

УДК 547.311 : 547.422.22—31 : 547.71

РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ С УЧАСТИЕМ  $\alpha$ -ОКИСЕЙ*В. Н. Яндовский, В. С. Караван и Т. И. Темникова*

Статья посвящена реакциям  $\alpha$ -окисей, в которых эти соединения принимают участие в образовании циклических структур. Внутримолекулярные перегруппировки, в которых участвуют  $\alpha$ -окиси, могут приводить к алициклическим и гетероциклическим соединениям. Межмолекулярные конденсации  $\alpha$ -окисей с различными реагентами приводят к образованию гетероциклических структур.

Библиография — 307 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	571
II. Внутримолекулярные циклизации . . . . .	571
1. Синтез карбоциклических соединений . . . . .	571
2. Синтез гетероциклических соединений . . . . .	581
III. Межмолекулярные циклизации . . . . .	590
1. Конденсации, протекающие в присутствии оснований . . . . .	591
2. Конденсации, протекающие в присутствии кислот . . . . .	596
3. Димеризация и <i>n</i> -цикломеризация $\alpha$ -окисей . . . . .	601

## I. ВВЕДЕНИЕ

Постоянный интерес, проявляемый химиками к  $\alpha$ -окисям обусловлен своеобразием превращений, претерпеваемых соединениями этого класса. Интерес к ним особенно усилился в связи с признанием существенной роли  $\alpha$ -окисных соединений в биологических процессах, где  $\alpha$ -окиси выступают как промежуточные продукты при фиксации кислорода этиленовой связью, давая при последующих превращениях большое число производных. Выделено много природных веществ, содержащих  $\alpha$ -окисное кольцо, и количество их постоянно увеличивается<sup>1</sup>.

В последние годы появилось несколько обзоров, посвященных реакциям эпоксидов<sup>2-4</sup>. Однако такие процессы, в которых  $\alpha$ -окиси принимают участие в образовании циклических продуктов, отражены явно недостаточно.

Настоящая работа ставит своей целью прежде всего систематизацию реакций указанного характера и их классификацию по общности механизма циклизации.

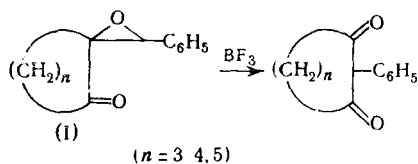
## II. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЦИКЛИЗАЦИИ

## 1. Синтез карбоциклических соединений

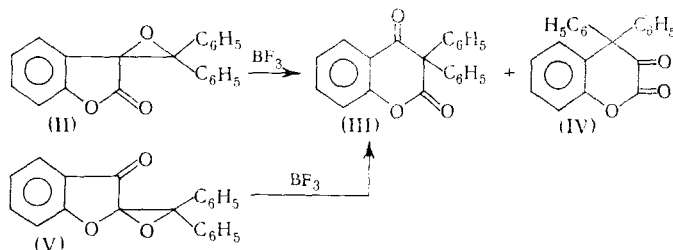
*а. Перегруппировки при смещении  $sp^3$ -гибридизованного углеродного атома*

*Перегруппировки при участии карбокатиона.* Известно, что в присутствии кислот  $\alpha$ -окиси изомеризуются в соответствующие карбонильные соединения. Процесс сопровождается миграцией соседней группы

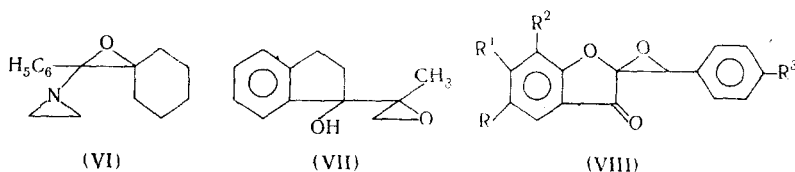
к электронодефицитному атому углерода, образующемуся при раскрытии кольца. В частном случае, когда изомеризации подвергаются окиси циклоалкенов с *эндо*- или *экзо*-положением двойной связи, алкильная миграция приводит к сужению или расширению кольца соответственно. Так, например, окись метиленициклопропана изомеризуется в циклобутанон<sup>5</sup>, окись метиленициклобутана — в циклопентанон<sup>6</sup>, окись анизальциклогексана — в 2-анизилциклопентанон<sup>7</sup>. Хауз и Вассон превратили эпоксиды (I) в  $\beta$ -дикетоны при действии  $\text{BF}_3$  в бензоле<sup>8</sup>:



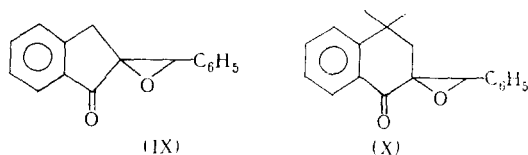
Шонберг и Юнханс<sup>9</sup> также наблюдали случаи расширения цикла при изомеризации эпоксидов: окись (II) дала смесь продуктов (III) и (IV), причем III был получен и при изомеризации окиси (V):



Другим примером может служить превращение эпоксиаминов (VI) в производные циклогептанона<sup>10</sup>, *трео*- и *эритро*-1-метил-1-(2-оксиндолил)-оксиранов (VII) в смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -тетралонов<sup>11</sup>, а также эпоксидов (VIII) в производные 4-оксикумарина<sup>12</sup>:



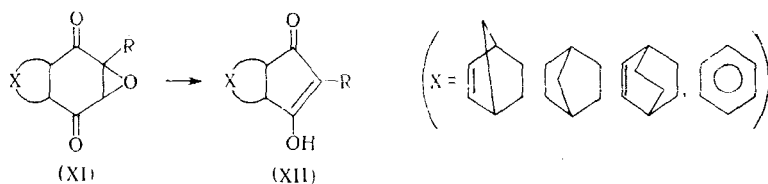
Некоторые другие спироциклические окиси, например (IX) и (X), под влиянием  $\text{BF}_3$  подвергаются аналогичной изомеризации с расширением кольца<sup>13, 14</sup>:



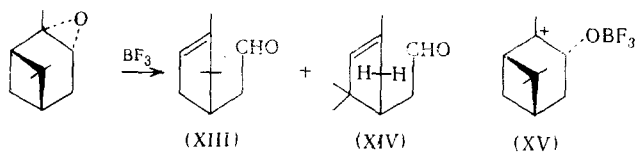
Гораздо чаще наблюдаются случаи изомеризации алициклических эпоксидов, протекающей со сжатием цикла. Так, бромистый магний вызывает перегруппировку окиси циклогексена в формилциклопентан<sup>15-18</sup>, 1,2-эпокси-3 и 4-циклогексенов — в 2- и 3-формилциклопентены соответ-

ственно<sup>19</sup>, а 1,2-эпоксид-1-метилциклогексана — в ацетилциклопентан<sup>18</sup>. В аналогичных условиях 4-ацетокси-1,2-эпоксид-1-метилциклогексан перегруппировывается в 1-ацетокси-3-формил-3-метилциклопентан<sup>20</sup>, а окись дигидронафталина — в 2-формилиндан<sup>21</sup>. Катализируемая эфиром трехфтористого бора, изомеризация 2,3-эпоксидциклогексанона приводит к 2-формилциклопентанону<sup>22</sup>, а 2-формил-2-фенилциклопентанон был получен при изомеризации 2,3-эпоксид-3-фенилциклогексанона<sup>22</sup>.

Взаимодействие окиси циклогексена с метил-,<sup>23, 24</sup> этил-,<sup>24</sup> циклогексил-,<sup>25</sup>  $\beta$ -фенилэтил-<sup>26</sup> и фенилмагниибромидами<sup>27, 28</sup> приводит к алкилциклопентилкарбинолам, так как образующийся вначале формилциклопентан реагирует далее с реактивом Гриньяра. Аналогично, восстановление окиси 1-метилциклогексена смешанным алюмогидридом  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{AlCl}_3$  приводит к 1-метилол-1-метилциклопентану<sup>29</sup>. Эпоксиды (XI) изомеризируются кислотными катализаторами ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), образуя XII в результате сжатия цикла и последующего деформилирования<sup>30</sup>:



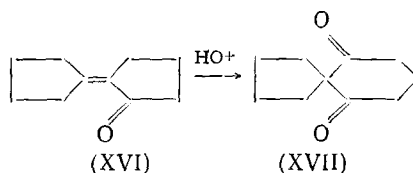
Превращения  $\alpha$ -окисей в кислых условиях могут сопровождаться подчас очень сильным изменением углеродного скелета. Так, окись *транс*-циклооктена изомеризуется муравьиной кислотой в гексагидро-*о*-толуильный альдегид<sup>31</sup>, а окись  $\alpha$ -пинена образует под влиянием кислот Льюиса камфолоновый альдегид<sup>32–35</sup>. Кроме того, помимо камфолонового альдегида (XIII) в смеси содержится примесь альдегида (XIV), образование которого можно себе представить лишь как результат несогласованной миграции C-7 и C-2 в карбониевом ионе (XV)<sup>34</sup>:



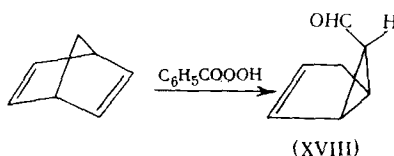
Обзор превращений окисей  $\alpha$ - и  $\beta$ -пинена см.<sup>36</sup> Изомеризация 3,4-эпоксикарановой системы также дает примеры глубоких скелетных изменений<sup>37–39</sup>; описаны превращения некоторых сесквитерпенов<sup>40</sup>, а также катализируемые эфиром трехфтористого бора перегруппировки в ряду стероидов<sup>41–45</sup>.

Оксониевый ион, образующийся при координировании атома кислорода окисного цикла с кислотами, во многом напоминает структуры, возникающие при галогенировании и протонировании этиленовой связи; последующие перегруппировки этого иона с миграцией соседней группы близки к изомеризациям, сопровождающим, например, галогенирование двойной связи при четвертичном атоме углерода<sup>46</sup>. Эпоксидирование двойной связи также включает как одну из стадий образование оксониевого комплекса; имеются примеры 1,2-алкильной миграции при окислении олефинов надкислотами. В частном случае, это может вызвать сужение или расширение углеродного цикла. Эпоксидирование экзоциклической двойной связи приводит к расширению цикла<sup>47, 48</sup>, например, при

действии смеси пертрифторуксусной кислоты с  $\text{BF}_3$  на XVI образуется XVII:

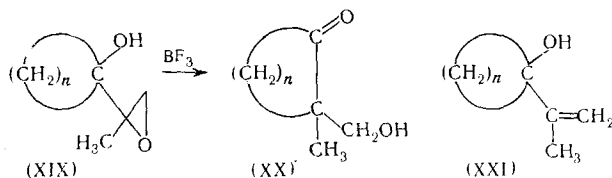


Эпоксицирование эндоциклической двойной связи приводит к сужению кольца: норборнадиен при окислении пербензойной кислотой дает альдегид (XVIII)<sup>48</sup>:



Некоторые другие примеры, касающиеся стероидов, приведены в <sup>49</sup>.

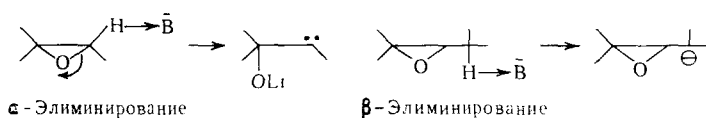
При галогенировании и эпоксицировании двойной связи и при координации  $\alpha$ -окисей с кислотами величина положительного заряда на углеродных атомах в переходном состоянии в общем случае различна. Это может приводить и к различным конечным продуктам, если учесть возможность протекания следующих конкурирующих реакций: 1) внутренняя нуклеофильная (в пределе) атака атомом кислорода при эпоксицировании приводит к замыканию окисного кольца; 2) миграция соседней группы ведет к продуктам изомеризации; 3) вследствие анхимерного содействия соседней группы, проявляющей донорные свойства (если таковая имеется), могут образовываться циклические структуры, 4) внешняя нуклеофильная атака приведет к продуктам присоединения. В связи с вышеизложенным отметим, что окиси (XIX) изомеризуются  $\text{BF}_3$  в кетоны (XX) с расширением цикла<sup>50</sup>, гипогалогенирование углеводов (XXI) также дает кетоны (XX), а эпоксицирование их — лишь окиси (XIX):



Все цитированные нами до сих пор случаи включали образование новой С—С-связи в результате миграции алкильной группы к катионидному углеродному атому, генерируемому при раскрытии окисного цикла или при его образовании. Значительно меньше внимания до последнего времени уделяли реакциям  $\alpha$ -окисей с основаниями. Большинство исследованных примеров включало изучение присоединения различных основных агентов в протонодонорных растворителях (спирт, вода, разбавленные кислоты). Однако последними работами Коула, Крендалла, Темниковой и сотр. были найдены некоторые новые интересные превращения  $\alpha$ -окисей в присутствии сильных оснований.

Анионоидные перегруппировки. Крендалл и сотр.<sup>51</sup> обобщили некоторые реакции  $\alpha$ -окисей в присутствии сильных оснований ( $\text{R}_2\text{NLi}$ ,

BuLi). Элиминирование протона в молекуле эпоксида может происходить из  $\alpha$ - или из  $\beta$ -положения\*. Отщепление из  $\alpha$ -положения приводит к карбену, который далее может внутримолекулярно внедряться по C—H-связи или присоединяться к C=C-связи.  $\beta$ -Элиминирование дает карбанион, перегруппировка которого приводит к изомеризации  $\alpha$ -окиси в аллиловый спирт<sup>51-55</sup>:

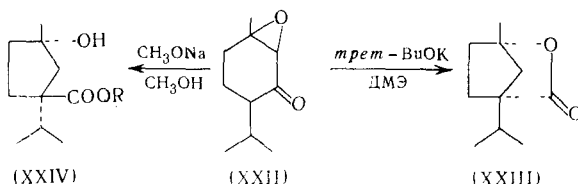


Доля участия  $\alpha$ - и  $\beta$ -отщепления определяется наличием протона в указанных положениях и легкостью его отщепления<sup>51</sup>.

Очевидно, схему Крендалла можно дополнить некоторыми специфическими случаями. Так, если в молекуле эпоксида содержится сильная электроноакцепторная группа (например, карбонильная), то становится возможным отщепление протона и из других положений субстрата, поэтому можно говорить о  $\gamma$ -отщеплении,  $\delta$ -отщеплении и т. д. Наиболее интересными примерами, где реализуется  $\gamma$ -отщепление, являются перегруппировки  $\alpha$ ,  $\beta$ -эпокси- и  $\gamma$ ,  $\delta$ -эпоксикетонов в производные циклопропана:



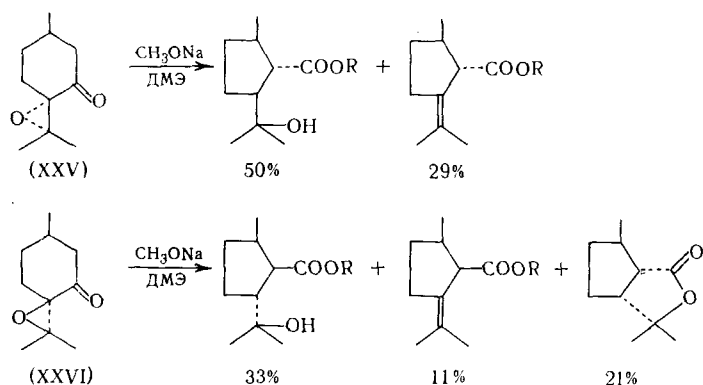
Близкая аналогия  $\alpha$ ,  $\beta$ -эпоксикетонов и  $\alpha$ -галогенкетонов достаточно очевидна; она подкрепляется также весьма сходным поведением этих бифункциональных субстратов в перегруппировке Фаворского. Промежуточное образование циклопропана в результате согласований  $S_Ni$  атаки карбанионом  $\alpha$ -углеродного атома протекает аналогично в обоих случаях. Последующее расщепление циклопропана в условиях реакции происходит стереоспецифично в неполярных растворителях (например, диметоксигане) или нестереоспецифично\*\* (спирт, вода) и приводит к оксикислотам или лактонам. Изомеризация окиси пиперитона (XXII) дает XXIII в результате стереоспецифической перегруппировки Фаворского в моноглиме, но в метаноле приводит к XXIV — нестереоспецифично<sup>56</sup>:



Цис- (XXV) и транс- (XXVI)-окиси пулегона подвергаются преимущественно стереоспецифичной перегруппировке с метилатом натрия в моноглиме, хотя для транс-изомера стереоспецифичность выражена слабо<sup>57</sup>, как это видно из соотношения продуктов:

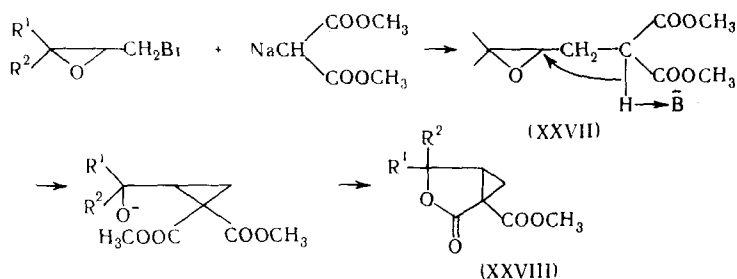
\* Здесь и далее обозначения даются в терминологии Крендалла<sup>51</sup>.

\*\* Дискуссию по этому вопросу см. <sup>56-60</sup>.



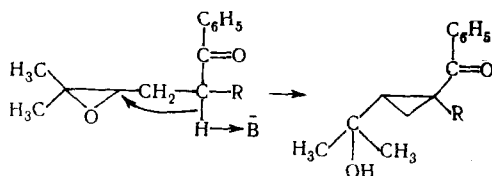
Изучение превращения тех же окисей с этилатом натрия в этаноле или с едким натром в водном этаноле и воде показало, что и в этих случаях реакция протекает стереоспецифично<sup>61, 62</sup>. Перегруппировка Фаворского окиси изофорона<sup>56</sup> и  $\alpha$ ,  $\beta$ -эпоксикетона в ряду стероидов<sup>57</sup> также сопровождается сужением 6-членного кольца до 5-членного.

Другие интересные примеры, связанные с образованием циклопропанового кольца, дает перегруппировка  $\gamma$ ,  $\delta$ -эпоксикетонов. Так, алкилирование диметилового эфира натриймалоновой кислоты  $\alpha$ -бромокислями пропена, 2-метилпропена, бутена-1, бутена-2 и 2-метилбутена-2 привело к  $\gamma$ -лактону 1-оксиметил-2-карбометоксициклопропан-2-карбоновой кислоты и ее гомологам по схеме<sup>63, 64</sup>:



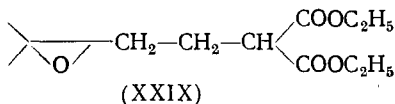
где  $\text{R}^1 = \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H}$ ;  $\text{CH}_3$ ;  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ .

Подтверждением схемы служит тот факт, что окись XXVII, полученная другим путем, изомеризуется в XXVIII<sup>64</sup>. Аналогичную перегруппировку претерпевают и продукты алкилирования натриевых производных ацетофенона и бензилметилкетона 1-бром-3-метил-2,3-эпоксипропаном в толуоле<sup>65, 66</sup>. Образовавшиеся на первой стадии эпоксикетоны в щелочной среде изомеризуются в циклопропановые структуры путем внутримолекулярной атаки нуклеофильным C-атомом окисного кольца по схеме<sup>66</sup>:

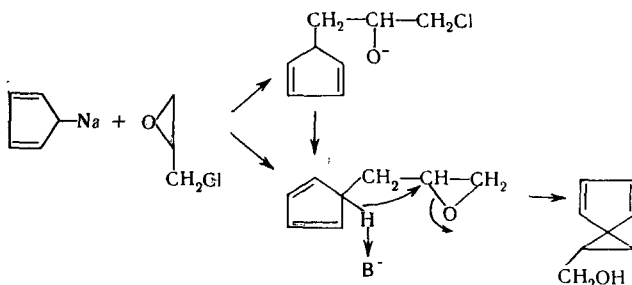


где  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ . Отметим, что синтезированная независимым путем окись (XXIX), которая содержит в цепи на один углеродный атом больше, чем

соединение (XXVII) в соответствующий циклобутан не превращается<sup>67</sup>:



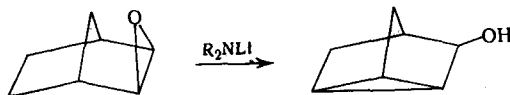
Взаимодействие эпихлоргидрина с циклопентадиенилнатрием приводит к образованию циклопропана в результате атаки карбанионом окисного кольца по схеме<sup>68</sup>:



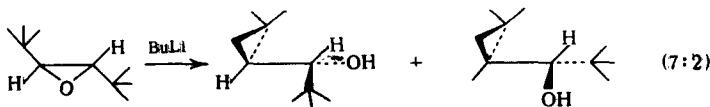
Какой из этих путей реализуется, авторы не указывают. О получении циклопропана при перегруппировке эпосидинитрила см.<sup>69</sup>.

#### б. Реакции с участием карбена

Элиминирование протона сильными основаниями в эпоксидах, не содержащих электроноакцепторных функциональных групп, протекает, как уже указывалось, в виде конкуренции  $\alpha$ - и  $\beta$ -отщепления. В подавляющем большинстве случаев наблюдается  $\beta$ -отщепление<sup>51</sup>. Имеются, однако, примеры, когда образование карбена становится превалирующим или даже единственным путем превращения эпоксидов в присутствии оснований. Например, окись норборнена через промежуточное образование карбена перегруппировывается в нортрицикланол, так как отрыв протона из  $\beta$ -положения невозможен<sup>70</sup>:

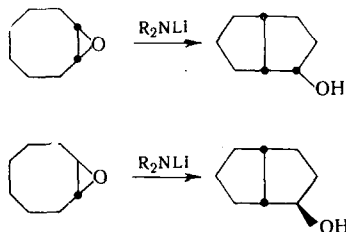


Окись 1,2-ди-*трет*-бутилэтилена дает два продукта внедрения карбена по C—H-связи<sup>71</sup>:

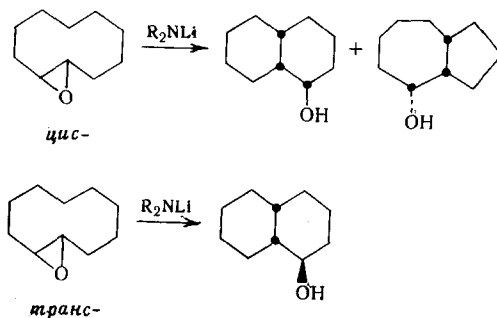


Образование в значительном количестве второго изомера свидетельствует о неполной стереоспецифичности реакции внедрения и объясняется, по-видимому, дискретным существованием карбена. Конфигурационная же подвижность углеродной цепи приводит к смеси продуктов. В противовес алифатическим эпоксидам, окиси циклоалкенов ( $n=7, 8, 10$ ) подвергаются стереоспецифическому *транс*-аннулярному внедрению карбена. Пространственная близость атомов в кольцах среднего размера приводит к предпочтительному взаимодействию карбена с C—H-связью противоположного конца молекулы. Окиси *цис*- и *транс*-циклоок-

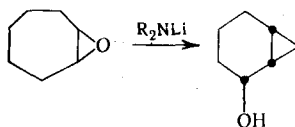
тенов стереоспецифично перегруппировываются в соответствующие бициклооктанолаы <sup>72, 73</sup>.



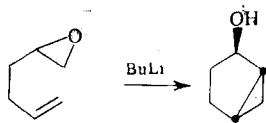
Окиси *цис*- и *транс*-циклодецен превращаются в бициклодеканолы также в результате стереоспецифичного *транс*-аннулярного внедрения карбена по C—H-связи <sup>73, 74</sup>:



Перегруппировка окиси циклогептена протекает аналогично <sup>51</sup>:



Объяснение стереоспецифичности реакций *транс*-аннулярного карбеноидного внедрения в кольца среднего размера, а также превалирующего  $\alpha$ -отщепления в этих случаях дано в <sup>51, 71, 75</sup>. Отметим лишь интересный пример внутримолекулярного присоединения карбена к двойной связи при перегруппировке моноэпоксида диаллила <sup>71</sup>:

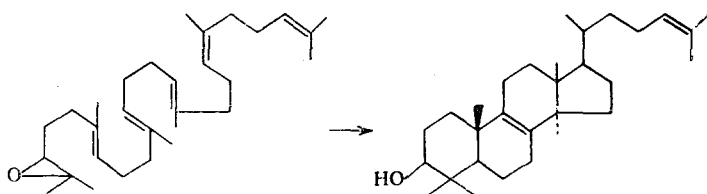


в. *Нуклеофильное участие C=C-связи при перегруппировке  $\alpha$ -окисей*

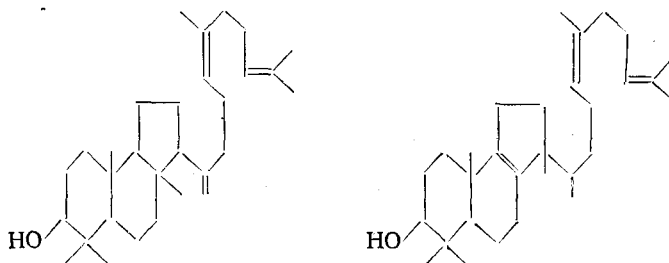
При рассмотрении перегруппировок у электронодефицитного углеродного атома при раскрытии окисного кольца возникает естественный вопрос: происходит ли миграция алкильной группы синхронно по мере увеличения заряда на атоме углерода в оксониевом комплексе или же координация молекулы эпоксида с кислотами с последующим раскрытием цикла включает дискретный карбониевый ион? По-видимому, этот



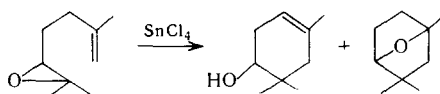
вопрос решается конкретно в зависимости от условий реакции и объекта исследования<sup>76, 77</sup>. В частности, имеется немало примеров, где процесс нарушения С—О-связи окисного кольца совершается синхронно с образованием новой связи, причем роль донора выполняет соседняя группа. Это приводит в результате к циклическим продуктам. Нуклеофильную помощь может оказывать гетероатом (О, N и т. п.) или группы, относительно богатые электронами, например кратная связь. Нуклеофильное участие С=С-связи в катализируемом энзимами и кислотами превращении эпоксиолефиновых систем привлекло в последние годы самое пристальное внимание как модель биогенеза полициклических природных продуктов (терпенов, стероидов). Наиболее интересным примером подобного рода является превращение 2,3-оксидосквалена в ланостерол, которое осуществлено на энзимах в лабораторных условиях<sup>78–81</sup>:



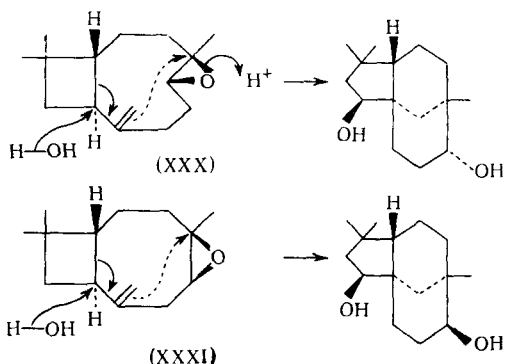
Некоторые гомологи 2,3-оксидосквалена и его производные также превращены в производные ланостерола<sup>82–86</sup>; варьирование энзимов позволило получить в лабораторных условиях фузидовую кислоту<sup>87</sup> и пентациклические продукты:  $\beta$ -амирин<sup>88</sup> и циклоартенол<sup>89</sup>. Неэнзиматическая циклизация 2,3-оксидосквалена хлорным оловом привела лишь к трициклическим продуктам<sup>90</sup>:



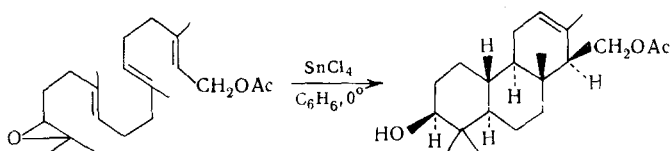
Одна из первых работ этой серии включала исследование циклизации моноэпоксида гераниолена как модельного соединения при синтезе 3-гидроксилированных полициклических систем (стероиды, терпены)<sup>91</sup>:



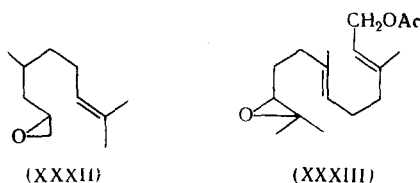
Выход этих циклических продуктов в присутствии  $\text{BF}_3$  как катализатора (и в бензоле, и в эфире)<sup>92</sup> был меньше, чем при использовании  $\text{SnCl}_4$ . Аналогичного типа циклизацию претерпевает и пиретрозин, давая трициклический продукт<sup>93</sup>. Окиси карриофилена (XXX) и изокарриофилена (XXXI) циклизуются<sup>94, 95</sup> в соответствующие гликоли по схемам:



При обработке хлорным словом окиси геранилгеранилацетата протекает аналогичный процесс <sup>96</sup>:

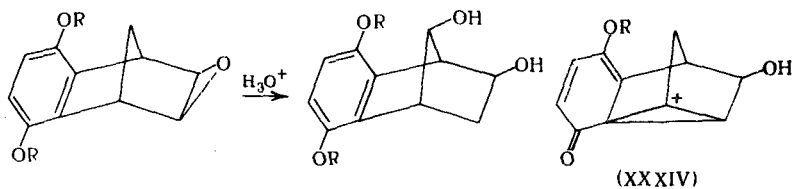


Гольдсмит <sup>97</sup> изучил превращения стереоизомерных окисей цитронеллала (XXXII); стереохимия циклизации окиси фарнезилацетата (XXXIII) обсуждается в <sup>98, 99</sup>:

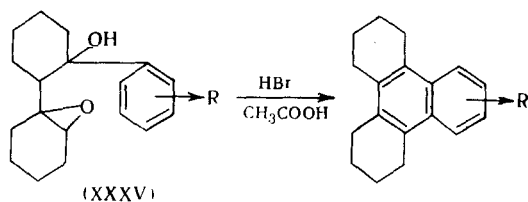


Превращение в карбодиклические соединения описано и для некоторых других эпоксиолефинов <sup>100-102</sup>.

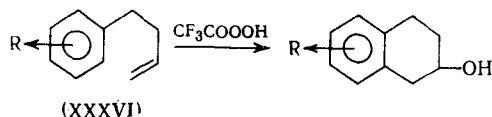
Участие двойной связи, формально входящей в бензольное ядро, при катализируемом кислотами гидролизе эпокси-группы в ряду бензонорборнена приводит к аномальным продуктам присоединения воды. Допускается образование новой С—С-связи в промежуточной структуре (XXXIV), как показано на схеме <sup>103-105</sup>:



Сходным образом реагирует и эпоксид (XXXV); циклический продукт в условиях реакции дегидратируется <sup>106</sup>:



Необычный пример участия  $C=C$ -связи приводят Дэвидсон и Норман<sup>76</sup>. Эпоксидирование бутенилбензолов (XXXVI) пертрифторуксусной кислотой приводит к 1,2,3,4-тетрагидронафтолам с выходами 7% ( $R=H$ ) и 25% ( $R=OCH_3$ ):



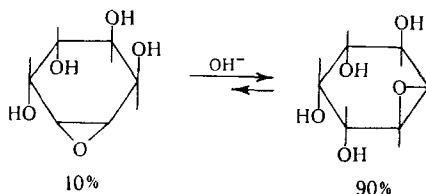
Любопытно отметить, что соответствующие непредельным углеводам окиси в присутствии  $BF_3$  нафтолов не дают.

## 2. Синтез гетероциклических соединений

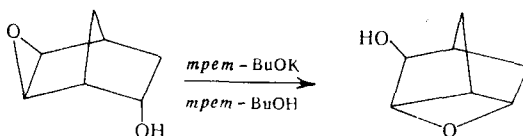
В предыдущем разделе были приведены некоторые примеры превращений эпоксиолефинов при нуклеофильном участии двойной углерод-углеродной связи, в результате чего образуются карбоциклические продукты. В этом разделе будут рассмотрены случаи образования гетероциклических соединений как результат внутримолекулярного нуклеофильного участия гетероатома при катализируемых основаниями и кислотами перегруппировках эпоксидов, содержащих функциональные группы.

### а. Атака окисного кольца гетероатомом без включения атома кислорода окиси в циклическую систему

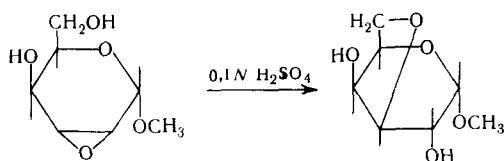
Простейшим примером такого рода процессов является так называемая миграция эпоксидной группы, которая в случае сахаров, например, может привести к равновесной смеси изомеров<sup>107</sup>:



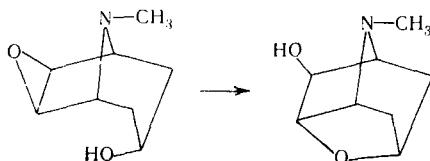
Некоторые примеры такого рода превращений обобщены Ньюсом<sup>108</sup> и Лемо<sup>109</sup>. Аналогичные случаи миграции эпоксигруппы наблюдали Пэйн в случае эпоксиалколов<sup>110</sup> и Ахрем с сотр. в ряду стероидов<sup>111, 112</sup>. Все эти превращения реализуются в мягких щелочных условиях, где образуется оксианион. Оксидионное участие может привести и к напряженной оксациклобутановой системе<sup>113</sup>:



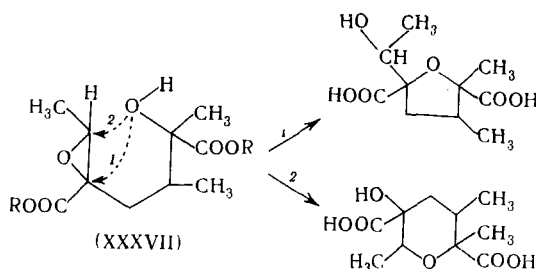
Если по пространственным причинам участие  $O^-$  или  $OH$ -группы возможно, то при раскрытии окисного кольца легко образуются фураны и пираны. Кислотный гидролиз метил-2,3-ангидро-*D*-гексопиранозидов приводит к 3,6-ангидропиранозидам<sup>114</sup>:



Эта циклизация, которая наиболее легко происходит в мягких щелочных условиях, описана в литературе на примере 2,3-<sup>114-118</sup> и 5,6-ангидропроизводных<sup>119</sup>. Подобного рода превращения встречаются и в ряду алкалоидов: например, скопин превращается в скополин<sup>120</sup>:

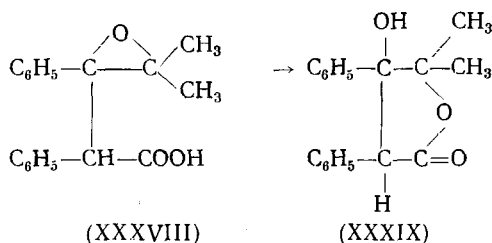


алкалоид якобин (XXXVII) в смесь замещенных тетрагидрофурана и тетрагидропирана<sup>121</sup> (на схеме R=R=H или R=R=ретронициновый остаток):



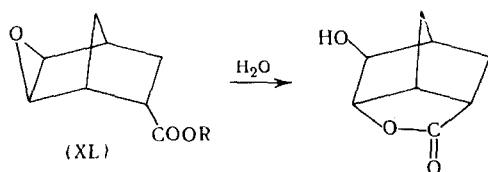
Многие другие примеры О-5- и О-6-участия оксигруппы в катализируемых кислотами и основаниями превращениях эпоксидов терпенового ряда, приводящих к образованию фурановых и пирановых производных, найдены в последние годы<sup>122-126</sup>.

Примеры нуклеофильного участия карбоксильной группы при изомеризации эпоксикислот в чистом виде встречаются редко. Отметим, в частности, что β,γ-эпоксикислота (XXXVIII) легко превращается в лактон (XXXIX) в присутствии *p*-толуолсульфокислоты<sup>127</sup>:

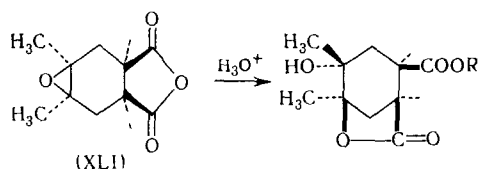


В большинстве случаев из-за недостатка данных затруднительно решить, происходит ли раскрытие окисного кольца при участии соседней группы или же в первую очередь гидролизу до гликоля подвергается скись, а лактон образуется при взаимодействии окси- и карбоксигрупп.

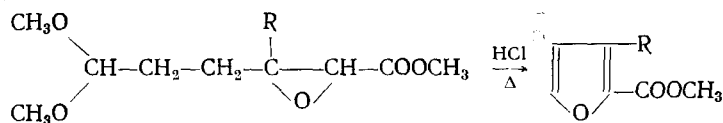
Иллюстрацией к сказанному является превращение эпоксиэфира (XL) в оксилактон <sup>113</sup>:



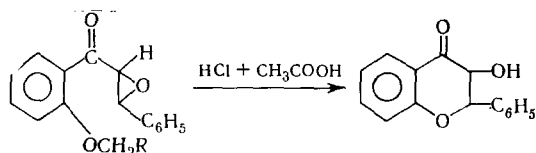
или эпоксиангидрида (XLI) в оксилактон при гидролизе <sup>128</sup>:



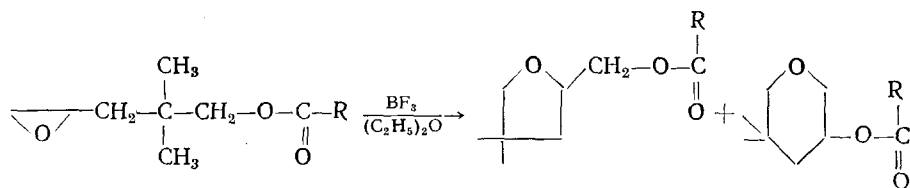
Блестящие примеры перелактонизации, происходящей при раскрытии окисного кольца в оксилактонах, подвергаемых гидролизу или восстановлению алюмогидридом лития, даны Конроем <sup>129,130</sup> и Назаровым с сотр <sup>131</sup>. Случаи участия атома кислорода, входящего в эфирную, сложноэфирную и эпоксигруппы, при раскрытии окисного цикла в соответствующих эпоксидах в кислых условиях весьма многочисленны. В частности, циклизация δ-ацеталей глицидных эфиров приводит к 3-замещенным фуранам <sup>132</sup>:



а эпоксиды 2'-оксихалкона дают флаванон-3-ол <sup>133</sup>:



Катализируемая  $\text{BF}_3$  перегруппировка 4,5-эпокси-2,2-диметилпентил-ацетата привела к смеси фуранового и пиранового производных <sup>134</sup>:

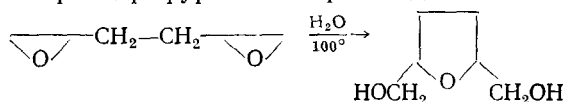


где  $\text{R}=\text{CH}_3$ .

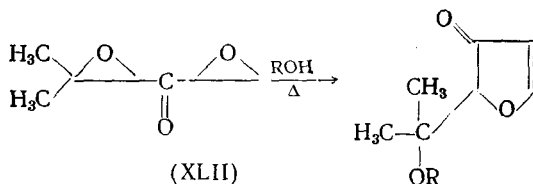
В случае 4,5-эпокси-2,2,4-триметилпентилизобутирата выделено лишь производное фурана <sup>134</sup>.

Нуклеофильное содействие, оказываемое атомом кислорода эпокси-группы, при раскрытии второго окисного кольца в диэпоксидах также хорошо известно. Например, диэпоксид гексадиена-1,5 в присутствии ки-

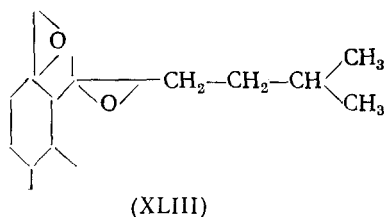
слот образует тетрагидрофурановое производное <sup>135</sup>:



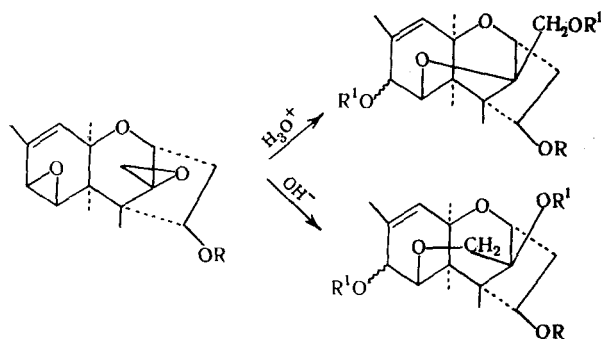
При нагревании в присутствии спирта окись (XLII) изомеризуется в дигидрофуранон <sup>136</sup>:



Клейн и сотр. <sup>137,138</sup> описали превращение диэпоксидов гераниола, нерола и линалоола в мягких щелочных условиях в производные фурана и пирана. Тарбелл <sup>139</sup>, устанавливая структуру фумагиллина (XLIII), наблюдал различные превращения его, обусловленные наличием двух эпокси групп.



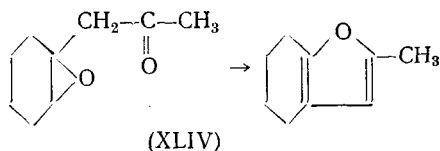
В кротоцине, антиплесневом антибиотике, также содержатся две эпокси группы, взаимодействие которых появляется различно в кислых и щелочных условиях <sup>140</sup>, приводя к производным фурана или пирана:



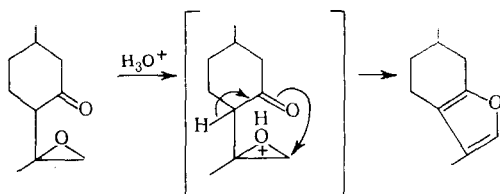
Аналогичные превращения описаны и для некоторых других диэпоксидов <sup>126, 141</sup>.

Внутримолекулярное взаимодействие карбонильной и эпокси групп может проявляться двояко. В щелочных условиях может образовываться мезомерный енолят-анион, внутримолекулярное взаимодействие которого с окисным циклом приводит к карбоциклическим продуктам (циклопропаны, циклобутаны и т. д.) в случае С-алкилирования, или же к оксиранам (оксетанам, тетрагидрофуранам и т. д.) — при О-алкилирова-

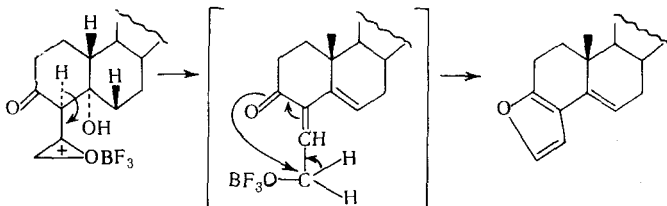
нии. В кислой среде активированная координацией с катализатором эпосигруппа может вызвать по эффекту поля смещение электронов с карбонильной группы (или окси-группы енола, если таковой образуется), что приведет к образованию циклических продуктов, как и в случае О-алкилирования в щелочной среде. Например, кетозепоксид (XLIV) циклизуется разбавленной серной кислотой в фуран <sup>142</sup>:



Аналогичному превращению подвергается и окись изопулегона, причем образование ментофурана осуществляется в очень мягких условиях, близких к биологическим <sup>143</sup>:

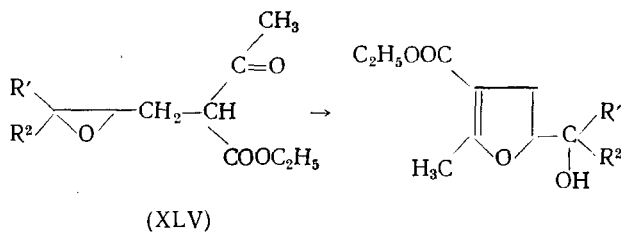


Эпоксикетолы холестерина ряда также склонны к подобным превращениям; реакция катализируется  $\text{BF}_3$ , который одновременно выступает и как дегидратирующий агент <sup>144, 145</sup>:



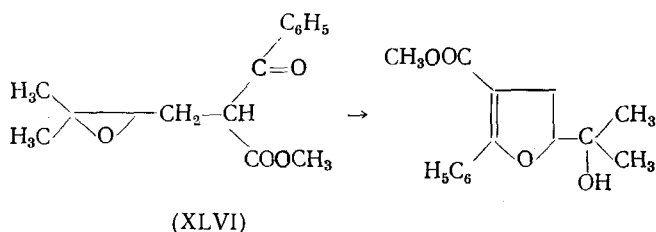
Проблеме биогенеза фуранов из природных продуктов, в частности из эпоксидов, уделено много внимания в работе <sup>144</sup>, а также <sup>146</sup>.

Интересные результаты были получены при алкилировании металлических производных карбонильных соединений  $\alpha$ - и  $\beta$ -бромоксидами. В большинстве случаев первоначально образующиеся продукты алкилирования претерпевали перегруппировку в результате атаки енолат-анионом  $\alpha$ -окисного кольца. При взаимодействии натрияцетоксусного эфира с 1-бром-2,3-эпоксипропаном и 1-бром-2,3-эпоксипропаном промежуточно образующийся XLV перегруппировывается в дигидрофуран <sup>147, 148</sup>:



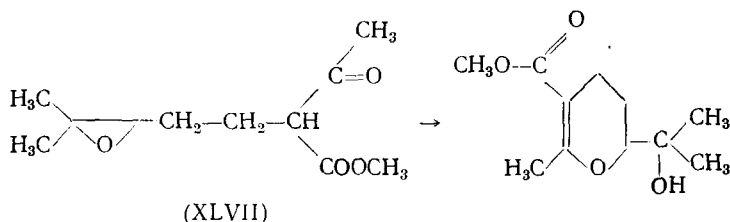
где  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ ;  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$ .

Аналогично этому, продукт (XLVI), получающийся в качестве промежуточного при реакции метилового эфира бензоилуксусной кислоты с 1-бром-2,3-эпокси-3-метилбутаном в метаноле, также дает дигидрофуран<sup>149</sup>:

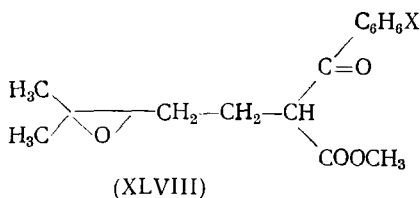


Дигидрофураны были получены и при алкилировании натриевых производных бензилфенилкетона, бензоилацетона и ацетилацетона 1-бром-2,3-эпоксидом в результате перегруппировки в условиях реакции образующихся  $\gamma,\delta$ -эпоксикетонов<sup>150, 151</sup>.

При алкилировании метилового эфира ацетоуксусной кислоты 1-бром-3,4-эпокси-4-метилпентаном промежуточный продукт (LVII) изомеризовался в дигидропиран<sup>152, 153</sup>:



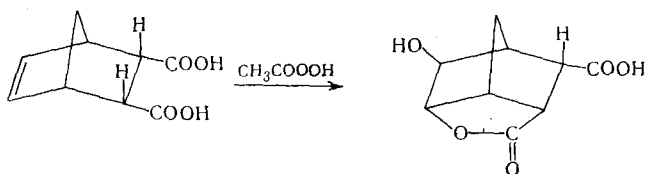
Синтезированные независимым путем эпоксиды (XLVIII) также превращаются в присутствии оснований в дигидропираны<sup>154</sup>:



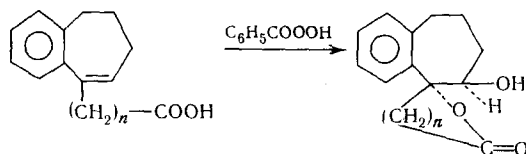
где  $X = p\text{-CH}_3\text{O}$ ,  $p\text{-CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $p\text{-NO}_2$ .

Нуклеофильное участие атома кислорода может проявляться не только при раскрытии окисного кольца, но и при его образовании. Так, при эпексидировании непредельных соединений, в молекуле которых содержится гидроксильная, карбоксильная, сложноэфирная, эфирная или эпоксигруппа, наблюдается аномальное течение реакции. Надуксусная кислота при реакции с 2,3-ди-эндо-карбокси-бицикло [2,2,1]-гептен-5 дает лактон<sup>155</sup>

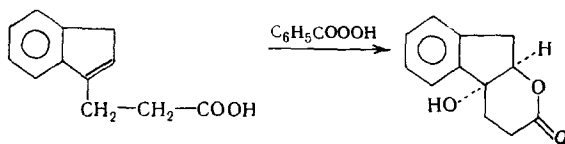




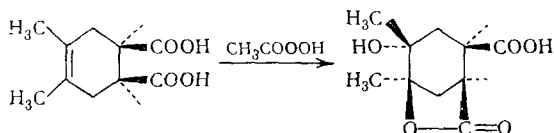
Подобным образом лактонируются и некоторые производные бензоциклопентена <sup>156</sup>:



индена <sup>157</sup>:

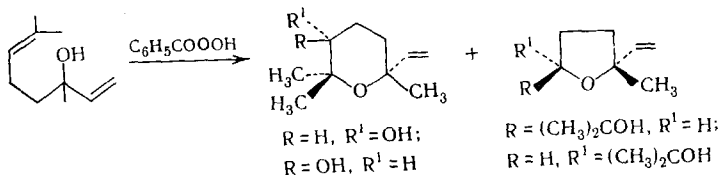


и 4,5-диметил- $\Delta^4$ -циклогексен-*цис*-1,2-дикарбоновая кислота <sup>128</sup>:



Интересные примеры образования смеси  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактонов при окислении надбензойной кислотой *транс*- и *цис*-*о*-карбоксистильбенов приводят Берти и Боттари <sup>158-160</sup> (см. также <sup>131, 161</sup>).

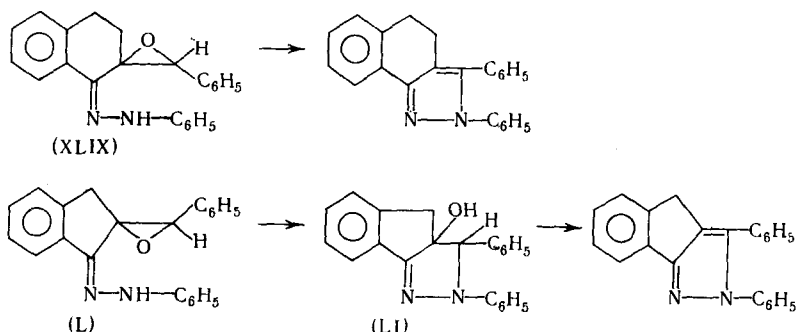
Наиболее многочисленны примеры участия гидроксильной группы при окислении оксиолефинов по Прилежаеву, в результате чего образуются фураны и пираны. Например, эпоксицирование 2-аллилфенолов приводит к бензофуранам <sup>162, 163</sup>. Бензофураны были получены и при окислении 2-пропенилкрезолов <sup>164</sup>. Эпоксицирование линалоола над фталевой кислотой дает смесь стереоизомерных тетрагидропиранов <sup>165, 166</sup>:



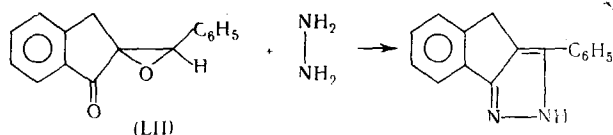
Более детальные исследования показали, что в смеси находятся и стереоизомерные тетрагидрофураны <sup>125, 167</sup>. Описано также образование фурановых и пирановых производных при эпоксицировании диаллила <sup>168</sup> 9,10-; 11,12-; 13,14-октадекатрисеновых кислот <sup>169</sup> и другие случаи <sup>170, 171</sup>.

Опубликовано мало данных о внутримолекулярных циклизациях  $\alpha$ -окисей с участием атома азота, что, по-видимому, связано с трудностью синтеза таких бифункциональных соединений. Кромвелл показал, что

эпоксифенилгидразоны типа (XLIX) и (L), которые образуются при взаимодействии соответствующих  $\alpha,\beta$ -эпоксикетонов с фенолгидразином, легко превращаются в пиразолы<sup>13, 172</sup>:



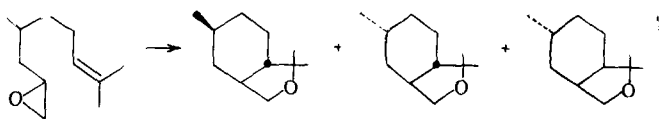
Скорости циклизации эпоксифенилгидразона (L) в пиразолин (LI) и его последующей дегидратации соизмеримы, поэтому в данном случае удалось выделить все 3 продукта. Взаимодействие эпоксиды (LII) с гидразином непосредственно приводит к пиразолу<sup>13</sup>:



Некоторые другие примеры образования пиразолов при взаимодействии  $\alpha,\beta$ -эпоксикетонов с гидразином см. в<sup>173-176</sup>.

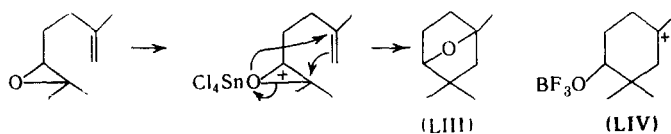
#### б. Циклизация с включением атома кислорода окиси в циклическую систему

Большая часть примеров, рассмотренных выше, включала внутри-молекулярную нуклеофильную атаку окисного кольца с инверсией при атакуемом углеродном атоме. При реакциях в щелочной среде уходящая группа (окси-анион) стабилизировалась путем захвата протона из среды. В процессах, катализируемых кислотами, атом кислорода эпоксигруппы оказывался связанным с протоном или кислотой Льюиса. В этом случае молекула стабилизировалась, или отщепляя катализатор и образуя карбонильное соединение, или же фиксируя атом кислорода в виде оксигруппы в результате гидролиза реакционной смеси. Совершенно очевидно, что подобная схема упрощена. Действительно, если молекула достаточно сложна, то при перегруппировке в присутствии оснований освобожденный окси-анион может атаковать какой-либо другой электрофильный центр в той же самой молекуле (если позволяет геометрия). Такой случай уже упоминался выше (стр. 576). Другим примером являются катализируемые кислотами перегруппировки эпоксиолефинов. Изомеризация окиси цитронеллаля приводит к бициклическим продуктам<sup>97</sup>:



Аналогично протекает циклизация моноэпоксида гераниолена (стр. 579) и эпоксида геранилгеранилацетата<sup>96</sup>.

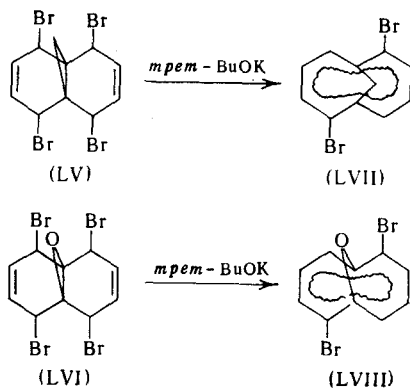
Обращает на себя внимание тот факт, что выход циклических продуктов был более высоким при катализе  $\text{SnCl}_4$ , чем  $\text{BF}_3$ <sup>91, 92</sup>. Как катализатор  $\text{SnCl}_4$  является более мягкой кислотой Льюиса, чем  $\text{BF}_3$ , и при разрыве C—O-связи окисного кольца в большей степени нуждается в нуклеофильном содействии со стороны соседней (геометрически удобной) C=C-связи. Следовательно, в этом случае процесс циклизации будет более синхронным. По мере разрыва C—O-связи усиливается взаимодействие  $\pi$ -электронов кратной связи с положительным зарядом, генерируемым на одном из углеродных атомов окисного цикла, и параллельно этому усиливается взаимодействие нуклеофильного атома кислорода с углеродом кратной связи. Весь этот процесс может быть представлен схемой:



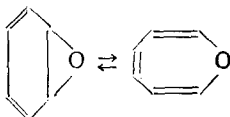
В случае  $\text{BF}_3$  карбокатионный характер переходного состояния при раскрытии окисного кольца выражен в большей степени, поэтому синхронность процесса, а следовательно и выход циклогексанового производного, будет меньше. Бициклический продукт (LIII) также образуется в меньшем количестве, так как вследствие существенного ослабления нуклеофильности атома кислорода повышается вероятность конкурирующего процесса — стабилизации (LIV) посредством отщепления протона. В пользу более резкого карбокатионного характера переходного состояния при катализируемом  $\text{BF}_3$  превращении эпоксидов свидетельствует, на наш взгляд, и давно отмеченный факт образования в этой реакции фторгидринов. При катализе же  $\text{SnCl}_4$  образования хлоргидринов не наблюдалось.

#### в. Валентная таутомерия $\alpha$ -окисей

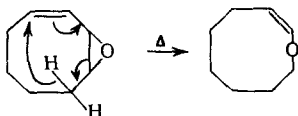
Валентная таутомерия ациклических и алициклических диенов и их циклопропильных аналогов, протекающая через 1,5-диенильные или гомодиенильные миграции водорода, в литературе достаточно освещена<sup>177</sup>. Некоторое сходство в состоянии связей в циклопропановом и оксирановом кольцах проявляется в ряде перегруппировок винилзамещенных циклопропанов и оксиранов. Например, дегидробромирование соединений (LV) и (LVI) трет-булатом калия в эфире при 10° приводит к LVII и LVIII соответственно<sup>178</sup>:



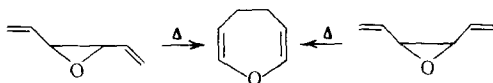
Моноокись бензола находится в равновесии со своим моноциклическим таутомером — оксепином; в изеооктане их отношение составляет 3;7, в водном же метаноле, напротив, преобладает бензол-оксид<sup>179</sup>:



Кренделл и Уоткинс сообщали об 1,5-водородной миграции в эпоксидах циклоалкенов<sup>180</sup>:



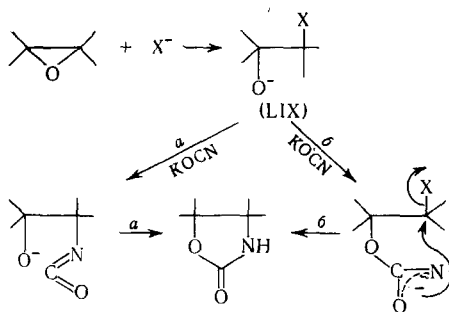
Эта перегруппировка наблюдается и в ациклическом ряду. Нагревание окисей *цис*- и *транс*-1,2-дивинилэтиленов приводит к 4,5-дигидрооксепину. *Транс*-изомер эпоксида реагирует в более жестких условиях и обычно присутствует в смеси с 4,5-дигидрооксепином<sup>181, 182</sup>:



Некоторые другие примеры см. в<sup>183—185</sup>.

### III. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЦИКЛИЗАЦИИ

Все описываемые нами в дальнейшем изложении случаи образования циклических продуктов при конденсации  $\alpha$ -окисей с различными реагентами приводят к образованию 5-членного цикла. Хьюзген предположил<sup>186</sup>, что подобные реакции  $\alpha$ -окисей можно отнести к процессам 1,3-диполярного присоединения, где молекула окиси в переходном состоянии рассматривается как 1,3-диполь —  $\text{O}^--\text{C}=\text{C}^+$ . Расширение оксиранового цикла в присутствии оснований, очевидно, не включает такой дипольной структуры, так как на первой стадии нуклеофилом атакуется наименее замещенный атом углерода с образованием промежуточного оксианиона, существование которого во многих случаях доказано<sup>187</sup>. Взаимодействие оксианиона с электрофилом завершает циклизацию, если электрофильный центр также находится в атакующем реагенте. По такому пути реагируют  $\alpha$ -окиси с карбанионами. Реакции эпоксидов с молекулами, содержащими кратные связи (цианаты, изоцианаты, изотиоцианаты и т. п.) идут, по-видимому, по другой схеме. Как будет показано далее, во всех случаях обязательно наличие катализатора (галогениды металлов и аммония и некоторые другие). Роль катализатора сводится к образованию окси-аниона (LIX), взаимодействие которого с конденсирующимся агентом может осуществляться по двум путям:



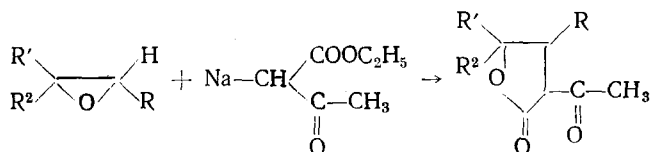
Кинетические данные по реакциям окисей алкенов с  $CO_2$ , катализируемым галогенидами калия, натрия и аммония, свидетельствуют в пользу направления *б*<sup>188, 189</sup>, альтернативный путь *а* рассмотрен в<sup>190</sup>. Конденсация  $\alpha$ -окисей с соединениями с кратными связями, катализируемая кислотами, изучена чисто эмпирически. В этом случае роль кислоты сводится, по-видимому, к активации окисного кольца (образование оксониевого комплекса) и, с другой стороны, к активации кратной связи, которая поляризуется в результате координации с катализатором.

Классификация межмолекулярных реакций по ряду причин затруднительна. Например, в качестве катализаторов для реакции  $\alpha$ -окисей с изотиоцианатами рекомендованы пиридин, трибензиламин  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $LiCl$ , щелочи и т. д.<sup>191–193</sup>. Как известно, место раскрытия окисного цикла зависит от присутствия даже следов кислот, и очевидно, что пиридин и хлористый цинк, используемые как катализаторы, приведут к различным продуктам реакции. Кроме того, первичные продукты конденсации претерпевают в условиях реакции подчас очень сильные изменения, что также затрудняет классификацию. Тем не менее мы считаем целесообразным рассматривать отдельно реакции, протекающие в присутствии оснований и кислот. Для упрощения задачи взаимодействие  $\alpha$ -окисей с простейшими неорганическими молекулами ( $CO_2$ ,  $CS_2$ ,  $COS$ ,  $SO_2$ ) рассматриваться не будет; этот вопрос подробно обсужден в недавно опубликованном обзоре<sup>4</sup>.

## 1. Конденсации, протекающие в присутствии оснований

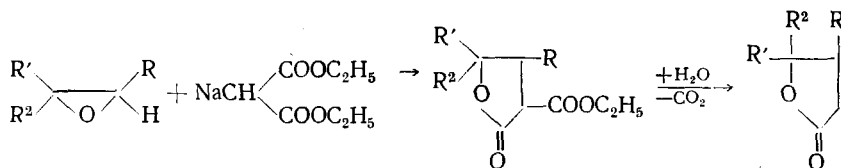
### а. Атака окисного кольца карбанионами

Наиболее многочисленными примерами такого рода взаимодействия являются реакции  $\alpha$ -окисей с  $\beta$ -дикарбонильными соединениями, приводящие к  $\gamma$ -лактонам. Последние образуются, например, при взаимодействии натрийацетоуксусного эфира с окисями этилена<sup>194</sup>, пропилена и стирола<sup>195</sup>, с эпихлоргидрином<sup>196, 197</sup>, с пропиловым, изопропиловым<sup>198</sup>, этиловым и фениловым<sup>199</sup> эфирами глицидола и с  $\beta$ , $\beta$ -диметил- и  $\beta$ -фенилглицидными эфирами<sup>200</sup>, причем во всех перечисленных случаях  $\alpha$ -окисное кольцо раскрывается со стороны наименее замещенного атома углерода:



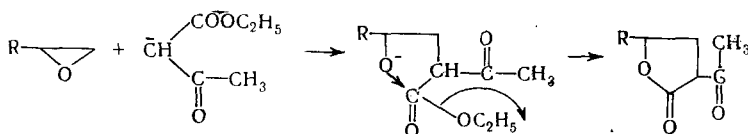
1,2-Эпоксипутен-3<sup>195</sup>, 2,3-эпоксипентен-4<sup>201</sup> и 1,2-эпоксипентен-3<sup>201</sup> образуют смесь лактонов, причем преобладает продукт, получающийся в результате атаки нуклеофилом незамещенного атома углерода. Два лактона выделены и при взаимодействии натрияцетоксусного эфира с 3-хлор-1,2-эпоксипутеном<sup>202</sup>; соотношение продуктов (4:1) иллюстрирует преимущественное раскрытие кольца по правилу Красусского. Реакция окиси этилена<sup>203</sup> и эпихлоргидрина<sup>196, 203</sup> с натрийметилацетоксусным эфиром также приводит к соответствующим лактонам; аналогично реагирует окись этилена и с бензоилуксусным эфиром<sup>204</sup>.

Атака наименее замещенного углеродного атома имеет место и при взаимодействии натриймалонового эфира с эпихлоргидрином<sup>205</sup>, окисью стирола<sup>206–208</sup>, моноокисью дивинила<sup>206</sup>, окисями циклогексена<sup>209, 210</sup>, метилциклогексена и ментена<sup>209</sup>, β,β-диметил-<sup>200,211</sup>, β,β-диалкил-<sup>212</sup> и β-фенилглицидными эфирами<sup>213</sup>, этиловым и фениловым эфирами глицидола<sup>199</sup>, 3-диалкиламино-1,2-эпоксипропанами<sup>214</sup>, в результате чего также образуются γ-лактоны:



Недавно было показано, что натриймалоновый эфир реагирует с окисью стирола, атакуя кольцо по двум атомам углерода<sup>215</sup>, а не исключительно первичного, как утверждалось в ранних работах<sup>206, 207</sup>. Кристолл и Осман<sup>216</sup> также подтвердили, что окись стирола атакуется преимущественно, а окись *p*-нитростирола нацело по вторичному углеродному атому. Аналогичные результаты получили Де Пай и сотр., установившие, что окись стирола на 60% атакуется по вторичному атому углерода и на 40% по первичному<sup>217</sup>.

Лактоны были также получены при взаимодействии натриймалонового эфира с окисью дигидронафталина<sup>209</sup> и при реакциях натрийэтилмалонового эфира с этиловым и фениловым эфирами глицидола<sup>199</sup> и натрийметилмалонового эфира с 1,2-эпкси-3,4-дигидронафталином<sup>218</sup>. Механизм указанных конденсаций на примере реакций с натрияцетоксусным эфиром был рассмотрен Адамсом и Ван дер Верфом<sup>195</sup>, см. также<sup>219</sup>:

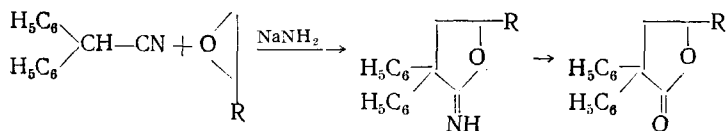


Конденсация α-окисей с натрияцетоксусным и натриймалоновым эфирами протекает с хорошими выходами и может быть использована для препаративных целей<sup>3, 220</sup>.

γ-Лактоны образуются и при реакции α-окисей с натрийциануксусным эфиром. В присутствии амида натрия окись стирола и моноокись дивинила<sup>221</sup> образуют стереоизомеры α-циан-γ-лактонов; в указанных случаях, так же как и при взаимодействии натрийциануксусного эфира с этиловыми и фениловыми эфирами глицидола<sup>199</sup>, атаке подверга-

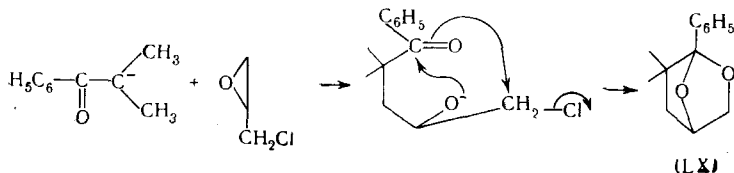
ется незамещенный атом углерода окиси. Окись этилена, как показали Гликман и Коуп, реагирует аналогично, образуя  $\alpha$ -циано- $\gamma$ -бутиролактон<sup>222</sup>

Имидолактоны, которые легко затем омыляются в  $\gamma$ -лактоны, были получены при реакции дифенилацетонитрила с рядом окисей в присутствии амида натрия<sup>223, 224</sup>.



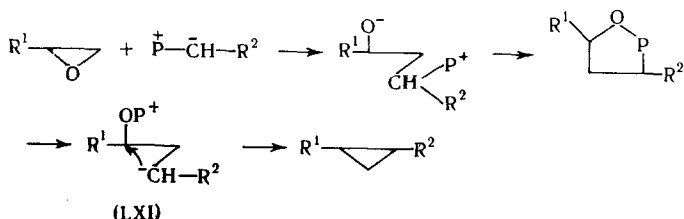
И в этих случаях карбанион атакует первичный атом углерода (см. также <sup>225</sup>).

Взаимодействие  $\alpha$ -окисей с реактивом Иванова тоже приводит к  $\gamma$ -лактонам<sup>226–228</sup>. Интересно протекает реакция натриевого производного изобутирофенона с эпихлоргидрином<sup>229</sup>:



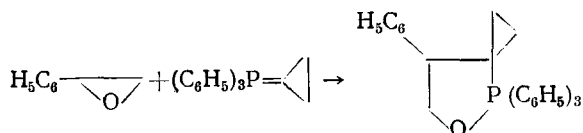
Бициклический продукт (LX) был выделен ранее, но структура его не доказана<sup>230</sup>.

Своеобразно протекает взаимодействие  $\alpha$ -окисей с илидами фосфора<sup>231</sup>. Механизм реакции, по-видимому, состоит в замещении при окисном цикле с последующим вращением вокруг С—С-связи и замыканием 5-членного кольца, разрыв которого в дальнейшем приводит к получению циклопропанов по схеме<sup>232–234</sup>:



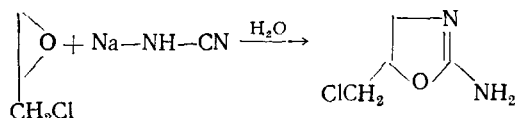
где  $R^1=H$ , Alk,  $P=Ph_3P$ ,  $(RO)_2PO$ ,  $R_2PO$ ,  $R^2=CN$ ,  $COOR$ .

Образование циклопропанов по указанной схеме протекает лишь с агентами типа  $P^+ - C - H - R^2$ , в которых  $R^2$  — электроотрицательная группа ( $CN$ ,  $COOC_2H_5$ ). Стабилизация этими группами карбаниона (LXI) благоприятствует разрыву промежуточного 5-членного цикла<sup>232-236</sup>. Взаимодействие трифенилфосфинциклопропилидена с некоторыми окисями приводит к стабильным циклам<sup>237</sup>, например:

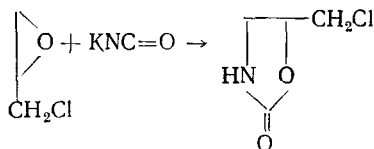


## б. Атака окисного кольца атомом азота

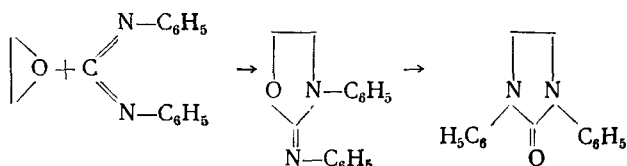
Эпихлоргидрин и натрийцианамид на холоду в водном растворе образуют 5-хлорметил-2-аминоксазолин <sup>238, 239</sup>:



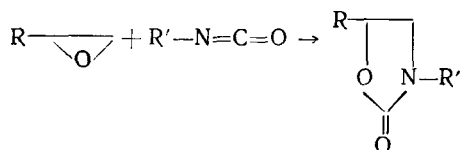
а изоцианат калия и эпихлоргидрин дают 5-хлорметил-оксазолидон-2 <sup>240</sup>:



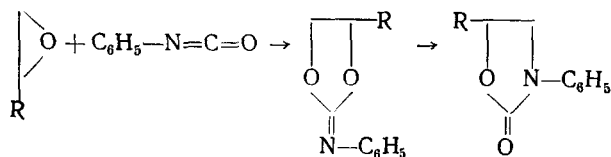
т. е. в этих случаях атакуется первичный атом углерода окиси. Пиридин, триэтиламин и LiCl катализируют реакцию окиси этилена с карбодиимидами. Образующийся вначале иминоксазолидин перегруппировывается в условиях реакции в 1,3-дифенилимидозолидон-2 <sup>223</sup>:



Взаимодействие окисей этилена, пропилена, додецена с фенол- и этилизоцианатом в диоксане, диметилформамиде и ацетонитриле при 160—200° [катализаторы  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ ,  $\text{KBr}$ ] приводит к 2-оксазолидонам. Реакция в этом случае идет по незамещенному углеродному атому <sup>241</sup>:



Диметилбензиламин катализирует конденсацию окиси бензилэтилена и фенолового эфира глицидола с фенолизоцианатом в соответствующие оксазолидоны-2 с выходом до 45% <sup>242</sup>. В качестве катализаторов реакции окисей алифатического, жирно-ароматического и алициклического рядов с фенолизоцианатом применяли пиридин, трибензиламин, хлориды металлов (цинка, лития, железа), щелочи и т. п. <sup>191-193</sup>. В отсутствие растворителя при 180—200° также были получены оксазолидоны-2. Гулбинс и Хаманн <sup>223, 243</sup> предположили, что в этой реакции первоначально образуются 2-фенилимино-1,3-диоксоланы, которые в условиях реакции изомеризуются в оксазолидоны-2:

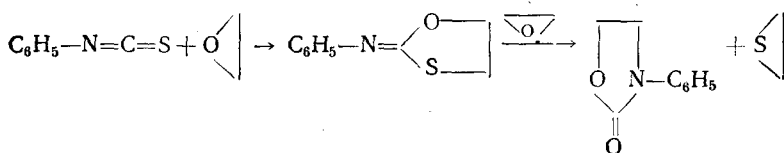




Факт подобной изомеризации был доказан превращением 2-имино-1,3-диоксоланов в оксазолидоны-2 при 200° в присутствии LiCl (в условиях, идентичных указанным выше). Из этого, однако, не следует, что диоксоланы обязательно являются первичными продуктами во всех случаях. Их образование более очевидно в условиях кислотного катализа, когда в оксониевом комплексе атакуется вторичный атом углерода окисного кольца и нуклеофильным центром в молекуле фенилизотиоцианата оказывается атом кислорода. В присутствии основных катализаторов протекает нормальное раскрытие кольца и оксазолидоны-2 могут образовываться непосредственно. Многочисленные примеры синтеза 2-оксазолидонов конденсацией α-окисей с цианатами, циануровой кислотой, органическими изоцианатами, мочевиной и ее производными подробно рассмотрены Дейном и Сверном<sup>190, 244</sup>.

### в. Циклизации при участии атома серы

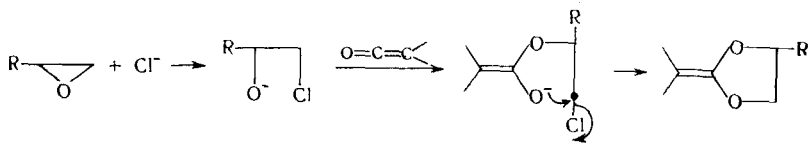
Взаимодействие α-окисей с изотиоцианатами протекает сложнее, чем с изоцианатами, и сопровождается различными побочными реакциями; например, окись этилена и фенилизотиоцианат дают оксазолидон-2 по схеме<sup>245</sup>:



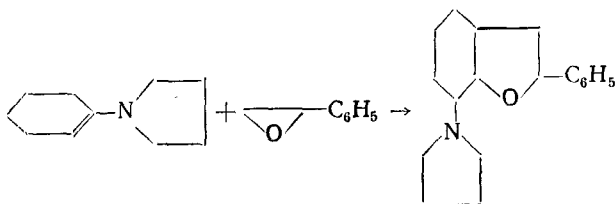
Еще сложнее протекает реакция с алкилизотиоцианатами. Не останавливаясь подробнее на данном вопросе, который разобран в обзоре<sup>4</sup>, отметим лишь, что окисное кольцо атакуется более поляризуемым атомом серы, с последующими S→O-миграциями<sup>246</sup>.

### г. Некоторые другие случаи

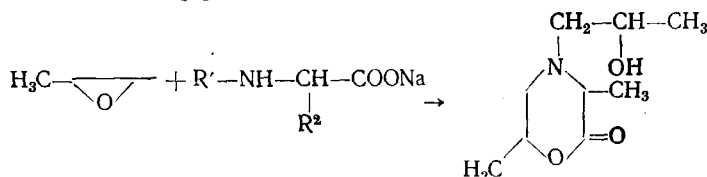
Данных по катализируемой основаниями конденсации α-окисей с карбонильной компонентой почти не имеется. Заслуживает внимания факт образования кеталей при взаимодействии окисей с дифенилкетеном<sup>223</sup>, для объяснения которого можно предложить схему:



Взаимодействие окиси стирола с енаминами приводит к циклическим продуктам<sup>247</sup>:



При реакции окиси пропилена с некоторыми аминокислотами получены производные морфолона<sup>248</sup>:



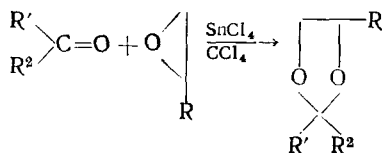
где  $\text{R}' = \text{H}$ ;  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ .

## 2. Конденсации, протекающие в присутствии кислот

Взаимодействие окисного цикла с полярными группами с кратными связями — карбонильной, нитрильной, азометиновой и т. п. — могло бы явиться хорошим методом синтеза новых гетероциклических соединений. Однако малое число экспериментальных данных и почти полное отсутствие каких-либо попыток вскрыть закономерности этих процессов не дают пока возможности использовать такой метод в достаточной степени.

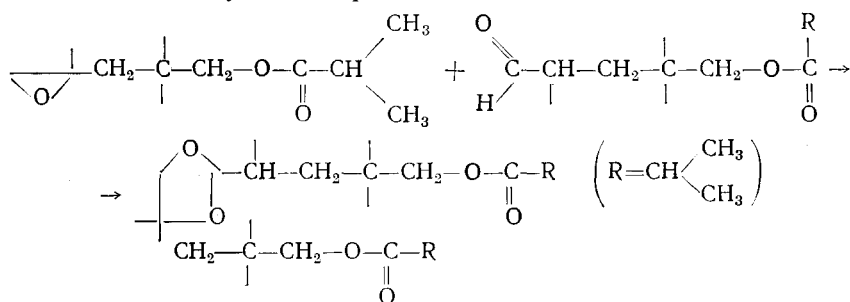
### а. Синтез 1,3-диоксоланов

В 1861 г. Вюрц впервые пытался получить 1,3-диоксолан прямой конденсацией окиси этилена с ацетальдегидом<sup>249</sup>. Образование 1,3-диоксолана в качестве побочного продукта наблюдали в 1906 г. при каталитическом синтезе диоксана из окиси этилена<sup>250</sup>. Было высказано предположение, что ацеталь образуется из окиси этилена и ацетальдегида, возникающего в результате изомеризации окиси. Подтверждением этому явилась работа Боггерта и Роблина<sup>251</sup>, в которой конденсацией окисей этилена и пропилена с рядом альдегидов и кетонов (бензальдегид, гексаналь, метилгексилкетон, ацетофенон) была получены 1,3-диоксоланы:



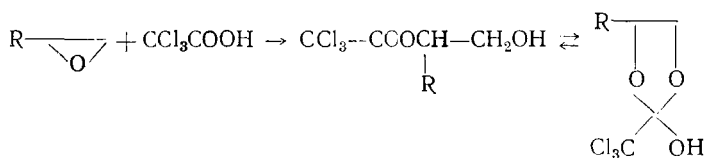
В качестве катализаторов были испробованы  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ , а также  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ . Лучшие выходы были получены в случае  $\text{SnCl}_4$ . В последующие годы реакция карбонильных соединений с  $\alpha$ -окисями получила некоторое применение для синтеза новых 1,3-диоксоланов. Было изучено взаимодействие эпихлор- и эпибромгидринов с алифатическими альдегидами (уксусный, пропионовый, масляный, кротоновый, хлораль), а также с кетонами (диэтилкетон, циклопентадеканон, бромацетофенон, бензофенон<sup>252, 253</sup>); окисей этилена, пропилена, бутилена, псевдо- и изобутиленов с самыми различными альдегидами и кетонами<sup>254, 255</sup>; эфиров глицидола, моноокиси дивинила и окиси стирола с ацетоном<sup>256, 257</sup>. Некоторые 1,3-диоксоланы как промежуточные продукты при синтезе антиспазматических препаратов получены конденсацией эпихлор- и эпибромгидринов с различными ароматическими кетонами<sup>258, 259</sup>. Описано взаимодействие  $\alpha$ -окисей ацетиленового ряда с ацетоном, метилэтилкетон<sup>260</sup>, циклопентаном и циклогексаном<sup>261</sup>.

1,3-Диоксоланы могут образовываться и как побочные продукты превращения  $\alpha$ -окисей. Хауз наблюдал образование их, изучая изомеризацию *цис*- и *транс*-2,3-эпоксибутанов в присутствии  $\text{MgBr}_2$  и  $\text{BF}_3$  <sup>262</sup>. Изомеризация 4,5-эпокси-2,2,4-триметилпентилизобутирата в производное тетрагидрофурана под влиянием эфира трехфтористого бора сопровождается образованием диоксолана, который, по-видимому, получается в результате взаимодействия исходного эпоксида с альдегидом <sup>134</sup>, образование последнего в условиях реакции доказано:



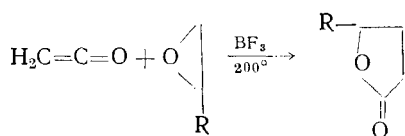
В присутствии минеральных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) бензоин реагирует с эпихлоргидрином, а окиси этилена и пропилена — с формальдегидом, давая 1,3-диоксоланы <sup>263, 264</sup>. О получении некоторых кеталей, содержащих в положении 4 кольца кремний или тройную связь, см. <sup>265–267</sup>.

В качестве карбонильной компоненты при синтезе ацеталей и кеталей обычно применяют альдегиды и кетоны, однако в ряде работ Хибберта <sup>268, 269</sup> и Меервейна <sup>270, 271</sup> делается попытка расширить границы применимости этой реакции. Сообщается о получении 2-окси-1,3-диоксоланов при конденсации ди- и трихлоруксусной кислот с окисью этилена, эпихлоргидрином и глицидным эфиром при комнатной температуре. Меервейн считает, что продукт реакции может существовать в виде таутомерной смеси соединения циклического и линейного строения. В пользу циклической структуры свидетельствует стойкость продукта к щелочам и его легкая гидролизуемость кислотами, что типично для кеталей:

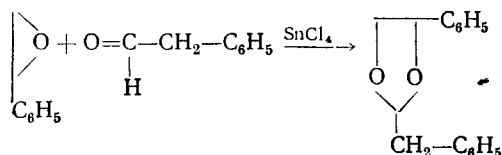


Монохлоруксусная и уксусная кислоты в тех же условиях приводят к полуэфирам  $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

Представляется заманчивым применение кетенов для синтеза 2-метилтен-1,3-диоксоланов, однако в литературе приведен лишь один пример. Дифенилкетен в запаянной ампуле реагировал с окисью этилена при  $200^\circ$  в течение 4–5 часов с образованием диоксолана (катализатор  $\text{LiCl}$ ) <sup>223</sup>. Взаимодействие кетена с окисями этилена, пропилена и эпихлоргидрином в кислых условиях ( $\text{BF}_3$ ) приводит к соответствующим  $\gamma$ -лактонам <sup>272</sup>:

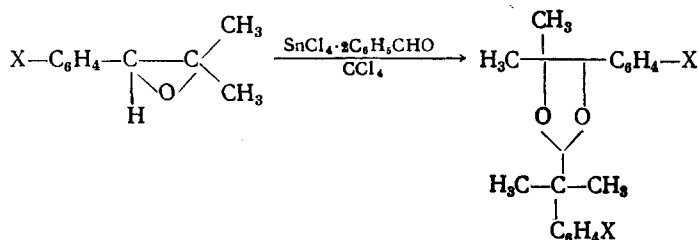


Обращает на себя внимание поведение окисей замещенных стиролов. Попытка сконденсировать окись стирола с ацетофеноном даже при большом избытке последнего не привела к желаемому результату: основным продуктом реакции оказался 2-бензил-4-фенил-1,3-диоксолан<sup>273, 274</sup>. Образование его происходит, по-видимому, вследствие взаимодействия окиси с фенилуксусным альдегидом (продукт изомеризации окиси):



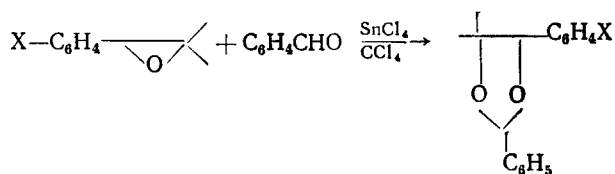
2-Бензил-4-фенил-1,3-диоксолан формально отвечает димеру окиси стирола; ранее этому димеру, который получается при превращениях окиси<sup>275</sup> или соответствующего гликоля<sup>276, 277</sup> в кислых условиях, приписывали строение 1,4-диоксана.

Было изучено поведение окисей пара-замещенных  $\beta,\beta$ -диметилстиролов при конденсации с бензальдегидом в присутствии  $\text{SnCl}_4$ <sup>278</sup>. Оказалось, что при соотношении компонентов окись : бензальдегид : катализатор, равном 2 : 2 : 1 (в этих условиях бензальдегид нацело связан в комплекс со  $\text{SnCl}_4$ ), образуются лишь так называемые «димеры» окисей — 2-бензил-1,3-диоксоланы:



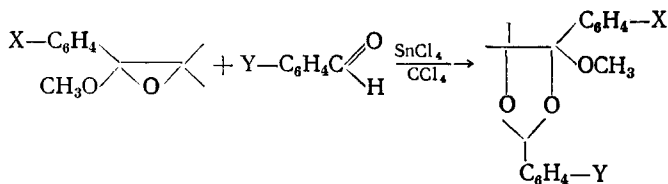
где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_3$ .

При избытке карбонильного соединения (ароматического альдегида) образуются нормальные продукты:



где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_3$ .

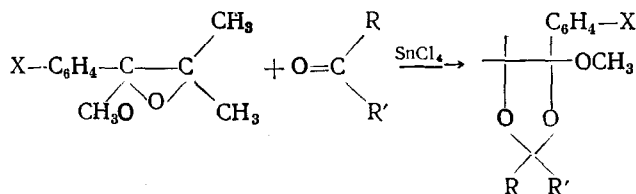
Однако окиси  $\alpha$ -метокси- $\beta,\beta$ -диметилстиролов конденсируются с ароматическими альдегидами вне зависимости от того, связан альдегид в комплекс со  $\text{SnCl}_4$  или нет<sup>279</sup>:



где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}$ ;  $\text{Y} = \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_3$ .

Столь резкое различие в поведении окисей объясняется различной стабильностью карбониевого иона, генерируемого при раскрытии кольца.

Темникова и Гонтарев получили большое количество 4-метокси-1,3-диоксоланов при конденсации метоксиокисей с различными альдегидами и кетонами <sup>280-283</sup>

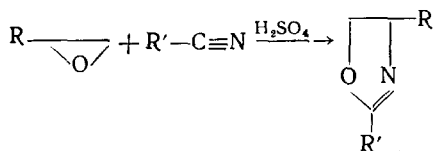


Наличие в получаемых продуктах системы ацетальных связей может представить существенный интерес.

Достаточно приемлемого представления о механизме конденсации  $\alpha$ -окисей с карбонильными соединениями в литературе не дано <sup>251, 252, 278</sup>.

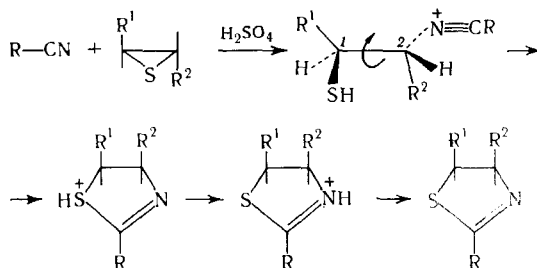
#### 6. Синтез 2-оксазолинов и 2-оксазолидинов

Ода и сотр. <sup>284</sup> впервые выделили 2-оксазолины, конденсируя окиси этилена и пропилена и эпихлоргидрин с ацетонитрилом, фенилацетонитрилом, бензо- и изобутиронитрилами в среде концентрированной серной кислоты:



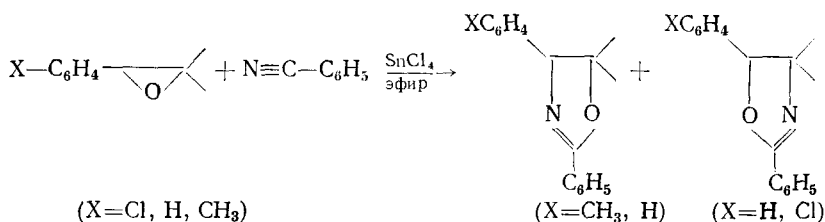
При взаимодействии окиси пропилена и ацетонитрила авторам удалось выделить два оксазолина: 2,4-диметил- и 2,5-диметил-2-оксазолины в соотношении 7 : 3, т. е. превалирует раскрытие  $\alpha$ -окисного кольца по вторичному углеродному атому. Изученные объекты, к сожалению, не позволяют обсудить стереохимию реакции.

Взаимодействие эписульфидов, которые по своим свойствам весьма близки к окисям, с нитрилами в концентрированной серной кислоте протекает по схеме <sup>285, 286</sup>:



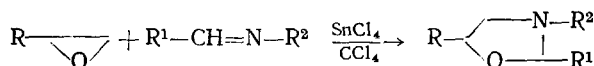
т. е. включает тыловую нуклеофильную атаку с образованием нитрильной соли, с последующим вращением вокруг  $\text{C}^1-\text{C}^2$ -связи и замыканием кольца. Правомочность перенесения этой схемы на  $\alpha$ -окиси пока не доказана.

Темникова и Жеско впервые выделили представитель 4-метокси-2-оксазолинов при взаимодействии 1-метокси-1,2-эпоксид-1-фенил-2-метилпропана с бензонитрилом в присутствии  $\text{SnCl}_4$  в  $\text{CCl}_4$  <sup>287</sup>. Они предположили для него структуру 4-метокси-2-оксазолина в соответствии с обычным правилом разрыва окисного кольца в метоксиоксиях в кислых условиях. Окиси пара-замещенных  $\beta,\beta$ -диметилстиролов в тех же условиях не дали заметных количеств оксазолинов при конденсации с бензонитрилом <sup>288</sup>. При замене  $\text{CCl}_4$  дибутиловым эфиром желаемые продукты получить удалось, причем пара-заместители в молекуле окиси оказывают решающее влияние на направление атаки окисного кольца нитрилом. Как видно из приводимой ниже схемы, при  $\text{X}=\text{Cl}$  бензонитрил атакует третичный углеродный атом, а при  $\text{X}=\text{CH}_3$  — вторичный



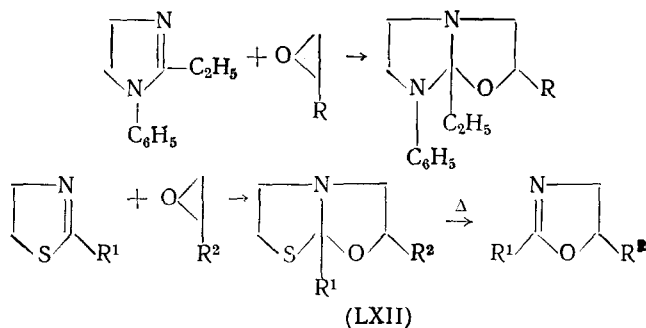
В случае незамещенной окиси образуются два продукта.

Конденсация оснований Шиффа с окисями этилена, пропилена и эпихлоргидрином в присутствии  $\text{SnCl}_4$  приводит к оксазолидинам <sup>289</sup>. Реакцию проводят в четыреххлористом углероде при 10—20°. Выход конечных продуктов сильно зависит от строения субстратов и, как правило, уменьшается при использовании  $\text{BF}_3$  вместо  $\text{SnCl}_4$ :

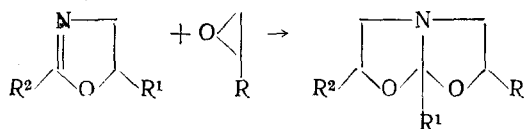


Взаимодействие с *трет.*-бутилазометином не требует катализатора, введение последнего лишь снижало выход.

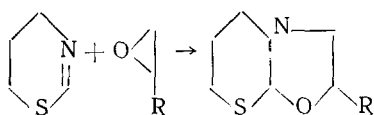
Конденсация  $\alpha$ -окисей с некоторыми имидазолинами и тиазолинами, которые содержат  $\text{C}=\text{N}$ -связь в кольце, приводит к бициклическим продуктам <sup>290, 291</sup>:



В случае тиазолинов продукт (LXII) оказывается неустойчивым в условиях реакции и превращается в оксазолин, который далее реагирует с молекулой окиси:

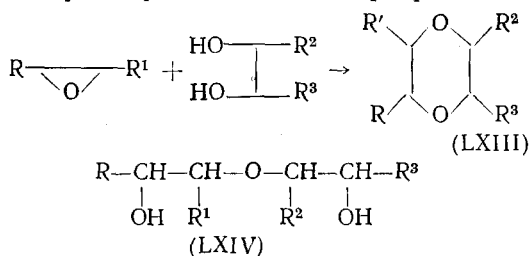


Подтверждением данной схемы служит тот факт, что при конденсации  $\alpha$ -окисей с тиазинами выделены устойчивые бициклические продукты<sup>290</sup>:



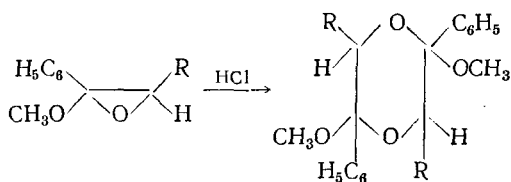
### в. Некоторые частные случаи

Взаимодействие окисей олефинов с гликолями<sup>292–294</sup> приводит к получению диоксанов (LXIII). Реакция идет через промежуточное образование (LXIV), который при дальнейших превращениях дает диоксан:



### 3. Димеризация и $n$ -цикломеризация $\alpha$ -окисей

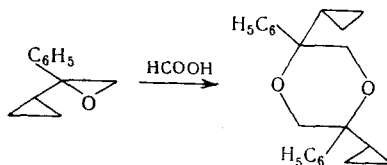
Опубликованы многочисленные данные относительно образования из окисей димерных продуктов, которым приписывается строение 1,4-диоксанов. Промышленное производство 1,4-диоксана из окиси этилена общеизвестно; окись пропилена дает диметилдиоксан<sup>295</sup>. Более детальные исследования продуктов полимеризации окисей пропилена, бутена-1 и эпихлоргидрина, инициированной  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ , триэтилоксонийфторборатом, показали, что низкомолекулярные продукты для пропиленоксида, например, представляют собой смесь димеров (2,5- и 2,6-диметил-1,4-диоксаны в виде *цис*- и *транс*-изомеров), тетрамеров, пентамеров и гексамеров<sup>296, 297</sup>. Достоверным, по-видимому, следует считать получение димерных соединений из метоксиокисей в кислых средах по схеме<sup>298–300</sup>:



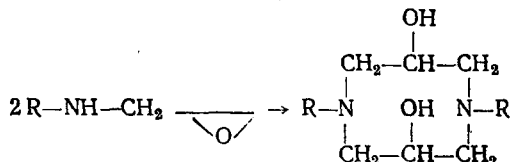
где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ .

Реакции окиси стирола в присутствии кислот обычно сопровождаются образованием высококипящего продукта, которому ранее приписывали строение 1,4-диоксана<sup>275</sup>. Саммербелл и сотр.<sup>273, 274</sup> показали, что основным продуктом превращения окиси стирола в присутствии  $\text{SnCl}_4$  является 2-бензил-4-фенил-1,3-диоксолан, и лишь незначительную примесь (до 5%) составляют изомерные 2,5-дифенил-1,4-диоксаны (см. также<sup>301</sup>). Тиффно и Леви<sup>302, 303</sup> предположили структуру 1,4-диоксана и для продукта димеризации окиси  $\beta, \beta$ -диметилстирола, однако он оказался производным 2-бензил-1,3-диоксолана<sup>278</sup>. Из других примеров укажем на димеризацию окиси  $\alpha$ -метилстирола, приводящую к 2,5-диметил-2,5-дифенил-1,4-диоксану<sup>304</sup>, и работу Ода и сотр. по получению 1,4-диоксана.

при формолизе 1,2-эпокси-1-циклопропилэтилбензола <sup>305</sup>:



Алкил-2,3-эпоксипропиламин превращаются в циклические димеры — 1,5-диалкил-1,5-дизацилооктан-3,7-диола <sup>306, 307</sup>:



Протекает и смешанная конденсация двух глицидиламинов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. D. Cross, *Quart. Revs.*, **14**, 317 (1960).
2. R. E. Parker, N. S. Isaacs, *Chem. Revs.*, **59**, 737 (1959).
3. A. Rosovsky, В сб. *Heterocyclic compounds with three and four membered rings*, ed. by A. Weissberger, N. Y., 1964, т. 1, стр. 1.
4. Л. Н. Гробов, А. П. Синеоков, В. С. Этлис, *Усп. химии*, **35**, 1574 (1966).
5. J. K. Crandall, D. R. Paulson, *J. Org. Chem.*, **33**, 991 (1968).
6. J. K. Crandall, D. R. Paulson, Там же, **33**, 3291 (1968).
7. M. Tiffeneau, P. Weill, J. Gutmann, B. Tchoubar, *C. r.*, **201**, 277 (1935).
8. H. O. House, R. L. Wasson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4394 (1956).
9. A. Schönberg, K. Junghans, *Chem. Ber.*, **99**, 531 (1966).
10. C. L. Stevens, P. M. Pillai, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3084 (1967).
11. C. J. Cheer, C. R. Johnson, Там же, **90**, 178 (1968).
12. M. Geoghegan, W. I. O'Sullivan, E. M. Philbin, *Tetrahedron*, **22**, 3209 (1966).
13. N. H. Cromwell, J. L. Martin, *J. Org. Chem.*, **33**, 1890 (1968).
14. N. H. Cromwell, R. E. Bambury, Там же, **26**, 997 (1961).
15. M. Tiffeneau, B. Tchoubar, *C. r.*, **207**, 918 (1938).
16. P. Bedos, Там же, **189**, 255 (1929).
17. P. Bedos, A. Ruyet, Там же, **188**, 962 (1929).
18. S. M. Naqvi, J. P. Horowitz, R. Filler, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6283 (1957).
19. M. Tiffeneau, B. Tchoubar, *C. r.*, **212**, 581 (1941).
20. E. A. Braude, A. A. Webb, M. U. S. Sultanbawa, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3328.
21. B. Tchoubar, *C. r.*, **214**, 117 (1942).
22. H. O. House, R. L. Wasson, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1488 (1957).
23. M. Godchot, P. Bedos, G. Cauquil, *Bull. soc. chim. France* [4], **43**, 521 (1928).
24. P. Bedos, *C. r.*, **228**, 1441 (1949).
25. G. Vavon, V. M. Mitchovitch, *Bull. soc. chim. France* [4], **45**, 965 (1929).
26. R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 80.
27. J. W. Cook, C. L. Hewett, C. A. Lawrence, Там же, **1936**, 71.
28. V. M. Mitchovitch, A. C. Stojilcovič, *C. r.*, **236**, 2080 (1953).
29. H. C. Brown, N. M. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2687 (1968).
30. H. C. Wilgus III, E. N. Oftedahl, W. J. Musliner, J. W. Gater, *J. Org. Chem.*, **32**, 3208 (1967).
31. A. C. Cope, A. Fournier, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3905 (1957).
32. B. Arbusow, *Ber.*, **68**, 1430 (1935).
33. L. C. King, H. Farber, *J. Org. Chem.*, **26**, 326 (1961).
34. M. P. Harshorn, D. N. Kirk, A. F. A. Wallis, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5494.
35. J. B. Lewis, G. W. Hedrick, *J. Org. Chem.*, **30**, 4271 (1965).
36. D. V. Banthorpe, D. Whittaker, *Quart. Revs.*, **20**, 373 (1966).
37. З. Г. Исаева, В. А. Шайхутдинов, Б. А. Арбузов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1968**, 1154.
38. З. Г. Исаева, Г. А. Бакалейник, *ДАН*, **176**, 1310 (1967).
39. R. L. Settine, C. McDaniel, *J. Org. Chem.*, **32**, 2910 (1967).



40. G. Menta, G. L. Chetty, U. R. Nayak, S. Dev, *Tetrahedron*, **24**, 3775 (1968).
41. J. M. Coxon, M. P. Hartshorn, D. N. Kirk, Там же, **20**, 2531 (1964).
42. J. W. Blunt, M. P. Hartshorn, D. N. Kirk, Там же, **21**, 559 (1965).
43. J. W. Blunt, M. P. Hartshorn, D. N. Kirk, *J. Chem. Soc(c)*, 1968, 635.
44. T. G. Halsall, E. R. H. Jones, E. L. Tan, G. R. Chaudhry, *J. Chem. Soc. (c)*, 1966, 1374.
45. J. M. Coxon, M. P. Hartshorn, D. N. Kirk, *Tetrahedron*, **23**, 3511 (1967).
46. И. В. Бодриков, З. С. Смолян, *Усп. химии*, **35**, 853 (1966).
47. H. Hart, L. R. Lerner, *J. Org. Chem.*, **32**, 2669 (1967).
48. J. T. Lumb, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc.*, 1964, 1189.
49. M. Gorodetsky, N. Daniel, Y. Mazur, *J. Org. Chem.*, **32**, 760 (1967).
50. C. J. Cheer, C. R. Johnson, Там же, **32**, 428 (1967).
51. J. K. Crandall, L. H. Chang, Там же, **32**, 435 (1967).
52. J. K. Crandall, L. H. C. Lin, Там же, **33**, 2375 (1968).
53. C. C. Price, D. D. Carmelite, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4039 (1966).
54. Ф. Я. Первеев, Л. Н. Гонобоблев, *ЖОрХ*, **3**, 2218 (1967).
55. A. C. Cope, J. K. Heerin, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3125 (1965).
56. H. O. House, W. F. Gilmore, Там же, **83**, 3972 (1961).
57. W. Reusch, P. Mattison, *Tetrahedron*, **23**, 1953 (1967).
58. G. Stork, I. Borowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4307 (1960).
59. H. O. House, W. F. Gilmore, Там же, **83**, 3980 (1961).
60. H. O. House, G. A. Frank, *J. Org. Chem.*, **30**, 2948 (1965).
61. G. W. K. Cavill, C. D. Hall, *Tetrahedron*, **23**, 1119 (1967).
62. Y. Naya, M. Kotake, *Tetrahedron Letters*, 1968, 1645.
63. Т. И. Темникова, С. Н. Семенова, *ЖОрХ*, **1**, 2076 (1965).
64. Т. И. Темникова, С. Н. Семенова, Там же, **2**, 1171 (1966).
65. Б. А. Ершов, О. А. Ермаков, А. И. Кольцов, Т. И. Темникова, Там же, **2**, 933 (1966).
66. Б. А. Ершов, О. А. Ермаков, А. И. Кольцов, Т. И. Темникова, Там же, **3**, 524 (1967).
67. Б. А. Ершов, З. Г. Леус, Т. И. Темникова, Там же, **4**, 796 (1968).
68. K. Bangert, V. Boekelheide, *Tetrahedron Letters*, 1963, 1119.
69. Б. А. Ершов, Л. А. Каунова, Ю. Л. Клейман, Г. В. Маркина, *ЖОрХ*, **4**, 1764 (1968).
70. J. K. Crandall, *J. Org. Chem.*, **29**, 2830 (1964).
71. J. K. Crandall, L. H. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4526 (1967).
72. A. C. Cope, H. H. Lee, H. E. Petree, Там же, **80**, 2849 (1958).
73. A. C. Cope, G. A. Berchtold, P. E. Peterson, S. H. Sharman, Там же, **82**, 6370 (1960).
74. A. C. Cope, M. Brown, H. H. Lee, Там же, **80**, 2855 (1958).
75. J. K. Crandall, L. H. Chang, *J. Org. Chem.*, **32**, 532 (1967).
76. A. J. Davidson, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.*, 1964, 5404.
77. M. P. Hartshorn, D. N. Kirk, *Tetrahedron*, **21**, 1547 (1965).
78. E. J. Corey, W. E. Russey, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4750 (1966).
79. E. E. van Tamelen, J. D. Willett, R. B. Clayton, K. E. Lord, Там же, **88**, 4752 (1966).
80. J. D. Willett, K. B. Sharpless и др., *J. Biol. Chem.*, **242**, 4182 (1967).
81. P. D. G. Dean, P. R. O. de Montellano, K. Bloch, E. J. Corey, Там же, **242**, 3014 (1967).
82. E. E. van Tamelen, K. B. Sharpless и др., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7150 (1967).
83. R. B. Clayton, E. E. van Tamelen, R. G. Nadeau, Там же, **90**, 820 (1968).
84. E. J. Corey, K. Lin, M. Jautelat, Там же, **90**, 2724 (1968).
85. E. E. van Tamelen, R. P. Hanzlik и др., Там же, **90**, 3284 (1968).
86. E. J. Corey, S. K. Gross, Там же, **89**, 4561 (1967).
87. W. O. Godfredsen, H. Lorck и др., Там же, **90**, 208 (1968).
88. E. J. Corey, P. O. de Montellano, Там же, **89**, 3362 (1967).
89. H. H. Rees, L. J. Goad, T. W. Goodwin, *Tetrahedron Letters*, 1968, 723.
90. E. E. van Tamelen, J. Willet, M. Schwartz, R. Nadeau, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5937 (1966).
91. D. J. Goldsmith, Там же, **84**, 3913 (1962).
92. D. J. Goldsmith, C. J. Cheer, *J. Org. Chem.*, **30**, 2264 (1965).
93. D. H. Barton, O. C. Böckman, P. de Mayo, *J. Chem. Soc.*, 1960, 2263.
94. D. H. Barton, P. de Mayo, *Quart. Revs*, **11**, 189 (1957).
95. A. Aebi, D. H. R. Barton, A. S. Lindsey, *J. Chem. Soc.*, 1953, 3124.
96. E. E. van Tamelen, R. Nadeau, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 176 (1967).
97. D. J. Goldsmith, B. C. Clark, R. C. Joines, *Tetrahedron Letters*, 1967, 1211.
98. E. E. van Tamelen, A. Storni, E. J. Hessler, M. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3296 (1963).

99. E. E. van Tamelen, R. M. Coates, *Chem. Comm.*, **1966**, 413.
100. C. K. Bradsher, L. Rapoport, P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2152 (1946).
101. D. J. Goldsmith, B. C. Clark, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 1215.
102. K. Wada, K. Munakata, Там же, **1968**, 4677.
103. J. Meinwald, H. Nozaki, G. Wiley, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5579 (1957).
104. J. Meinwald, G. Wiley, Там же, **80**, 3667 (1958).
105. P. D. Bartlett, W. P. Giddings, Там же, **82**, 1240 (1960).
106. C. C. Barker, R. Emerson, J. D. Periam, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1077.
107. S. J. Angyal, P. T. Gilman, Там же, **1957**, 3691.
108. F. H. Newth, *Quart. Revs.*, **13**, 30 (1959).
109. R. U. Lemieux, В сб. *Molecular Rearrangements*, ed by P. de Mayo, 1964, v. 2, стр. 757—763.
110. G. B. Payne, *J. Org. Chem.*, **27**, 3819 (1962).
111. А. А. Ахрем, И. Г. Решетова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1966**, 763.
112. А. А. Ахрем, Т. В. Илюхина, Там же, **1968**, 1577.
113. H. B. Henbest, B. Nickolls, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 221.
114. J. G. Buchanan, J. Conn, Там же, **1965**, 201.
115. R. C. Gasman, D. C. Johnson, *J. Org. Chem.*, **31**, 1830 (1966).
116. R. U. Lemieux, J. P. Barrette, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2243 (1958).
117. A. B. Foster, M. Stacey, S. V. Vardheim, *Acta chem. scand.*, **12**, 1819 (1958).
118. H. Ohle, H. Wilcke, *Ber.*, **71**, 2316 (1938).
119. E. Seebeck, A. Meyer, T. Reichstein, *Helv. chim. acta*, **27**, 1142 (1944).
120. R. Willstätter, E. Berner, *Ber.*, **56**, 1079 (1923).
121. T. A. Geissman, *Austr. J. Chem.*, **12**, 247 (1959).
122. P. Coates, A. K. Goh и др., *Tetrahedron*, **24**, 795 (1968).
123. M. Mousseron-Canet, M. Mousseron, C. Levallois, *Bull. soc. chim. France*, **1964**, 297.
124. M. Mousseron-Canet, M. Mousseron, J. Millot, J. C. Mani, *Israel J. Chem.*, **1**, 468 (1963); *C. A.*, **60**, 15919 (1964).
125. E. Klein, H. Farnow, W. Rojahn, *Lieb. Ann.*, **675**, 73 (1964).
126. А. С. Данилова, *ЖОрХ*, **1**, 1754 (1965).
127. В. Н. Яндовский, М. Хр. Момчев, *ДАН БНР*, **21**, 897 (1968).
128. В. Ф. Кучеров, А. Л. Шабанов, А. С. Опищенко, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1966**, 689.
129. H. Conroy, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1726 (1957).
130. H. Conroy, Там же, **79**, 5550 (1957).
131. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. Г. Бухаров, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 328.
132. D. M. Burness, *J. Org. Chem.*, **21**, 102 (1956).
133. R. Bognar, J. Stefanovsky, *Tetrahedron*, **18**, 143 (1962).
134. W. V. McConnell, W. H. Moore, *J. Org. Chem.*, **30**, 3480 (1965).
135. W. C. J. Ross, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2257.
136. И. Н. Назаров, А. А. Ахрем, В. В. Кохомская, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 80.
137. E. Klein, W. Rojahn, D. Henneberg, *Tetrahedron*, **20**, 2025 (1964).
138. E. Klein, H. Farnow, W. Rojahn, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 1109.
139. D. S. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3096 (1961).
140. J. Gyimesi, A. Melera, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 1665.
141. И. Л. Куранова, Е. Б. Форш, Л. А. Ключникова, *ЖОрХ*, **3**, 774 (1967).
142. H. Fritel, P. Baranger, *C. r.*, **241**, 674 (1955).
143. H. Fritel, M. Fetizon, *J. Org. Chem.*, **23**, 481 (1958).
144. S. Julia, C. Moutonier, *Bull. soc. chim. France*, **1964**, 979.
145. S. Julia, C. Moutonier, Там же, **1964**, 321.
146. J. Levisalles, *Perfumery Essent. Oil Record*, **49**, 627 (1958).
147. Т. И. Темникова, Б. А. Ершов, А. И. Ардити, Р. Н. Разумовская, *ЖОХ*, **33**, 3436 (1963).
148. Т. И. Темникова, Б. А. Ершов, А. И. Ардити, Там же, **35**, 788 (1965).
149. Т. И. Темникова, Б. А. Ершов, А. И. Кольцов, В. Л. Шахмин, Там же, **36**, 13 (1966).
150. Б. А. Ершов, Т. П. Зубова и др., *ЖОрХ*, **2**, 2258 (1966).
151. Б. А. Ершов, А. К. Петров, В. И. Иванова, Там же, **3**, 426 (1967).
152. Б. А. Ершов, З. Г. Леус, В. И. Иванова, Т. И. Темникова, Там же, **2**, 2257 (1966).
153. Б. А. Ершов, З. Г. Леус, Т. И. Темникова, Там же, **4**, 791 (1968).
154. Б. А. Ершов, З. Г. Леус, Т. И. Темникова, Там же, **4**, 1112 (1968).
155. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. Г. Бухаров, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 192.
156. T. A. Crabb, K. Schofield, *Chem. a. Ind.*, **1958**, 102.

157. F. H. Howell, D. A. H. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3011.
158. G. Berti, *J. Org. Chem.*, **24**, 934 (1959).
159. G. Berti, F. Bottari, Там же, **25**, 1286 (1960).
160. G. Berti, F. Bottari, *Gazz. Chim. Ital.*, **89**, 2380 (1959).
161. M. Mousseron, M. Mousseron-Canet, M. Granier, *C. r.*, **247**, 564 (1958).
162. S. W. Tinsley, *J. Org. Chem.*, **24**, 1197 (1959).
163. S. A. Harrison, D. Aelony, Там же, **27**, 3311 (1962).
164. В. И. Пансевич-Коляда, З. Б. Идельчик, *ЖОХ*, **25**, 2215 (1955).
165. M. Mousseron, M. Mousseron-Canet, C. Levallois, *C. r.*, **251**, 14 (1960).
166. M. Mousseron-Canet, M. Mousseron, C. Levallois, Там же, **253**, 1386 (1961).
167. D. Felix, A. Melera, J. Seibl, E. cz. Kovatš, *Helv. chim. acta*, **46**, 1513 (1963).
168. J. Boeseken, *Rec. trav. chim.*, **45**, 840 (1926).
169. J. Boeseken, W. C. Smit, J. J. Hoogland, A. G. van der Broek, Там же, **46**, 619 (1927).
170. F. E. King, J. R. Housley, T. J. King, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1394.
171. M. Mousseron-Canet, C. Levallois, *Bull. soc. chim. France*, **1965**, 1339.
172. N. H. Cromwell, R. E. Bambury, *J. Org. Chem.*, **26**, 1729 (1961).
173. N. H. Cromwell, R. A. Setterquist, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5752 (1954).
174. O. Widman, *Ber.*, **49**, 2778 (1916).
175. H. Jörlander, Там же, **49**, 2782 (1916).
176. S. Bodfors, Там же, **51**, 192 (1918).
177. D. S. Glass, R. S. Boikess, S. Winstein, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 999.
178. E. Vogel, W. A. Böll, M. Biskup, Там же, **1966**, 1569.
179. E. Vogel, W. A. Böll, H. Günther, Там же, **1965**, 609.
180. J. K. Crandall, R. J. Watkins, Там же, **1967**, 1717.
181. E. L. Stogryn, M. H. Gianni, A. J. Passanante, *J. Org. Chem.*, **29**, 1275 (1964).
182. R. A. Braun, Там же, **28**, 1383 (1963).
183. E. Vogel, R. Schubart, W. A. Boell, *Angew. Chem.*, **76**, 535 (1964).
184. E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel, H. Gunther, Там же, **78**, 755 (1966).
185. H. Günther, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 4085.
186. R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **75**, 637 (1963).
187. W. Bradley, J. Forrest, O. Stephenson, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1589.
188. С. З. Левин, А. Л. Шапиро, *Нефтехимия*, **5**, 388 (1965).
189. А. Л. Шапиро, Автореф. кандид. диссерт. МИТХТ, М., 1965.
190. M. E. Dyen, D. Swern, *J. Org. Chem.*, **33**, 379 (1968).
191. K. Gulbins, K. Hamann, *Angew. Chem.*, **70**, 705 (1958).
192. S. Dixon, J. J. Verbanс, Ам. пат. 2977369 (28.03.1961); *РЖХим.*, **1962**, 9л153.
193. K. Gulbins, G. Benzing, R. Maysenholder, K. Hamann, *Chem. Ber.*, **93**, 1975 (1960).
194. И. Л. Кнунянц, Г. В. Челинцев, Е. Д. Осетрова, *ДАН*, **1**, 312 (1934).
195. R. M. Adams, C. A. Vander-Werf, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4368 (1950).
196. W. Traube, E. Lehmann, *Ber.*, **34**, 1971 (1901).
197. H. Leuchs, Там же, **44**, 1507 (1911).
198. Ф. Г. Пономарев, Л. К. Алексеева, *ЖОХ*, **2**, 795 (1966).
199. C. van Zyl, G. Zuidema, J. Zack, P. Kroman, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5002 (1953).
200. Г. В. Челинцев, Е. Д. Осетрова, *ЖОХ*, **7**, 2373 (1937).
201. Ф. Г. Пономарев, Ю. М. Мосичкин, Там же, **28**, 2257 (1958).
202. Т. И. Темникова, Б. А. Ершов, Там же, **35**, 796 (1965).
203. Ф. Н. Степанов, Там же, **25**, 2480 (1955).
204. Г. В. Челинцев, Е. Д. Осетрова, *ДАН*, **2**, 251 (1935).
205. H. Leuchs, *Ber.*, **38**, 1937 (1905).
206. R. Russel, C. Vander-Werf, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 11 (1947).
207. G. van Zyl, E. van Tamelen, Там же, **72**, 1357 (1950).
208. E. E. van Tamelen, S. R. Bach, Там же, **77**, 4683 (1955).
209. A. Kotz, W. Hoffmann, *J. Prakt. Chem.* (2), **110**, 105 (1925).
210. M. S. Newman, C. A. Vander-Werf, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 233 (1945).
211. A. Haller, G. Blanc, *C. r.*, **142**, 1471 (1906).
212. K. Sisido, S. Torii, M. Kawanisi, *J. Org. Chem.*, **29**, 904 (1964).
213. A. Takeda, S. Torii, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1468 (1968).
214. R. Rothstein, K. Binovic, O. Stoven, *Bull. soc. chim. France*, **1953**, 401.
215. P. M. G. Bavin, D. P. Hansell, R. G. W. Spickett, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4535.
216. S. J. Cristol, S. A. A. Osman, *J. Org. Chem.*, **31**, 1654 (1966).
217. C. H. de Puy, F. W. Breitbeil, K. L. Eilers, Там же, **29**, 2816 (1964).
218. E. E. van Tamelen, G. van Zyl, G. D. Zuidema, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 488 (1950).

219. Г. В. Челинцев, *ЖОХ*, **5**, 562 (1935).  
220. J. A. Marshall, N. Cohen, *J. Org. Chem.*, **30**, 3475 (1965).  
221. G. D. Zuidema, P. L. Cook, G. van Zyl, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 294 (1953).  
222. S. A. Glickman, A. C. Core, Там же, **67**, 1012 (1945).  
223. K. Gulbins, K. Hamann, *Chem. Ber.*, **94**, 3287 (1961).  
224. N. R. Easton, V. B. Fish, *J. Org. Chem.*, **18**, 1071 (1953).  
225. Т. И. Темникова, Р. Н. Ковалевская, *ЖОХ*, **35**, 798 (1965).  
226. F. F. Blicke, H. Raffelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1730 (1952).  
227. F. F. Blicke, P. E. Wright, *J. Org. Chem.*, **25**, 693 (1960).  
228. P. L. Greger, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2500 (1967).  
229. J. R. Holm, D. Jorenby, P. Mattison, *J. Org. Chem.*, **29**, 769 (1964).  
230. P. Ramart-Lucas, A. Haller, *C. r.*, **158**, 1302 (1914).  
231. D. B. Denney, M. J. Boskin, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6330 (1959).  
232. W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, Там же, **83**, 1733 (1961).  
233. D. B. Denney, J. J. Vill, M. J. Boskin, Там же, **84**, 3944 (1962).  
234. J. Tömösközi, *Tetrahedron*, **19**, 1969 (1963).  
235. W. E. McEwen, A. Blade-Font, C. A. Vander-Werf, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 677 (1962).  
236. W. E. McEwen, A. P. Wolf, Там же, **84**, 676 (1962).  
237. H. J. Bestmann, T. Denzel и др., *Tetrahedron Letters*, **1968**, 2895.  
238. E. Fromm, H. Barrenschneen и др., *Lieb. Ann.*, **442**, 130 (1925).  
239. E. Fromm, A. Hahn, T. Leipert, Там же, **447**, 270 (1926).  
240. A. L. Thomsen, *Ber.*, **11**, 2136 (1878).  
241. G. P. Speranza, W. J. Peppel, *J. Org. Chem.*, **23**, 1922 (1958).  
242. M. L. Weiner, Там же, **26**, 951 (1961).  
243. K. Gulbins, K. Hamann, *Angew. Chem.*, **73**, 434 (1961).  
244. M. E. Dyen, D. Swern, *Chem. Revs.*, **67**, 197 (1967).  
245. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, *ЖОХ*, **34**, 4018 (1964).  
246. Л. В. Павлова, Ф. Ю. Рачинский, *Усп. химии*, **37**, 1384 (1968).  
247. P. Jakobsen, S. O. Lawesson, *Tetrahedron*, **24**, 3671 (1968).  
248. M. L. Pascal, *Bull. soc. chim. France*, **1960**, 435.  
249. A. Wurtz, *Ann.*, **120**, 328 (1861).  
250. А. Фаворский, *ЖРХФ*, **38**, 754 (1906).  
251. M. T. Bogert, R. O. Roblin, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3741 (1933).  
252. T. Bersin, G. Willfang, *Ber.*, **70**, 2167 (1937).  
253. G. Willfang, Там же, **74**, 145 (1941).  
254. А. А. Петров, *ЖОХ*, **10**, 981 (1940).  
255. А. А. Петров, Там же, **16**, 61 (1946).  
256. Ф. Г. Пономарев, *ДАН*, **108**, 648 (1956).  
257. Ф. Г. Пономарев, Л. Н. Черкасова, Р. М. Чернышева, *ЖОХ*, **25**, 1753 (1955).  
258. F. Blicke, F. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1733 (1952).  
259. J. Fourneau, S. Chantalou, *Bull. soc. chim. France*, **12**, 845 (1945).  
260. Ф. Я. Первеев, Н. И. Кудряшова, *ЖОХ*, **22**, 1580 (1952).  
261. А. Ф. Долгина, М. С. Малиновский, *Укр. хим. ж.*, **32**, 1003 (1966).  
262. H. O. House, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5083 (1955).  
263. V. Petrow, O. Stephenson, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1048.  
264. Герм. пат. 664272 (1938); *C. A.*, **33**, 643 (1939).  
265. А. Н. Пудовик, Т. М. Орлова, *ЖОХ*, **30**, 2614 (1960).  
266. С. Г. Мацюян, Л. А. Акопян, *Армянский хим. ж.*, **19**, 362 (1966); *C. A.*, **66**, 2500 (1967).  
267. С. И. Садых-Заде, Р. Султанов, Ф. А. Гасанова, *ДАН АзербССР*, **19**, 25 (1963), *C. A.*, **61**, 3139 (1964).  
268. H. Hibbert, M. Greig, *Canad. J. Res.*, **4**, 254 (1931).  
269. J. S. Allen, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1402 (1934).  
270. H. Meerwein, H. Sönke, *Ber.*, **64**, 2375 (1931).  
271. H. Meerwein, H. Sönke, *J. prakt. Chem.*, **137**, 295 (1933).  
272. R. Oda, R. Minemiya, M. Okano, *J. Org. Chem.*, **26**, 1341 (1961).  
273. R. K. Summerbell, M. J. Kland-English, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5095 (1955).  
274. M. J. Kland-English, R. K. Summerbell, I. Klotz, **75**, 3709 (1953).  
275. W. S. Emerson, Там же, **67**, 516 (1945).  
276. A. Breuer, T. Zincke, *Lieb. Ann.*, **198**, 141 (1879).  
277. T. Zincke, Там же, **216**, 286 (1883).  
278. Т. И. Темникова, В. Н. Яндовский, *ЖОрХ*, **4**, 1006 (1968).  
279. В. Н. Яндовский, Т. И. Темникова, Там же, **4**, 1758 (1968).  
280. Т. И. Темникова, Б. А. Гонтарев, Р. Гиссель, *ЖОХ*, **30**, 2457 (1960).  
281. Т. И. Темникова, Б. А. Гонтарев, Там же, **33**, 3799 (1963).  
282. Т. И. Темникова, Б. А. Гонтарев, Там же, **34**, 24 (1964).

283. Т. И. Темникова, Б. А. Гонтарев, ДАН, 112, 445 (1957).  
284. R. Oda, M. Okano, S. Tokiura, F. Misumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1219 (1962).  
285. J. R. Lowell, G. K. Helmkamp, J. Am. Chem. Soc., 88, 768 (1966).  
286. G. K. Helmkamp, D. J. Pettitt и др., Там же, 88, 1030 (1966).  
287. Т. И. Темникова, Т. Е. Жеско, ЖОХ, 33, 3436 (1963).  
288. Т. И. Темникова, В. Н. Яндовский, ЖОрХ, 4, 178 (1968).  
289. R. Oda, M. Okano, S. Tokiura, A. Miyasu, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1216 (1962).  
290. R. Feinauer, Angew. Chem., 78, 938 (1966).  
291. R. Feinauer, W. Seeliger, Lieb. Ann., 698, 174 (1966).  
292. M. S. Kharasch, W. Nudenberg, J. Org. Chem., 8, 189 (1943).  
293. M. J. Astle, B. E. Jacobson, Там же, 24, 1766 (1959).  
294. R. K. Summerbell, D. M. Jerina, R. J. Grula, Там же, 27, 4434 (1962).  
295. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, М., 1961, 411.  
296. R. J. Katnik, J. Schaefer, J. Org. Chem., 33, 384 (1968).  
297. R. J. Kern, Там же, 33, 388 (1968).  
298. Т. И. Темникова, Н. Алмаши, ДАН, 81, 211 (1951).  
299. Т. И. Темникова, Е. Н. Кропачева, ЖОХ, 22, 1150 (1952).  
300. W. Madelung, M. Oberwegner, Lieb. Ann., 490, 201 (1931).  
301. W. M. Pasika, J. Pol. Sci., A-3, 4287 (1965).  
302. J. Levy, Bull. soc. chim. France [4], 29, 823, 827 (1921).  
303. M. Tiffeneau, J. Levy, Там же, [4], 39, 776 (1926).  
304. J. B. Cohen, J. Marshall, H. E. Woodman, J. Chem. Soc., 107, 898 (1915).  
305. T. Shono, I. Nishiguchi и др., Tetrahedron Letters, 1967, 517.  
306. V. R. Gaertner, Там же, 1964, 141.  
307. V. R. Gaertner, Tetrahedron, 23, 2123 (1967).

Ленинградский гос. университет