

УДК 547.71

РЕАКЦИИ АЗИРИДИНОВ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С РАСШИРЕНИЕМ КОЛЬЦА

Ф. Н. Гладышева, А. П. Синеоков и В. С. Эмлис

В обзоре систематизирована литература по реакциям азиридинов, протекающих с расширением трехчленного цикла по механизму внутримолекулярной и межмолекулярной циклизации. Рассмотрено межмолекулярное взаимодействие азиридинов с альдегидами и кетонами, с CO_2 , COS , CS_2 , с изоцианатами и изотиоцианатами с образованием пятичленных гетероциклических соединений — оксазолидинов, тиазолидонов, тиазолидинтионов, имидазолидонов и других. Обсуждается изомеризация N-винильных и N-ацильных производных в соответствующие пирролины, оксазолины и другие пятичленные гетероциклические соединения, а также реакции димеризации азиридинов, взаимодействие их с окисью этилена, с нитронами.

Библиография — 88 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	235
II. Межмолекулярная циклизация	236
III. Внутримолекулярная циклизация	246

I. ВВЕДЕНИЕ

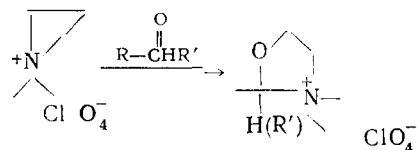
Простейшие азотсодержащие трехчленные гетероциклические соединения — этиленимины являются чрезвычайно реакционноспособными соединениями^{1–3}. Они легко вступают в реакции присоединения с сохранением азиридинового кольца и с раскрытием его. Под действием кислот, ангидридов, спиртов, аминов, меркаптанов и других соединений происходит раскрытие трехчленного кольца и образование различных N-замещенных соединений. В отличие от окисей и тиоокисей алkenов азиридины способны реагировать как аминосоединения с участием свободной электронной пары атома азота и сохранением кольца. Они образуют этиленимиевые соли, присоединяются к двойной C—C-связи кетена, к активированным двойным связям акриловых эфиров, к сопряженным двойным связям диеновых углеводородов, ацилируются ангидридами и хлорангидридами кислот до N-ацилэтенимидов, раскрывают кольцо окиси этилена, этиленсульфида, димеризуются до N-аминоэтилэтенимидов и т. д. Указанные реакции систематизированы в монографии Гембицкого, Жука и Каргина³, наиболее полно описывающей строение, свойства, методы синтеза этилениминов и их реакций. Среди многообразных реакций этилениминов особое место занимают реакции, протекающие с расширением трехчленного кольца, которые можно рассматривать как межмолекулярное и внутримолекулярное взаимодействие. Настоящий обзор систематизирует литературу по данному вопросу до 1968 г. включительно.

II. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ

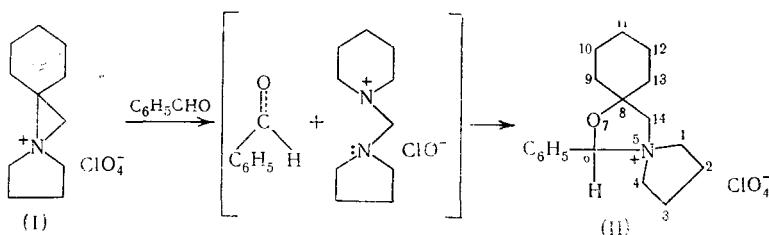
1. Реакция этилениминов с альдегидами и кетонами

Впервые расширение азиридинового кольца в реакциях с альдегидами и кетонами наблюдалось для азиридиниевых солей. Азиридиниевые соли получались нуклеофильной атакой диазометана иминиевых соединений^{4, 5}.

Предполагаемая схема реакции этилениминиевых солей с альдегидами⁶ предусматривает превращение трехчленного заряженного иона в пятичленный при участии карбонильной группы альдегида или кетона:

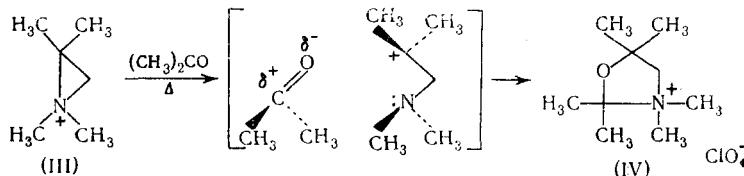


Механизм данных реакций заключается в раскрытии азиридинового кольца до более стабильного положительно заряженного третичного β -аминокарбониевого иона, который реагирует с поляризованной карбонильной группой с образованием пятичленных гетероциклических соединений — солей оксазолидиния. Так, при нагревании 5-азонийдиспиро-[4,0,5,1]-додеканперхлората (I) в избытке бензальдегида при 60° в течение 48 часов выделено новое соединение — 6-фенил-7-окса-5-азонийспиро-[4,2,5,1]-тетрадеканперхлорат (II):



В ИК-спектрах выделенного соединения отсутствовало поглощение, характерное для ^+N-H и $C=O$ -связей, это свидетельствует о том, что связь $C=O$ раскрывается с образованием пятичленного гетероцикла.

Указанная реакция носит общий характер, что подтверждено взаимодействием бензальдегида с аналогами (I). Азиридинийперхлораты вступают в реакцию с рядом алифатических циклических и ароматических кетонов⁷. Так, исследовано взаимодействие 1,1,2,2-тетраметилазиридинийперхлората (III) при нагревании в избытке ацетона. Анализ и ЯМР-спектры конечного продукта реакции соответствуют 2,2,3,3,5,5-гексасиметилоксазолидинийперхлорату (IV):

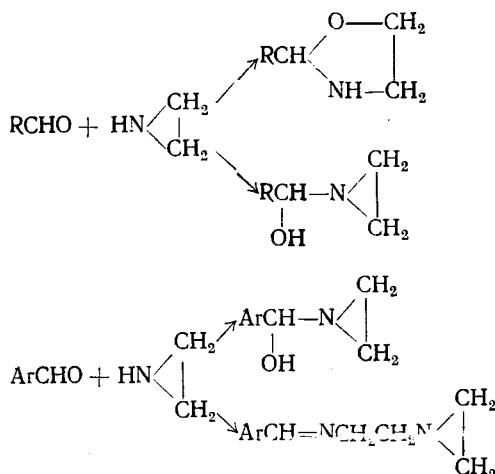


Реакция перхлората (III) была проведена с цикlopентаноном, циклогексаноном, с метилфенилкетоном и другими (циклическими и ароматическими) кетонами при нагревании до 65° в течение 12—24 часов. В каж-

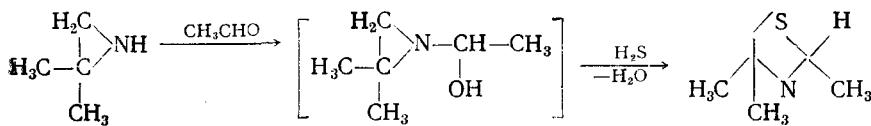
дом случае были выделены и охарактеризованы устойчивые оксазолидиновые производные.

Взаимодействие с альдегидами, незамещенных у азота этилениминов в виде свободных оснований не приводит к оксазолидинам, как предполагал Доти⁸.

Рядом исследований⁹⁻¹⁵ четко доказано, что при этом может происходить образование N-этилениминокарбинолов или в некоторых случаях N-(арилиден-β-аминоэтил)-этилениминов:



Образование 2,4,4-тиазолидина¹⁶ наблюдалось при действии ацетальдегида на диметил-2,2-азиридин с последующим насыщением сероводородом. Один из двух возможных механизмов реакции такого типа допускает образование N-гидрокси-2-алкилазиридина, который дает тиазолидин под действием сероводорода. По второму механизму азиридин превращается в аминотиол, давая затем тиазолидин под действием карбонильного соединения. Первый механизм предпочтительней в случае высокореакционного ацетальдегида:

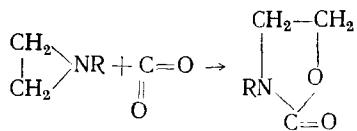


2. Взаимодействие этилениминов с углекислым газом, сероокисью углерода и сероуглеродом

Известно, что оксираны и тииранны реагируют с углекислым газом и его сернистыми аналогами с расширением трехчленных циклов¹⁷. Незамещенный этиленимин в реакции с углекислым газом при комнатной температуре энергично полимеризуется¹⁸, а при взаимодействии с окисью углерода, сероокисью углерода и с сероуглеродом образует термопластичные смолы³.

Углекислота не реагирует с азиридинами в отсутствие катализатора. Эквимолекулярные количества N-арилазиридинов при нагревании с угольным ангидридом в присутствии тетраэтиламмоний бромида (ТЭАБ)

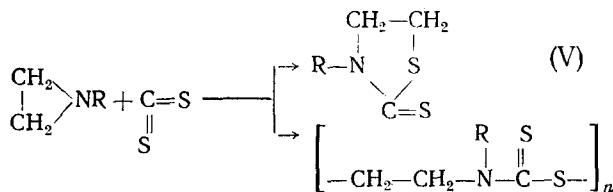
дают с высоким выходом N-арилоксазолидоны^{19, 20}:



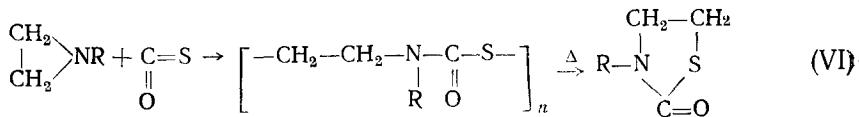
где R = C₆H₅; p-CH₃C₆H₄; o-CH₃OC₆H₄; p-CH₃OC₆H₄.

При этом в качестве побочных продуктов в случае *o*- и *n*-метоксифенилэтилениминов с выходом до 40% выделены соответствующие N,N'-диарилпиперазины. В реакции *o*-толилэтиленимина с углекислым газом не наблюдалось образования оксазолидона, а происходила димеризация этиленимина, что обусловлено катализитическим влиянием ТЭАБ²¹. Незамещенный этиленимин и его С-производные реагируют с сероуглеродом с образованием тиотиазолидонов²².

Взаимодействие сероуглерода с N-арилэтилениминами в условиях, описанных для реакции с углекислым газом^{19, 20}, приводит к расширению кольца этиленимина до N-арилтиазолидинтионов (V) (8—15%).



Основными продуктами реакции являются своеобразные сополимеры N-арилэтилениминов и сероуглерода в молярном соотношении 1:1. Эти сополимеры являются термически неустойчивыми соединениями, и при нагревании до 200—250° расщепляются с образованием соответствующих N-арилтиазолидинтионов (V) с выходом 40—50%. Реакция N-арилэтилениминов с сероокисью углерода приводит к образованию продуктов расширения цикла только через стадию сополимеризации реагентов в условиях реакции

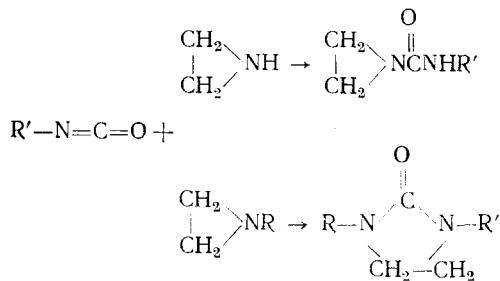


Термическое расщепление сополимеров при 250° идет до N-арилтиазолидонов (VI).

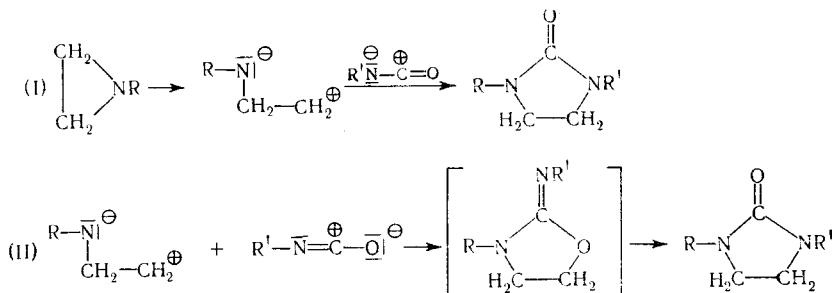
3. Взаимодействие с изоцианатами и изотиоцианатами

Молекула изоцианата с системой связей N=C=O может реагировать с этиленимином с раскрытием связи C=N или C=O. Незамещенные у азота этиленимины присоединяются к связи C=N с образованием N,N'-этиленмочевин^{23—25}. В реакциях N-замещенных этилениминов с изоцианатами²⁶ наблюдалось расширение азиридинового цикла до имидазо-

лидона:

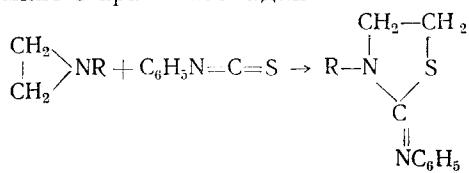


Реакцию проводили в присутствии катализатора (галогениды лития) при температуре выше 100° в среде инертного растворителя. Изучено взаимодействие N-ацил- и N-алкилазиридинов с N-арил-, N-циклогексил-, N-ацил- и N-сульфонилизоцианатами. Для некоторых N-арил- и N-алкилизоцианатов наблюдалась конкурирующая реакция тримеризации, катализируемая третичными аминами. Предложены следующие два механизма реакции:



В первом механизме допускается после разрыва C—N-связи азиридина присоединение образующегося иона к поляризованной связи N=C-изоцианата с последующим образованием имидазолидона. Во втором механизме предполагается образование промежуточного 2-иминооксазолидина, превращающегося в 1,3-дизамещенный имидазолидон-2. Второй механизм сравним с аналогичными превращениями окиси этилена²⁷.

Незамещенные этиленимины, имеющие активный атом водорода, реагируют с изотиоцианатами с образованием N,N-этилентиомочевин^{28, 29}. N-Арилзамещенные этиленимины в присутствии тетраэтиламмонийбромида раскрывают C=S-связь изотиоцианата, превращаясь в соответствующие 2-фенилимино-3-арилтиазолидины²¹:

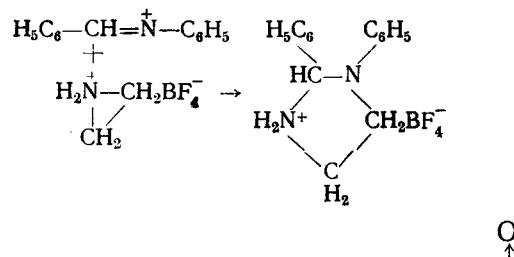


В ИК-спектрах выделенных соединений обнаружена интенсивная полоса поглощения в области 1632 cm^{-1} , отнесенная к колебаниям C=N-связи.

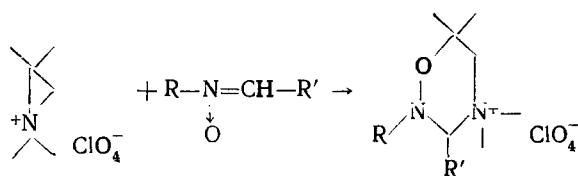
При взаимодействии N-фенилэтиленамина с метилизоцианатом в аналогичных условиях наряду с 2-метилимино-3-фенилтиазолидином выделен триметилтритиоизоцианурат — продукт тримеризации изотиоцианата. Аналогичная реакция протекает под действием окисей алkenов³⁰.

4. Взаимодействие с шиффовыми основаниями и нитронами

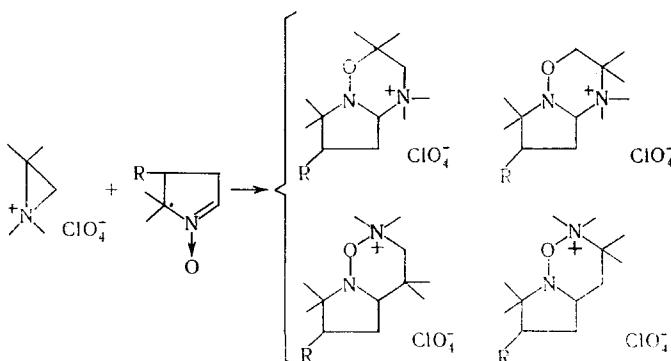
Возможность взаимодействия азиридина со связью C=N-изоцианата подтверждается исследованием реакции этилениминов с шиффовыми основаниями. Азиридиновые соли легко присоединяются к связи C=N N-бензилиденанилина³¹, с образованием 1,2-дифенилимидазолинийфторбората



Нитроны, имеющие в своем составе группировку C=N, присоединяются к азиридиновым производным с образованием шестичленных аддуктов в соотношении 1 : 1³².



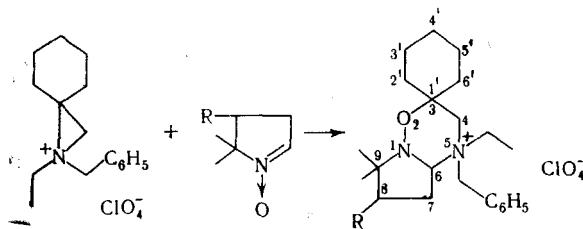
Для нитронов характерно 1,3-диполярное присоединение к олефиновой или ацетиленовой связи с образованием изоксазолидиновых производных. Аналогично можно объяснить их взаимодействие с азиридинами. Так, при взаимодействии 1,1,2,2-тетраметилазиридиний перхлората с 5,5-диметил-1-окисью и 4,5,5-триметил-1-окисью-Δ¹-пирролина при комнатной температуре в течение 5 суток образуется один из аддуктов (1 : 1), так как в зависимости от хода реакции возможно различное раскрытие C—N⁺-связи азиридина.



где R = H, CH₃.

В аналогичных условиях 1-бензил-1-этил-1-азонийспиро-[2,5]-октанперхлорат образует еще более сложные аддукты (1 : 1). Анализ и их ИК-спектры подтверждают образование 5-бензил-5-этил-8,9,9-триметил-

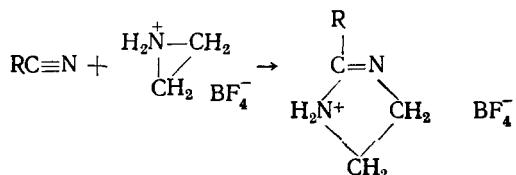
2-окса-1-азо-азониабицикло-[4,3,0]-нонан-3-спиро-1-циклогексан перхлората:



где $R = H, CH_3$.

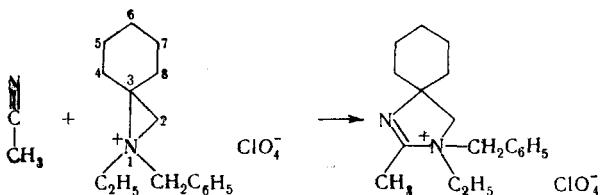
5. Взаимодействие с нитрилами

Расширение азиридинового цикла наблюдается при взаимодействии с $C\equiv N$ -связью нитрилов. Так, в реакции азиридиний тетрафторборат с разнообразными нитрилами³¹ выделены соответствующие имидазолидиниевые соли



где $R = CH_3, C_6H_5, C_6H_5CH_2$.

При нагревании 1-бензил-1-этил-1-азонийспиро-[2,5]-октанперхлората с ацетонитрилом³³ выделено новое соединение — 3-бензил-3-этил-2-метил-1-аза-3-азонийспиро-[4,5]-дек-1-ен перхлорат, в ИК-спектре которого обнаружена полоса поглощения $\nu_{C\equiv N} 1715 \text{ см}^{-1}$. Структура соединения доказана также ЯМР-спектрами.

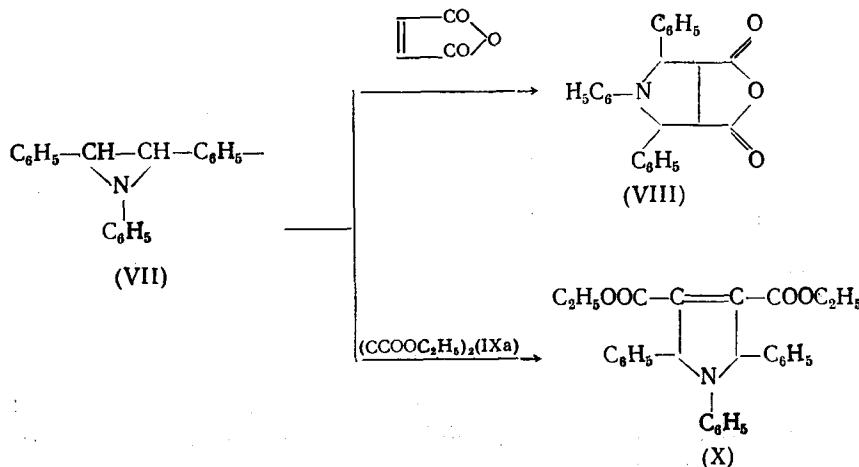


6. Взаимодействие этилениминов с алкенами и алкинами

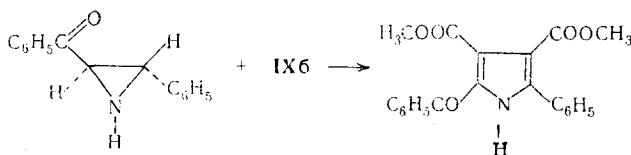
Реакциям расширения азиридинового кольца чаще всего предшествует его раскрытие по связям углерод—азот. Однако возможно раскрытие связи углерод—углерод этиленимиинового кольца с последующим его расширением. Такие реакции протекают под действием активных алkenов и алкинов³⁴⁻³⁹. Взаимодействие 1,2,3-трифенилазиридина (VII) с малеиновым ангидридом происходит с образованием продукта расширения трехчленного кольца с выходом 94 % за счет разрыва C—C-связи азиридина и присоединения по связи C=C малеинового ангидрида³⁴. Структура выделенного аддукта (VIII) доказана анализом и ИК-спектрами.

Примером разрыва C—C-связи в (VII) является его реакция с диэтиловым эфиrom ацетилендикарбоновой кислоты (IXa), в результате ко-

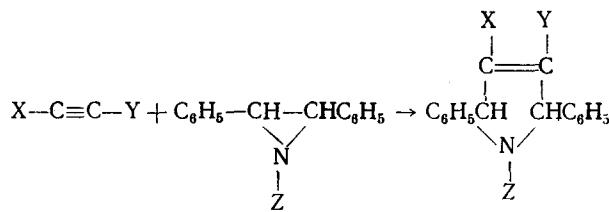
торой с выходом 98% выделен пирролин (X)



При нагревании *транс*-2-фенил-3-бензоилазиридина с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (IX б) в ксиоле в течение 18 часов получен с 80%-ным выходом 2-бензоил-3,4-дикарбометокси-5-бензоилпиррол³⁵:



Исследовано взаимодействие триарилазиридинов с разнообразными алкинами³⁸. При проведении реакций в толуольном растворе при комнатной температуре (5—15 час.) с высокими выходами получались соответствующие 3-пирролины:



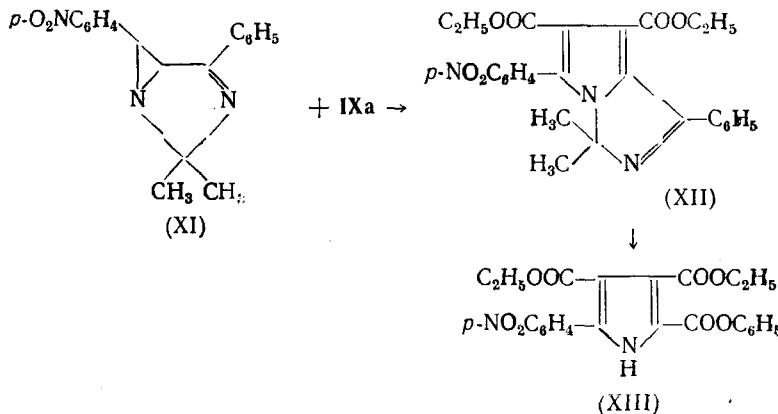
$X, Y = \text{COOC}_2\text{H}_5; Z = \text{C}_6\text{H}_5; X = \text{COOC}_2\text{H}_5, Y = \text{H}; Z = \text{C}_6\text{H}_5; X, Y = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}; Z = \text{C}_6\text{H}_5; X, Y = \text{CF}_3; Z = \text{C}_6\text{H}_5; X, Y = \text{COOC}_2\text{H}_5; Z = p\text{-BrC}_6\text{H}_4. X, Y = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}; Z = p\text{-BrC}_6\text{H}_4.$

Реакцию азиридина с *бис*-(трифторметил)-ацетиленом проводили в запаянной ампуле при 200° в течение 12 часов. Структура выделенных соединений подтверждена данными анализа ИК-спектров. Изучены их дальнейшие химические превращения.

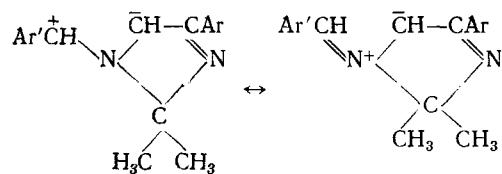
Аналогичное взаимодействие азиридинов с алкенами и алкинами, приводящее к раскрытию их C—C-связи, наблюдалось и у более сложных гетероциклических систем⁴⁰.

При нагревании в ксиоле 1,3-диазобицикло-[3.1.0]-гекс-3-ена (XI) с IX а получен с количественным выходом диэтиловый эфир 3,3-диметил-5-

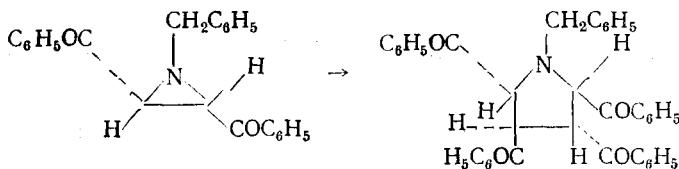
(*p*-нитрофенил)-1-фенил-3Н-пиррол [1,2-с] имидазол-6,7-дикарбоновой кислоты (XII)³⁸:



Структура (XII) доказана кислотным гидролизом до диэтилового эфира 2-бензоил-5-*p*-нитрофенилпиррола дикарбоновой кислоты (XIII) и ацетона. Авторы также синтезировали и охарактеризовали аддукты (XI) с диэтилфумаратом, диэтилазодикарбоновым эфиром, N-фенилмалеинимидом, а также с *цик*- и *транс*-дибензоилэтиленом. Сделано предположение, что данному взаимодействию предшествует перегруппировка XI в 1,3-диполярное соединение, которое и реагирует в этой форме:

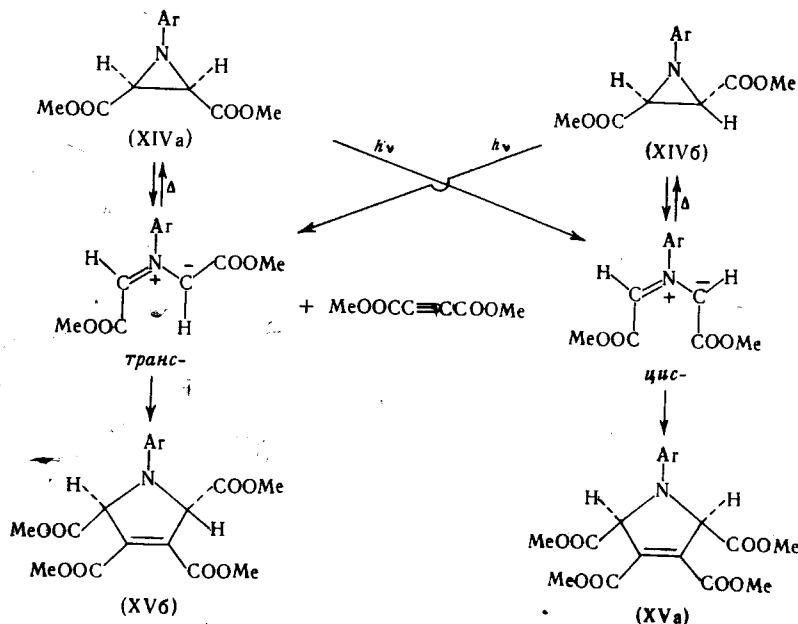


Предпринимались попытки и раньше объяснить механизм подобного взаимодействия 1,3-циклоприсоединением реагентов к азиридиновым производным³⁶. 1-Бензил-2,3-*транс*-дибензоилазиридин превращается в *транс*-дибензоилэтилен (34 %) и некоторое количество продукта расширения кольца — 1-бензил-1,2,3,4-(*алл-транс*)-тетрабензоилпирролидин:



Образование пятичленного плоского кольца продуктов расширения азиридинов обусловливает наличие *цик*- и *транс*-изомерии. Нагревание диметиловых эфиров 1-(4-метоксифенил)азиридин-2,3-дикарбоновой кислоты (XIVa, б) в избытке диполярофила (CH₃OOCC≡CCOOCH₃) приводит к смеси *цик*- и *транс*-изомеров тетраэфиров (XVa, б)³⁹ в зависимости от условий реакции. С помощью ЯМР-спектров исследовано

равновесие *цис*- и *транс*-изомеров.



где $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$.

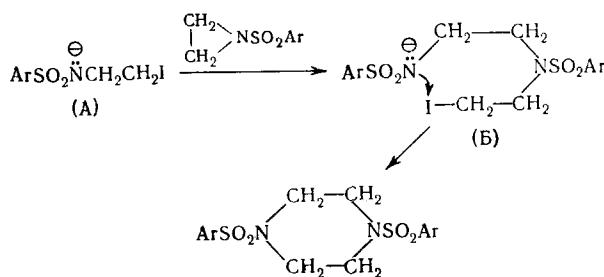
Термическое взаимодействие азиридинов с диполярофилом без растворителя при $100-120^\circ$ протекает с обращением конфигурации азиридина, а при фотохимической реакции имеет место сохранение конфигурации. Так, при нагревании до 100° в течение 14 часов смеси 1 моля XIVa и 10 молей IXб был выделен с 88%-ным выходом XVb; в аналогичных условиях XIVb превращается в XVa с выходом 71%. В условиях фотохимической реакции XIVb превращается в XVb с выходом 69%.

7. Димеризация азиридиновых производных, взаимодействие с окисью этилена

Кислород и серусодержащие трехчленные гетероциклические соединения в определенных условиях димеризуются до соответствующих диоксанов² и дитианов⁴¹. Азиридины также вступают в реакцию димеризации. Было описано⁴² превращение 1-метилазиридина в 1,4-диметилпiperазин. Наблюдалось образование пиперазиновых производных при превращениях β -хлорэтиламинов. Кинетическое изучение подобных превращений привело к заключению^{43, 44}, что хлорэтиламины сначала циклизуются с образованием азиридиновых солей как промежуточных соединений, которые, вступая в дальнейшее взаимодействие, дают соли пиперазина. Пиперазиновые производные выделены при перегруппировке азиридинов под действием кислот^{45, 46} в качестве побочных продуктов при изомеризации азиридиновых производных⁴⁷.

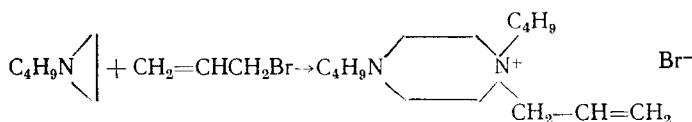
Димеризация 1-ароил-2-алкилазиридинов, 1-арилсульфонил- и 1-арилазиридинов проходит при катализитическом действии иода. Предполагается, что первой стадией образования пиперазинов⁴⁷ является реакция бимолекулярного замещения азиридина до 2-иодэтиламин-иона. Так, в случае 1-арилсульфонилазиридинов образуется N-2-иодэтиларилсульфонилимид-ион (A), который атакует метиленовый углерод второй молекулы 1-арилсульфонилазиридина с образованием промежуточного

иона (Б):

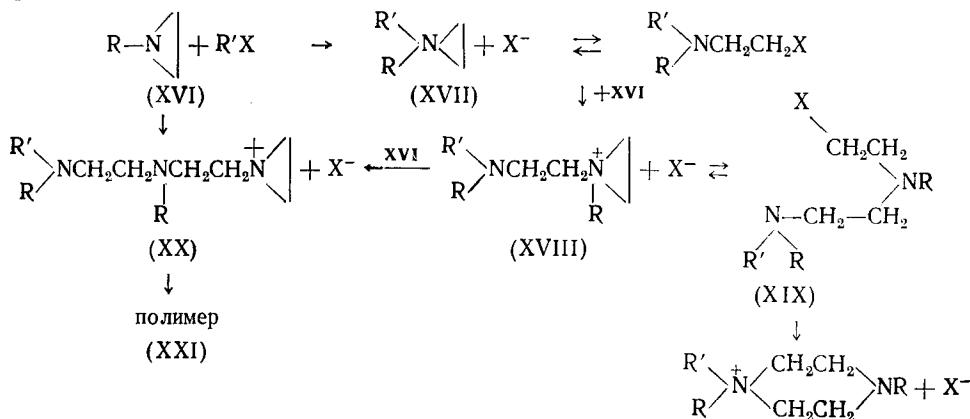


Пиперазин образуется при отщеплении иодид-иона от иона (Б). Аналогично протекает димеризация 1-азиридинкарбоксанилида до N, N-бис-фенилкарбамилпиперазина.

Дик⁴⁸ изучал действие алкилирующих агентов на азиридины, при этом удалось выделить пиперазиновые производные. Нагревание аллилбромида с 9 молями N-бутилазиридина в сухом ацетоне приводит к образованию с 96 %-ным выходом 1,4-ди-N-бутил-1-аллилпиперазиний бромида



Использованы и другие алкилирующие агенты: метилиодид, метил-*p*-толуолсульфонат, этил-*p*-толуолсульфонат, этилбромид. Результаты экспериментов ясно доказывают, что алкилирующие агенты в реакции с азиридинами способствуют образованию пиперазинов. Известно, что механизм раскрытия кольца 1-алкилизиридина катализируется алкилгалогенидами, включая S_N2 атаку нуклеофильного реагента кольца азиридина. Предполагается следующая схема образования пиперазинов:

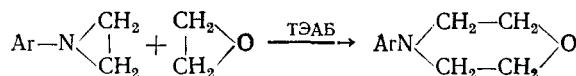


Азиридин (XVII) по реакции S_N2 с XVII образует димер (XVIII). Далее, если X⁻—сильный нуклеофил, то XVIII реагирует с X⁻, образуя XIX, который замыкается в кольцо. Однако, если X⁻—слабый нуклеофил, например, толуолсульфонат-ион, то XVII не превращается в XIX, а раскрывает следующую молекулу азиридина, образуя тример (XX), а затем и полимерные соединения (XXI). Известно, что в некоторых условиях реакция кислот или алкилирующих агентов с производными азири-

дина приводит к образованию полизиридинов. На реакцию азиридинов с алкилирующими агентами существенное влияние оказывает растворитель. Ацетон, например, способствует образованию пиперазина, более же поляризованные растворители способствуют полимеризации **XVIII** → **XX** → **XXI**.

Образование 1,1-диалкилизиридиниевых солей типа **XVII** при взаимодействии азиридинов с алкилирующими агентами показано и в более ранних исследованиях^{49, 50}.

Димеризация N-арилпроизводных азиридинов наблюдалась при нагревании их в присутствии каталитического количества ТЭАБ. Известен случай совместной димеризации двух трехчленных гетероциклов—N-арилэтиленимина и оксиэтилена⁵¹. Так как при таком взаимодействии возможен конкурирующий процесс димеризации азиридина, реакцию проводили в многократном избытке оксиэтилена:



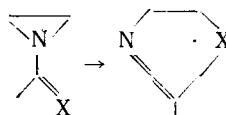
где Ar = C₆H₅, o-CH₃C₆H₄, p-CH₃C₆H₄, o-CH₃OC₆H₄, p-CH₃OC₆H₄.

В случае N-(o-метилфенил)- и N-(o-метоксифенил)-этиленимина, наряду с морфолинами, выделены N,N'-диарилпиперазины с выходом до 30%. Этиленсульфид не принимает участия в такой реакции, количественно полимеризуясь.

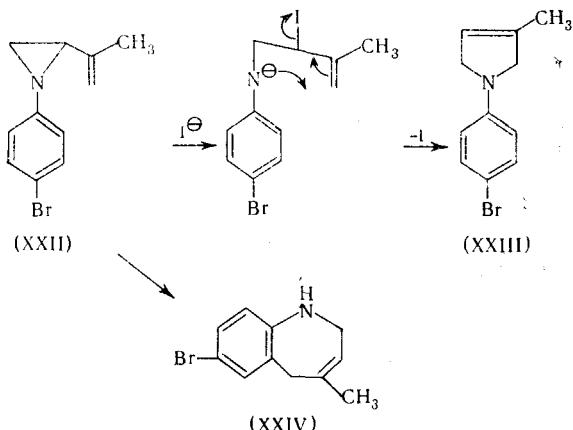
III. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ

1. Перегруппировка N-ванильных производных азиридинов

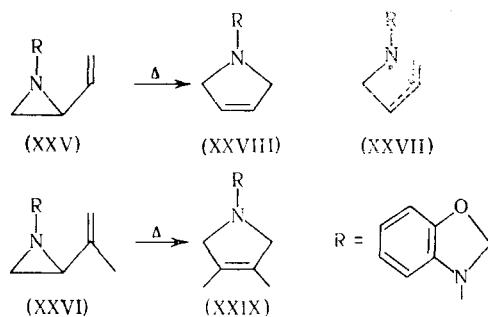
Замещенным азиридинам присущи реакции, характерные для его углеродного аналога — циклопропана. Под действием нуклеофилов и кислот при нагревании протекает изомеризация винилциклогептана в циклопентен⁵². Аналогичный процесс наблюдался для ряда винилазиридинов:



При нагревании N-метилвинил(*p*-бромфенил)-азиридина (**XXII**) с NaI в сухом ацетоне выделен 1-*p*-бромфенил-3-метил-3-пирролин (**XXIII**)⁵³:



Авторы объясняют механизм данной реакции нуклеофильной атакой I-азиридина с раскрытием азиридинового кольца с последующим вытеснением иода и образованием **XXIII**. Однако при нагревании N-винилазиридина (**XXII**) в ксиоле без катализатора образуется с высоким выходом изомерное соединение (**XXIV**), не являющееся продуктом расширения азиридинового кольца. Структура (**XXIV**) доказана наличием в его ИК-спектре полосы поглощения, характерной для NH-группы, а также образованием соответствующих производных фенилтиомочевины при нагревании с фенилизотиоцианатом. Некоторые N-замещенные 2-винилазиридины (**XXV**, **XXVI**) подвергаются пиrolитической изомеризации в растворе декалина при 180° ⁵⁴:

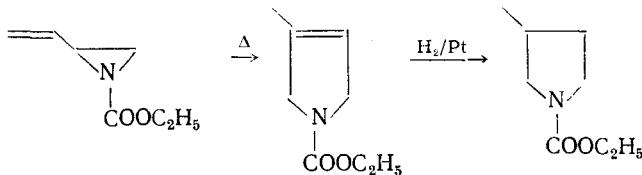


Продукты расширения азиридинового кольца — Δ^3 -пирролины образуются с выходом 80 %. Механизм образования их можно объяснить раскрытием кольца азиридина с разрывом C—N-связи. Реакция идет через промежуточное образование гидразиналлильного бирадикала (**XXVII**), стабильность которого повышена по сравнению с алкилаллильным бирадикалом, образующимся при перегруппировке винилциклогептанов в циклопентен⁵².

Сравнивая скорость превращения азиридинов (**XXV**) и (**XXVI**) нагреванием в декалине при 150° за 1 час, можно заметить, что **XXVI** изомеризуется в **XXIX** на 100 %, в то время как **XXV** в **XXVIII** — на 60 %. Это объясняется большей стабильностью третичного аллильного радикала, чем вторичного.

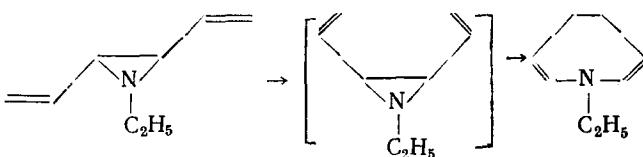
Указанные азиридины (**XXV**) и (**XXVI**) превращаются в Δ^3 -пирролины под действием нуклеофила (NaI) в кипящем ацетоне лишь с выходом 2 % за 24 часа. В данном случае раскрытие кольца не облегчается отрицательным зарядом на азоте. Превращение трехчленных циклов в пятичленные возможно лишь при активировании трехчленной системы⁵⁵.

N-Карбэтокси-2-метил-2-винилазиридин изомеризуется в газовой хроматографической колонке при 100° или выше с образованием N-карбэтокси-3-метил- Δ^3 -пирролина⁵⁶:

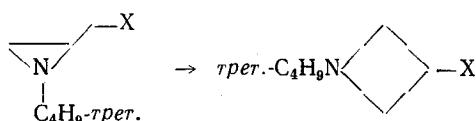


Наличие двух винильных заместителей у углеродных атомов азиридинов приводит к своеобразной реакции расширения трехчленного коль-

ца до семичленного⁵⁷: 2,3-дивинилэтиленимин превращается в N-этилдигидроазепин:



Из последних литературных данных⁵⁸ известно, что некоторые азиридины под действием сольватирующей ионизации перегруппировываются до производных азетидинов:



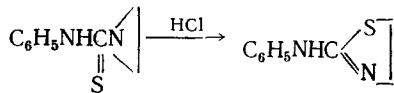
где X=OTs, OH, OC2H5, Br.

2. Изомеризация азиридиновых производных

Изомеризация азиридиновых производных, являющаяся примером внутримолекулярной циклизации,—наиболее изученная область перегруппировок этилениминовых соединений.

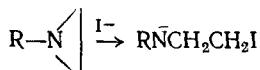
Перегруппировки N-ацильных производных этилениминов, N, N'-этиленмочевин и тиомочевин, полученных взаимодействием незамещенных у азота этилениминов с эфирами изоциановой кислоты, бензоил- и тиобензоилхлоридами, с эфирами хлоругольных кислот и другими соединениями, приводят к синтезу ряда пятичленных гетероциклических производных — оксазолинам, оксазолидонам, тиазолидонам, имидазолидонам и др.

В 1895 г. Габриэль²⁸ впервые наблюдал превращение азиридин-1-тиокарбоксанилида в 2-анилино-Δ²-тиазолин под действием концентрированной соляной кислоты.



В дальнейшем установлено, что подобная реакция легко протекает под действием различных нуклеофильных агентов, способствующих раскрытию C—N-связи трехчленного кольца азиридина.

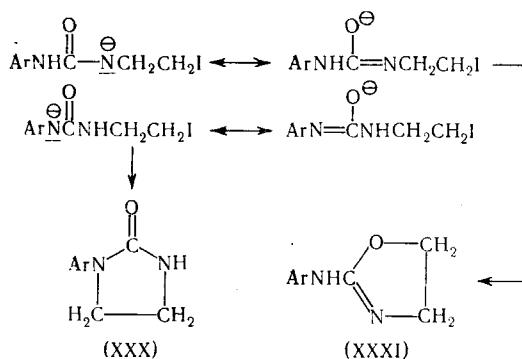
Гейне⁵⁹ предложен механизм нуклеофильной каталитической изомеризации азиридиновых производных, предполагающий образование 2-иодэтапмин-аниона при проведении реакции в присутствии иодистого натрия:



где R=ArCo; ArC=NR'; (Ar)₂NC—; ArN=N—.

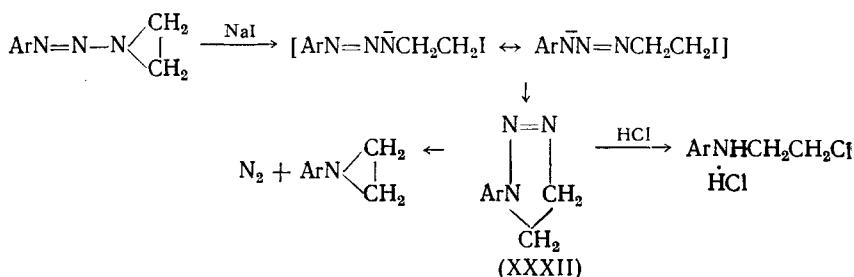
Последующее превращение образующихся анионов может протекать по различным путям⁴⁷; циклизации может предшествовать таутомерное

превращение анионов в том случае, когда у атома азота N,N'-этилен-иминомочевин имеется атом водорода:



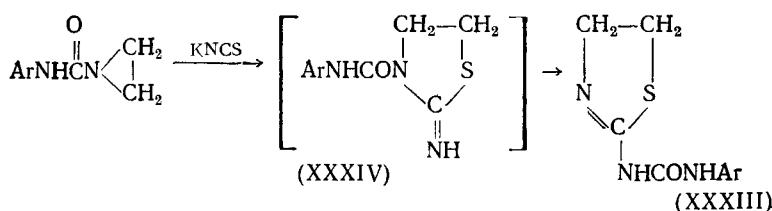
Так, например, в реакции изомеризации 1-азиридинкарбоксанилида в растворе ацетона в присутствии NaI выделена смесь продуктов. Применение небольшого количества ацетона и избытка NaI приводит к образованию 1-фенил-2-имидаэзолидона (XXX) с выходом 85%. В избытке ацетона с небольшим количеством NaI образуется XXX, димер азиридина и небольшое количество 2-анилино-2-оксазолина (XXXI).

Описан синтез некоторых 1-арилазоазиридинов⁶⁰, которые превращаются в 1-арил-Δ²-1,2,3-триазолины (XXXII) при нагревании в растворе ацетона, содержащего ион иода или тиоцианата:

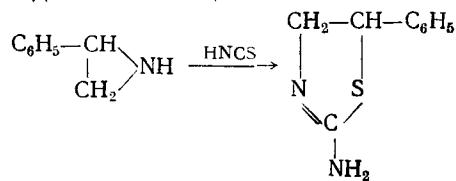


Продукты перегруппировки XXXII в свою очередь являются источником синтеза разнообразных N-арилазиридинов, которые трудно получить другими способами.

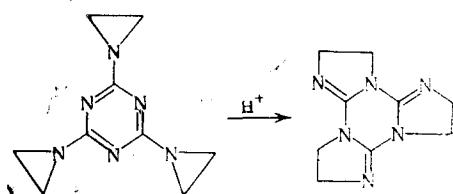
Следует отметить, что тиоцианат-ион, наряду с катализитическим действием может вступать во взаимодействие с азиридинами, давая также продукты расширения кольца. Так, 1-азиридинкарбоксариламид, выдержанный в течение 30 часов в ацетоне с тиоцианатом калия, превращается в 2-(3-арилуреидо)-2-тиазолин (XXXIII)²⁴, образование которого проходит через промежуточный имино-2-карбоксамид-3-тиазолидин (XXXIV):



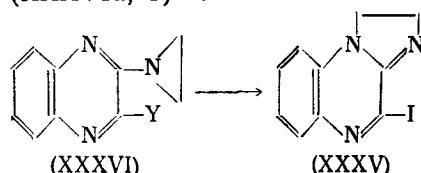
Механизм такого взаимодействия согласуется с данными Габриэля⁶¹, который описывает действие тиоциановой кислоты на фенил-2-азиридин



Изомеризация 1-ароил-2-алкилазиридинов, 1-азиридинтиокарбоновых анилидов и 1-арилсульфонилазиридинов под действием иодистого натрия и тиоцианат-иона в ацетоне⁴⁷ приводит к соответствующим оксазолинам и тиазолинам — продуктам внутримолекулярной циклизации, 2,4,6-Tris(1-азиридин — S-триазин изомеризуется при кипячении в растворе ацетонитрила в присутствии хлоргидрата триэтиламина до 2,3,6,7,10,11-гексагидротриимидаолил-симв.-триазина.



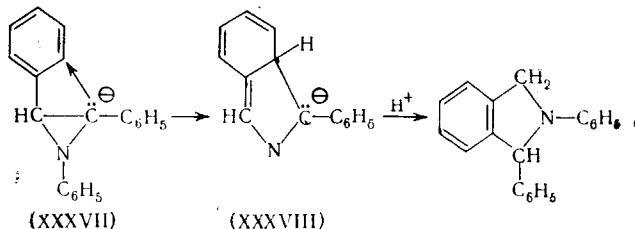
Новые гетероциклические системы — 1,2-дигидроимидазо [1,2-а] хиноксамины (XXXVa, б) получены в результате изомеризации 1-(азиридин)-хиноксаминов (XXXVIa, б)⁶².



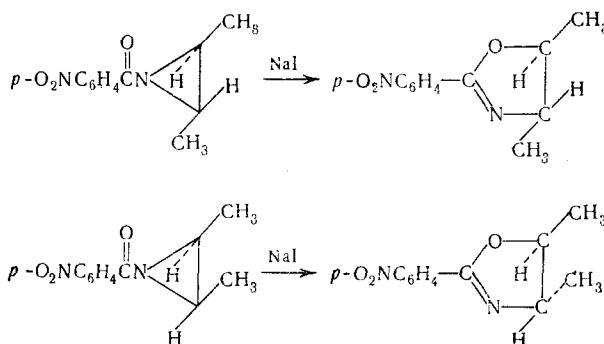
где а) Y=Cl, б) Y=CH₃O.

Конверсия XXXVIa в XXXVa легко проходит в растворе ацетона, содержащего NaI, в то время как XXXVIb превращается в XXXVb в растворе ацетона, содержащего метилат натрия. Аналогичная изомеризация 1-(N-арилбензимидоил) этиленимина может быть использована для синтеза 2-имидазолинов⁶³.

Реакция изомеризации 1,2,3-трифенилазиридина является одним из первых примеров карбанионной перегруппировки, включающей азиридиновое кольцо⁶⁴. При нагревании 1,2,3-трифенилазиридина в толуоле в присутствии трет.-бутилата калия при 180° в запаянной ампуле выделен 1,2-дифенилизоиндolin. Реакция, возможно, протекает через образование карбаниона (XXXVII), который после атаки бензольного кольца способен превращаться в промежуточный комплекс (XXXVIII), тautomerizующийся до 1,2-дифенилизоиндолина:

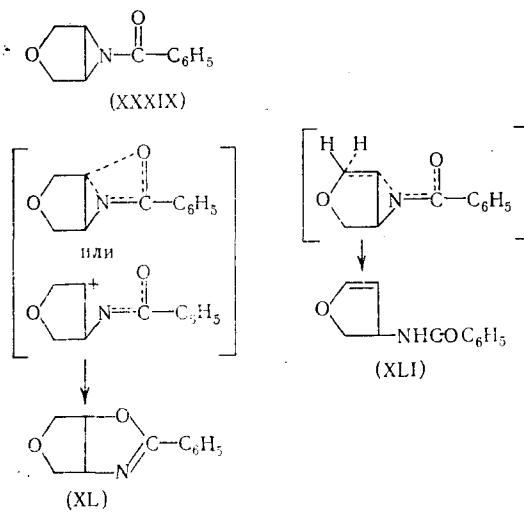


Привлекает внимание изомеризация некоторых *цис*- и *транс*-1-*p*-нитробензоил-2,3-замещенных азиридинов, которые под действием иодида натрия превращаются в соответствующие оксазолины⁶⁵. Данная реакция изучена с учетом стереохимических факторов. В растворе ацетона, содержащего ионы иода *транс*-1-*p*-нитробензоил-2,3-диметилазиридин изомеризовался в *транс*-2-*p*-нитрофенил-4,5-диметил-2-оксазолин с выходом 96%, а *цис*-производное азиридина — соответственно в *цис*-производное оксазолина:



Кислотно-катализитическая изомеризация 1-*p*-нитробензоил-2,2-диметилазиридина⁶⁶, возможно, протекает через образование промежуточного третичного карбонийового иона $[ArCoNHCH_2\overset{+}{C}(CH_3)_2]$.

Изомеризация наблюдалась и для более сложных бициклических азиридинов (XXXIX), которые также дают продукты раскрытия кольца при нагревании в присутствии иодистого натрия. Авторы⁶⁷ доказывают большую вероятность перегруппировки азиридинов в соответствующие оксазолины, чем образование амидов:

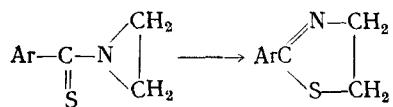


Нагревание азиридин-3-окса-6-азобицикло-[3.1.0]-гексана (XXXIX), а также его 6-метильного и 6-бензильного производных приводит к образованию оксазолинов (XL) и не дает амиды (XLI). Образующийся амид легко можно было бы выделить в условиях опыта, так как было показано, что амиды более высокоплавкие, труднее растворимые продукты, которые легче кристаллизуются, чем оксазолины. ЯМР-спектры XL отличны от спектров изомерного XLI. Маловероятно также предпо-

ложение о том, что первично образующийся амид **XLI** циклизуется в условиях реакции, так как установлено, что подобные амиды устойчивы при нагревании и циклизуются в оксазолины лишь в концентрированной серной кислоте при комнатной температуре⁶⁸.

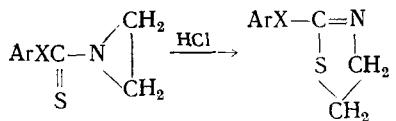
Оксазолины (**XL**) выделены также при нагревании бензоилпроизводного азиридина (**XXXIX**) с NaI в ацетоне или в ацетонитриле. Механизм их образования подчиняется типу изомеризации, описанной выше с образованием иодамин-иона⁹.

Дальнейшие исследования авторов⁶⁹ подтвердились на примере еще более сложных гетероциклических систем. Найдены условия для синтеза 1-*p*-нитробензоил-2,2-диметилазиридин-1-азо-спиро-[2,5]-октана и 1-аза-спиро-[2,4]-гептана, дающих соответствующие N-нитробензоилпроизводные. Изомерные N-циклоалкенметил-*p*-нитробензамиды легко изомеризуются до спирооксазолинов. В качестве нуклеофильных агентов для изомеризации применяли также пикриновую и *p*-толуолсульфокислоту, в присутствии которых 1-тиоароилизиридины превращались в 2-арилтиазолидины в растворе бензола⁷⁰:



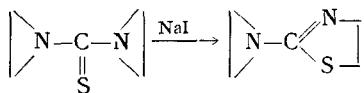
где $\text{Ar} = p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$.

1-(Арилокситиокарбонил)- и 1-(арилдитиокарбонил) азиридины, легко полимеризующиеся при стоянии при комнатной температуре, превращаются в 2-арилоксиазолины и в 2-арилтиотиазолины обработкой соляной кислотой при 20°:

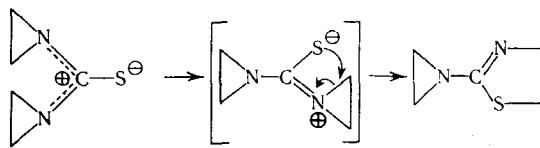


где $\text{X} = \text{O}, \text{S}$.

Чрезвычайно реакционноспособные 1,1-(тиокарбонил) бис-азиридины легко изомеризуются в присутствии NaI до продукта расширения одного из азиридиновых колец^{71, 72}:

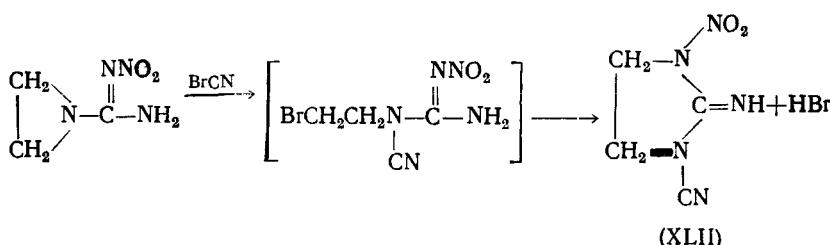


Реакция протекает количественно за 30 мин. при комнатной температуре. Повышенная реакционная способность бисазиридина объясняется высокой поляризацией тиокарбонильной группы, в которой заряд делокализован между обоими атомами азота азиридина:

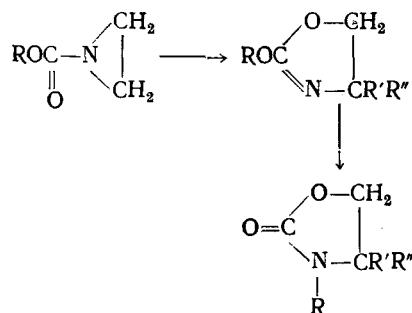


Представителями азиридинов, способными к реакциям изомеризации, являются 1-нитрогуанилазиридины, полученные реакцией 2-метил-1-нитро-2-тиопсевдомочевины с этиленимином и 2-метилазиридином⁷³.

В кислой среде выделенные соединения превращались в алкилнитрогуанидины, но цианбромирование их приводит к образованию пятичленных гетероциклов — 3-циано-2-амино-1-нитроимидазолидина (XLII) и 2-амино-1-нитроимидазолидинийбромида (XLIII) с хорошим выходом. Цианбромирование 1-нитрогуанилазиридина, очевидно, протекает через промежуточное образование N-(2-бромэтил)-N-цианнитрогуанидина, который циклизуется по S_N2-механизму с образованием (XLII) с 43%-ным выходом. Выделяющийся бромистый водород образует с азиридином 2-бромэтил-3-нитрогуанидин, который легко циклизуется до XLIII с выходом 41%:

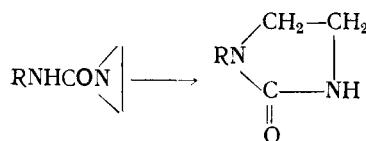


Азиридиновые производные муравьиной кислоты изомеризуются в производные оксазолина и оксазолидона⁷⁴. Катализатором в данном случае является иодистый натрий в апротонном растворителе; причем увеличение относительного содержания NaI в исходной смеси реагентов > 0,1 моля приводит к снижению выхода продуктов изомеризации:

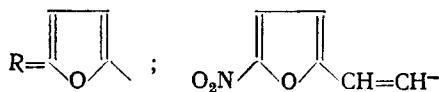


где R'=R''=H; R, R' R'' — углеводороды C<8.

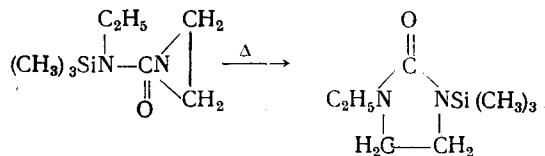
Японские исследователи⁷⁵ наблюдали изомеризацию N-[β(5-нитро-2-фурил)ванил- и N-(2-фурил)-этиленмочевин при комнатной температуре в растворе ацетона или ацетонитрила в присутствии иодистого натрия. Структура образующихся имидазолидин-2-онов с выходом 85—90% доказана анализами, ИК-спектрами и встречными синтезами. Механизм перегруппировки согласуется с описанным ранее



где

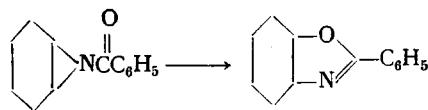


Реакция расширения азиридинового кольца наблюдалась для этиленмочевин, содержащих в своем составе наряду с азиридиновым кольцом атомы кремния⁷⁶. N-Силилазиридины получены взаимодействием этиленимина и trimетилхлорсилана. Дальнейшая реакция их с изоцианатами приводит к N-силилэтиленмочевинам, которые образуют имидазолидиновые производные кремния при термической обработке:

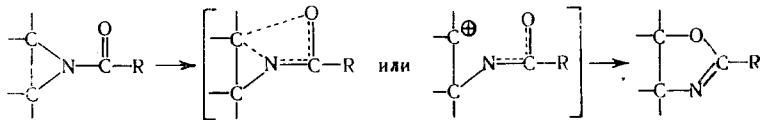


Строение выделенных имидазолидонов доказано с помощью ЯМР-спектров, сольволиза продукта по связи Si—N и ИК-спектров продуктов разложения.

Многие соединения, легко изомеризующиеся под действием нуклеофильных катализаторов, подвергаются пиролитической изомеризации до соответствующих продуктов расширения цикла. Так, Габриэль²⁸ заметил, что разогнанный 1-бензоилазиридин при нагревании до 240° в запаянной ампуле превращается в 2-фенил-Δ²-оксазолин. Пиролиз N-бензоил-*циклогексенимина* приводит к *транс*-2-фенил-4,5-тетраметилен-Δ²-оксазолину с выходом 20%⁵⁹:



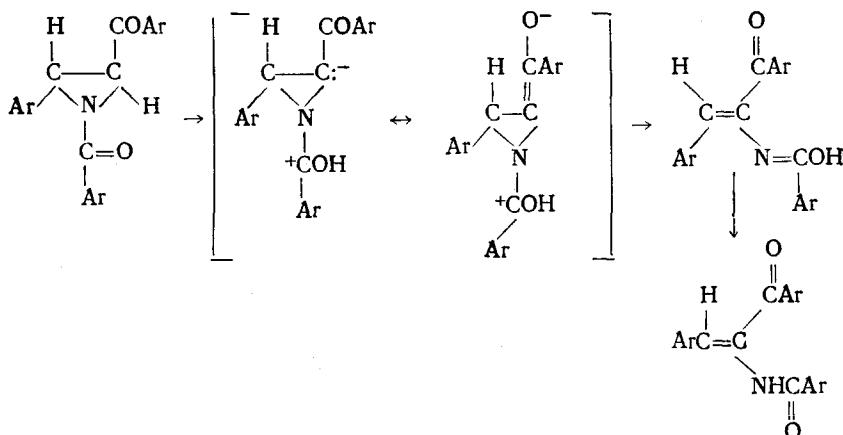
Термолиз соответствующих *цикло*- и *транс*-1-*p*-нитробензоил-2,3-дифенилазиридинов приводит к *цикло*- и *транс*-производным оксазолина⁶⁶. Механизм пиролитической изомеризации до оксазолинов, возможно, включает в себя четырехцентровое смещение⁵⁹ или промежуточное сжатие ионной пары⁶⁷:



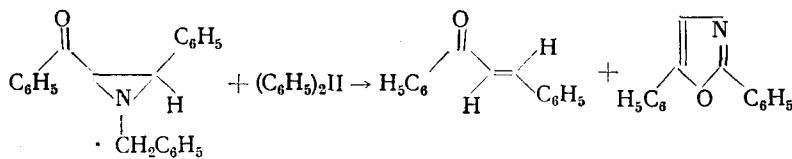
Изучение пиролитической изомеризации 1-ацилазиридинов с учетом стереохимических и кинетических данных^{66, 77} привело к предположению, что это внутримолекулярная перегруппировка, состоящая из *цикло*-элиминирования, включающего смещение протона из алкильной группы к амидному кислороду. Это смещение невозможно в отсутствие алкильной группы на азиридиновом углероде 1-ароилазиридинов или при наличии стерических факторов, препятствующих образованию связи между амидным кислородом и протоном.

1,3-Диароил-2-арилазиридины⁶⁶ при нагревании в кипящем ксиоле превращаются в *α*-бензамидобензоилацетофенон. В данном случае не образуются оксазолины, так как, возможно, смещение кислого азириди-

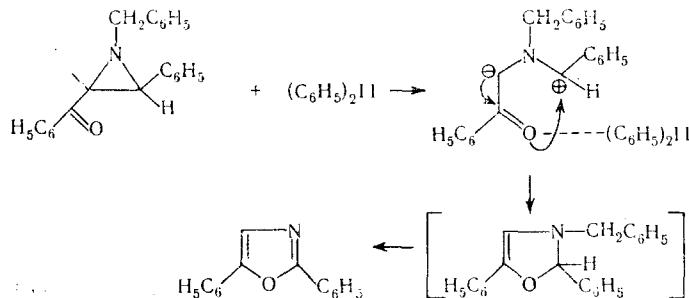
нового водорода к амидному кислороду с конкурентным разрывом связи углерод — азот кольца:



Известна изомеризация азиридиновых производных, происходящая с разрывом C—C-связи азиридина⁷⁸⁻⁸¹. Транс-1-бензил-2-фенил-3-бензоил-азиридин при нагревании с дифенилиодонийиодидом в тетрагидрофуране⁷⁸ превращается в транс-бензальцетоферон (73%) и 2,5-дифенилоксазол (7%):



Предложен следующий механизм изомеризации азиридинов до продуктов расширения цикла⁷⁹:



Дифенилиодонийиодид выступает как кислота Льюиса и взаимодействует с C=O, протонируя кольцо азиридина.

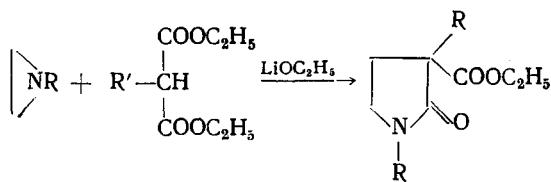
В реакции дифенилиодонийиодида с 2-бензоилазиридином получены соответственно 2,5-диарилоксазолы и α,β -замещенные кетоны⁸⁰.

Продукт расширения азиридинового кольца не был выделен при проведении реакций в безводном ацетоне, поэтому нельзя объяснить возможность образования 2,3-дигидрооксазола аналогично изомеризации N-ароилиазиридинов по Гейне. Одно из возможных объяснений механизма включает взаимодействие дифенилиодонийиодида с карбонильной группой заместителя азиридина и разрыв C—C-связи азиридина.

3. Взаимодействие азиридинов с малоновым эфиrom

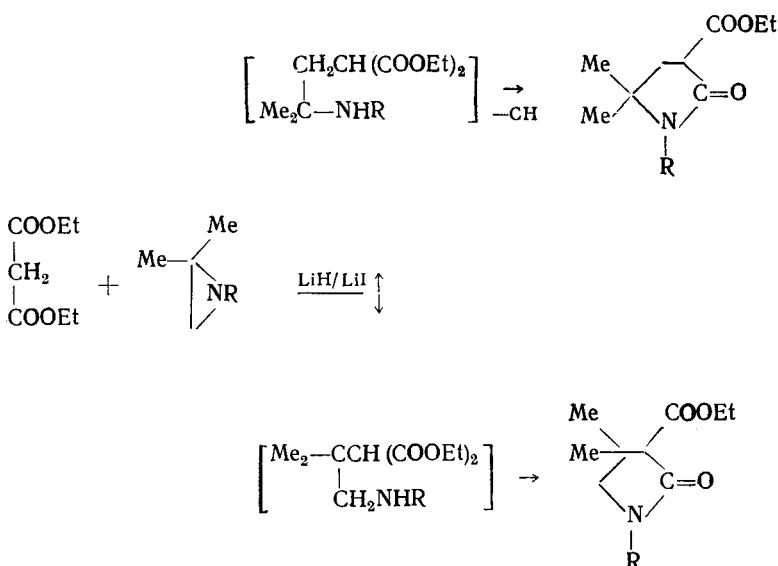
Реакция азиридинов с малоновыми эфирами приводит к образованию продуктов расширения кольца — замещенным пирролидонам. Первым актом этой реакции является аминоэтилирование, последующая внутримолекулярная циклизация с отщеплением спирта приводят к производным пирролидонов.

В реакции N-фенилэтиленимина с малоновым эфиrom в присутствии этилата лития происходит образование 1-фенил-3-карбэтоксипирролидона-2^{82, 83}:



Аналогично проводили реакцию 1-(β-фенилэтил)азиридина⁸⁵. В избытке малонового эфира происходит протонизация азиридина. Под действием енолята малонового эфира возможны конкурирующие процессы: N-алкилирование (димеризация азиридина) и C-алкилирование — образование 1-фенэтил-3-карбэтоксипирролидона-2 с выходом 30%.

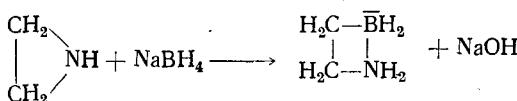
При нагревании малонового эфира с 1-(β-фенилэтил)-2,2-диметилазиридином в бензоле⁸⁵ в присутствии LiH, LiI с выходом 52% выделен 1-(β-фенилэтил)-5,5-диметил-2-карбэтоксипирролидон-2, который щелочным гидролизом превращен в 1-(β-фенилэтил)-5,5-диметилпирролидон-2.



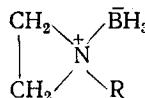
где R = C₆H₅CH₂CH₂.

На основании анализа и спектров ЯМР сделан вывод, что взаимодействие несимметричных азиридинов с малоновым эфиrom происходит по незамещенному углероду с последующей циклизацией до производных пирролидона.

Ранее сообщалось, что незамещенный этиленимин вступает во взаимодействие с натрийборгидридом с образованием четырехчленного гетероцикла⁸⁶:



Более поздние исследования данной реакции утверждают образование в данном случае азиридиновых солей — аминоборанов⁸⁷



* * *

За время печатания статьи появилась работа⁸⁸, посвященная изомеризации 1-*p*-нитробензоил-2-винилазиридина в семичленное производное.

ЛИТЕРАТУРА

1. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd XI/2, 1958.
2. Гетероциклические соединения, под ред. Эльдерфильда, т. I, ИЛ, 1953.
3. П. А. Гембицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Химия этиленимина, «Наука», 1966.
4. N. J. Leonard, K. Japp, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6418 (1960).
5. N. J. Leonard, J. Org. Chem., **28**, 1499 (1963).
6. N. J. Leonard, E. F. Kiefer, L. E. Brady, Там же, **28**, 2850 (1963).
7. N. J. Leonard, J. W. Paukstelis, L. E. Brady, Там же, **29**, 3383 (1964).
8. J. B. Doughty, C. L. Lazzell, A. R. Collett, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2866 (1950).
9. М. Ю. Лидак, С. А. Гиллер, Изв. АН ЛатвССР, **1961**, 99.
10. Р. Г. Костяновский, ДАН, **139**, 877 (1961).
11. Р. Г. Костяновский, В. Ф. Быстров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 171.
12. W. J. Raburg, W. L. Howard, J. Org. Chem., **27**, 1039 (1962).
13. С. А. Гиллер, М. Ю. Лидак, сб., Пути синтеза и изыскания противоопухолевых препаратов, М., 1962.
14. Р. Г. Костяновский, Д. А. Паньшин, Т. З. Папонян, ДАН, **177**, 1099 (1967).
15. J. Oshiro, K. Yamamoto, S. Komogi, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi, **24**, 945 (1966); С. А., **62**, 37706у (1967).
16. J. L. Larice, J. Roggero, J. Metzger, Bull. soc. chim. France, **1967**, 3637.
17. Л. Н. Гробов, А. П. Синеоков, В. С. Этлис, Усп. химии, **35**, 1575 (1966).
18. A. Seher, Ann. Chem., **575**, 173 (1952).
19. А. П. Синеоков, Ф. Н. Гладышева, В. С. Этлис, ХГС, **1968**, 370.
20. А. П. Синеоков, Ф. Н. Гладышева, В. С. Этлис, ХГС (в печати).
21. А. П. Синеоков, Ф. Н. Гладышева, В. С. Этлис, ХГС, **1968**, 567.
22. L. B. Clapp, J. W. Wanless, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1490 (1953).
23. H. Bestian, Ann., **566**, 210 (1950).
24. H. Naegel, R. Giudicelli, J. Menip, C. Morel, C. r., **253**, 2369 (1961).
25. Пат. ФРГ 946132; С. А., **52**, 16754а (1958).
26. E. Gulbins, R. Morlock, K. Hammann, Ann. chem., **698**, 180 (1966).
27. K. Gulbins, K. Hammann, Chem. Ber., **94**, 3287 (1961).
28. S. Gabriel, R. Stelzner, Ber., **28**, 2929 (1895).
29. J. Iwakura, A. Nabeya, Nippon Kagaku Zasshi, **77**, 773 (1956); С. А., **52**, 9028 (1958).
30. B. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 737.
31. D. E. Pfeil, U. Harder, Ang. Chem., **77**, 505 (1965).
32. N. J. Leonard, D. A. Durand, F. Uchimaru, J. Org. Chem., **32**, 3607 (1967).
33. N. J. Leonard, L. E. Brady, Там же, **30**, 817 (1965).
34. H. W. Heine, R. E. Peavy, Tetrahedron Letters, **1965**, 3123.
35. A. Padwa, L. Hamilton, Там же, **1965**, 4364.

36. R. Huisgen, W. Scheer, G. Sreimies, H. Huber, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 397.
37. H. W. Heine, R. Peavy, A. J. Durbetaki, *J. Org. Chem.*, **31**, 3924 (1966).
38. H. W. Heine, A. B. Smith III, J. D. Bower, *Там же*, **33**, 1097 (1968).
39. H. Rolf, S. Wolfgang, H. Helmut, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1753 (1967).
40. H. W. Heine, R. H. Weese, R. A. Cooper, A. J. Durbetaki, *J. Org. Chem.*, **32**, 2708 (1967).
41. Ю. К. Юрьев, Л. С. Герман, *ЖХХ*, **25**, 2527 (1955).
42. L. Knorr, *Ber.*, **37**, 3507 (1904).
43. P. D. Bartlett, S. D. Rass, C. G. Swan, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2971 (1947).
44. P. D. Bartlett, S. D. Rass, C. G. Swan, *Там же*, **69**, 2977 (1947).
45. L. B. Clapp, *Там же*, **70**, 184 (1948).
46. L. B. Clapp, *Там же*, **73**, 2584 (1951).
47. H. W. Heine, W. C. Kenyon, E. M. Johnson, *Там же*, **83**, 2570 (1961).
48. C. R. Dick, *J. Org. Chem.*, **32**, 72 (1967).
49. A. T. Bottini, R. L. Van Etten, *Там же*, **30**, 575 (1965).
50. G. K. Helmckamp, R. D. Clark, J. R. Koskinen, *Там же*, **30**, 666 (1965).
51. А. П. Синеоков, Ф. Н. Гладышева, В. С. Этлис, В. С. Кутырева, ХГС (в печати).
52. G. C. Overberger, A. E. Borchart, *J. Am. Chem. Soc.*, **28**, 1007 (1960).
53. R. Scheiner, *J. Org. Chem.*, **32**, 2628 (1967).
54. R. S. Atkinson, C. W. Rees, *Chem. Comm.*, **23**, 1232 (1967).
55. Э. Л. Илиел, Стереохимия углеродных соединений, «Мир», 1965.
56. A. Mishra, S. N. Rice, W. Lwoowski, *J. Org. Chem.*, **33**, 481 (1968).
57. E. J. Stogryn, S. J. Brois, *Там же*, **30**, 88 (1965).
58. J. A. Deyrup, C. L. Moyer, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 6179.
59. H. W. Heine, *Ang. Chem.*, **20**, 772 (1962).
60. H. W. Heine, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 993 (1962).
61. S. Gabriel, J. Colman, *Ber.*, **47**, 1866 (1914).
62. H. W. Heine, A. C. Brooker, *J. Org. Chem.*, **27**, 2943 (1962).
63. H. W. Heine, H. S. Berder, *Там же*, **25**, 461 (1960).
64. H. W. Heine, F. Scholer, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 3667.
65. H. W. Heine, D. G. King, L. A. Portland, *J. Org. Chem.*, **31**, 2662 (1966).
66. H. W. Heine, M. S. Kaplan, *Там же*, **32**, 3069 (1967).
67. P. E. Fanta, E. N. Walsh, *Там же*, **31**, 59 (1966).
68. P. D. Kashelikar, P. E. Fanta, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4930 (1960).
69. P. E. Fanta, R. J. Smat, L. F. Piecz, L. Clemens, *J. Org. Chem.*, **31**, 3113 (1966).
70. J. Iwakura, A. Nabeya, T. Nishiguchi, *Там же*, **32**, 2362 (1967).
71. D. A. Tomalia, *J. Heter. Chem.*, **3**, 384 (1966).
72. D. A. Tomalia, *Там же*, **4**, 419 (1967).
73. J. U. Lowe, J. Takahiko, A. Oda, R. Evans, *J. Org. Chem.*, **28**, 1496 (1963).
74. G. E. Ham, Ам. пат. 3247220; C. A., **64**, 19622h (1966).
75. T. Sasoki, J. Jashio, *J. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1258 (1968).
76. O. J. Scherer, M. Schmidt, *Chem. Ber.*, **98**, 2243 (1965).
77. P. E. Fanta, M. K. Kathan, *J. Heter. Chim.*, **1**, 293 (1964).
78. A. Padwa, L. Hamilton, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 1861.
79. A. Padwa, D. Eastman, L. Hamilton, *J. Org. Chem.*, **33**, 1317 (1968).
80. A. Padwa, L. Hamilton, *J. Heter. Chem.*, **4**, 118 (1967).
81. A. Padwa, E. William, *Chern. Commun.*, **1968**, 380.
82. H. Stamm, *Ang. Chem.*, **74**, 694 (1962).
83. H. Stamm, *Там же*, **77**, 546 (1965).
84. H. Stamm, *Chern. Ber.*, **99**, 2556 (1966).
85. H. Stamm, *Arch. Pharmaz. und Ber. Dtsch. Pharmar. Ges.*, **299**, 965 (1966); РЖХим., Зж35 (1968).
86. S. Akerfeldt, M. Hellstrom, *Acta chem. scand.*, **20**, 1418 (1966); C. A., **65**, 16991b (1966).
87. B. P. Robinson, K. A. H. Adams, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 6169.
88. P. G. Mente, H. W. Heine, G. R. Scharoulim, *J. Org. Chem.*, **33**, 4547 (1968).