

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

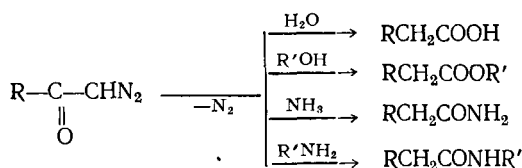
Высокая реакционная способность и сравнительно легкая доступность α -диазокетонов способствуют быстрому развитию химии этого своеобразного класса органических соединений (см. важнейшие обзорные статьи ¹⁻¹¹).

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

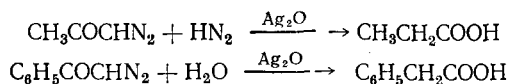
Среди разнообразных превращений α -диазокетонов наибольший интерес представляет перегруппировка Вольфа. Многочисленные сведения, накопленные более чем за 50 лет со времени ее открытия, богатый экспериментальный материал, полученный в последние годы, а также отсутствие обзорных работ, посвященных специально 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

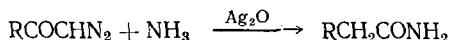
Перегруппировка Вольфа — превращение α -диазокетонов в кислоты или их производные — происходит при нагревании, под действием катализаторов или при УФ облучении в присутствии воды, спиртов, аммиака, аминов и т. п.



В 1902 г. Вольф, изучая свойства диазокетонов^{71, 72}, установил на примере диазоацетона и диазоацетофенона, что при взаимодействии указанных соединений с водой в присутствии окиси серебра происходит не обычная 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 холоду дают амиды:



Аналогичную перегруппировку, независимо от Вольфа, наблюдал в 1909 г. Шрётер^{73, 74} на примере азибензила (фенилбензоилдиазометана), 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^{72, 75}. Значительно реже пользуются мелкокораздробленными платиной⁷² или медью⁷⁶. 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^{77–86}. Исключение составляет иодид одновалентной меди, который позволяет осуществлять перегруппировку в более мягких условиях⁸⁷.

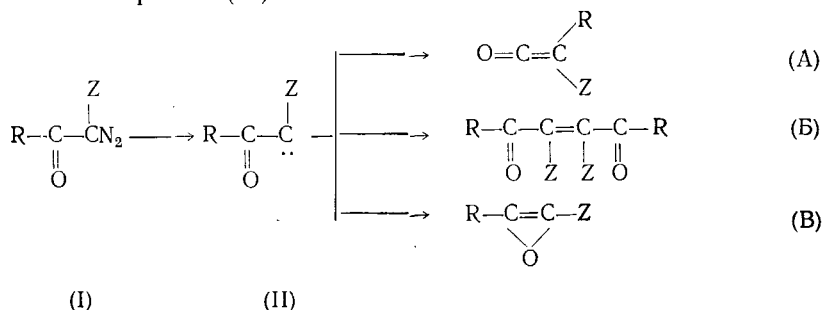
Термическую перегруппировку α -диазокетонов применяют реже, чем каталитическую, ибо более жесткие условия вызывают опасность разложения исходных соединений. В то же время этот способ перегруппировки дает очень хорошие результаты при получении производных кислот — анилидов и некоторых эфиров^{75, 88, 89}.

Значительные преимущества фотолиза⁹⁰ 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.

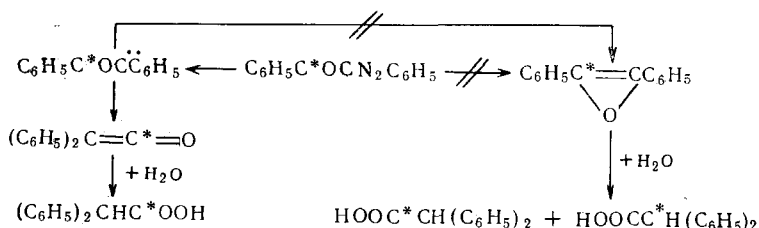
Механизм перегруппировки Вольфа в настоящее время изучен достаточно полно. Еще Вольф видел причину открытой им реакции в отщеплении азота^{71, 72}: при отщеплении азота от молекулы диазокетона получается остаток со свободными валентностями у атома углерода, перегруппировывающийся в кетен, который, взаимодействуя 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):

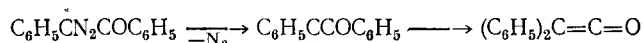


Октетный пробел в промежуточном соединении (II) может быть заполнен тремя различными способами: А, Б и В. Переход II→А приводит к образованию кетена, а из него — кислот или их производных, т. е. является нормальной перегруппировкой Вольфа. Бимолекулярная реакция II→Б встречается относительно редко у диазокетонов (подробнее см. стр. 629). Обычно она происходит, когда R — донорная группа, например этоксил; как известно, диазоуксусный эфир в условиях перегруппировки Вольфа легко превращается в диэтиловый эфир фумаровой кислоты⁹¹. Францен доказал, что при перегруппировке Вольфа окись ацетилен не образуется в качестве промежуточного соединения (II→В)⁹². Он осуществил фотохимическое и термическое разложение азибензила, содержащего меченый 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:

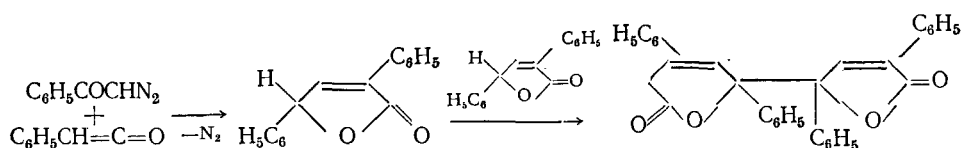


Таким образом, в случае, когда R — углеводородный радикал, следует ожидать перехода II→А, т. е. перегруппировки Вольфа.

Промежуточное образование кетенов при перегруппировке диазокетонов в ряде случаев было доказано экспериментально^{73, 93–95}. Так, Шрётер выделил дифенилкетен при термоллизе азибензила в апротонном растворителе⁷³:

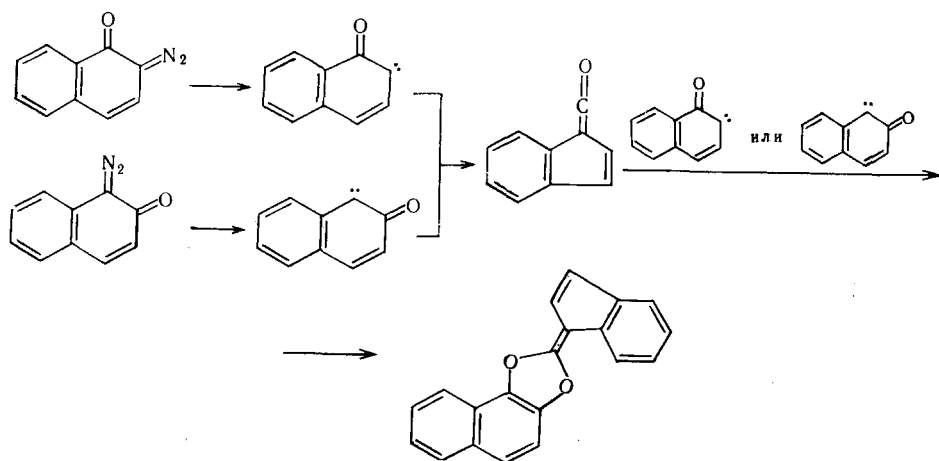


Однако чаще при разложении диазокетонов в инертных растворителях получаются не сами кетены, а продукты их дальнейшего превращения, что объясняется их склонностью к полимеризации⁹⁶, а также к взаимодействию с исходными диазокетонами или кетокарбенами, возникающими при отщеплении от последних азота. Так, термоллиз α-диазоацетофенона в додекане привел к образованию дилактона, которому в настоящее время приписали следующую структуру⁹⁷:



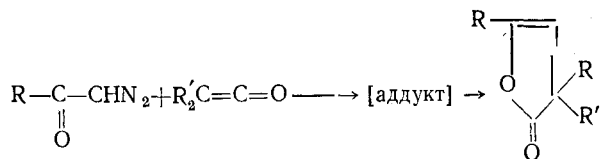
Образование этого соединения авторы объясняют взаимодействием кетена, возникающего в результате перегруппировки с промежуточным кетокарбеном⁹⁸⁻¹⁰⁰.

Очевидно, аналогичный процесс имеет место при термическом разложении диазонафтохинонов¹⁰¹:

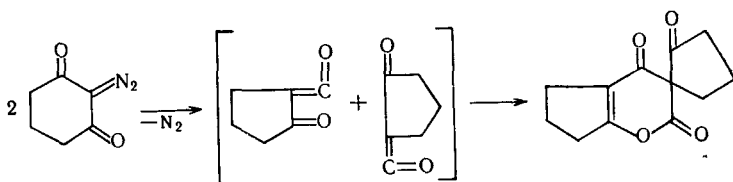


и в ряде других случаев¹⁰²⁻¹⁰⁵.

О взаимодействии кетенов с диазокетонами, приводящем к образованию β,γ -ненасыщенных лактонов, сообщают Рид и Менглер¹⁰⁶⁻¹⁰⁸, которые полагают, что при действии кетена на диазокетон возникает короткоживущий продукт присоединения, стабилизирующийся путем отщепления молекулы азота в ненасыщенный лактон:

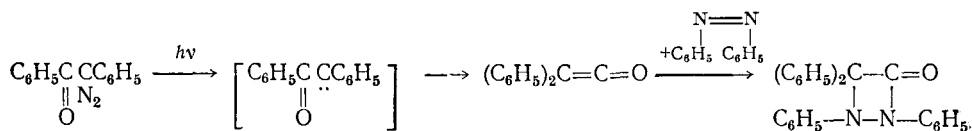


Интересный результат получил недавно Штеттер с сотрудниками¹⁰⁹ при термоллизе 2-диазодигидрорезорцина в ксилоле:

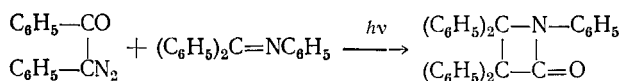


Образование конечного продукта реакции может быть объяснено лишь перегруппировкой Вольфа исходного диазокетона и последующей димеризацией возникающего при этом кетена.

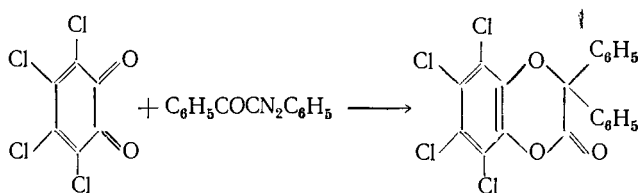
Во многих случаях образование кетенов при перегруппировке Вольфа доказано реакциями последних со специально добавленными реагентами. Например, при освещении азибензила в присутствии азобензола получается кристаллический аддукт — производное 1,2-азабициклобутана⁹³:



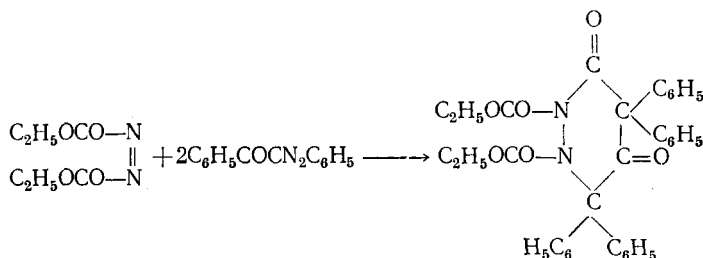
Это же соединение Кук и Джонс¹¹⁰ получили из дифенилкетена и *цис*-азобензола. Кетены могут присоединяться и к азометинам (основаниям Шиффа), давая β-лактамы¹¹¹:



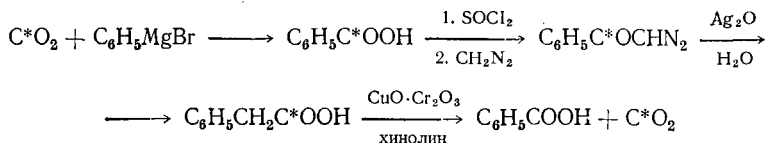
Уловить возникающий при фотолизе азибензила кетен удалось также и при проведении реакции с тетрахлор-*о*-хиноном⁹³:



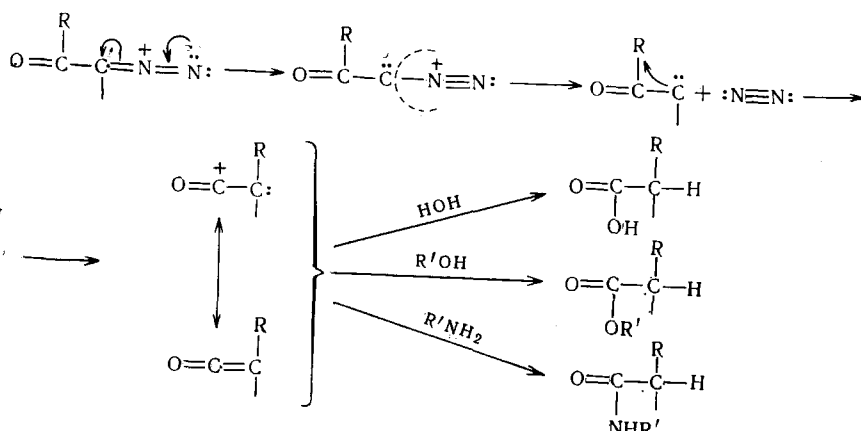
и при совместном облучении азибензила с диэтиловым эфиром азодикарбоновой кислоты¹¹²:



Превращение карбонильной группы диазокетона в карбоксильную с несомненностью установлено следующим циклом реакций, проведенных с применением радиоактивного углерода¹¹³:

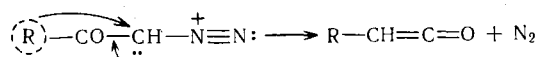


Таким образом, механизм перегруппировки Вольфа может быть представлен следующей схемой:



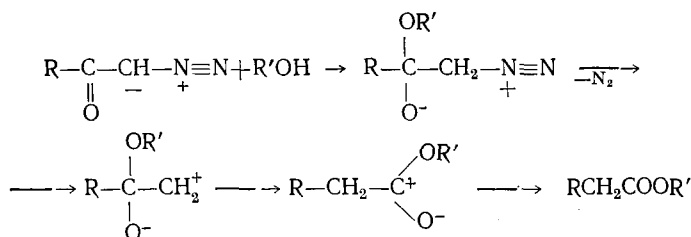
На первой стадии разложение диазокетона с отщеплением азота ведет к появлению кетокарбена, характеризующегося дефицитом электронов. Стабилизируется кетокарбен путем атаки на электронную пару связи в β -положении. Образующийся в результате этого кетен в зависимости от условий реакции превращается в кислоту,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

Однако, по мнению некоторых авторов¹, при перегруппировке Вольфа структура оксокарбена реализуется неполностью, поскольку предполагается, что в ряде случаев перескок карбаниона происходит синхронно с отщеплением молекулы азота:



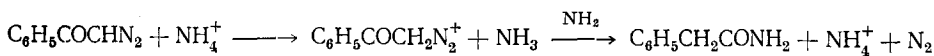
При перегруппировке фенилбензоилдiazометана в присутствии спирта побочно образуется эфир бензоина¹¹⁴ (т. е. молекула азота отщепляется до перегруппировки); в некоторых случаях наблюдается образование продуктов окисления промежуточного карбена¹¹⁵⁻¹¹⁷. Оба эти факта противоречат синхронному механизму.

Мюллер сформулировал механизмы перегруппировки диазокетонов в присутствии спирта или воды следующим образом¹¹⁸:



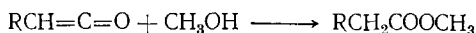
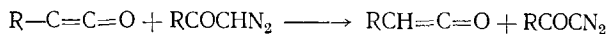
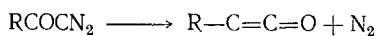
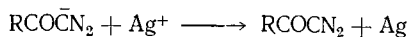
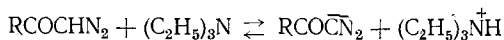
Однако доказательства промежуточного образования бетаина отсутствуют.

Предлагались и другие механизмы перегруппировки Вольфа. Так, Бэдли, Холт и Кеннер считают, что перегруппировка идет через промежуточное образование диазоний-катиона¹¹⁹:



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^{120,121}, совсем отрицать возможность образования катиона диазония нельзя.

Ньюмен и Бил¹²², успешно осуществившие пере­группировку Вольфа в гомогенной среде в метаноле в присутствии бензоата серебра и триэтиламина^{123–125}, считают, что в этих условиях пере­группировка идет по цепному механизму

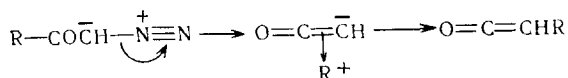


Это подтверждается, по их мнению, следующими данными: 1) реакция не идет с диазо­кетонами типа $\text{RCOCN}_2\text{CH}_3$, что указывает на необходимость присутствия водорода у α -углеродного атома; 2) при добавлении гидрохинона реакция прекращается, что вызывается, очевидно, восстановлением иона серебра 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^{126–131}. 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 Дьюар¹³² предложил придать промежуточному соединению классическую форму π -комплекса:

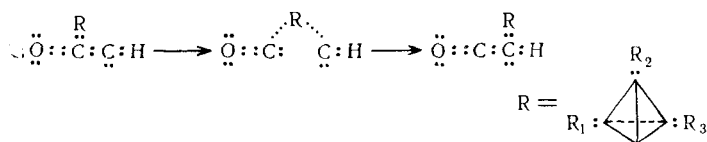


Это хорошо согласуется, по его мнению, с тем фактом, что пере­группировка Вольфа является внутримолекулярной пере­группировкой.

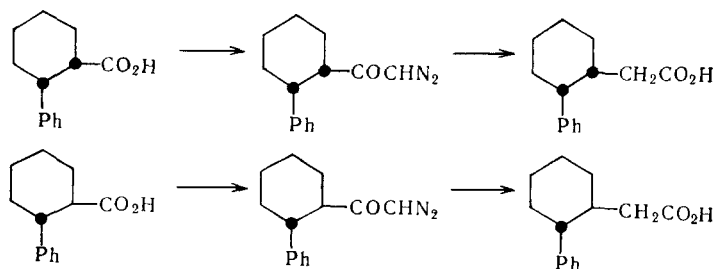
III. СТЕРЕОХИМИЯ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ВОЛЬФА

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

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. Результаты многочисленных исследований установлено, что если перегруппировке Вольфа подвергаются оптически активные вещества, то продукты этой перегруппировки тоже являются оптически активными¹³³⁻¹³⁹. 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 схемы¹⁴⁰:

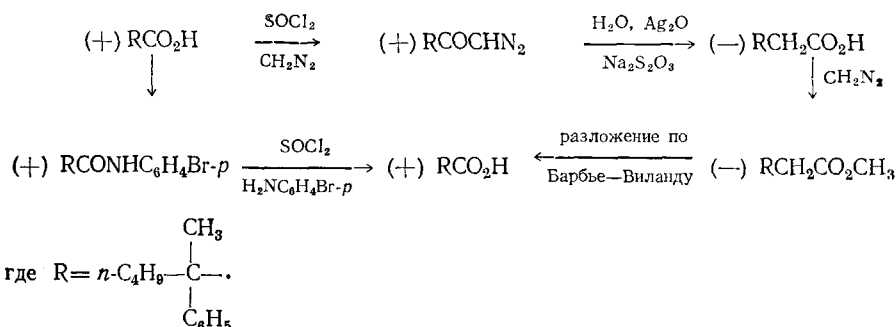


Приведенная схема дает реальное представление о перемещении пары электронов от одного атома углерода к другому (внутренний процесс окисления-восстановления). Такая формулировка происходящего процесса допускает, что перемещение происходит строго внутримолекулярно (перегруппировывающаяся система ни на 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 конфигурации^{141, 142}. Так, Гатч показал, что при перегруппировке diaзокетонов, полученных из *цис*- и *транс*-2-фенилциклогексанкарбоновых кислот наблюдается сохранение конфигурации¹⁴³:

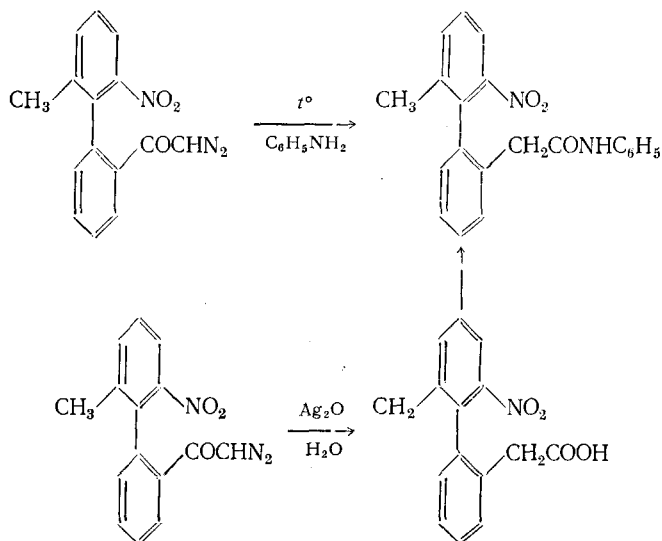


Лэйн¹⁴⁰ продемонстрировал сохранение конфигурации при перегруппировке diaзокетона из (+) α-метил-α-фенилгексановой кислоты, которая по методу Арндта — Айстерта была превращена в оптически активную β-метил-β-фенилгептановую кислоту. Последняя разложением по Бар-

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 показано¹⁴⁴, что оптически активный α -диазо-(2'-метил-6'-нитрофенил)-ацетофенон при термоллизе в кипящем анилине дает без рацемизации оптически активный анилид *o*-(2'-метил-6'-нитрофенил) α -толуиловой кислоты. При перегруппировке этого же диазокетона в водно-щелочном растворе в присутствии окиси серебра получена оптически активная *o*-(2-метил-6'-нитрофенил)- α -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, Бэлл¹⁴⁵ высказал предположение, что радикал может существовать сравнительно короткое время по сравнению со временем, необходимым для вращения двух ароматических ядер. Следует отметить, что если перегруппировка Вольфа подвергается правовращающий метил-

бензилдиазоацетон, то происходит частичная или полная рацемизация¹⁴⁶ (в зависимости от условий эксперимента). Это явление можно объяснить

особым свойством диазокетонов $R_2: \overset{\overset{R_1}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}} : \overset{\overset{O}{||}}{C} : \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}} : N :: N:$, у которых асимметрический центр имеет подвижный енолизирующийся водород, поскольку изучение поведения в условиях перегруппировки Вольфа оптически

активных диазокетонов типа $R_2: \overset{\overset{R_1}{|}}{\underset{\underset{R_3}{|}}{C}} : \overset{\overset{O}{||}}{C} : \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}} : N :: N:$ где R_1, R_2, R_3 — ал-

кильные или арильные группы, указало на отсутствие каких-либо следов рацемизации.

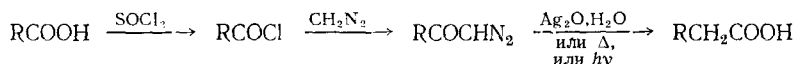
Следует подчеркнуть, что рацемизация при наличии вторичного асимметрического атома наблюдается обычно в тех случаях, когда перегруппировка Вольфа проводится при температуре выше 180° или в присутствии катализаторов, что вызвано, очевидно, таутомеризацией диазокетона до перегруппировки. Фотоллиз диазокетонов позволяет осуществить перегруппировку Вольфа в отсутствие металлического катализатора и тем самым избежать рацемизации во время реакции. Так, Вибберг и Хатон¹⁴⁷ выяснили, что метилбензилдиазоацетон при УФ облучении дает главным образом продукт перегруппировки с сохранением конфигурации.

IV. ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ВОЛЬФА

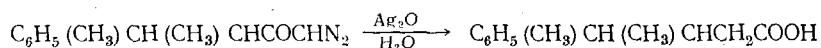
Перегруппировка Вольфа имеет достаточно общее синтетическое значение — она широко применима в жирном, жирно-ароматическом, ароматическом, алициклическом и гетероциклическом рядах для получения кислот и их производных. Ее успешно используют также как реакцию сужения циклов.

1. Перегруппировка Вольфа как метод синтеза гомологичных кислот

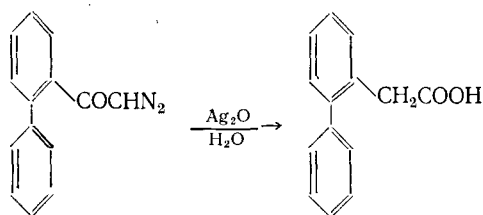
Перегруппировка Вольфа является одной из стадий синтеза гомологичных кислот по Арндту—Айстерту^{19, 75, 148--152}:



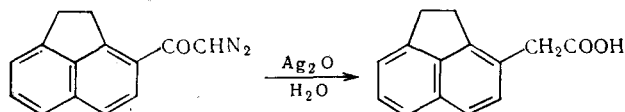
Так, например, β-метил-γ-фенилвалериановая кислота получена при разложении соответствующего диазокетона в присутствии окиси серебра с выходом 81%¹⁵³:



2-Бифенилуксусная кислота из ω-диазо-о-фенилацетофенона получается в тех же условиях с 68%-ным выходом¹⁵⁴:



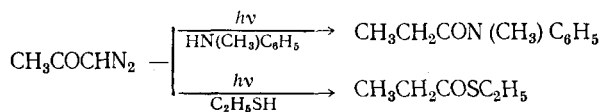
Приблизительно с таким же выходом образуется 1-аценафтилуксусная кислота ¹⁵⁵.

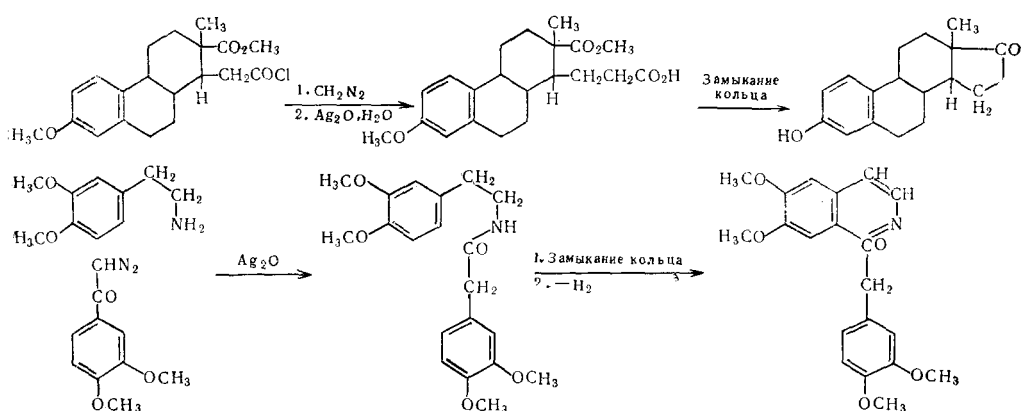


Необязательно проводить разложение диазокетонов в водной среде; можно, а часто даже целесообразно осуществлять реакцию в спирте или анилине, поскольку перегруппировка диазокетонов в производные кислот протекает, как правило, с несколько лучшими выходами ^{65, 156–161}. Наиболее гладко идет присоединение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

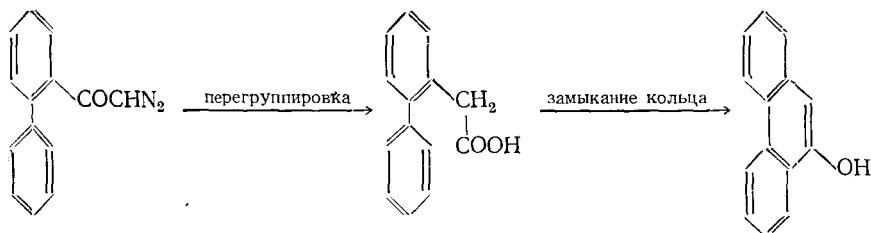
Пользуясь классическим методом, можно осуществлять перегруппировку диазокетонов в достаточно мягких условиях, однако продукты реакции бывают при этом сильно загрязнены следами коллоидального серебра или солей серебра. Выходы продуктов перегруппировки также не всегда удовлетворительны ^{163, 164}, поэтому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

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

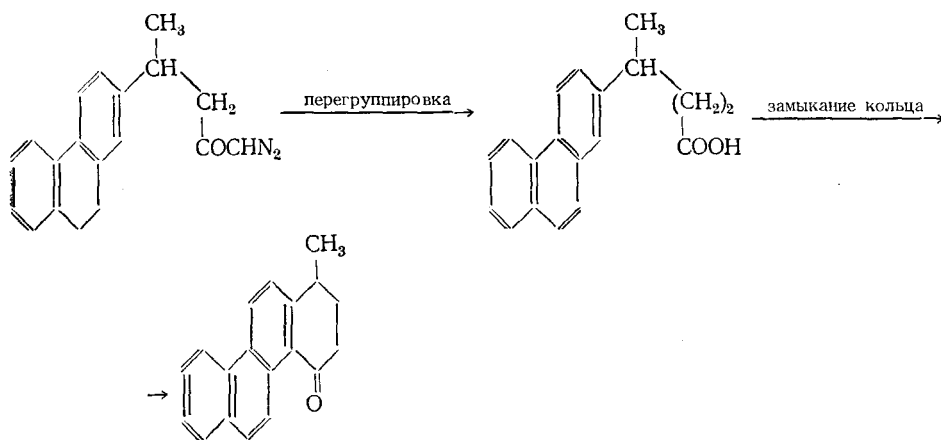




и ряд других родственных соединений^{141,184}. Она позволяет получать трудно-доступные соединения, а также те соединения, которые не могут быть получены другими путями. Так, в синтезе 9-оксифенантрена одной из стадий является перегруппировка Вольфа¹⁸⁴:



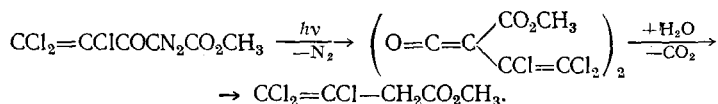
также, как при получении триметоксифенилуксусной кислоты¹⁸⁵, 1-метил-4-оксо-1,2,3,4-тетрагидрохризена¹⁸⁶:



Перегруппировка Вольфа успешно протекает и с диазокетонами, содержащими кратные связи¹²²⁻¹²⁵, причем лучшие результаты получаются при проведении перегруппировки в гомогенной среде — в присутствии бензоата серебра в триэтиламин. Вотиц¹²⁵, 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 выходом⁷⁵.

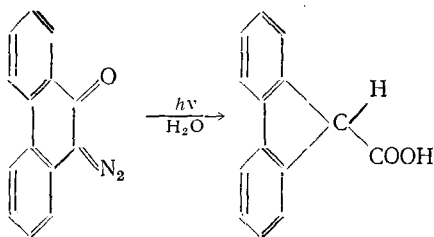
Сравнительно немногие α -дiazокетоны не способны подвергаться перегруппировке Вольфа. К ним относятся перфторированные diaзокетоны: должны присутствовать по меньшей мере две метиленовые группы между перфторированным радикалом и карбонильной группой, чтобы выход при перегруппировке был удовлетворительным^{157, 179, 187, 188}. Например, diaзокетоны полученные из сполна фторированных пропионовой, масляной и валериановой кислот, не перегруппировываются по Вольфу, diaзокетон $C_3F_7CH_2COCHN_2$ дает лишь незначительное количество гомологичной кислоты, тогда как diaзокетон $C_3F_7(CH_2)_2COCHN_2$ перегруппировывается нормально и с хорошим выходом. В то же время показано¹⁵⁹, что для diaзокетонов, полученных из трифторуксусной и трихлоруксусной кислот, осуществлена перегруппировка Вольфа, но с удовлетворительным выходом из них получают лишь эфиры гомологичных кислот, а сами кислоты, их амиды и анилиды получают плохо.

Трифторацетилкарбэтоксикарбен и трихлорацетилкарбэтоксикарбен, возникающие при облучении трифторацетилдiazоуксусного и трихлорацетилдiazоуксусного эфиров, тоже не подвергаются перегруппировке Вольфа, вероятно, благодаря сильному электроотрицательному влиянию трифтор- или трихлорметильной группы¹⁷⁷. Однако в одной из последних работ¹⁷⁶ показано, что фотолиз трихлоракирилоилдiazоуксусного эфира ведет частично к продуктам нормальной перегруппировки:

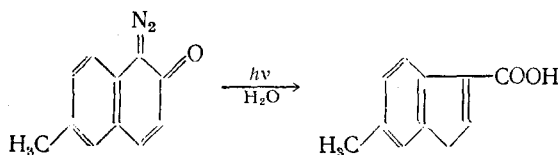


2. Перегруппировка Вольфа как метод сужения циклов

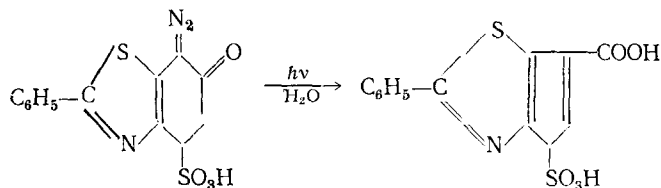
Большое значение имеет перегруппировка Вольфа в ряду циклических α -diazокетонов, где она протекает с сужением циклов. Фотохимическая перегруппировка «хинондiazидов» или «diazоокисей» является методом синтеза кислот ряда циклопентадиена¹⁸⁰⁻¹⁹³. Так, при освещении фенантрен-хинон-9,10-diazида в водном диоксане с добавкой уксусной кислоты получается флуорен-9-карбоновая кислота с 80—88%-ным выходом¹⁸⁹:



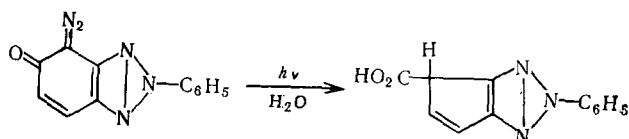
С 47%-ным выходом получена 5-метилинденкарбоновая-1 кислота в результате фотолиза 1-diaz-6-метилнафтохинона-2¹⁹⁰.



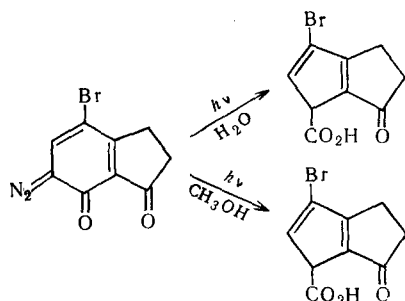
При освещении 2-фенилбензтиазолил-6,7-хинондиазида-(7)-4-сульфокислоты образуется соответствующая кислота¹⁹⁰:



2-Фенилбензохинон-4,5-диазид-(4)-триазол-(1,2,3) дает 2-фенилциклопентадиентриазол-(1,2,3)-4-карбоновую кислоту¹⁹¹ с выходом 43%:

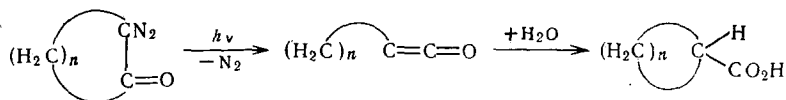


Хорнер с сотрудниками воспользовались перегруппировкой хинондиазидов и для получения производных пенталена¹²¹. Согласно их данным, облучение 4-броминданон-1-хинон-6,7-диазида-(6) в разбавленной соляной кислоте приводит к образованию соответствующей кислоты с выходом 15%:



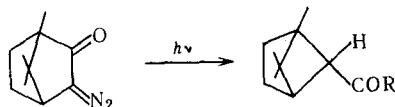
а облучение того же соединения в метиловом спирте с добавкой концентрированной соляной кислоты дает метиловый эфир этой кислоты с выходом 75%.

Алициклические диазокетоны при фотолизе переходят в карбоновые кислоты с сужением цикла^{55, 115, 169}:



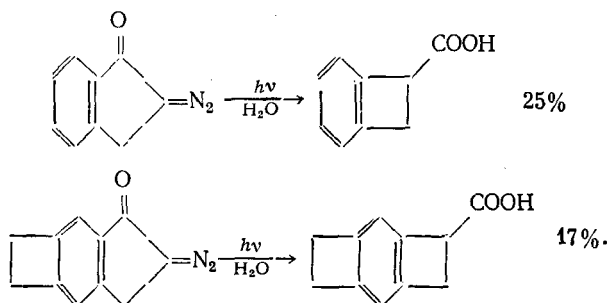
Стремление диазокетонов к перегруппировке столь велико, что часто образуются циклы, обладающие большим напряжением, чем исходные: из шестичленных — пятичленные, а из пятичленных — четырехчленные^{54, 58, 190, 192-202}. Наблюдалось, правда, три случая в ряду пинана, когда перегруппировка Вольфа не имела места²⁷. Однако, поскольку авторы не указали условий реакций, нельзя ничего сказать о причинах отсутствия перегруппировки в этих случаях.

При фотолизе диазокамфоры¹⁶⁹ в водной среде образуется 1,6,6-триметилбиккло-[1,1,2]-гексанкарбоновая кислота с выходом 76% ($R=OH$):

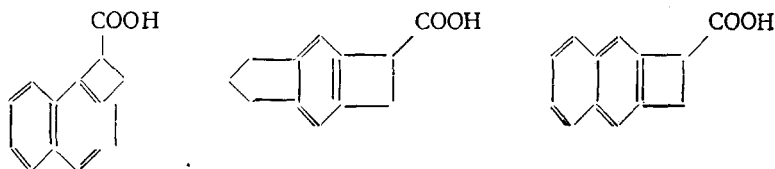


Облучение диазокамфоры, растворенной в этаноле, анилине, диэтиламине или диоксане, содержащем гидразин-гидрат, приводит соответственно к образованию этилового эфира ($R=OC_2H_5$), анилида ($R=NHC_6H_5$), диэтиламида ($R=N(C_2H_5)_2$) или гидразида ($R=NHNH_2$) этой кислоты.

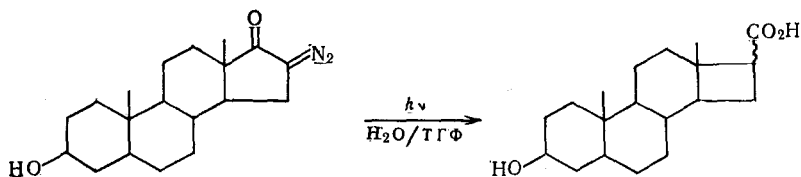
Хорнер с сотрудниками применили перегруппировку Вольфа для получения производных бензоциклобутена, которые долгое время считались нестабильными^{115,194}:



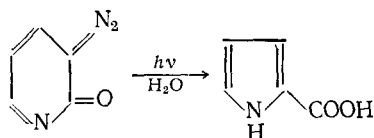
Несмотря на невысокие выходы в отдельных случаях, эта реакция нашла широкое применение для синтеза сложных конденсированных систем^{55,194}:



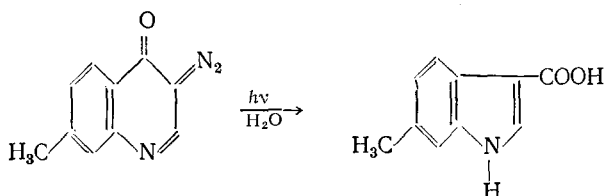
Имеется ряд интересных примеров сужения цикла и в ряду стероидов²⁰³⁻²⁰⁸ и тритерпенов⁶³. Так, облучение 16-диазоандростан-3- β -ол-17-она приводит к *D*-норандростан-3- β -ол-16-карбоновой кислоте²⁰⁸:



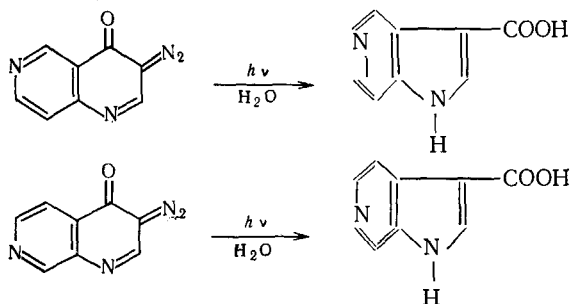
Значительно реже перегруппировку Вольфа применяли в ряду гетероциклических α -дiazокетонов. Лишь в 1953 г. Зюс с сотрудниками осуществил перегруппировку Вольфа для некоторых азотсодержащих гетероциклических α -дiazокетонов. Так, при фотолизе 2,3-пиридинхиондиазид-(3) ими получена пиррол-2-карбоновая кислота¹⁹⁰:



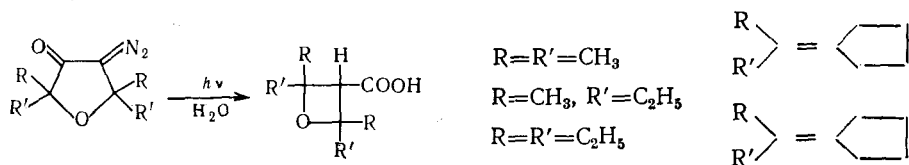
Этим же путем Зюсу удалось синтезировать ряд индолкарбоновых и азаиндолкарбоновых кислот^{209, 210}. Так, 6-метилиндол-3-карбоновая кислота была им выделена с 80%-ным выходом²⁰⁹:



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



Нами осуществлен переход от производных ряда фуранидина к кислотам ряда окиси триметилена^{117, 211, 212}:



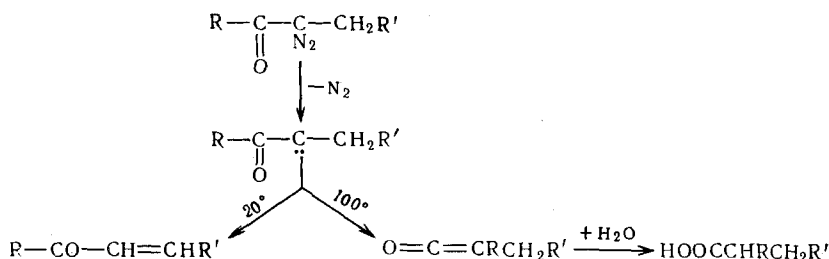
Реакцию проводили в классических условиях (в присутствии окиси серебра), термически и фотолитически. Наилучшие результаты получены при фотолизе 4-диазо-2,2,5,5-тетраалкилфуранидинов-3: выход 2,2,4,4-тетраалкилоксетан-3-карбоновых кислот при этом очень высок (60—97%), реакция проста в выполнении и не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

V. О РЕАКЦИЯХ, КОНКУРИРУЮЩИХ С ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ ВОЛЬФА

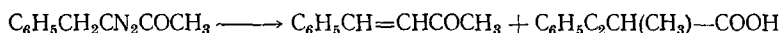
Для кетокарбена, являющегося первичным соединением, которое образуется при отщеплении азота от diaзокетона, внутримолекулярная перегруппировка — не единственный путь стабилизации. В этом разделе рассматриваются основные превращения α -diazокетонов, конкурирующие с перегруппировкой Вольфа.

1. Гидридное и алкильное перемещение

У diaзокетонов типа $\text{RCOCHN}_2\text{CH}_2\text{R}'$ наряду с перегруппировкой наблюдается гидридное смещение, ведущее к образованию α,β -ненасыщенных кетонов:

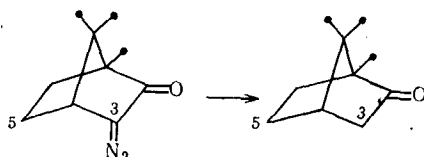


Количественное соотношение продуктов реакции зависит от условий ее проведения. При комнатной температуре кетокарбен главным образом превращается в α,β -ненасыщенный кетон. Так, при разложении 4-фенил-3-дiazобутанона-2 в присутствии окиси серебра Францен выделил 55% бензальацетона²¹³:

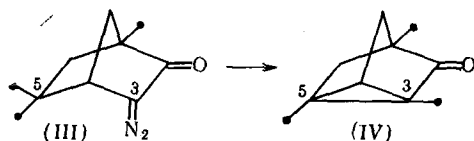


При температуре выше 100° преимущественно происходит перегруппировка и образование α -бензилпропионовой кислоты. Францен показал также, что аналогично протекает реакция и в отсутствие катализатора при УФ облучении²¹³.

Недавно была открыта новая реакция того же типа — алкильное перемещение⁷⁷. Известно, что при нагревании diaзокамфоры в присутствии меди в противовес фотолизу*, который дает нормальный продукт перегруппировки Вольфа, происходит миграция атома водорода и образуется трициклен- β -перициклокамфанон⁴²:



В связи с этим были изучены соединения, в которых положение C_5 было занято. Так, из изофенхона был получен diaзокетон (III), разложение которого в присутствии медной бронзы дает кетон (IV) с выходом 53%; в этом случае происходит миграция метильной группы и образование связи C_3-C_5 :

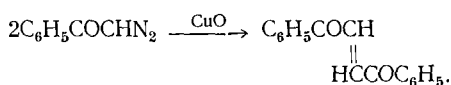


Следовательно, в данном случае C -алкилирование успешно конкурирует с перегруппировкой Вольфа.

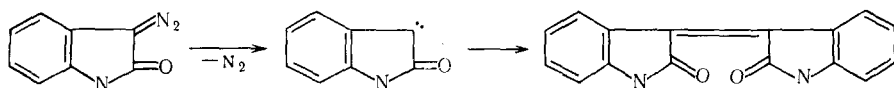
* Есть и другие примеры, где фотолиз и термолиз diaзокетонов приводят к различным продуктам реакции²¹⁴ (см. также стр. 631).

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 диацетиленов ⁷⁸⁻⁸⁶. Установлено, что в присутствии меди ⁷⁶, закиси меди ⁸⁷, окиси меди ^{82, 215-218}, хлорида меди ^{87, 219}, ацетата или бензоата меди ⁸⁷ образуются преимущественно неперегруппированные продукты реакции. Предполагается ²²⁰, 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 α, β -дibenzoилэтилен, которому Паал ²²¹ приписал *транс*-конфигурацию:

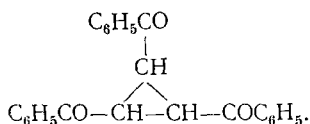


Аналогичным образом из соответствующих диазокетонов получены α, β -дифенацетилен $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}=\text{CHCOSH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, α, β -дистеарилэтилен $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COCH}=\text{CHCOSH}_{17}\text{H}_{35}$ и. т. д. ⁷⁸. В некоторых случаях димеризация кетокарбенов в присутствии медных катализаторов протекает настолько легко, что эту реакцию используют как метод синтеза симметричных и даже несимметричных непредельных γ -дикетонов ^{79-85, 241}. Так был осуществлен, например, синтез изоиндиги ²²³:



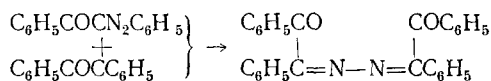
Аналогично протекает реакция с 2-диазоинданом-1 ²²².

В отдельных случаях ^{73, 78} наблюдалось более сложное межмолекулярное взаимодействие промежуточных кетокарбенов — тримеризация. Так, после кипячения диазоацетофенона в изоамиловом эфире Грундману удалось выделить очень небольшое количество *цис*-1,2,3-трибензоилциклопропана ⁷⁸:

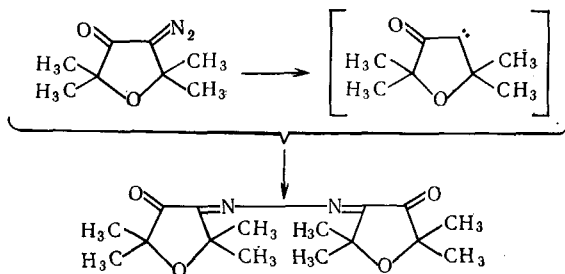


3. Образование кетазиннов

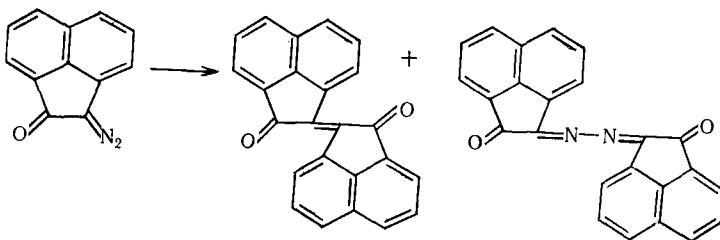
При термическом или термокаталитическом разложении диазокетонов возможен и иной тип межмолекулярных превращений — взаимодействие промежуточного кетокарбена с исходным диазосоединением ²²⁴⁻²²⁷. Так, разложение азибензила в присутствии окиси меди приводит к образованию бензгилфенилкетазина ⁷⁸:



Аналогичный ход реакции мы наблюдали и при термокаталитическом разложении 4-диазо-2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3²¹²:



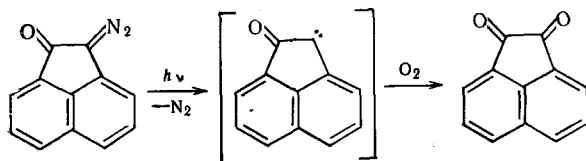
Термолиз 2-диазоаценафтенона-1²²⁸ ведет к смеси двух продуктов: диаценафтилендиона и бис-аценафтенхинонкетазина:



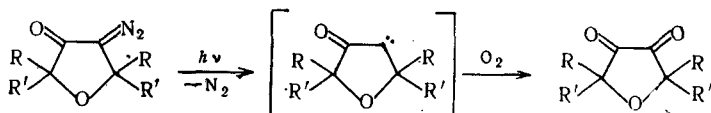
При пиролизе 1-метил-3-диазооксиндола также выделено соответствующее этиленовое производное и азин: 1,1'-диметилизоиндиго и 1,1'-диметилизатиназин²²⁹.

4. Окисление промежуточных кетокарбенов

Случаи окисления карбенов описаны в литературе. Например, дифенилдиазометан на свету присоединяет кислород и превращается в бензофенон²²⁴. Очевидно, аналогичный процесс, нацело подавляющий перегруппировку Вольфа, происходит и в случае диазоаценафтенона¹¹⁵, при облучении которого удается выделить лишь соответствующий α -дикетон:



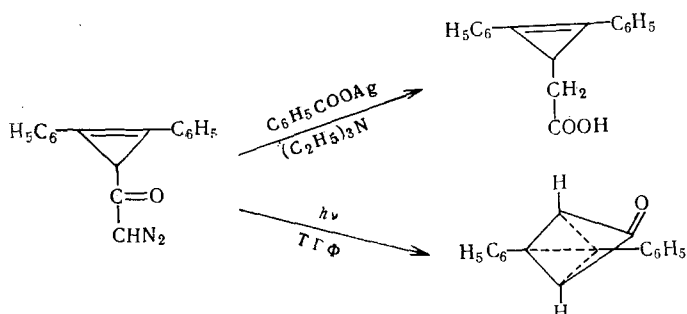
Образование незначительных количеств 2,2,5,5-тетраалкилфуранидинон-3,4 наблюдалось и нами при перегруппировке 4-диазо-2,2,5,5-тетраалкилфуранидинон-3²¹²:



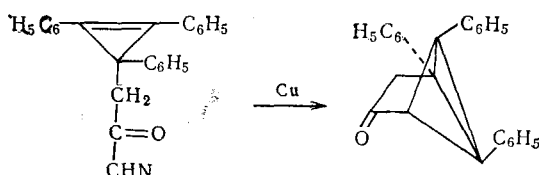
где $R=R'=\text{CH}_3$; $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$.

5. Внутримолекулярное присоединение кетокарбенов к двойной связи

Необычный результат зафиксирован в недавней работе Мазамуне^{230, 231}, который изучал перегруппировку 1,2-дифенил-3-дiazометил-кетоциклопропена. Им установлено, что нагревание этого diaзокетона с бензоатом серебра в триэтиламине дает нормально и с хорошим выходом метиловый эфир гомологичной кислоты. Фотолиз того же diaзокетона в тетрагидрофуране приводит к образованию кетона, относящегося к трицикло-[1,1,1,0^{4,5}] пентановой системе:

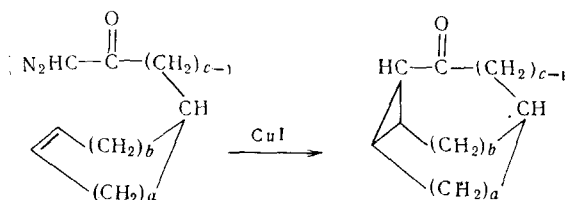


Следовательно, в данном случае α -кетокарбен, возникающий при УФ-облучении diaзокетона, проявляет большее стремление к внутримолекулярному присоединению по двойной связи^{3, 4, 232-235}, чем к перегруппировке. Превращение аналогичного типа наблюдали также Смэйл²³⁶ и ряд других авторов²³⁷⁻²⁴⁰. Так, при кипячении 1-(1,2,3-трифенилциклопропенил)-3-diazoproпан-2-она в бензоле в присутствии медного порошка образуется 4,5,6-трифенилтрицикло-[2,1,1,0^{5,6}]гексан-2-он с 57%-ным выходом:



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

Деринг использовал каталитическое разложение моноциклических diaзокетонов, содержащих двойную связь в цикле, для синтеза трициклических систем²³⁹:



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

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **67**, 439 (1955).
2. V. Franzen, *Zt. Katonah, Chem. Ztg.*, **81**, 359 (1957).
3. И. Л. Кнунянц, Н. П. Гамбарян, 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. Miginiac, *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. Гортинская, *ЖОХ*, **10**, 1751 (1940).
23. P. T. Lansbury, J. G. Colson, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 821.
24. Г. И. Браз, *ЖОХ*, **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. Beerenbom, 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. Hirschman, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 1259.
47. И. К. Коробицына, Л. Л. Родина, *ЖОХ*, **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. Dürkheimer, *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. Huneck, 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. Shechter, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5512 (1959).
67. M. Regitz, Ber., **98**, 1210 (1965).
68. M. Rosenberger, 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 Арндта — 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, Chem. Listy, **45**, 262 (1951).
80. I. Ernest, Czech. Coll. Chem. Commun., **19**, 1179 (1954).
81. V. Hnevsova, V. Smely, 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. Eistert, 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. Eistert, 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. Pummerer, 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 (1956).
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 воззрения в органической химии, под ред. А. Н. Несмеянова, ИЛ, М., 1960, стр. 591.
119. G. Baddeley, G. Holt, J. Kenner, Nature, **163**, 766 (1949).
120. O. Süss, M. Glos, K. Möller, H.-D. Eberhardt, Lieb. Ann., **583**, 150 (1953).
121. L. Horner, H.-G. Schmelzer, H.-U. von Eitz, 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. Boco, 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. Seubold, Там же, **69**, 2916 (1947).
129. F. H. Seubold, 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. Jambresić, I. Ranogajec, 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. Grewe, A. Borkanz, Ber., **88**, 49 (1955).
161. J. Ratuský, F. Sorm, 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. Aман, Ber., **97**, 77 (1964).
177. F. Weygand, W. Schwenke, H. J. Bestmann, Angew. Chem., **70**, 506 (1958).
178. Б. Л. 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. Schlaefer, *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. Mathiek, *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. Süss, K. Möller, *Lieb. Ann.*, **599**, 233 (1956).
210. K. Möller, O. Süss, 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 гетероцикл. соед.*, **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. Chaudhury, *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. Murrey, *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. Nenitzescu, *Rev. roumaine chim.*, **10**, 185 (1965).
243. M. Fawzi, D. Gutsche, *J. Org. Chem.*, **31**, 1390 (1966).

Ленинградский гос. университет