома; 2) при добавлении гидрохинона реакция прекращается, что вызывается, очевидно, восстановлением иона серебра или одного из промежуточных продуктов; при добавлении избытка соли серебра реакция начинается вновь; 3) в отсутствие триэтиламина реакция не идет, чем подтверждается первая стадия приведенного выше механизма.

Возможность радикального механизма перегруппировки диазокетонов согласуется с тем фактом, что недавно найдены и другие примеры гомолитических 1,2-перегруппировок<sup>126-131</sup>. Следует, однако, подчеркнуть, что этот механизм возможен лишь в приведенных выше условиях и только для диазокетонов, имеющих водород у углеродного атома, соседнего с диазогруппой.

По-видимому, наиболее вероятным является общепринятый механизм перегруппировки Вольфа, который подразумевает промежуточное образование кетокарбена, перегруппировывающегося в кетен.

Интересно, что Дьюар<sup>132</sup> предложил придать промежуточному соединению классическую форму  $\pi$ -комплекса:

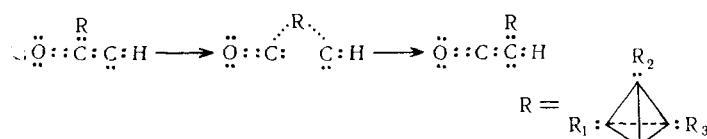


Это хорошо согласуется, по его мнению, с тем фактом, что перегруппировка Вольфа является внутримолекулярной перегруппировкой.

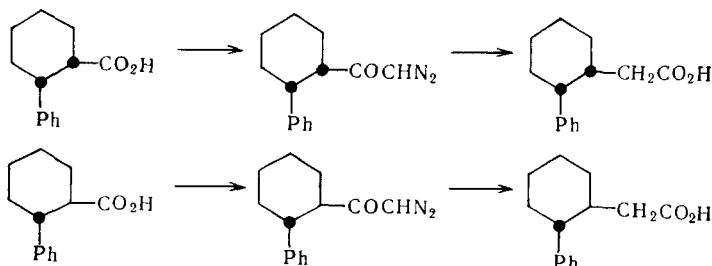
### III. СТЕРЕОХИМИЯ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ВОЛЬФА

Существенной частью механизма рассматриваемой перегруппировки является перемещение R-мигрирующей группы к соседнему атому углерода. Можно предположить, что в этом процессе группа R должна сущ-

ствовать в течение какого-то очень малого времени как кинетически независимая частица. Для критической оценки этой гипотезы перегруппировке подвергали оптически активные вещества, в которых группа R содержала асимметрический атом углерода. При таких реакциях могут быть три возможности: 1) может происходить рацемизация во время перегруппировки, в результате чего должно получиться оптически неактивное вещество; 2) соединение может сохранить свою активность и конфигурацию; 3) при сохранении оптической активности может произойти изменение конфигурации, т. е. может иметь место вальденовское обращение. Результатами многочисленных исследований установлено, что если перегруппировке Вольфа подвергаются оптически активные вещества, то продукты этой перегруппировки тоже являются оптически активными<sup>133—139</sup>. Сохранение оптической активности может быть объяснено, вероятнее всего, тем, что мигрирующая группа не может даже в течение короткого периода существовать в виде свободной частицы, а находится все время в силовом поле молекулы, и когда еще нет полного разрыва ее связи с соседним атомом углерода, она попадает под влияние другого углеродного атома, что и предотвращает изменение конфигурации. Такое влияние может быть представлено в виде следующей схемы<sup>140</sup>:

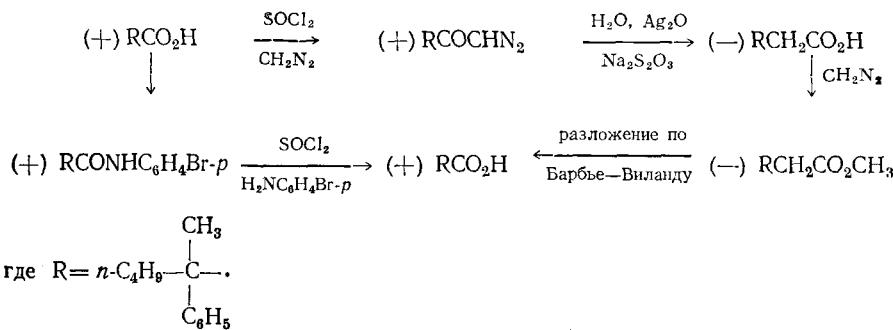


Приведенная схема дает реальное представление о перемещении пары электронов от одного атома углерода к другому (внутренний процесс окисления-восстановления). Такая формулировка происходящего процесса допускает, что перемещение происходит строго внутримолекулярно (перегруппировывающаяся система ни на какое время не диссоциирует ни на нейтральные, ни на заряженные фрагменты). При таком условии оптически активная группа не должна рацемизоваться в процессе перегруппировки. Более того, эта формулировка не опускает инверсии конфигураций<sup>141, 142</sup>. Так, Гатч показал, что при перегруппировке диазокетонов, полученных из *цис*- и *транс*-2-фенилциклогексанкарбоновых кислот наблюдается сохранение конфигурации<sup>143</sup>:

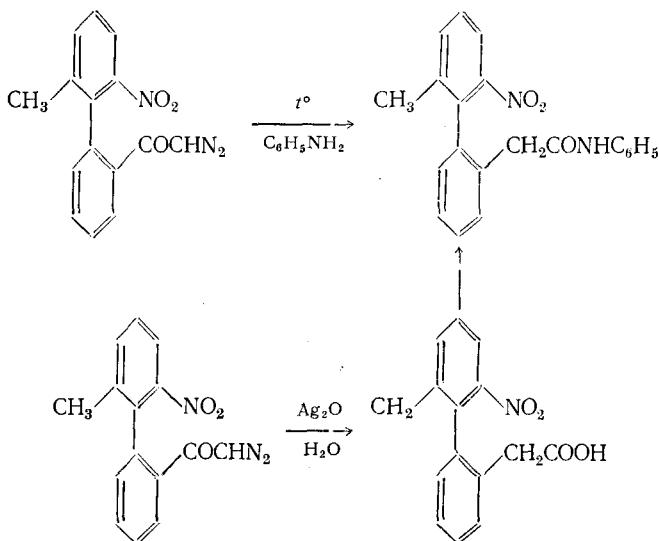


Лэйн<sup>140</sup> продемонстрировал сохранение конфигурации при перегруппировке диазокетона из (+)- $\alpha$ -метил- $\alpha$ -фенилгексановой кислоты, которая по методу Арндта — Айстерта была превращена в оптически активную  $\beta$ -метил- $\beta$ -фенилгептановую кислоту. Последняя разложением по Бар-

бье — Виланду была переведена в исходную кислоту, причем в этом круговом процессе и начальный и конечный продукты имели одинаковую величину оптического вращения:



Тем же автором показано<sup>144</sup>, что оптически активный  $\alpha$ -диазо-(2'-метил-6'-нитрофенил)-ацетофенон при термолизе в кипящем анилине дает без рацемизации оптически активный анилид *o*-(2'-метил-6'-нитрофенил)-*a*-толуиловой кислоты. При перегруппировке этого же диазокетона в водно-щелочном растворе в присутствии окиси серебра получена оптически активная *o*-(2-метил-6'-нитрофенил)-*a*-толуиловая кислота, которая затем была переведена в соответствующий оптически активный анилид, идентичный первому:



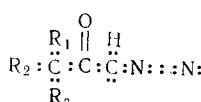
Если бы во время перегруппировки мигрирующая группа могла отщепиться хотя бы на мгновение, то блокирующий эффект был бы устранен, а следовательно, стало бы возможным свободное вращение, и произошла бы рацемизация. Таким образом, исключается возможность объяснить сохранение оптической активности наличием свободной пары электронов, которая может играть роль четвертого заместителя и препятствовать рацемизации.

Правда, Бэлл<sup>145</sup> высказал предположение, что радикал может существовать сравнительно короткое время по сравнению со временем, необходимым для вращения двух ароматических ядер. Следует отметить, что если перегруппировке Вольфа подвергается правовращающий метил-

бензилдиазоацетон, то происходит частичная или полная рацемизация<sup>146</sup> (в зависимости от условий эксперимента). Это явление можно объяснить особым свойством диазокетонов



у которых асимметрический центр имеет подвижный енолизирующийся водород, поскольку изучение поведения в условиях перегруппировки Вольфа оптически активных диазокетонов типа



где R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> — алкильные или арильные группы, указало на отсутствие каких-либо следов рацемизации.

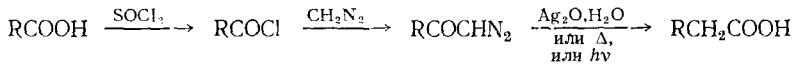
Следует подчеркнуть, что рацемизация при наличии вторичного асимметрического атома наблюдается обычно в тех случаях, когда перегруппировка Вольфа проводится при температуре выше 180° или в присутствии катализаторов, что вызвано, очевидно, таутомеризацией диазокетона до перегруппировки. Фотолиз диазокетонов позволяет осуществить перегруппировку Вольфа в отсутствие металлического катализатора и тем самым избежать рацемизации во время реакции. Так, Виберг и Хатон<sup>147</sup> выяснили, что метилбензилдиазоацетон при УФ облучении дает главным образом продукт перегруппировки с сохранением конфигурации.

#### IV. ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ВОЛЬФА

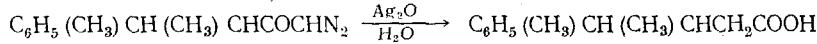
Перегруппировка Вольфа имеет достаточно общее синтетическое значение — она широко применима в жирном, жирно-ароматическом, ароматическом, алициклическом и гетероциклическом рядах для получения кислот и их производных. Ее успешно используют также как реакцию сужения циклов.

##### 1. Перегруппировка Вольфа как метод синтеза гомологичных кислот

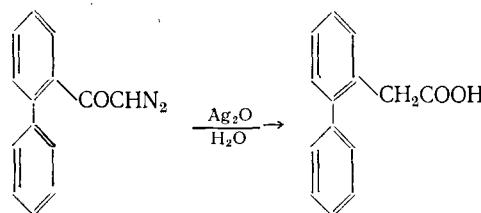
Перегруппировка Вольфа является одной из стадий синтеза гомологичных кислот по Арндту—Айстерту<sup>19, 75, 148–152</sup>:



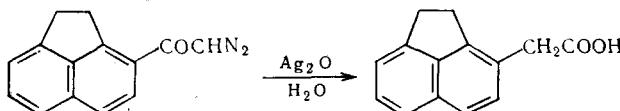
Так, например, β-метил-γ-фенилвалериановая кислота получена при разложении соответствующего диазокетона в присутствии окиси серебра с выходом 81%<sup>153</sup>:



2-Бифенилуксусная кислота из ω-диазо-ο-фенилацетофенона получается в тех же условиях с 68%ным выходом<sup>154</sup>:



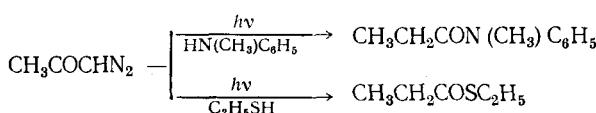
Приблизительно с таким же выходом образуется 1-аценафтилуксусная кислота<sup>155</sup>:



Необходимо проводить разложение диазокетонов в водной среде; можно, а часто даже целесообразно осуществлять реакцию в спирте или анилине, поскольку перегруппировка диазокетонов в производные кислот протекает, как правило, с несколько лучшими выходами<sup>65, 156–161</sup>. Наиболее гладко идет присоединение аммиака и аминов, особенно анилина, менее хорошо — воды и спиртов. Так, анилид *o*-нитрофенилуксусной кислоты из  $\omega$ -диазо-*o*-нитроацетофенона получен с 70%-ным выходом, а этиловый эфир этой же кислоты — с 60%-ным выходом<sup>162</sup>.  $\alpha$ -Нафтилацетамид выделен из соответствующего диазокетона с выходом 84%, а  $\alpha$ -нафтилуксусная кислота получается с выходом от 50<sup>162</sup> до 70%<sup>27</sup>.

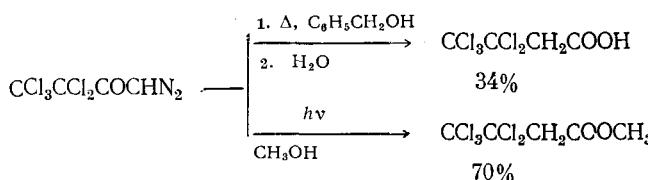
Пользуясь классическим методом, можно осуществлять перегруппировку диазокетонов в достаточно мягких условиях, однако продукты реакции бывают при этом сильно загрязнены следами коллоидального серебра или солей серебра. Выходы продуктов перегруппировки также не всегда удовлетворительны<sup>163, 164</sup>, поэтому в некоторых случаях предпочтительным оказывается термический способ перегруппировки. Так, с помощью термолиза анилид  $\alpha$ -1-нафтилпропионовой кислоты получен с 85%-ным выходом, в то время как выход самой кислоты при катализической перегруппировке того же исходного диазокетона составляет лишь 26%<sup>89</sup>. Перегруппировать диазокетоны, полученные из хлорангидридов *p*-анизовой и *p*-толуиловой кислот, в классических условиях вообще не удается, в то же время термолиз их в бензиловом спирте позволяет выделить гомологичные кислоты с выходами 76 и 79% соответственно<sup>89</sup>.

Наиболее широко примененным и самым удобным является фотолитический способ перегруппировки<sup>93, 94, 115, 165–172</sup>. В то время как выход дифенилкетена при термическом разложении азибензила<sup>73</sup> — 77%, фотолиз азибензила в течение трех часов позволяет выделить дифенилкетен с выходом 92%<sup>93</sup>. При облучении азибензила в водном диоксане образуется дифенилуксусная кислота<sup>92, 93, 169</sup> с превосходным выходом. Если облучение вести в этаноле, то получается этиловый эфир дифенилуксусной кислоты. Вейганд осуществил фотолиз диазоацетона в присутствии N-метиланилина и этилмеркаптана<sup>173</sup>, в результате чего получил N-метилаланилин и тиоэфир пропионовой кислоты с выходами 77 и 67% соответственно.

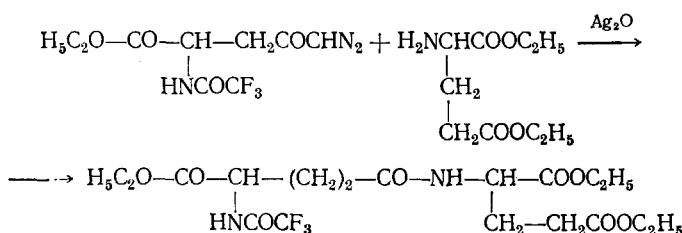


Фотолитический метод позволяет осуществлять перегруппировку Вольфа в наиболее мягких условиях, а потому, как правило, не сопровождается какими-либо побочными процессами и осмолением, от чего нельзя избавиться при разложении диазокетонов каталитическим или термическим путем.

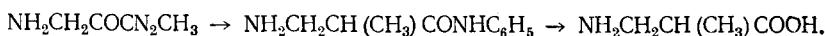
Особенно важно подчеркнуть, что фотолиз диазокетонов часто успешно применим и там, где термические и катализитические способы перегруппировки не дают положительных результатов<sup>4, 174-180</sup>. Так, диазометилтрихлорвинилкетон  $\text{CCl}_2=\text{CClCOCH}_2\text{N}_2$  из-за чувствительности к щелочам не перегруппированывается в классических условиях, но может быть превращен в соответствующую кислоту при УФ облучении<sup>175</sup>. Высокая устойчивость диазометилпентахлорэтилкетона делает невозможной перегруппировку этого диазокетона в классических условиях; осуществить перегруппировку удается с помощью термолиза в бензиловом спирте в присутствии коллидина при 150—190°<sup>89</sup> или посредством УФ облучения:



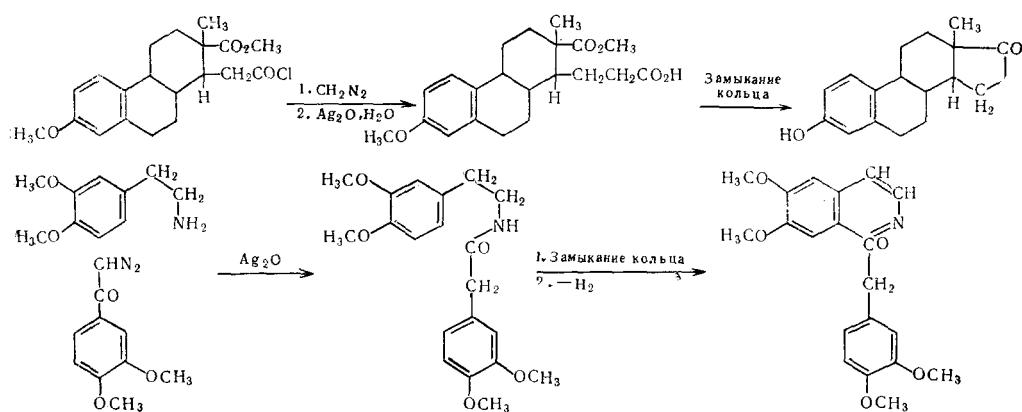
Мягкие условия реакции (при фотолизе или катализитическом разложении) дают возможность применять перегруппировку Вольфа для синтеза сложных соединений, содержащих функциональные группы. Так можно получать аминокислоты и их производные<sup>137-139,157,181</sup>, пептиды, полипептиды<sup>5,135,136</sup>. Например, из этилового эфира N-трифторацетил- $\omega$ -диазо- $\gamma$ -оксо-*l*-норвалина в присутствии этилового эфира глутаминовой кислоты с хорошим выходом образуется триэтиловый эфир N-трифторацетил- $\gamma$ -*l*-глутамил-*l*-глутаминовой кислоты<sup>134,182</sup>.



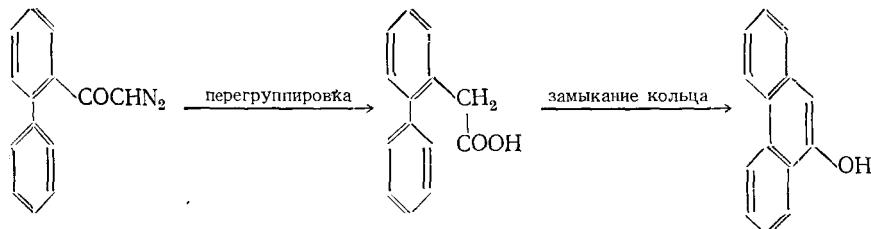
Интересный пример перегруппировки Вольфа приводит Баленович<sup>181</sup>, которому удалось получить  $\alpha$ -метил-3-аланин с 91%-ным выходом:



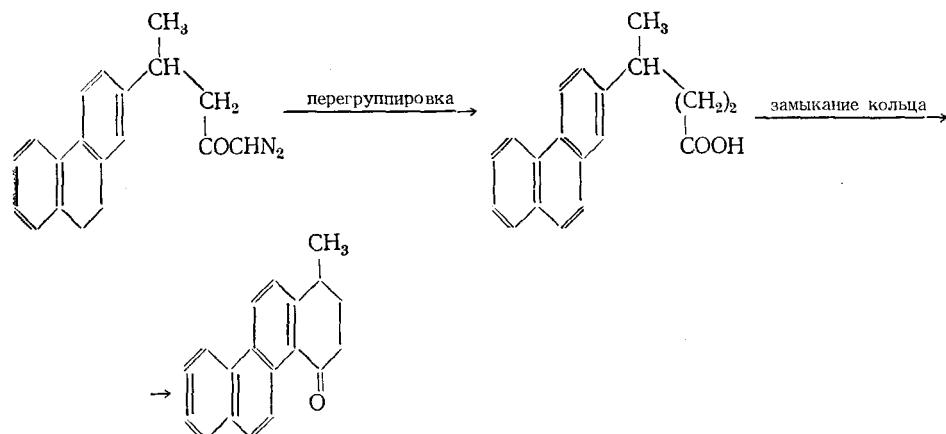
В работах этого автора перегруппировка Вольфа широко используется при превращении  $\alpha$ -аминокислот в  $\beta$ -аминокислоты<sup>5,157</sup>. С помощью перегруппировки Вольфа был получен ряд промежуточных продуктов для синтеза природных веществ, а в отдельных случаях и сами природные вещества, например, эстрон, папаверин<sup>183</sup>.



и ряд других родственных соединений<sup>141,184</sup>. Она позволяет получать труднодоступные соединения, а также те соединения, которые не могут быть получены другими путями. Так, в синтезе 9-оксифенантрена одной из стадий является перегруппировка Вольфа<sup>154</sup>:



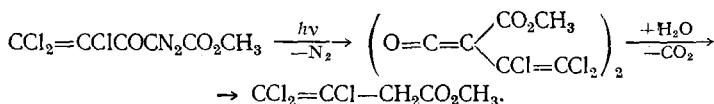
также, как при получении триметоксифенилуксусной кислоты<sup>185</sup>, 1-метил-4-оксо-1,2,3,4-тетрагидрохризена<sup>186</sup>:



Перегруппировка Вольфа успешно протекает и с диазокетонами, содержащими кратные связи<sup>122–125</sup>, причем лучшие результаты получаются при проведении перегруппировки в гомогенной среде — в присутствии бензоата серебра в триэтиламине. Вотиц<sup>125</sup>, воспользовавшись этим методом, выделил метиловый эфир нонин-7-карбоновой кислоты с выходом 80%, в то время как в классических условиях тот же эфир получается с 65%-ным выходом<sup>75</sup>.

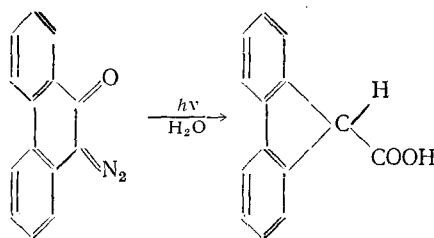
Сравнительно немногие  $\alpha$ -диазокетоны не способны подвергаться перегруппировке Вольфа. К ним относятся перфторированные диазокетоны: должны присутствовать по меньшей мере две метиленовые группы между перфторированным радикалом и карбонильной группой, чтобы выход при перегруппировке был удовлетворительным<sup>157, 179, 187, 188</sup>. Например, диазокетоны полученные из сполна фторированных пропионовой, масляной и валериановой кислот, не перегруппировываются по Вольфу, диазокетон  $C_3F_7CH_2COCHN_2$  дает лишь незначительное количество гомологичной кислоты, тогда как диазокетон  $C_3F_7(CH_2)_2COCHN_2$  перегруппированывается нормально и с хорошим выходом. В то же время показано<sup>159</sup>, что для диазокетонов, полученных из трифторуксусной и трихлоруксусной кислот, осуществлена перегруппировка Вольфа, но с удовлетворительным выходом из них получаются лишь эфиры гомологичных кислот, а сами кислоты, их амиды и анилиды получаются плохо.

Трифторацетилкарбэтоксикарбен и трихлорацетилкарбэтоксикарбен, возникающие при облучении трифторацетилдиазоуксусного и трихлоракетилдиазоуксусного эфиров, тоже не подвергаются перегруппировке Вольфа, вероятно, благодаря сильному электроотрицательному влиянию трифтор- или трихлорметильной группы<sup>177</sup>. Однако в одной из последних работ<sup>176</sup> показано, что фотолиз трихлоракрилоидиазоуксусного эфира ведет частично к продуктам нормальной перегруппировки:

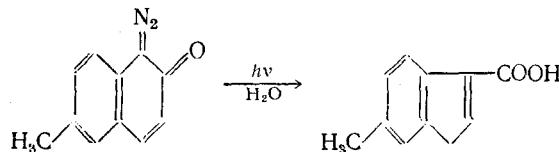


## 2. Перегруппировка Вольфа как метод сужения циклов

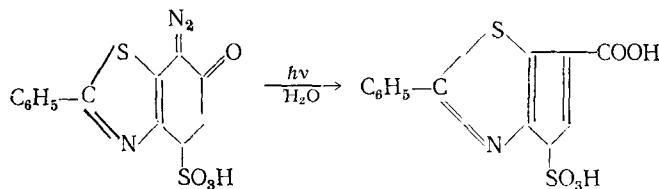
Большое значение имеет перегруппировка Вольфа в ряду циклических  $\alpha$ -диазокетонов, где она протекает с сужением циклов. Фотохимическая перегруппировка «хинондиазидов» или «диазокисей» является методом синтеза кислот ряда цикlopентадиена<sup>189—193</sup>. Так, при освещении фенантренхинон-9,10-диазида в водном диоксане с добавкой уксусной кислоты получается флуорен-9-карбоновая кислота с 80—88%-ным выходом<sup>189</sup>:



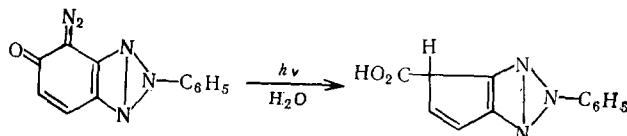
С 47%-ным выходом получена 5-метилинденкарбоновая-1 кислота в результате фотолиза 1-диазо-6-метилнафтохинона-2<sup>190</sup>.



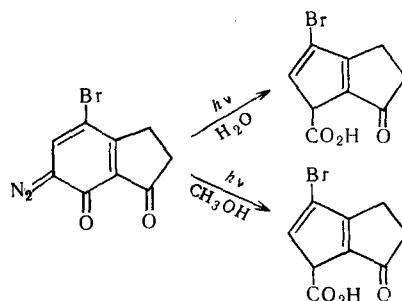
При освещении 2-фенилбензтиазолил-6,7-хинондиазида-(7)-4-сульфокислоты образуется соответствующая кислота<sup>190</sup>:



2-Фенилбензохинон-4,5-диазид-(4)-триазол-(1,2,3) дает 2-фенилцикlopентадиентриазол-(1,2,3)-4-карбоновую кислоту<sup>191</sup> с выходом 43%:

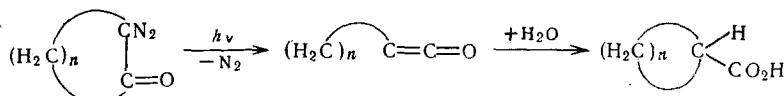


Хорнер с сотрудниками воспользовались перегруппировкой хинондиазидов и для получения производных пенталена<sup>121</sup>. Согласно их данным, облучение 4-броминданон-1-хинон-6,7-диазида-(6) в разбавленной соляной кислоте приводит к образованию соответствующей кислоты с выходом 15%:



а облучение того же соединения в метиловом спирте с добавкой концентрированной соляной кислоты дает метиловый эфир этой кислоты с выходом 75%.

Алициклические диазокетоны при фотолизе переходят в карбоновые кислоты сужением цикла<sup>55, 115, 169</sup>:



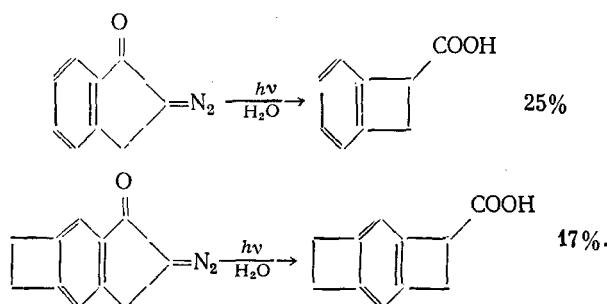
Стремление диазокетонов к перегруппировке столь велико, что часто образуются циклы, обладающие большим напряжением, чем исходные: из шестичленных — пятичленные, а из пятичленных — четырехчленные<sup>54, 58, 190, 192–202</sup>. Наблюдалось, правда, три случая в ряду пинана, когда перегруппировка Вольфа не имела места<sup>27</sup>. Однако, поскольку авторы не указали условий реакций, нельзя ничего сказать о причинах отсутствия перегруппировки в этих случаях.

При фотолизе диазокамфоры<sup>169</sup> в водной среде образуется 1,6,6-три-метилбицикло-[1,1,2]-гексанкарбоновая кислота с выходом 76% ( $R=OH$ ):

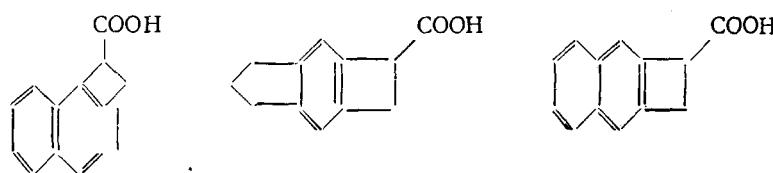


Облучение диазокамфоры, растворенной в этаноле, анилине, диэтиламине или диоксане, содержащем гидразин-гидрат, приводит соответственно к образованию этилового эфира ( $R=OC_2H_5$ ), анилида ( $R=NHC_6H_5$ ), диэтиламида ( $R=N(C_2H_5)_2$ ) или гидразида ( $R=NNHNH_2$ ) этой кислоты.

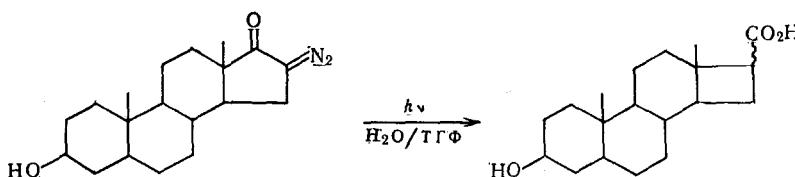
Хорнер с сотрудниками применили перегруппировку Вольфа для получения производных бензоцикlobутена, которые долгое время считались нестабильными<sup>115,194</sup>:



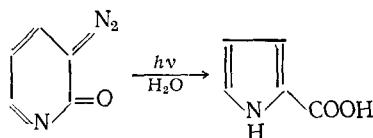
Несмотря на невысокие выходы в отдельных случаях, эта реакция нашла широкое применение для синтеза сложных конденсированных систем<sup>55,194</sup>:



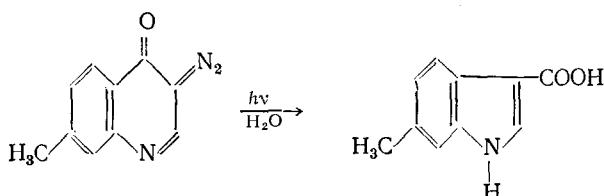
Имеется ряд интересных примеров сужения цикла и в ряду стероидов<sup>203-208</sup> и тритерпенов<sup>63</sup>. Так, облучение 16-диазоандростан-3- $\beta$ -ол-17-она приводит к D-норандостан-3- $\beta$ -ол-16-карбоновой кислоте<sup>208</sup>:



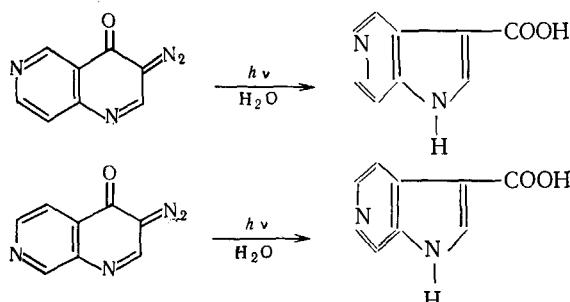
Значительно реже перегруппировку Вольфа применяли в ряду гетероциклических  $\alpha$ -диазокетонов. Лишь в 1953 г. Зюс с сотрудниками осуществил перегруппировку Вольфа для некоторых азотсодержащих гетероциклических  $\alpha$ -диазокетонов. Так, при фотолизе 2,3-пиридинхинондиазида-(3) ими получена пиррол-2-карбоновая кислота<sup>190</sup>:



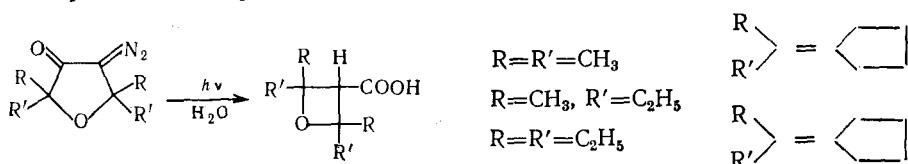
Этим же путем Зюсу удалось синтезировать ряд индолкарбоновых и азапиридинкарбоновых кислот<sup>209, 210</sup>. Так, 6-метилиндол-3-карбоновая кислота была им выделена с 80% -ным выходом<sup>209</sup>:



Фотолиз 6-азахинолинхинон-3,4-диазида-(3) и 7-азахинолинхинон-3,4-диазида-(3) дает соответственно 5-азаиндол-3-карбоновую и 6-азаиндол-3-карбоновую кислоты с выходами ~50%<sup>210</sup>:



Нами осуществлен переход от производных ряда фуранидина к кислотам ряда оксики триметилена<sup>117, 211, 212</sup>:



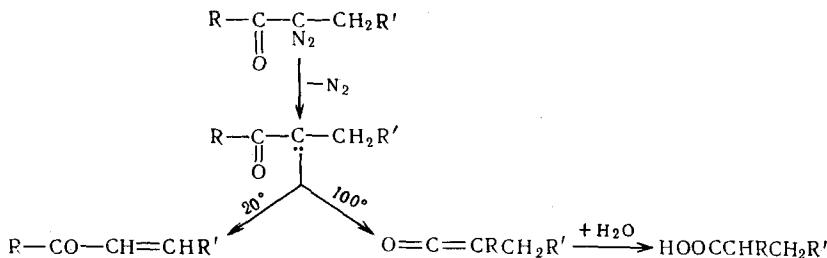
Реакцию проводили в классических условиях (в присутствии окиси серебра), термически и фотолитически. Наилучшие результаты получены при фотолизе 4-диазо-2,2,5,5-тетраалкилфуранидонов-3: выход 2,2,4,4-тетраалкилоксистан-3-карбоновых кислот при этом очень высок (60—97%), реакция проста в выполнении и не сопровождается образованием побочных продуктов. Отметим, что это первый пример перегруппировки Вольфа в ряду кислородсодержащих гетероциклических  $\alpha$ -диазокетонов.

#### V. О РЕАКЦИЯХ, КОНКУРИРУЮЩИХ С ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ ВОЛЬФА

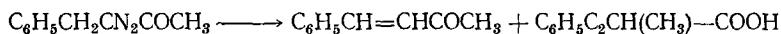
Для кетокарбена, являющегося первичным соединением, которое образуется при отщеплении азота от диазокетона, внутримолекулярная перегруппировка — не единственный путь стабилизации. В этом разделе рассматриваются основные превращения  $\alpha$ -диазокетонов, конкурирующие с перегруппировкой Вольфа.

### 1. Гидридное и алкильное перемещение

У диазокетонов типа  $\text{RCOCH}_2\text{N}_2\text{CH}_2\text{R}'$  наряду с перегруппировкой наблюдается гидридное смещение, ведущее к образованию  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов:

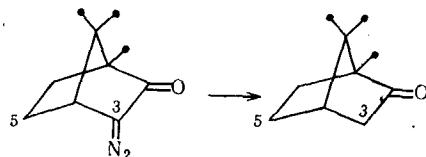


Количественное соотношение продуктов реакции зависит от условий ее проведения. При комнатной температуре кетокарбен главным образом превращается в  $\alpha,\beta$ -ненасыщенный кетон. Так, при разложении 4-фенил-3-диазобутанона-2 в присутствии окиси серебра Францен выделил 55% бензальцетона<sup>213</sup>:

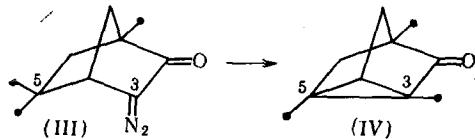


При температуре выше 100° преимущественно происходит перегруппировка и образование  $\alpha$ -бензилпропионовой кислоты. Францен показал также, что аналогично протекает реакция и в отсутствие катализатора при УФ облучении<sup>213</sup>.

Недавно была открыта новая реакция того же типа — алкильное перемещение<sup>77</sup>. Известно, что при нагревании диазокамфоры в присутствии меди в противовес фотолизу\*, который дает нормальный продукт перегруппировки Вольфа, происходит миграция атома водорода и образуется трициклен- $\beta$ -перициклокамфанон<sup>42</sup>:



В связи с этим были изучены соединения, в которых положение C<sub>5</sub> было занято. Так, из изоферхона был получен диазокетон (III), разложение которого в присутствии медной бронзы дает кетон (IV) с выходом 53%; в этом случае происходит миграция метильной группы и образование связи C<sub>3</sub>—C<sub>5</sub>:

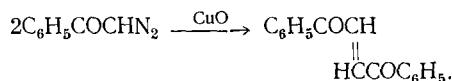


Следовательно, в данном случае С-алкилирование успешно конкурирует с перегруппировкой Вольфа.

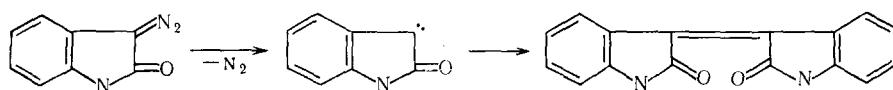
\* Есть и другие примеры, где фотолиз и термолиз диазокетонов приводят к различным продуктам реакции<sup>214</sup> (см. также стр. 631).

## 2. Димеризация и тримеризация

Уже упоминалось, что медь, как и серебро, ускоряет отщепление азота от диазокетонов и поэтому ее иногда применяют как катализатор при перегруппировке Вольфа. Однако в присутствии медных катализаторов перегруппировка диазокетона обычно подавлена димеризацией промежуточного кетокарбена до диацилэтилена<sup>78-86</sup>. Установлено, что в присутствии меди<sup>76</sup>, окиси меди<sup>82, 215-218</sup>, хлорида меди<sup>87, 219</sup>, ацетата или бензоата меди<sup>87</sup> образуются преимущественно неперегруппированные продукты реакции. Предполагается<sup>220</sup>, что медные катализаторы вызывают стабилизацию кетокарбена, которая так сильно снижает скорость перегруппировки его в кетен, что межмолекулярное взаимодействие начинает преобладать над внутримолекулярным превращением. Так, при нагревании диазоацетофенона в инертном растворителе в присутствии окиси меди образуется  $\alpha, \beta$ -дibenzoилэтилен, которому Паал<sup>221</sup> приспал *транс*-конфигурацию:

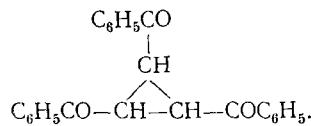


Аналогичным образом из соответствующих диазокетонов получены  $\alpha, \beta$ -дифенацетилэтилен  $C_6H_5CH_2COCH=CHCOCH_2C_6H_5$ ,  $\alpha, \beta$ -дистеарилэтилен  $C_{17}H_{35}COCH=CHCOCH_{17}H_{35}$  и. т. д.<sup>78</sup>. В некоторых случаях димеризация кетокарбенов в присутствии медных катализаторов протекает настолько легко, что эту реакцию используют как метод синтеза симметричных и даже несимметрических непредельных  $\gamma$ -дикетонов<sup>79-85, 241</sup>. Так был осуществлен, например, синтез изоиндиго<sup>223</sup>:



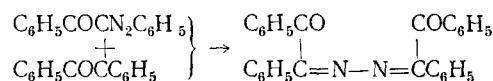
Аналогично протекает реакция с 2-диазоинданоном-1<sup>222</sup>.

В отдельных случаях<sup>73, 78</sup> наблюдалось более сложное межмолекулярное взаимодействие промежуточных кетокарбенов — тримеризация. Так, после кипячения диазоацетофенона в изоамиловом эфире Грундману удалось выделить очень небольшое количество *цикло*-1,2,3-трибензоилциклогептана<sup>78</sup>:

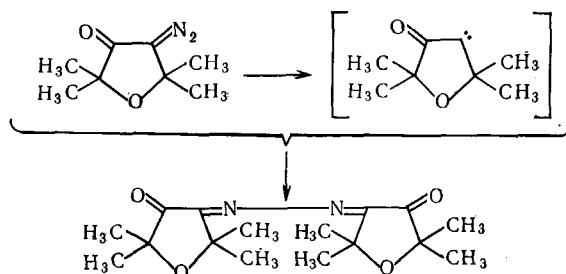


## 3. Образование кетазинов

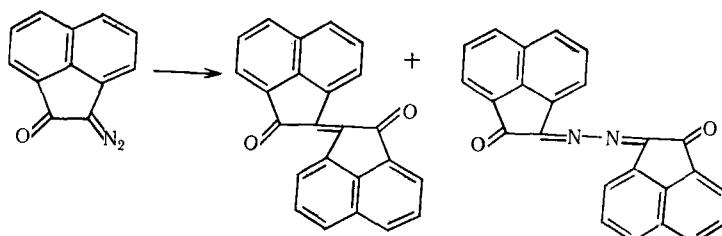
При термическом или термокаталитическом разложении диазокетонов возможен и иной тип межмолекулярных превращений — взаимодействие промежуточного кетокарбена с исходным диазосоединением<sup>224-227</sup>. Так, разложение азобензила в присутствии окиси меди приводит к образованию бензилфенилкетазина<sup>78</sup>:



Аналогичный ход реакции мы наблюдали и при термокатализитическом разложении 4-диазо-2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3<sup>212</sup>:



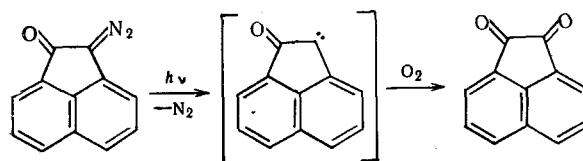
Термолиз 2-диазоаценафтенона-1<sup>228</sup> ведет к смеси двух продуктов: ди-аценафтилидениона и бис-аценафтенхинонкетазина:



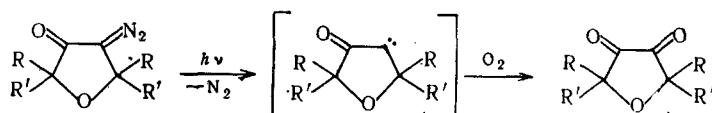
При пиролизе 1-метил-3-диазооксиндола также выделено соответствующее этиленовое производное и азин: 1,1'-диметилизоиндиго и 1,1'-диметилизатиназин<sup>229</sup>.

#### 4. Окисление промежуточных кетокарбенов

Случаи окисления карбенов описаны в литературе. Например, дифенилдиазометан на свету присоединяет кислород и превращается в бензофенон<sup>224</sup>. Очевидно, аналогичный процесс, нацело подавляющий перегруппировку Вольфа, происходит и в случае диазоаценафтенона<sup>115</sup>, при облучении которого удается выделить лишь соответствующий  $\alpha$ -дикетон:



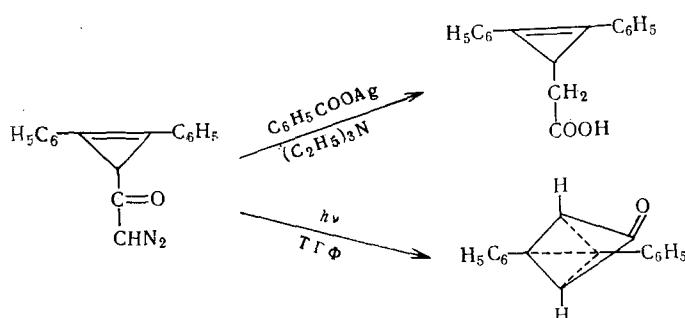
Образование незначительных количеств 2,2,5,5-тетраалкилфуранидонов-3,4 наблюдалось и нами при перегруппировке 4-диазо-2,2,5,5-тетраалкилфуранидонов-3<sup>212</sup>:



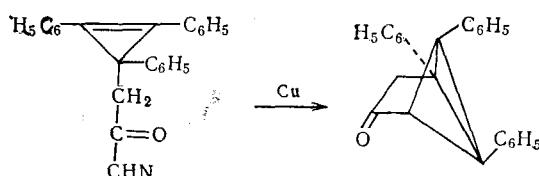
где R=R'=CH<sub>3</sub>; R=CH<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

## 5. Внутримолекулярное присоединение кетокарбенов к двойной связи

Необычный результат зафиксирован в недавней работе Мазамуне<sup>230, 231</sup>, который изучал перегруппировку 1,2-дифенил-3-диазометилкетоциклогептена. Им установлено, что нагревание этого диазокетона с бензоатом серебра в триэтиламине дает нормально и с хорошим выходом метиловый эфир гомологичной кислоты. Фотолиз того же диазокетона в тетрагидрофuranе приводит к образованию кетона, относящегося к трицикло-[1,1,1,0<sup>4,5</sup>] пентановой системе:

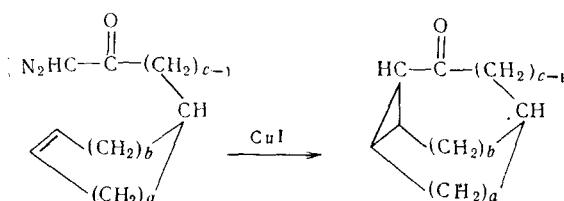


Следовательно, в данном случае  $\alpha$ -кетокарбен, возникающий при УФ облучении диазокетона, проявляет большее стремление к внутримолекулярному присоединению по двойной связи<sup>3, 4, 232–235</sup>, чем к перегруппировке. Превращение аналогичного типа наблюдали также Смэйл<sup>236</sup> и ряд других авторов<sup>237–240</sup>. Так, при кипячении 1-(1,2,3-трифенилциклогептена)-3-диазопропан-2-она в бензоле в присутствии медного порошка образуется 4,5,6-трифенилтрицикло-[2,1,1,0<sup>5,6</sup>]-гексан-2-он с 57%-ным выходом:



В приведенных примерах внутримолекулярное присоединение кетокарбена по двойной связи обусловлено, очевидно, особенностями строения исходных диазокетонов: наличием нуклеофильной двойной связи в молекуле диазокетона, а также напряженного непредельного трехчленного цикла, который исчезает в результате описанной реакции.

Деринг использовал катализическое разложение моноциклических диазокетонов, содержащих двойную связь в цикле, для синтеза трициклических систем<sup>239</sup>:



где  $a=0-4$ ;  $b=0-2$ ;  $c=1-2$ , которые получены им с препаративными выходами. Аналогичные превращения были проведены и другими авторами<sup>242, 243</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Huisgen, Angew. Chem., **67**, 439 (1955).
2. V. Franzen, Zt. Kationen, Chem. Ztg., **81**, 359 (1957).
3. И. Л. Куняц, Н. П. Гамбари, Е. М. Рохлин, Усп. химии, **27**, 1361 (1958).
4. W. Kirmse, Angew. Chem., **71**, 537 (1959).
5. F. Weygand, H. J. Bestmann, Там же, **72**, 535 (1960).
6. R. Huisgen, H. König, G. Binsch, H. J. Sturm, Там же, **73**, 368 (1961).
7. P. Miginicac, Bull. Soc. chim. France, **1962**, 2000.
8. R. Huisgen, Angew. Chem., **13**, 604 (1963).
9. W. Kirmse, Progress in organic Chemistry, v. 6. Butterworths, Washington, 1964, стр. 164.
10. В. Кирмсе, Химия карбенов, «Мир», М., 1966, стр. 141.
11. Г. Г. Розанцев, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, Усп. химии, **34**, 177 (1965).
12. F. Arndt, B. Eistert, W. Partale, Ber., **60**, 1364 (1927).
13. F. Arndt, B. Eistert, J. Amende, Ber., **61**, 1949 (1928).
14. F. Arndt, J. Amende, Ber., **61**, 1122 (1928).
15. W. Bradley, R. Robinson, J. Chem. Soc., **1928**, 1310.
16. R. E. Lutz и другие, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1813 (1946).
17. L. F. Fieser, R. B. Turner, Там же, **69**, 2338 (1947).
18. L. Canonica, Gazz. chim. ital., **80**, 412 (1950).
19. B. Eistert, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie I, Verlag Chemie, Weinheim, 1963, стр. 359.
20. W. Bradley, R. Robinson, J. Am. Chem. Soc., **52**, 1558 (1930).
21. D. S. Tarbell, J. A. Price, J. Org. Chem., **22**, 245 (1957).
22. Г. И. Браз, Т. В. Гортиńskaя, ЖХХ, **10**, 1751 (1940).
23. P. T. Lansbury, J. G. Colson, Chem. a. Ind., **1962**, 821.
24. Г. И. Браз, ЖХХ **11**, 851 (1941).
25. R. P. Kapoor, S. M. Gupta, J. Indian Chem. Soc., **38**, 776 (1961).
26. J. W. Cook, J. Chem. Soc., **1945**, 288.
27. B. Eistert, Angew. Chem., **54**, 124 (1941).
28. W. von Doering, M. Pomerantz, Tetrahedron Letters, **1964**, 961.
29. M. S. Newman, Ph. Beal, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1506 (1949).
30. M. Beerensboom, F. Fones, Там же, **71**, 1809 (1949).
31. B. Eistert, Angew. Chem., **61**, 185 (1949).
32. J. A. Moore, J. Org. Chem., **20**, 1607 (1955).
33. Ch. Grundmann, Lieb. Ann., **524**, 31 (1936).
34. K. Balenović, Experientia, **3**, 369 (1947).
35. P. Jates, D. G. Fornum, D. W. Wiley, Chem. a. Ind., **1958**, 69.
36. P. Jates, Tetrahedron, **18**, 881 (1962).
37. F. A. Vandenheuvel, P. Jates, Can. J. Res., **28B**, 556 (1950).
38. G. Oestermann, Bull. Soc. chim. France, **1949**, 256.
39. Th. Curtius, Ber., **22**, 2161 (1889).
40. Th. Curtius, K. Thun, J. prakt. Chem. [2], **44**, 182 (1891).
41. B. Eistert, W. Schade, Ber., **91**, 1411 (1958).
42. J. Bredt, W. Holz, J. prakt. Chem., **95**, 133 (1917).
43. R. Fuson, L. Armstrong, W. Shenk, J. Am. Chem. Soc., **66**, 964 (1944).
44. Th. Curtius, B. Kastner, J. prakt. Chem. [2], **83**, 215 (1911).
45. R. Fuson, L. Armstrong, W. Shenk, J. Am. Chem. Soc., **66**, 964 (1944).
46. B. Christensen, N. Steinberg, K. Hirschmann, Chem. a. Ind., **1958**, 1259.
47. И. К. Коробицына, Л. Л. Родина, ЖХХ, **34**, 2851 (1964).
48. M. Forster, A. Zimmerli, J. Chem. Soc., **97**, 2156 (1910).
49. M. S. Newman, A. Arkell, J. Org. Chem., **24**, 385 (1959).
50. O. Diels, K. Pflaumer, Ber., **48**, 223 (1915).
51. H. Morrison, J. Org. Chem., **26**, 2617 (1961).
52. H. Stetter, K. Kiehs, Ber., **98**, 1184 (1965).
53. M. Cava, R. Little, Chem. a. Ind., **1957**, 367.
54. K. Wiberg, B. Lowry, T. Colby, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3998 (1961).
55. M. Cava, R. Little, D. Napier, Там же, **80**, 2257 (1958).
56. W. Ried, R. Dietrich, Ber., **94**, 387 (1961).
57. L. Horner, W. Dürckheimer, Ber., **95**, 1206 (1962).
58. L. Horner, K. H. Weber, Ber., **95**, 1227 (1962).
59. L. Horner, K. H. Weber, Ber., **96**, 1568 (1963).
60. L. Horner, K.-H. Teichmann, K.-H. Weber, E. Geyer, Ber., **98**, 1233 (1965).
61. M. Forster, J. Chem. Soc., **107**, 260 (1915).
62. J. Meinwald, P. G. Gassman, E. G. Miller, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4751 (1959).

63. S. Hunbeck, Ber., **98**, 1837 (1965).
64. M. Regitz, Tetrahedron Letters, **22**, 1403 (1964).
65. W. Bamford, T. Stevens, J. Chem. Soc., **1952**, 4735.
66. L. Friedmann, H. Schechter, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5512 (1959).
67. M. Regitz, Ber., **98**, 1210 (1965).
68. M. Rosenberg, P. Jates, Tetrahedron Letters, **33**, 2285 (1964).
69. M. Regitz, Ber., **97**, 2742 (1964).
70. M. Regitz, G. Heck, Ber., **97**, 1482 (1964).
71. L. Wolff, Lieb. Ann., **325**, 129 (1902).
72. L. Wolff, Там же, **394**, 23 (1912).
73. G. Schroeter, Ber., **42**, 2346 (1909).
74. G. Schroeter, Ber., **49**, 2704 (1916).
75. В. Бахман, В. Струве, Синтез Арнданта — Айстерта в сб. Органические реакции, т. 1, ИЛ, М., 1948, стр. 53.
76. P. Jates, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5376 (1952).
77. P. Jates, S. Danishefsky, Там же, **84**, 879 (1962).
78. Ch. Grundmann, Lieb. Ann., **536**, 26 (1938).
79. I. Ernest, Chern. Listy, **45**, 262 (1951).
80. I. Ernest, Czech. Coll. Chem. Commun., **19**, 1179 (1954).
81. V. Hnevsova, V. Smelý, I. Ernest, Там же, **21**, 1459 (1956).
82. I. Ernest, Z. Linhartová, Там же, **24**, 2072 (1959).
83. I. Ernest, J. Stanek, Там же, **24**, 530 (1959).
84. I. Ernest, H. Jelinková, Там же, **24**, 3341 (1959).
85. I. Ernest, H. Jelinková, Там же, **24**, 1022 (1959).
86. M. Aeberli, Helv. Chim. Acta, **33**, 503 (1950).
87. P. Jates, J. Fugger, Chem. a. Ind., **1957**, 1511.
88. H. Krzikalla, B. Eisterl, J. prakt. Chem., **143**, 50, 55 (1935).
89. A. Wilds, A. Meader, J. Org. Chem., **13**, 763 (1948).
90. А. Шёнберг, Препаративная органическая фотохимия, ИЛ, М., 1963, стр. 295.
91. B. Eisterl, Ber., **68**, 208 (1935).
92. V. Franzen, Lieb. Ann., **614**, 31 (1958).
93. L. Horner, E. Spietschka, A. Gross, Там же, **573**, 17, 26 (1951).
94. L. Horner, E. Spietschka, Ber., **85**, 225 (1952).
95. H. Gilman, Ch. E. Adams, Rec. trav. chim., **48**, 464 (1929).
96. В. Хенфорд, Дж. Зацер, Получение кетенов и их димеров в сб. Органические реакции, т. 3, ИЛ, М., 1957, стр. 110.
97. P. Jates, T. Clark, Tetrahedron Letters, **13**, 435 (1961).
98. K. B. Wiberg, T. W. Hutton, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5367 (1954).
99. R. Pummege, E. Buchta, Ber., **69**, 1005 (1936).
100. J. E. Baldwin, Tetrahedron, **20**, 2933 (1964).
101. P. Jates, E. W. Robb, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5760 (1957).
102. E. Bamberger, M. Baum, L. Schlein, J. prakt. Chem. [2], **105**, 266 (1955).
103. W. Ried, R. Dietrich, Naturwiss., **46**, 474 (1959).
104. W. Ried, R. Dietrich, Lieb. Ann., **639**, 32 (1961).
105. W. Ried, R. Dietrich, Там же, **666**, 113, 135 (1963).
106. W. Ried, H. Mengler, Angew. Chem., **73**, 218 (1961).
107. W. Ried, Hg. Appel, Lieb. Ann., **646**, 82 (1961).
108. W. Ried, H. Mengler, Там же, **651**, 54 (1962).
109. H. Stetter, K. Kiehs, Tetrahedron Letters, **47**, 3531 (1964).
110. A. Cook, D. Jones, J. Chem. Soc., **1941**, 189.
111. W. Kirmse, L. Horner, Ber., **89**, 2759 (1936).
112. L. Horner, E. Spietschka, Ber., **89**, 2763 (1956).
113. C. Huggett, R. Arnold, T. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **64**, 3043 (1942).
114. G. Schroeter, Ber., **42**, 3361 (1909).
115. L. Horner, W. Kirmse, K. Muth, Ber., **91**, 430 (1958).
116. J. K. Stille, P. Cassidy, L. Plummer, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1318 (1963).
117. И. К. Коробицына, Л. Л. Родина, ЖОРХ, **1**, 932 (1965).
118. Е. Мюллер, Новые взгляды в органической химии, под ред. А. Н. Несмиянова, ИЛ, М., 1960, стр. 591.
119. G. Baddeley, G. Holt, J. Kenner, Nature, **163**, 766 (1949).
120. O. Süs, M. Glos, K. Möller, H.-D. Eberhardt, Lieb. Ann., **583**, 150 (1953).
121. L. Horner, H.-G. Schmelzer, H.-U. von Eltz, K. Habig, Там же, **661**, 44 (1963).
122. M. S. Newman, Ph. F. Beal, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5163 (1950).
123. A. J. Ultee, J. D. D. Soons, Rec. trav. chim., **71**, 565 (1951).
124. J. H. Looker, L. L. Braun, J. Org. Chem., **23**, 1062 (1958).
125. J. Wotiz, S. Buso, Там же, **20**, 210 (1955).
126. W. H. Urry, M. S. Kharasch, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1438 (1944).
127. W. H. Urry, N. Nicolaides, Там же, **74**, 5163 (1952).

128. S. Winstein, F. H. Seibold, Там же, **69**, 2916 (1947).  
 129. F. H. Seibold, Там же, **75**, 2533 (1953).  
 130. D. Y. Curtin, M. J. Hurwitz, Там же, **74**, 5381 (1952).  
 131. P. D. Bartlett, J. D. Cotman, Там же, **72**, 3095 (1950).  
 132. M. J. S. Dewar, The electronic theory of organic chemistry, London, 1949, стр. 222.  
 133. K. Balenović, N. Stimac, Croat. chem. Acta, **29**, 153 (1957).  
 134. F. Weygand, P. Klinke, I. Eigen, Ber., **90**, 1896 (1957).  
 135. D. Fles, Croat. chem. Acta, **28**, 73 (1956).  
 136. D. Fles, Там же, **29**, 79 (1957).  
 137. K. Balenović, V. Thaller, L. Filipović, Helv. Chim. Acta, **34**, 744 (1951).  
 138. K. Balenović, J. Dvornik, J. Chem. Soc., **1954**, 2976.  
 139. K. Balenović, D. Fles, J. Jambresić, Croat. chem. Acta, **28**, 303 (1956).  
 140. J. F. Lane, E. S. Wallis, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1674 (1941).  
 141. Н. А. Преображенский, А. М. Полякова, В. А. Преображенский, Ber., **68**, 850 (1935).  
 142. K. J. Sax, W. Bergmann, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1910 (1955).  
 143. C. D. Gutsche, Там же, **70**, 4150 (1948).  
 144. J. F. Lane, E. S. Wallis, J. Org. Chem., **6**, 443 (1941).  
 145. F. Bell, J. Chem. Soc., **1934**, 835.  
 146. J. F. Lane, J. Willenz, A. Weissberger, E. S. Wallis, J. Org. Chem., **5**, 276 (1940).  
 147. K. Wiberg, T. Hutton, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1640 (1956).  
 148. M. Crook, W. Davies, J. Chem. Soc., **1937**, 1697.  
 149. W. E. Bachmann, J. C. Sheehan, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2687 (1940).  
 150. A. Burger, S. Avakian, J. Org. Chem., **5**, 606 (1940).  
 151. F. Litvan, R. Robinson, J. Chem. Soc., **1938**, 1997.  
 152. J. Walker, Там же, **1940**, 1304.  
 153. M. Kloetzel, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1708 (1940).  
 154. A. Schönberg, F. Warren, J. Chem. Soc., **1939**, 1838, 1840.  
 155. L. Fieser, G. Kilmer, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1354 (1940).  
 156. B. Eistert, Ber., **69**, 1074 (1936).  
 157. K. Balenović, I. Jambrešić, I. Ranogajeć, Croat. chem. Acta, **29**, 87 (1957).  
 158. J. Michalský, I. Raková, J. prakt. Chem., **8**, 181 (1959).  
 159. F. Brown, W. K. R. Musgrave, J. Chem. Soc., **1953**, 2087.  
 160. R. Grewé, A. Borkanz, Ber., **88**, 49 (1955).  
 161. J. Ratuský, F. Šorm, Coll. Czech. Chem. Commun., **23**, 467 (1958).  
 162. F. Arndt, B. Eistert, Ber., **68**, 200 (1935).  
 163. H. Gilman, Lee C. Cheney, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3149 (1939).  
 164. T. Reichstein, H. Morsman, Helv. Chim. Acta, **17**, 1119 (1934).  
 165. O. Süs, Lieb. Ann., **556**, 65 (1944).  
 166. O. Süs, Там же, **556**, 85 (1944).  
 167. L. Horner, H. Stöhr, Ber., **85**, 993 (1952).  
 168. L. Horner, E. Spietschka, Angew. Chem., **65**, 259 (1953).  
 169. L. Horner, E. Spietschka, Ber., **88**, 934 (1955).  
 170. W. Kirmse, L. Horner, Lieb. Ann., **614**, 4 (1958).  
 171. W. Kirmse, L. Horner, Там же, **625**, 34 (1959).  
 172. R. L. Little, Dissertation Abstr., **18**, 791 (1958).  
 173. F. Weygand, H. Bestmann, Ber., **92**, 528 (1959).  
 174. A. Roedig, R. Maier, Ber., **86**, 1467 (1953).  
 175. A. Roedig, H. Lunk, Ber., **87**, 971 (1954).  
 176. A. Roedig, E. Fahr, H. Aman, Ber., **97**, 77 (1964).  
 177. F. Weygand, W. Schwenke, H. J. Bestmann, Angew. Chem., **70**, 506 (1958).  
 178. Б. Дяткин, Е. П. Мочалина, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1035.  
 179. F. J. Buckle, F. L. M. Pattison, B. C. Saunders, J. Chem. Soc., **1949**, 1471, 2774.  
 180. F. Brown, W. K. R. Musgrave, Там же, **1953**, 2087.  
 181. K. Balenović, Chem. a. Ind., **1955**, 1673.  
 182. F. Weygand, Ber., **91**, 1037 (1958).  
 183. W. Bachmann, J. Am. Chem. Soc., **62**, 827 (1940).  
 184. C. Schöpf, Ann., **544**, 69 (1940).  
 185. K. Slotta, Ztschr. physiol. Chem., **238**, 16 (1936).  
 186. W. Bachmann, J. Org. Chem., **5**, 416 (1940).  
 187. F. Weygand, H. Dworschak, K. Koch, St. Konstas, Angew. Chem., **73**, 409 (1961).  
 188. J. Parker, J. Org. Chem., **23**, 1166 (1958).  
 189. O. Süs, H. Steppan, R. Dietrich, Lieb. Ann., **617**, 20 (1958).  
 190. O. Süs, K. Möller, Там же, **593**, 91 (1955).  
 191. O. Süs, Там же, **579**, 133 (1953).

192. J. de Jonge, R. Dijkstra, Rec. trav. chim., **67**, 328 (1948).  
 193. J. de Jonge, J. H. Alink, R. Dijkstra, Там же, **69**, 1448 (1958).  
 194. L. Horner, K. Muth, H. Schmelzer, Ber., **92**, 2953 (1959).  
 195. A. T. Blomquist, Ch. Bottomley, Lieb. Ann., **653**, 67 (1962).  
 196. A. T. Blomquist, F. W. Schlaeger, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4547 (1961).  
 197. N. L. Allinger, L. A. Freiberg, R. B. Hermann, M. A. Miller, Там же, **85**, 1171 (1963).  
 198. J. Meinwald, A. Lewis, P. G. Gassman, Там же, **82**, 2649 (1960).  
 199. J. Meinwald, P. G. Gassman, Там же, **82**, 2857 (1960).  
 200. J. Meinwald, A. Lewis, P. G. Gassman, Там же, **84**, 977 (1962).  
 201. L. Horner, D. W. Baston, Ber., **98**, 1252 (1965).  
 202. J. Meinwald, C. B. Jensen, A. Lewis, C. Switherbank, J. Org. Chem., **29**, 3469 (1964).  
 203. A. Hassner, A. W. Coulter, W. S. Seese, Tetrahedron Letters, **1962**, 759.  
 204. G. Muller, Ch. Huynh, J. Mathieck, Bull. Soc. chim. France, **1962**, 296.  
 205. M. P. Cava, E. Moroz, J. Am. Chem. Soc., **84**, 115 (1962).  
 206. J. Meinwald, G. G. Curtis, P. G. Gassman, Там же, **84**, 116 (1962).  
 207. S. Huneck, Tetrahedron Letters, **1963**, 375.  
 208. J. L. Mateos, O. Chao, H. Flores, Tetrahedron, **19**, 1051 (1963).  
 209. O. Süs, K. Möller, Lieb. Ann., **599**, 233 (1956).  
 210. K. Möller, O. Süs, Там же, **612**, 153 (1958).  
 211. И. К. Коробицына, Л. Л. Родина, Л. М. Сташкова, ЖОХ, **33**, 3109 (1963).  
 212. И. К. Коробицына, Л. Л. Родина, Л. М. Сташкова, Химия гетероциклических соединений, **2**, 843 (1966).  
 213. V. Franzen, Lieb. Ann., **602**, 202 (1957).  
 214. A. L. Wilds, J. van der Berghe, C. H. Winestock, R. L. von Trebra, N. F. Woolsey, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1503 (1962).  
 215. H. Erlenmeyer, M. Aeberli, Helv. Chim. Acta, **31**, 28 (1948).  
 216. R. Casanova, T. Reichstein, Там же, **32**, 647 (1949).  
 217. Ch. Engel, Pl. Plattner, Там же, **32**, 2475 (1949).  
 218. R. Casanova, T. Reichstein, Там же, **33**, 417 (1950).  
 219. J. Erickson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5301 (1951).  
 220. R. Huisgen, Ber., **97**, 2628 (1964).  
 221. C. Paal, Ber., **33**, 3795 (1900).  
 222. P. K. Banerjee, D. Mukhopadhyay, D. N. Cahudhury, J. Indian Chem. Soc., **42**, 115 (1965).  
 223. H. Staudinger, J. Goldstein, Ber., **49**, 1923 (1916).  
 224. W. Kirmse, L. Horner, H. Hoffmann, Lieb. Ann., **614**, 19 (1958).  
 225. H. Reimlinger, Angew. Chem., **74**, 153 (1962).  
 226. H. Reimlinger, Ber., **97**, 339 (1964).  
 227. C. Oberberger, J. Anselme, J. Org. Chem., **29**, 1188 (1964).  
 228. W. Ried, H. Lohwasser, Lieb. Ann., **683**, 118 (1965).  
 229. E. J. Moriconi, J. J. Murray, J. Org. Chem., **29**, 3577 (1964).  
 230. S. Masamune, J. Am. Chem. Soc., **86**, 735 (1964).  
 231. S. Masamune, N. Castellucci, Proc. Chem. Soc., **1964**, 298.  
 232. J. Novak, Coll. Czech. Chem. Comm., **22**, 1836 (1957).  
 233. F. Sorm, Там же, **12**, 245 (1947).  
 234. P. C. Guha, Ber., **71**, 2665 (1938).  
 235. W. Treibs, Lieb. Ann., **598**, 38 (1956).  
 236. A. Small, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2091 (1964).  
 237. F. Weygand, K. Koch, Angew. Chem., **73**, 531 (1961).  
 238. G. Stork, J. Ficini, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4678 (1961).  
 239. W. von Doering, E. T. Fossel, R. L. Kaye, Tetrahedron, **21**, 25 (1965).  
 240. D. Becker, H. J. E. Loewenthal, Coll. Chem. Commun., **8**, 149 (1965).  
 241. Yu. A. Zhdanov, V. I. Kornilov, G. V. Bogdanova, Carbohydrate Res., **3**, 139 (1966).  
 242. V. Ioan, M. Popovici, E. Mosanu, M. Elian, C. D. Nenitescu, Rev. roumaine chim., **10**, 185 (1965).  
 243. M. Fawzi, D. Gutsche, J. Org. Chem., **31**, 1390 (1966).

Ленинградский гос. университет