

УДК 547.362

## ПРОПАРГИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИНТЕЗЕ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛОВ

*Караев С. Ф., Гараева Ш. В., [Сладков А. М.]*

Обобщены данные по превращениям пропаргильных соединений в карбо- и гетероциклы.

Библиография — 181 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение		853
II. Циклоприсоединение		853
III. Циклизация		863

### I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции циклизации пропаргильных соединений являются объектом всестороннего изучения ввиду их важности для теоретической и синтетической органической химии. Особенности циклизации пропаргильных соединений во многом обусловлены их тенденцией к перегруппировкам, реакциям присоединения по Михаэлю, диеновым и карбеновым синтезам.

Повышенный интерес к циклизации пропаргильных соединений, помимо решения теоретических задач, обусловлен их огромной ролью в синтезе труднодоступных карбо- и гетероциклов, которые могут служить исходными продуктами для получения природных веществ и лекарственных препаратов.

На основе пропаргильных соединений получены производные изохинолинов [1], пиримидинов [2], пиранофлаванов [3], пираноакридонов [4], которые входят в состав природных конденсированных систем, многих витаминов и антибиотиков. Можно, например, отметить получение природного антибиотика — лактона 4-окси-2-винилбутен-2-овой кислоты из пропаргилвинилового эфира [5], оксипиранов, обладающих широким спектром биологической активности из пропаргилвиниловых спиртов [6], арилдигидроизохинолинов — полупродуктов в синтезе алкалоидов — из пропаргилбензиламинов [1] и оксазолов — полупродуктов в синтезе витамина B<sub>6</sub> — из О-пропаргилиминоэфиров [7]. Отмечена антигипертоническая активность N-(гуанидиналкил)пирролидинов, синтезированных из третичных гомопротаргильных спиртов [8], внутримолекулярным диеновым синтезом из пропаргильных эфиров пропионовой кислоты получены синтетические лигнанные лактоны [9].

Исходя из несомненной практической ценности ацетиленовых соединений этого типа, в последние годы значительно возрос интерес к реакциям их циклизации. Опубликована монография [10] и немало обзоров [11—16] по химии ацетиленовых соединений, однако они не рассматривают проблему в аспекте циклизации пропаргильных соединений. В настоящем обзоре сделана попытка систематизировать работы последних десяти лет по циклизации пропаргильных соединений. Материалы, опубликованные до 1971 г., рассматриваются в случаях, когда это необходимо для цельности изложения.

### II. ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ

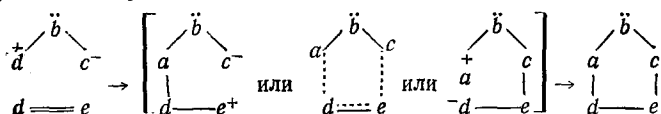
Реакция циклизации непредельных систем, при которых циклы образуются только путем разрыва  $\pi$ -связей, без отщепления каких-либо фрагментов, известны как реакции циклоприсоединения (ЦП). Эти

реакции являются универсальным методом получения различных карбо- и гетероциклических систем. К ним относятся, например, широко известные карбеновый и диеновый синтезы, 1,3-диполярное ЦП,  $[2+2]$ -ЦП.

Реакции ЦП с участием этинильных соединений наиболее полно рассмотрены в монографии [10].

### 1. 1,3-Диполярное циклоприсоединение

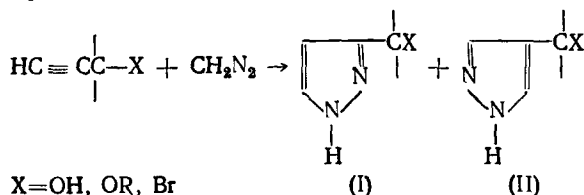
Четкая классификация 1,3-диполярных ЦП дана Хьюсеном [17]. По определению Хьюсена 1,3-диполярной системой может быть любое соединение  $a-b-c$ , в котором атом  $a$  имеет электронный секстет и является положительным центром, атом  $c$  обладает свободной электронной парой и несет отрицательный заряд, атом  $b$  обычно также имеет неподеленную электронную пару. Вопросы механизма 1,3-ЦП обсуждались в литературе неоднократно [18—20] и изображаются в общем виде следующим образом:



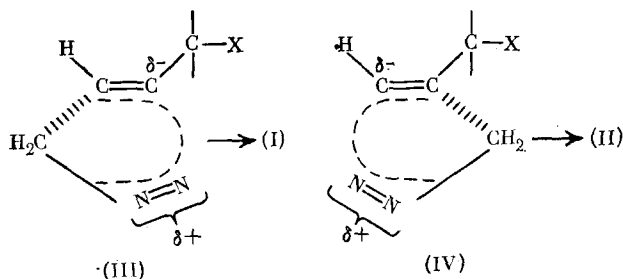
Типичными 1,3-диполями являются диазоалканы, азида, нитрилилиды, нитрилимины и нитрилоксида.

#### а) Циклоприсоединение диазоалканов

При взаимодействии пропаргильных соединений с диазоалканами образуются замещенные пиразолы. Так, ЦП диазометана к пропаргильным спиртам, пропаргильным эфирам или пропаргилбромиду приводит к двум пиразольным изомерам [21—23]:



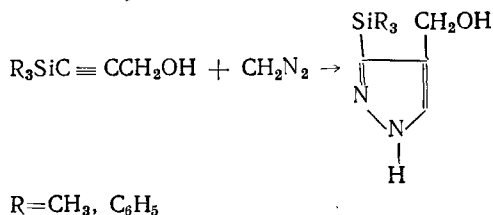
Соотношение изомеров зависит от природы заместителей. Так, в случае метилфенилэтинилкарбинола образуется преимущественно изомер (II); в случае же пропаргилбромид основным продуктом реакции является изомер (I). Реакция протекает, по-видимому, через переходное состояние (III) и (IV):



Установлено [24], что ориентация 1,3-ЦП замещенных пропаргильных соединений к диазометану не зависит от стерического влияния заместителей и электростатических эффектов, определяющим фактором являются нуклеофильные и электрофильные свойства атомов, между которыми образуются связи.

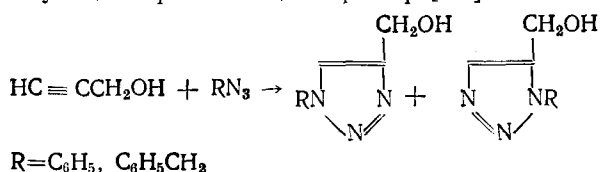
Пиразолы образуются также при взаимодействии пропаргильных соединений с замещенными диазоалканами. Пропаргильные спирты и эфиры с метил- или диалкилдиазометанами [21, 25] образуют исклю-

чительно изомер типа (I), а изомер типа (II) получается лишь в случае фенилзамещенных пропаргильных спиртов и эфиров. Подобные пиразолы образуются и при взаимодействии трифтордиазоэтана с пропаргилбромидом [26]. В реакцию способны вступать в  $C_{sp}$ -триметил- или трифенилсилилзамещенные пропаргильные спирты [27, 28], причем в основном образуется изомер типа (II).

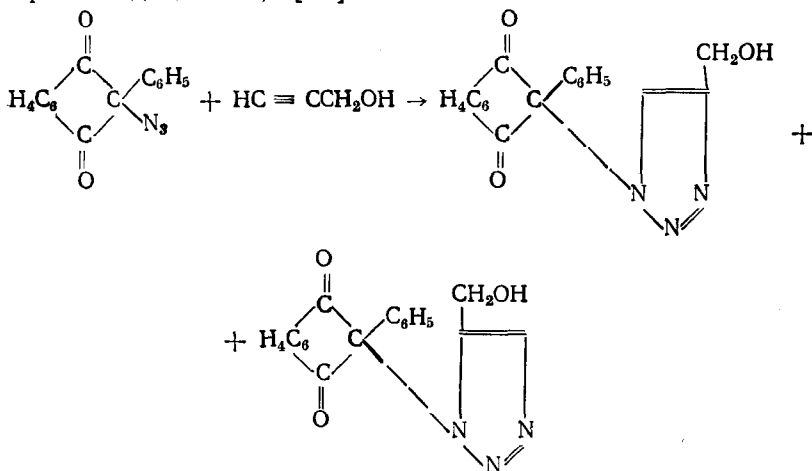


#### б) Циклоприсоединение азидов

Циклоприсоединение азидов к пропаргильным соединениям приводит к соответствующим триазолам, например [29]:

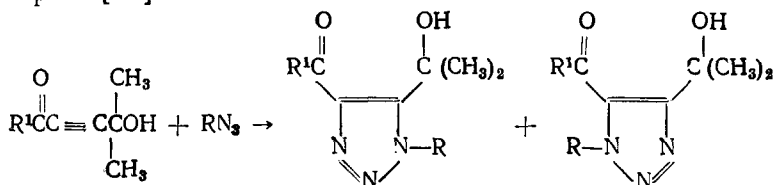


Из 2-азидо-2-фенилиндандиона-1,3 и пропаргильного спирта образуются 2-(4-оксиметил-1,2,3-триазолил-1)- и 2-(5-оксиметил-1,2,3-триазолил-1)-2-фенилиндандион-1,3 [30]:



Легкость ЦП азидов к пропаргильным соединениям зависит от природы заместителя у тройной связи и строения азида. Пропаргильные спирты  $C_{sp}$ -бромзамещенные менее реакционноспособны, чем незамещенные [31]. Третичные пропаргильные спирты образуют с бензилазидом триазолы легче, чем с фенилазидом. Реакция органических азидов с реактивом Июича, полученным из пропаргильного спирта, не приводит к циклическим соединениям [32].

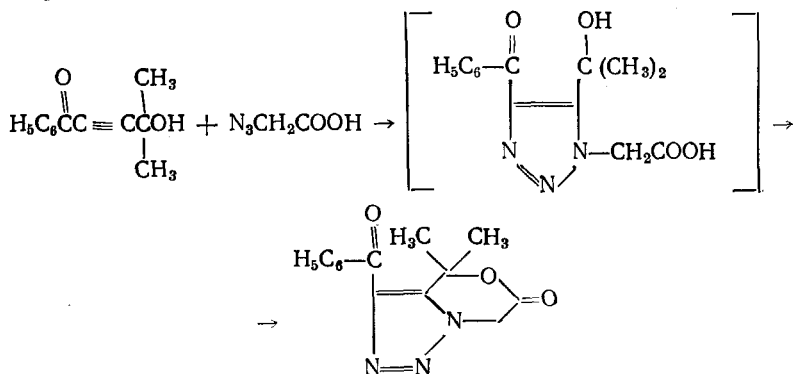
В реакции 1,3-ЦП могут вступать и  $C_{sp}$ -ацилзамещенные пропаргильные спирты [33]:



При этом основным фактором, определяющим направление реакции является высокая поляризация сопряженной кетэтинильной системы, обуславливающая преимущественное образование 1-R-4-ацилзамещенных 1,2,3-триазолов. Однако при введении в реакцию арилизидов такой региоселективности не наблюдается. Соотношение 4- и 5-ацилзамещенных изомеров в этом случае изменяется в сторону увеличения содержания последнего.

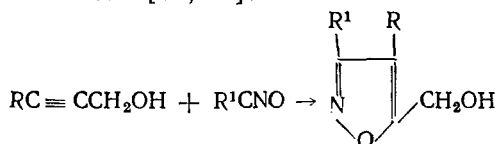
Следует отметить, что электронодонорные (алкильные) заместители в азиде облегчают ЦП, а электроноакцепторные — затрудняют.

В некоторых случаях ЦП азидов к  $S_{\text{sp}}$ -ацилзамещенным пропаргиловым спиртам сопровождается вторичными процессами с участием функциональных групп азидо и пропаргильного компонента. Так, азидоуксусная кислота с диметил(бензоилэтинил)карбинолом дает 4-бензоил-5-(1-метил-1-оксиэтил)-1-карбоксиметил-1,2,3-триазол, который легко претерпевает лактонизацию:

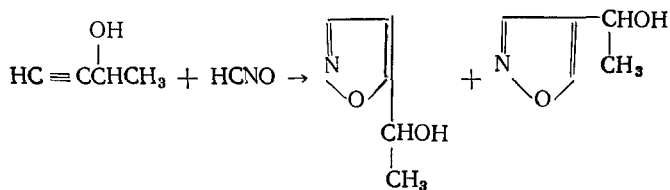


#### в) Циклоприсоединение N-окисей нитрилов

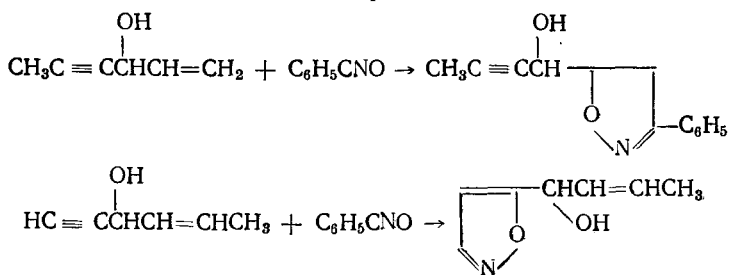
Пропаргильные спирты легко реагируют с окисями нитрилов, образуя производные изоксазола [34, 35]:



Вторичные пропаргильные спирты дают смесь изомерных изоксазолов [36]:



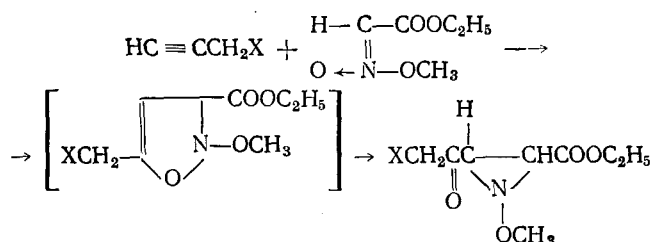
При взаимодействии окиси бензонитрила с вторичными винилпропаргильными спиртами присоединение может протекать по двойной или тройной связи, в зависимости от строения исходного соединения [37]:



1,3-Циклоприсоединение окисей нитрилов к пропаргиламинам также приводит к производным изоксазола [38].

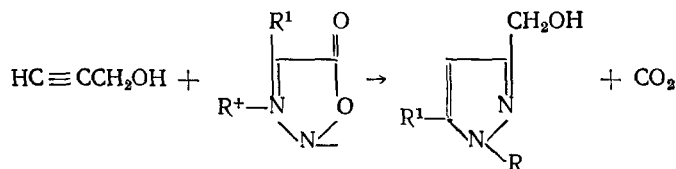
Механизм образования изоксазолов определяется по количеству включенного дейтерия [39]. Предполагается, что изомерные изоксазолы получаются либо непосредственно путем 1,3-диполярного ЦП, либо через промежуточное образование оксима  $RC(-NOH)C\equiv CR^1$  с последующей циклизацией. В присутствии  $D_2O$ , в первом случае, образуются изоксазолы, не содержащие дейтерия, а во втором — 4D-изоксазолы.

При реакции пропаргилового спирта и пропаргилхлорида с нитроновым эфиром образуются производные азиридина [40]. Это, по-видимому, связано с перегруппировкой замещенного изоксазолина-4, получающегося на первой стадии реакции:

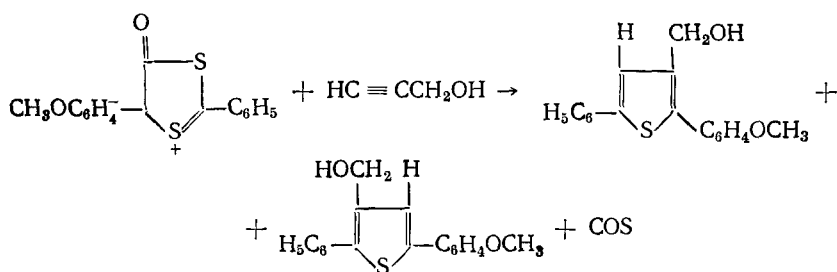


#### г) Другие реакции циклоприсоединения

Мезоионные соединения также можно рассматривать как 1,3-диполи. Они могут образовывать с пропаргильными соединениями пятичленные циклы. Так, взаимодействие 3-R-4-R'-сиднона с пропаргильным спиртом приводит к образованию производного пиразола [41]. При этом сиднон реагирует по схеме [3+2]-ЦП с одновременным элиминированием углекислого газа:



В случае ЦП мезоионных 1,3-дитиолонов к пропаргильному спирту отщепляется сероокись углерода и образуется смесь изомерных тиафенов [42]:

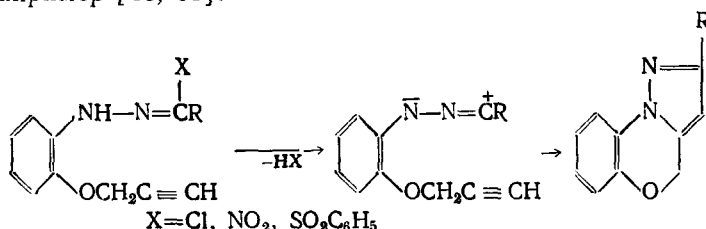


#### д) Внутримолекулярные циклоприсоединения

Реакция циклоприсоединения к пропаргильным соединениям может реализовываться не только меж-, но и внутримолекулярно. В такие реакции вступают молекулы, имеющие в составе необходимые функциональные группы [17] (в частном случае 1,3-диполь и пропаргильный фрагмент).

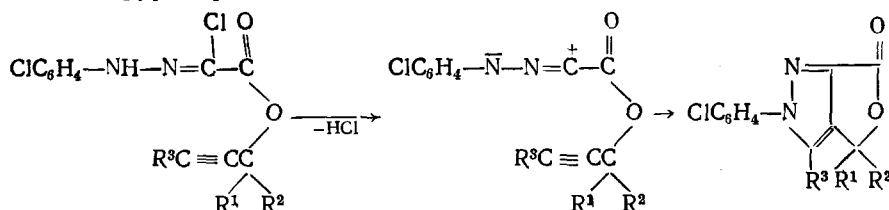
Внутримолекулярное ЦП пропаргилзамещенных нитрилиминов приводит к соответствующим конденсированным пиразолам. Источниками нитрилиминов могут служить галоген-, нитро- и фенилсульфонилгид-

разоны, например [43, 44]:



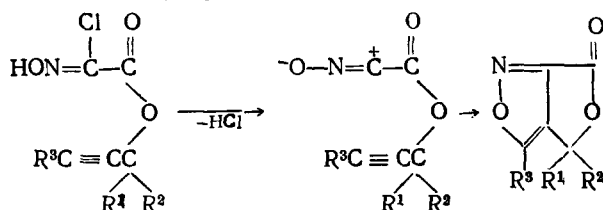
Легкость замыкания цикла зависит от природы заместителя R в остатке нитрилимину. В случае группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  циклизация не идет.

Элиминирование хлористого водорода от «хлоргидразона пропаргил-оксалата» приводит к образованию нитрилиминов, в которых может происходить внутримолекулярное ЦП [45]. При этом образуются производные фуropyразола:

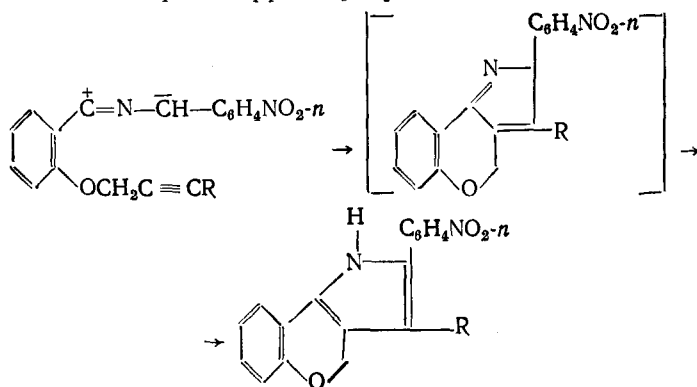


Аналогичная картина наблюдается в случае «хлоргидразона пропаргил-оксамида», но при этом образуется смесь изомерных пиразолов [46].

Окиси нитрилов с пропаргильным фрагментом также легко подвергаются внутримолекулярному ЦП. При нагревании «хлороксимов пропаргил-оксалатов» в бензоле в присутствии триэтиламина образуются производные изоксазола [45]:

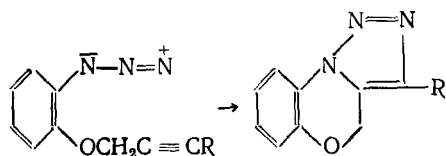


Аналогичным образом осуществлено построение бензопираноизоксазола [47]. Следует отметить, что первая реакция протекает структурно избирательно — образуются лишь следы второго изомерного аддукта, а в последней реакции получают оба изомера. Пропаргилзамещенные нитрилииды при внутримолекулярном ЦП превращаются в производные бензопиранопиррола [48]:

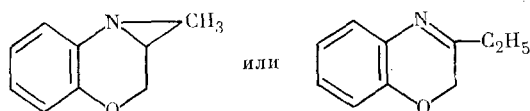


$\text{C}_{3p}$ -Фенилзамещенное пропаргил-оксипроизводное в этих условиях образует пиррол с низким выходом (6%). Это объясняется стерическими затруднениями, вызванными группой  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

Арилазиды, содержащие пропаргиллоксигруппу, при внутримолекулярном ЦП превращаются в триазолобензоксазины [49]:

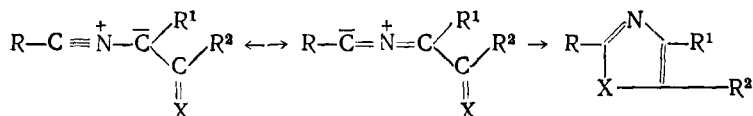


Это первый пример внутримолекулярного ЦП азидной группы с тройной связью. Следует отметить, что азиды с аллильными группами, в отличие от пропаргилзамещенных азидов, образуют нестабильные  $\Delta^2$ -1,2,3-триазолины, последующее разложение которых с отщеплением молекулярного азота дает продукты реакции:



Аналогичным образом 2-пропаргилтиофенилазид [50] гетероциклизуется в триазолобензотиазин.

Значительный интерес представляет внутримолекулярное ЦП азотистых аналогов пропаргилаллениловых диполей по схеме:

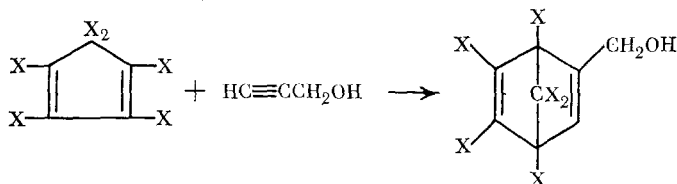


Эти реакции обобщены и рассмотрены в обзоре [51].

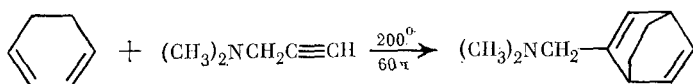
## 2. Диеновый синтез

Реакция Дильса-Альдера относится к термически разрешенным согласованным процессам [52]. Это означает, что происходит объединение невозбужденных молекул, имеющих соответственно 4 $\pi$ - и 2 $\pi$ -электрона. Диеновый синтез подробно обсужден в монографиях [10, 53, 54] и обзорной статье [19].

Пропаргильные соединения являются активными диенофилами. Так, пропаргильный спирт реагирует при 130—150°С с гексахлорциклопентадиеном [55—57] и циклопентадиеном [58], давая соответствующие бициклопентадиены:

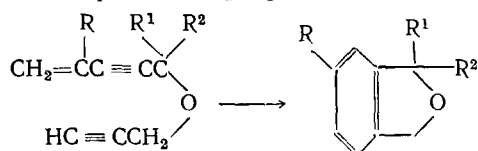


В аналогичных условиях в реакцию с указанными диенами вступают пропаргилхлорацетаты [59, 60], а также пропаргильные эфиры тригалогенуксусных кислот [61]. При этом выход аддуктов пропаргильных эфиров тригалогенуксусных кислот с гексахлорциклопентадиеном растет с увеличением атомного номера галогена, в то время как с циклопентадиеном наблюдается обратная картина. Реакция диметилпропаргиламина с циклогексадиеном приводит к продуктам циклизации по схеме [62]:

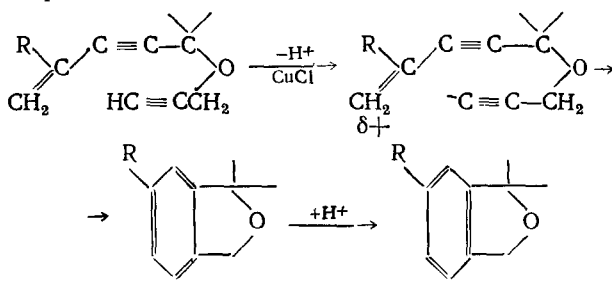


Аналогично протекает реакция с хлоргидратом амина. Диметилаллиламин в этих условиях не реагирует с циклогексадиеном.

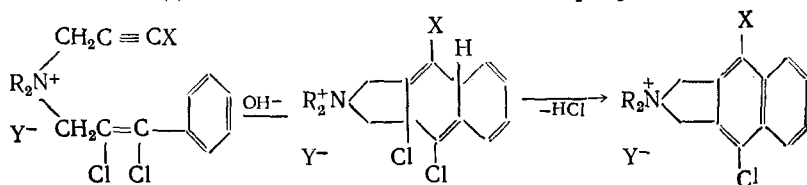
В диеновый синтез вступают также пропаргильные соединения, у которых оба реакционных центра находятся в одной и той же молекуле. Так, при термической обработке пропаргильных эфиров винил- и изопренилацетиленовых спиртов происходит внутримолекулярная циклизация с образованием фталанов [63]:



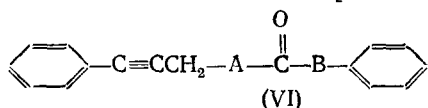
В аналогичных условиях циклизуются и  $C_{sp}$ -замещенные пропаргильные эфиры винилацетиленовых спиртов [64]. Природа заместителя у ацетиленовой группировки оказывает существенное влияние на протекание реакции [65]. Электроноакцепторные группы облегчают циклизацию, а электронодонорные значительно затрудняют ее. Для ускорения диеновой конденсации в качестве катализатора используют хлорид меди [66]. Роль катализатора заключается, по-видимому, в образовании этильного карбаниона.



Следует отметить, что внутримолекулярная конденсация пропаргильных эфиров фенилацетиленовых спиртов протекает в более жестких условиях, чем их винилацетиленовых аналогов [67]. Диеновый синтез галогидных солей пропаргил- $\gamma$ -фенил- $\beta,\gamma$ -дихлораллиламмония в присутствии щелочей протекает с элиминированием HCl и приводит к производным бензоиндоллина с высокими выходами [68]:



Соли алкенилфенилаллиламмония подвергаются диеновой конденсации и в отсутствие щелочи. Внутримолекулярное 1,4-ЦП пропаргильных соединений типа (VI) в присутствии ацетангирида открывает новый путь к синтетическим лигнановым лактонам [69—72].

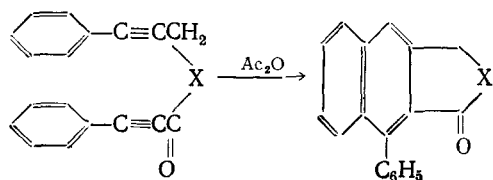


$\text{A} = \text{O}, \text{NH}, \text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{B} = \text{цис-CH=CH}, \text{транс-CH=CH}, \text{C} \equiv \text{C}$

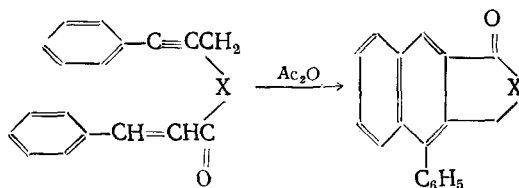
При этом возможны следующие пути 1,4-ЦП: 1) донорные диены взаимодействуют с акцепторными диенофилами (нормальная реакция); 2) акцепторные диены взаимодействуют с донорными диенофилами (аномальная реакция).

В случае N-бензилдиинамида [70] и диинэфира [69] реализуется первый путь:

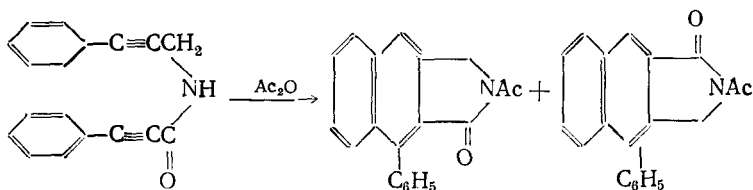




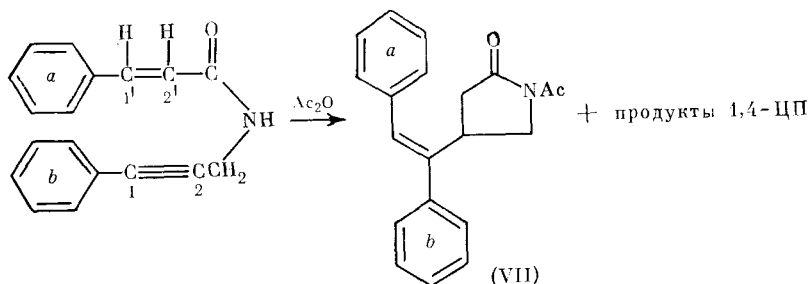
Внутримолекулярное ЦП *цис*- и *транс*-енинамидов [71], а также *N*-бензил-*транс*-енинамида [70] проходит по второму пути:



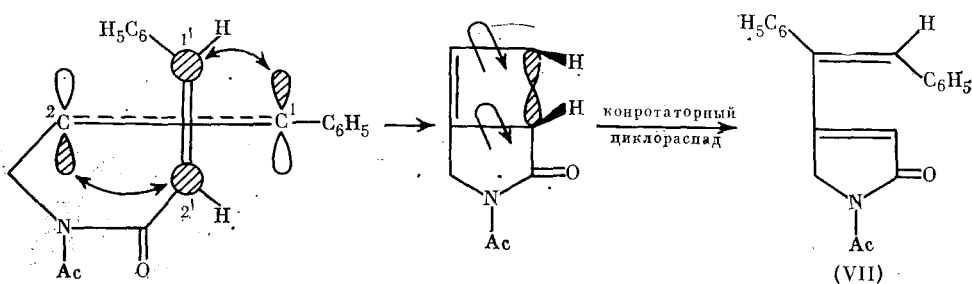
В случае диенидами реализуются оба пути [71]:



Имеются данные [72] о том, что при внутримолекулярной конденсации *N*-(фенилпропаргил)амида *цис*-коричной кислоты в присутствии уксусного ангидрида наряду с продуктами 1,4-ЦП образуется еще соединение (VII):

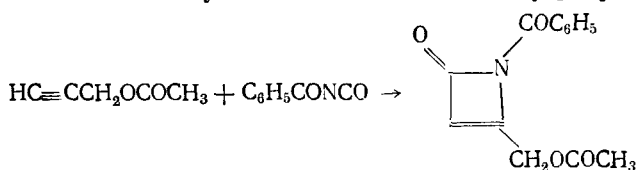


Использование дейтеро- и бромзамещенных аналогов показывает, что соединение (VII) получается в результате полного разрыва связи между  $C(1')$  и  $C(2')$  с образованием новых связей  $C(1)-C(1')$  и  $C(2)-C(2')$ . Полагают, что это превращение осуществляется в результате термически индуцированного внутримолекулярного согласованного  $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -ЦП с образованием стерически напряженного циклобутена и последующим конротаторным циклораспадом циклобутена по механизму  $[\sigma 2_a + \pi 2_s]$  или  $[\sigma 2_s + \pi 2_a]$ . Образование новых связей происходит при супраповерхностном присоединении по связи *цис*- $C=C$  и антараповерхностном по связи  $C\equiv C$ . Эти связи проявляют электронодонорные и электроноакцепторные свойства соответственно.



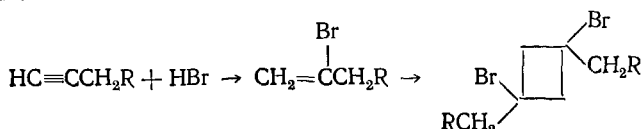
### 3. 1,2-Циклоприсоединение

1,2-Циклоприсоединение к пропаргильным соединениям исследовано недостаточно. Взаимодействие пропаргилацетата с бензоилизоцианатами приводит к замещенному 1-бензоил-2-азетин-4-ону [73]:



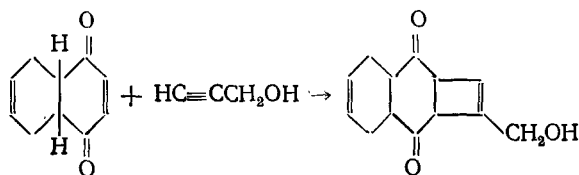
В обзорах [74, 75] рассмотрено ЦП метилпропаргильного эфира к трихлорацетил- и бензоилизоцианатам.

Недавно было обнаружено образование производных циклобутана из соединений типа  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{R}$  в присутствии безводного  $\text{HBr}$  [76]. При этом, наряду с обычными продуктами присоединения, образуются (в результате циклодимеризации) *цис*- и *транс*-1,3-дибром-1,3-диалкилциклобутаны:



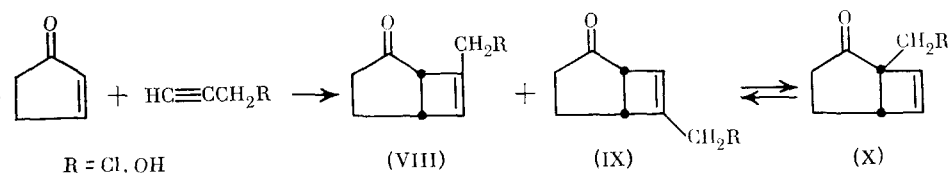
Варьирование условий реакции и заместителей R позволяет получать продукты ЦП с наибольшими выходами.

Фото-ЦП  $\Delta^2$ -ендиона-1,4 к пропаргильному спирту ( $\lambda > 300$  нм) в бензоле при комнатной температуре приводит к аддуктам ряда трицикло[6,4,0,0<sup>3,6</sup>]додекана, содержащим циклобутеновое кольцо [77]:



В тех же условиях циклопент-2-ен-1,4-дионы, из-за чрезвычайной склонности к фотополимеризации, не образуют подобных циклов. Однако изменение условий реакции позволяет и в этом случае осуществить ЦП пропаргильного спирта [77].

Для выяснения влияния природы заместителя в пропаргильных соединениях на легкость и структурную направленность ЦП изучено [78, 79] фото-ЦП циклопент-2-ен-1-она к пропаргилхлориду и пропаргильному спирту:

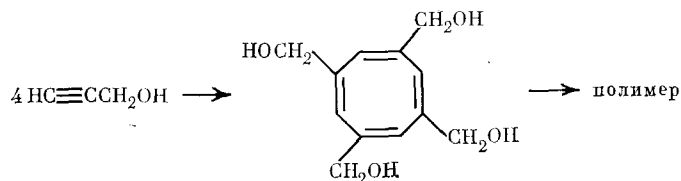


Сравнительно однозначно протекает реакция циклопентенона с пропаргилхлоридом в эфире. В начале фотолиза образуются только аддукты «голова к голове» (VIII) и «голова к хвосту» (IX) в соотношении 3:1, а затем появляются продукты фотонизомеризации последних (X). К концу фотолиза накапливается также продукт присоединения растворителя к циклопентенону. Реакция пропаргильного спирта с циклопентенонем в бензоле протекает медленно, а получающиеся вначале соединения (VIII), (IX) подвергаются фотополимеризации с образованием минорных продуктов лабильного строения. Установлено, что струк-

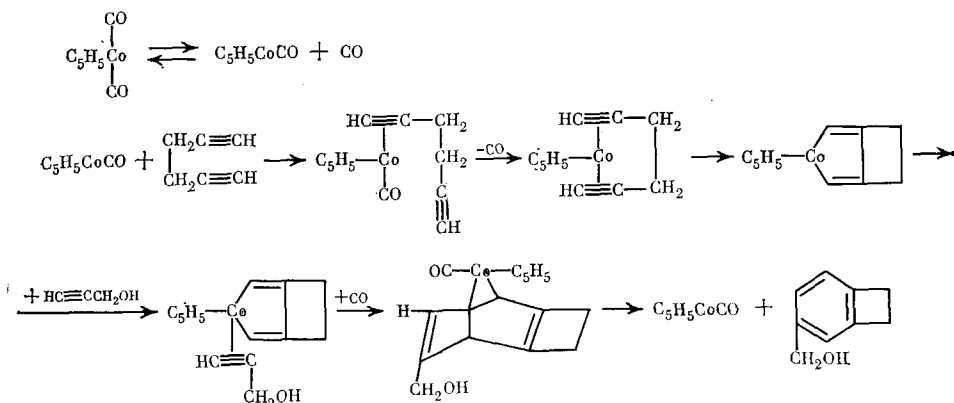
турная направленность ЦП циклопентенона к пропаргильным соединениям сильно зависит от пространственных факторов.

При фото-ЦП метилпропаргильного эфира к винилкарбонату образуется метоксиметил-3,4-карбонилдиоксициклобутен с выходом 22% [75].

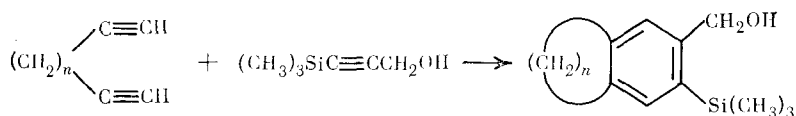
К реакциям 1,2-ЦП относятся также процессы циклоди-, три- и олигомеризации. Направление этих реакций зависит главным образом от типа применяемого катализатора. Так, из пропаргильных спиртов в присутствии *бис*-( $\pi$ -аллил)никеля синтезированы циклические три- и тетрамеры [80]. Циклизация пропаргильного спирта, катализируемая ацетилацетонатом никеля и его смесью с трифенилфосфином, приводит к 1,3,5,7-тетра(оксиметил)циклооктатетраенам, при нагревании которых происходит конденсация оксиметильных групп с образованием сшитых полимеров [81]:



Наиболее активными катализаторами для межмолекулярного ЦП пропаргильных соединений являются переходные металлы [82, 83]. Процесс 1,2-ЦП обстоятельно изучен на примере взаимодействия пропаргильного спирта с дипропаргилем и его  $\text{C}_{sp}$ -замещенными в присутствии  $\eta^5$ -циклопентадиенилкарбонилдикарбонила [84]. Полученные результаты [85, 86] позволили высказать ряд обоснованных предположений о механизме реакции, которые сводятся к следующей схеме [84]:



Интересным типом социклизации, катализируемой  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ , является реакция кремнийсодержащих пропаргильных соединений с диацетиленами [87—89]:



Увеличение длины полиметиленовой цепи благоприятствует циклоприсоединению.

### III. ЦИКЛИЗАЦИЯ

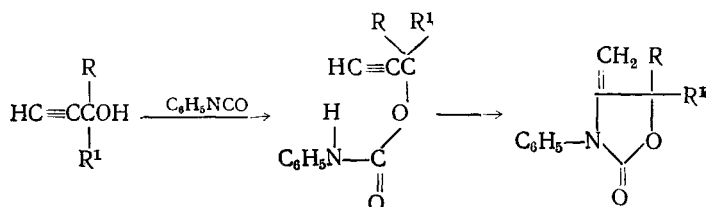
#### 1. Внутримолекулярное присоединение к тройной связи

Циклизация (ЦКЛ) пропаргильных соединений путем внутримолекулярного присоединения к тройной связи нашла широкое применение

в синтезе разнообразных карбо- и гетероциклических систем. Циклы образуются путем внутримолекулярного присоединения групп NH, OH, SH, CN и ZH.

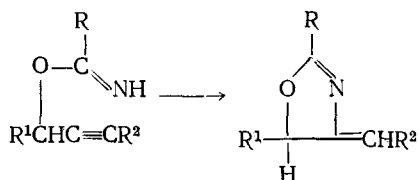
#### а) NH-Присоединение

Путем внутримолекулярной атаки группы NH на связь  $C \equiv C$  синтезируют пятичленные гетероциклы. Так, взаимодействие терминальных пропаргиловых спиртов с фенилизотиоцианатом приводит вначале к соответствующим карбаматам, которые в присутствии оснований легко претерпевают внутримолекулярную ЦКЛ и превращаются в оксазолидины [90—93]:



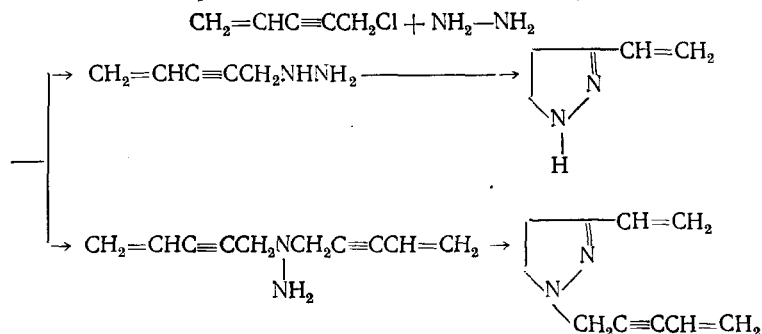
При замене ацетиленового атома водорода в исходном спирте бромом образуются бромзамещенные оксазолидины, однако в случае замещения его аминотерминальной группой реакцию осуществить не удастся [93]. Такое различие в поведении карбаматов аминспиртов и их аналогов можно объяснить полярным влиянием  $C_{sp}$ -заместителя. Поскольку гетероциклизация происходит в результате нуклеофильной атаки атомом азота карбаматной группировки на этинильный углеродный атом, для успешного протекания ее необходима поляризация тройной связи, создающая парциальный положительный заряд на атакуемом атоме.

О-Пропаргилбензимидазы при нагревании в бензоле в присутствии 1,5-диазабицикло[5,4,0]ундец-5-ена превращаются в метиленоксазолины с выходом 45—50% [7]:



Последние являются стабильными соединениями. При обработке *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$  они превращаются в оксазолы. Недавно [94] показана возможность получения производных оксазола в присутствии солей  $\text{Ag}^+$  или  $\text{Hg}^+$  с выходом 97,3%.

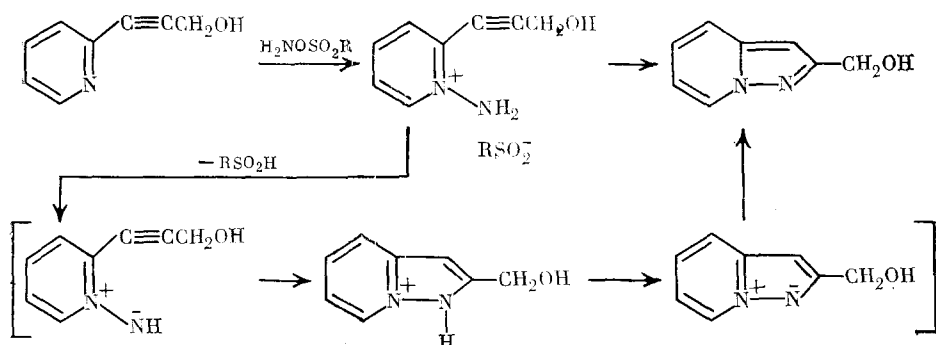
При взаимодействии гидразина или фенилгидразина с первичными винилпропаргилгалогенидами в присутствии  $\text{CuCl}$  образуются продукты замещения, которые циклизируются в винилипразолины [95—98]:



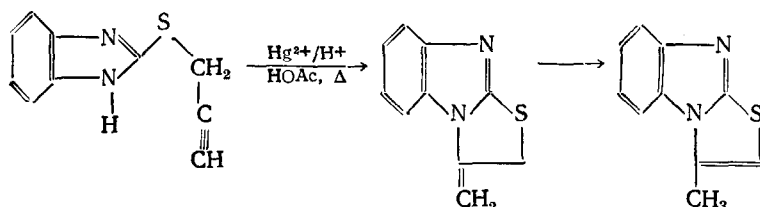
Аналогично ведут себя в реакции с гидразином третичные винилпропаргилгалогениды и пропаргилгалогениды. Однако вторичные ви-

нилпропаргилгалогениды не дают пиразолинов. Пиразолины образуются посредством атаки нуклеофила на углеродный атом, связанный с галогеном, и последующей ЦКЛ образующихся гидразинов. *C*<sub>8</sub>*p*-Пиридилзамещенный пропаргильовый спирт образует с *O*-мезитилсульфонилгидроксиламином соответствующую соль, которая при обработке поташом в ДМФА превращается в пиразолопиридин с выходом 70—90% [99]. Такое превращение пропаргиламмониевых соединений типа  $\begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{N}^+-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$  обычно протекает через 2,3-сигматропную перегруппи-

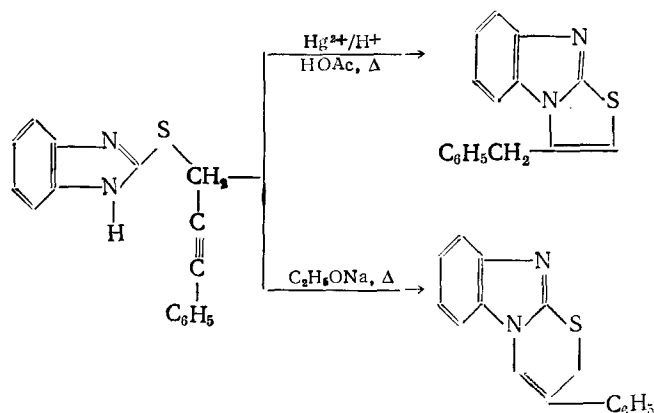
ровку [100—102]. Объяснение превращения *C*<sub>8</sub>*p*-пиридилзамещенного пропаргильового спирта в пиразолопиридин через алленовый интермедиат неубедительно, так как трудно допустить возможность образования напряженного пятичленного циклического соединения с алленовой группировкой. Предполагается [99], что при NH-атаке электрофильного центра тройной связи образуется биполярный ион, стабилизирующийся за счет миграции водорода.



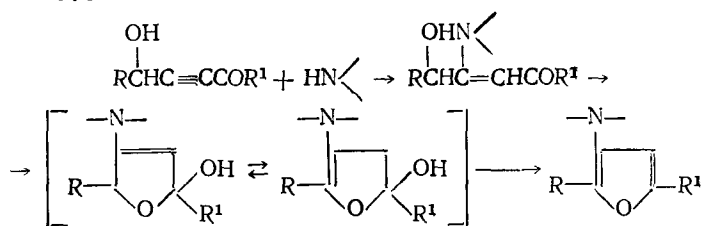
Терминальные пропаргилтиобензимидазолы в присутствии ионов ртути с хорошими выходами образуют 3-метилтиазоло[3,2-*a*]бензимидазолы [103]:



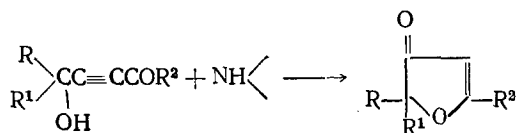
При ЦКЛ *C*<sub>8</sub>*p*-замещенных пропаргилтиобензимидазолов, в зависимости от условий реакции, образуются 3-бензилтиазоло[3,2-*a*]бензимидазолы либо 4-фенилдигидротиазино[3,2-*a*]бензимидазолы [103]:



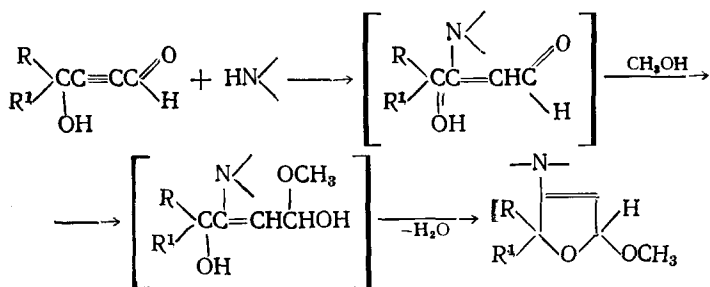
Некоторые реакции присоединения аминов к пропаргильным соединениям сопровождаются ЦКЛ. Так, взаимодействие вторичных пропаргилкетолов с первичными и вторичными аминами приводит к образованию  $\beta$ -аминофуранов [104, 105]:



Предполагается, что первоначально происходит нуклеофильное присоединение амина к тройной связи с последующей ЦКЛ образующегося аминovinилкетола в  $\beta$ -аминофуран. Третичные  $\gamma$ -кетолы при действии вторичных аминов и последующем гидролизе превращаются в  $\beta$ -фураноны [106]:

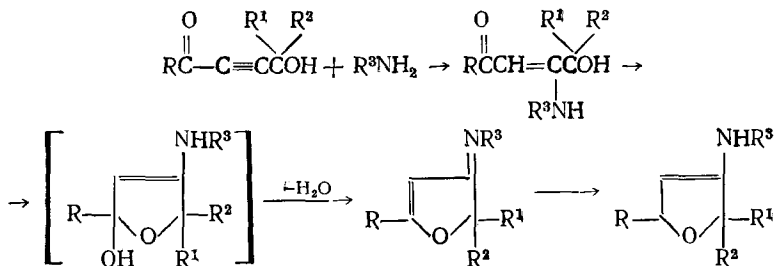


Пропаргилальдоли образуют с первичными аминами ациклические соединения [107]. Попытки осуществить нуклеофильное присоединение диэтиламина к пропаргилкетолам в безводных средах (эфир, ТГФ, бензол) приводят к продуктам осмоления [108]. Пропаргилальдоли в безводном метаноле присоединяют диалкиламины, превращаясь в устойчивые 2-метокси-4-диалкиламинодигидрофураны с выходом 43—54%. По-видимому, здесь наряду с диалкиламином присоединяется и растворитель [108]:



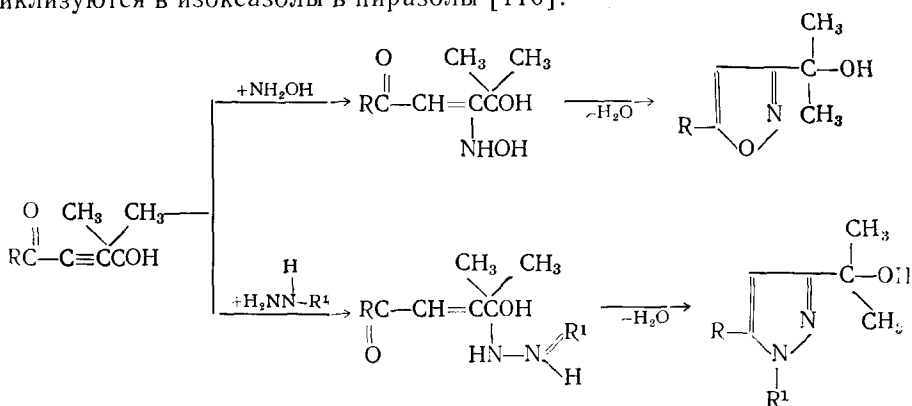
В абсолютном бензоле или эфире в атмосфере аргона присоединение диэтиламина сопровождается осмолением, индивидуальный продукт выделить не удается.

Присоединение первичных аминов к пропаргилкетолам протекает по схеме [109]:

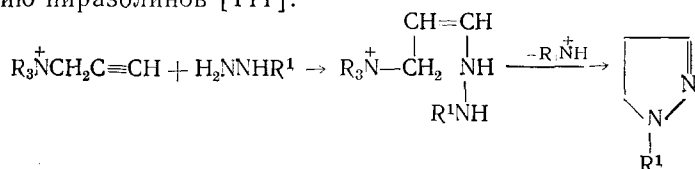


Взаимодействие пропаргилкетолов с бифункциональными нуклеофилами (гидразин, гидроксилмин) в слабощелочной среде протекает по тройной связи. Первоначально образующиеся продукты присоединения

циклизуются в изоксазолы в пиразолы [110]:

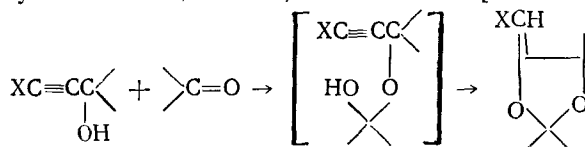


Реакция гидразина с солями триалкилпропаргиламмония приводит к образованию пиразолинов [111]:



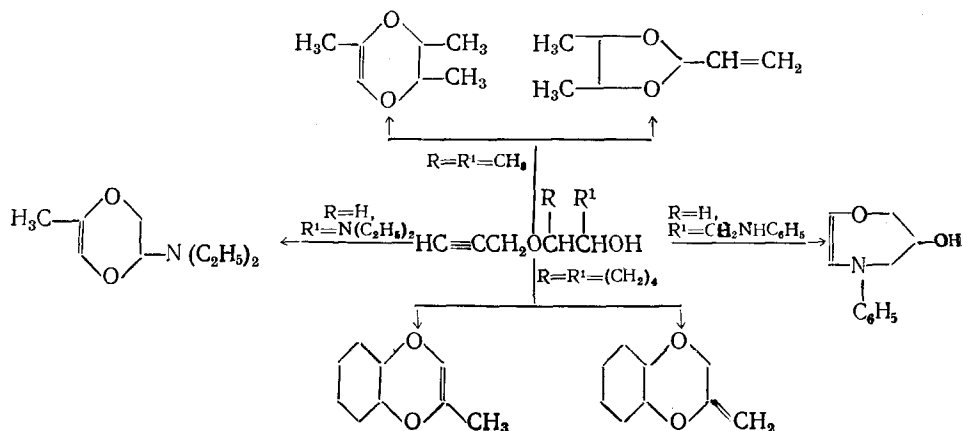
## 6) ОН-Присоединение

Среди внутримолекулярных циклизаций особый интерес представляет внутримолекулярное присоединение группы ОН. Так, показано, что при взаимодействии пропаргиловых спиртов с карбонильными соединениями образуются замещенные 1,3-диоксоланы [112—118]:

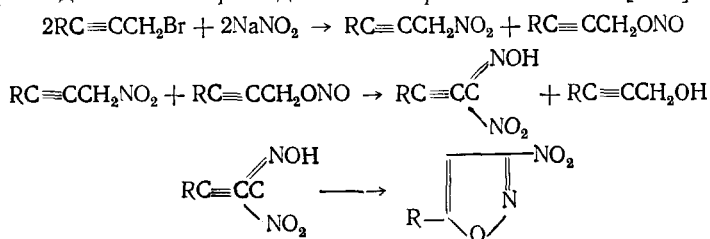


Глубина и легкость ЦКЛ зависят от заместителя Х. Легко протекает реакция в случае  $\text{X}=\text{RC}\equiv\text{C}$ , Br, RCOO, CN, RCO [117]. В то же время реакция не идет при  $\text{X}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$  [117, 118]. Путем сопоставления спектральных характеристик пропаргиловых спиртов с их реакционной способностью в реакции гетероциклизации с карбонильными соединениями установлено [117] наличие качественной зависимости между активностью пропаргиловых спиртов и величиной  $\Delta\delta$  — разности химических сдвигов группы  $\equiv\text{CH}$  в спектре ПМР. Так, соединения у которых величина  $\Delta\delta$  мала, в реакции не активны. Функционально замещенные пропаргиловые спирты, активно вступающие в Ц, имеют высокие значения  $\Delta\delta$ .

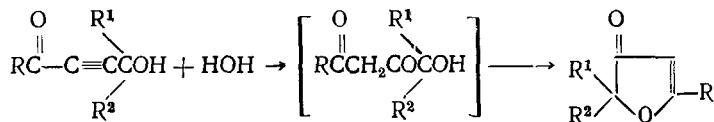
Циклизация алкилзамещенных пропаргилоксиэтанолов приводит к различным по величине циклам [119]:



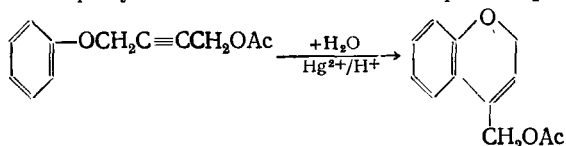
Описано [120] применение пропаргильных соединений в синтезе производных изоксазола. Так, из пропаргилбромидов и нитрита натрия в ДМФА получен 3-нитроизоксазол. Циклизация  $C_{sp}$ -замещенных пропаргилбромидов также приводит к 3-нитроизоксазолам [121]:



Эта схема подтверждена выделением из реакционной смеси  $C_{sp}$ -замещенного пропаргильного спирта. В некоторых случаях гидратация пропаргильных соединений также приводит к образованию циклов. Пропаргилкетолы довольно легко гидратируются в разбавленной серной кислоте или в спиртово-щелочной среде в присутствии солей ртути, а также в присутствии аминов в протонных растворителях [104, 122, 123], превращаясь при этом, по-видимому, через стадию  $\beta$ -дикетона, в  $\beta$ -фураноны. В водном диоксане выход фуранонов составляет  $\leq 50\%$ :



В аналогичных условиях  $C_{sp}$ -ацетоксиметилзамещенный пропаргильный эфир фенола образует 4-ацетоксиметил- $\Delta^3$ -хромен [124]:

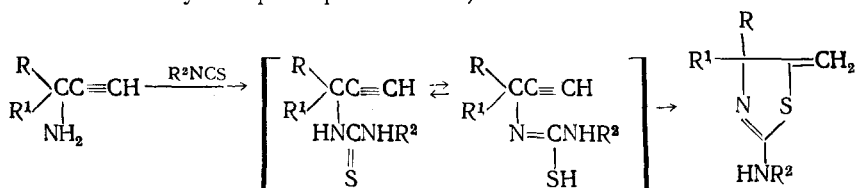


Фенилпропаргильный эфир в этих условиях превращается в феноксиацетон.

Недавно [125, 126] обнаружена интересная ЦКЛ фенол- и енол-пропаргильных соединений. Монопропаргильный эфир пирокатехина при кипячении в ДМФА с окисью ртути превращается в 2,3-дигидро-2-метил-1,4-бензодиоксин с выходом 65—90%. Без катализатора и при температуре  $< 110^\circ$  ЦКЛ не идет. В аналогичных условиях из монопропаргильного эфира 2,3-диоксинафалина получен 2,3-дигидро-2-метил-1,4-бензодиоксин.

#### в) SH-Присоединение

Внутримолекулярное присоединение группы SH к связи  $C\equiv C$  используется для синтеза серосодержащих гетероциклов. Существует мнение [127], что при взаимодействии  $\alpha, \alpha$ -дизамещенных пропаргил-аминов с изотиоцианатами вначале образуются производные тиомочевин, которые затем под влиянием оснований дают конечные продукты реакции. Однако авторы работы [128] считают, что промежуточные производные тиомочевин сразу превращаются в тиазолины (через тион-тиольное таутомерное равновесие):



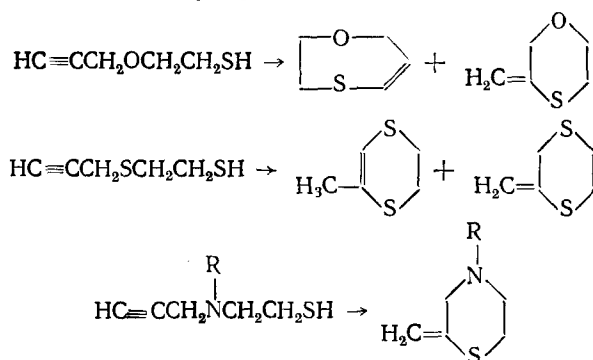
Вторичные  $\alpha$ -пропаргиламины образуют с изотиоцианатами тиазолидины. Реакция изотиоцианатов с вторичными аминами идет медленнее,



чем с первичными. Следует отметить, что с увеличением объема радикалов  $R^1$ ,  $R^2$  реакция ЦКЛ затрудняется. Склонность к ЦКЛ уменьшается также с увеличением радикала  $R$ . Подобные особенности ЦКЛ отмечались и ранее [127, 129], причем затруднения объяснялись стерическими факторами.

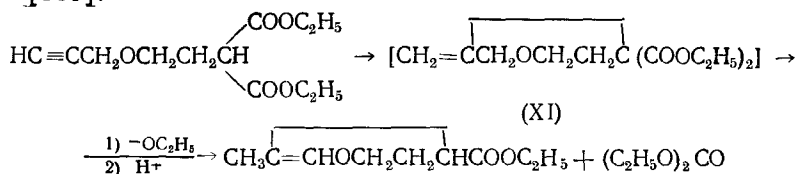
Взаимодействие  $\alpha, \alpha$ -дизамещенных пропаргиламинов с бензоилизотиоцианатом приводит к образованию 2-бензамидо-5-метилентиазолина-2 [130]. Недавно [131] было высказано предположение о том, что взаимодействие арилизоселеноцианатов с 2-алкиниламинами протекает аналогично реакции изотиоцианатов, т. е. через промежуточное образование селеномочевин, которые в ходе реакции подвергаются ЦКЛ с образованием соответствующих селеназолинов. Реакция 2-пропиниламинов с изоселеноцианатами проходит более энергично, чем с изотиоцианатами.

Соединения, содержащие гетероатомы между тиольной и пропаргильной группами, также можно использовать для получения гетероциклов. Установлено [132], что строение продуктов реакции ЦКЛ пропаргильных производных окси-, меркапто- и аминокантиолов в присутствии оснований зависит от природы гетероатома. Если из пропаргил-оксиэнтантиола образуется смесь 2-метилен-1-тиа-4-оксациклогексана и 3-тиа-6-оксациклогептена, то в случае пропаргилтиозэнтантиола главными продуктами реакции являются 2-метил-1,4-дитиа-2-циклогексен 2-метилен-1,4-дитиациклогексан; из пропаргиламиноэнтантиола образуется только один циклический продукт — 2-метилен-1-тиа-4-азациклогексан:



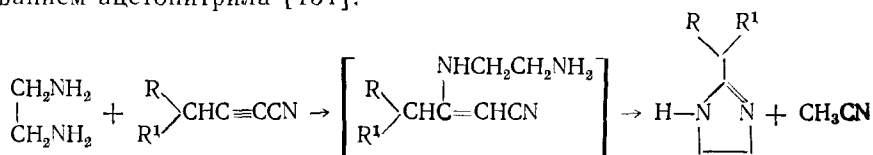
### г) СН-Присоединение

Пропаргильные соединения, содержащие активный атом водорода, вступают в реакцию Михаэля с образованием циклических соединений. Так, внутримолекулярная ЦКЛ пропаргиллоксиэтилмалонового эфира в присутствии этилата натрия в спирте приводит к производным дигидро-пирана [133]:



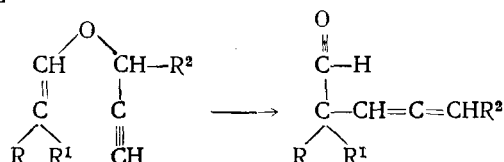
Предполагают, что промежуточное соединение (XI), взаимодействуя с этилат-анионом, отщепляет диэтилкарбонат и превращается в конечный продукт.

Аддукты Михаэля из этилендиамина и «обращенных» пропаргилнитрилов легко циклизуются в имидазолины (выход 80%) с элиминированием ацетонитрила [134]:

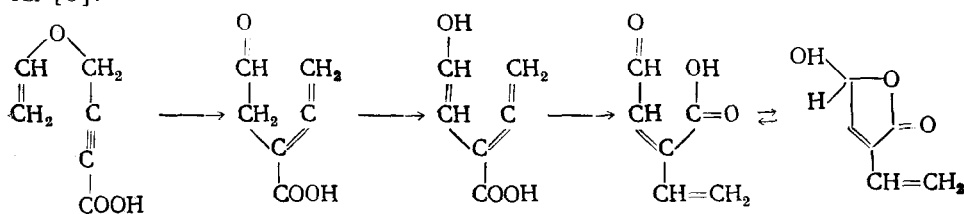




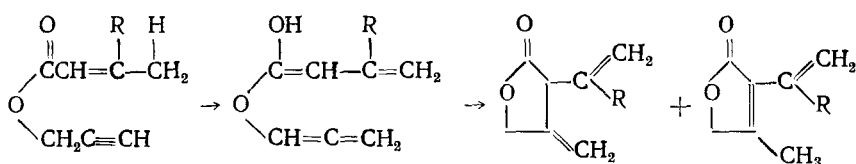
Это объясняется тем, что электронооттягивающий эффект ядра урацила больше чем фенильной группы. Этот эффект делает центральный углеродный атом алленового фрагмента в еноле более электронодефицитным. Вследствие этого чувствительность к нуклеофильной атаке гидроксильной группой енола повышается и в результате замыкается цикл. Растворитель оказывает решающее влияние на направлении ЦКЛ. Из замещенных пропаргилоксиурацилов при 130° в ДМФА образуются фуropyримидины (66%). Пиролиз в ксилоле при 130° приводит к пиранопиримидинам (48%). Аналогично ведут себя в реакции внутримолекулярной ЦКЛ пропаргиловые эфиры оксиметилакридона [4], замещенных оксинафталинов [3], кумаринов [139—141] и гидрохинона [142]. Иначе реагируют винилпропаргиловые эфиры. Термическая ЦКЛ винилпропаргиловых эфиров с винильным фрагментом, замещенным алкильными радикалами, приводит к алленилзамещенным альдегидам [143].



Циклизация  $\text{C}_{sp}$ -карбоксизамещенного эфира приводит к образованию природного антибиотика — лактона диоксивинилбутеновой кислоты [5]:

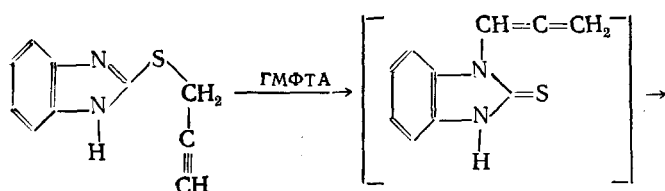


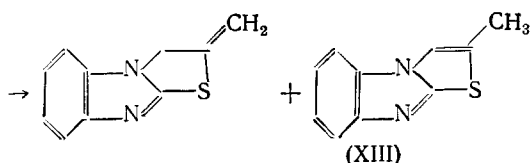
Предполагают, что исходный винилпропаргиловый эфир через циклическое переходное состояние превращается в алленовый альдегид, претерпевающий прототропную перегруппировку с образованием диенового альдегида, который далее циклизуется в конечный продукт. Из пропаргиламинов или пропаргиловых эфиров алкеновых кислот получены соответственно алкенил- $\gamma$ -лактамы и  $\gamma$ -лактоны [144—146]. Механизм реакции представляется следующим образом:



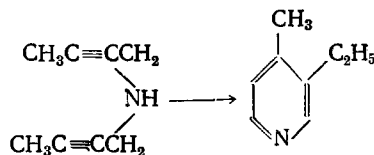
Вероятно, ненасыщенный сложный эфир пропаргилового спирта енолизуется с участием  $\alpha$ -водородного атома, за счет 1,5-миграции, с образованием промежуточного продукта, который по механизму еновой реакции с передачей атома водорода от енольной группы превращается в конечный продукт.

Интересная перегруппировка обнаружена при термической ЦКЛ пропаргилтиобензимидазола в гексаметаполе [147, 148]:

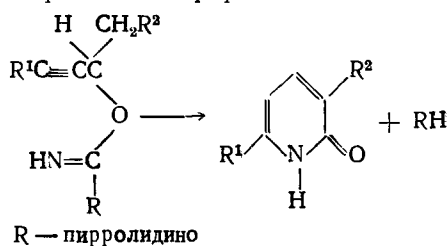




В этаноле в присутствии этилата натрия образуется только соединение (XIII). Дипропаргилсульфиды в этих условиях не циклизируются. Термическая перегруппировка *C<sub>sp</sub>*-алкилзамещенных дипропаргиламинов в присутствии *трет*-бутилата калия в бутиловом спирте приводит к алкилпиридинам [149]:

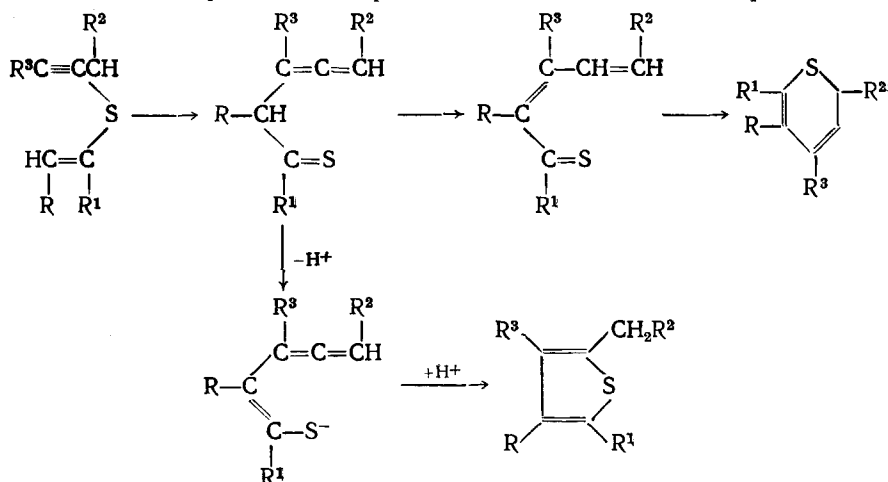


Незамещенный дипропаргилламин в этих условиях превращается в соответствующий нитрил. Описан [150, 151] новый метод синтеза 2-пиридинов термолизом пропаргильных эфиров изомочевин:



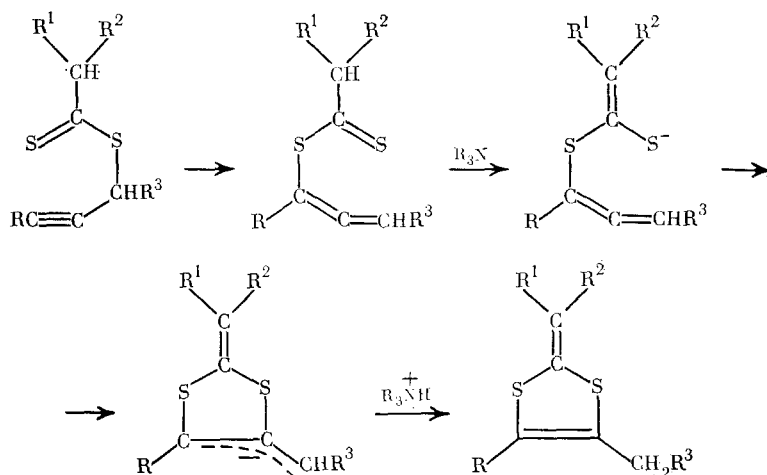
Предполагают, что первоначальной стадией реакции является термическая 3,3-сигматропная перегруппировка исходного соединения в аллен, таутомеризация которого дает соответствующий диен. Элиминирование пирролидина из диена приводит далее к изоцианатодиену, который подвергается электроциклической ЦКЛ в пиридон.

Серусодержащие винилпропаргильные соединения также подвергаются перегруппировке Клайзена [152, 153]. В начальной стадии образуется алленовый интермедиат. Дальнейшее превращение его может происходить с образованием различных замещенных гетероциклов

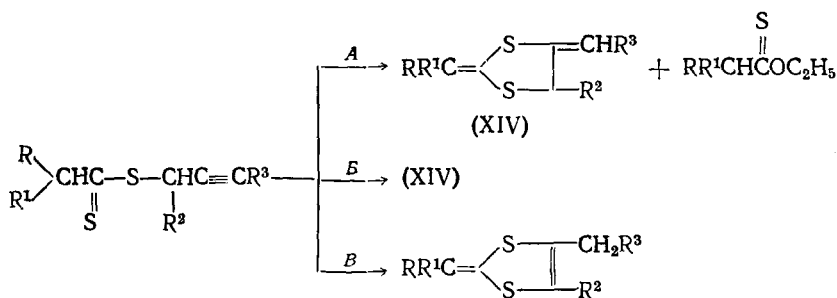


Наиболее существенное влияние на направление реакции оказывает растворитель и присутствие амина. Реакция в гексаметаполе приводит к направленному синтезу 2Н-тиопиранов. По-видимому, основность гексаметаполя благоприятствует 1,3-изомеризации алленового интермедиата в конъюгированный диен, последующее превращение которого

приводит к тиопирану. При проведении реакции в гексаметаполе или ДМСО в присутствии аминов образуются смеси замещенных тиопиранов и тиофенов. Вероятно, амины катализируют превращение алленового интермедиата в тиофен. Пропаргилвинилсульфиды, содержащие в винильном фрагменте нитрильный заместитель, при нагревании в силиконовом масле дают тиопираны, а в ДМСО в присутствии диизопропиламина — смеси тиопиранов и тиофенов [154]. Пропаргилтиотиопиран циклизуется аналогично пропаргилсульфидам с образованием тиопиранотиопирана и тиопиранотиофена [155]. Термическая ЦКЛ пропаргилалкандитиоатов в ксилоле протекает по схеме [156]:



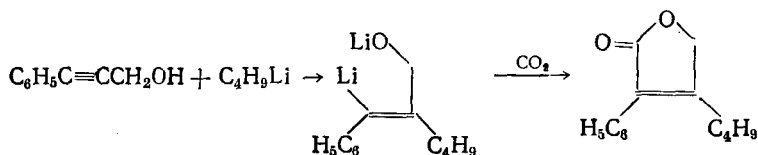
Изучена основнокатализируемая ЦКЛ пропаргилалкандитиоатов [157]. Реакцию можно проводить в присутствии этилата натрия в абсолютном спирте (метод А) или в присутствии *трет*-бутилата калия в смеси третичного бутилового спирта и диметилового эфира этиленгликоля (метод В), а также в присутствии этилата натрия или *трет*-бутилата калия в сухом диметилевого эфира этиленгликоля (метод В):



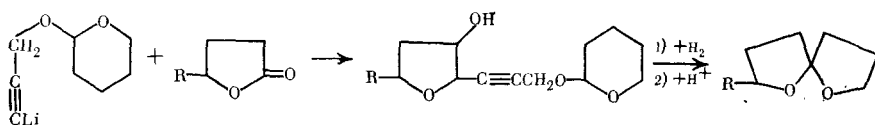
### 3. Другие реакции циклизации

Для пропаргильных соединений, помимо рассмотренных, описан ряд реакций ЦКЛ не носящих общего характера.

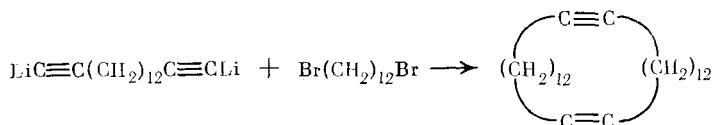
$C_{sp}$ -Фенилзамещенный пропаргильный спирт легко реагирует с бутиллитием в эфире в присутствии симметричного  $N,N'$ -диметилэтилендиамина с образованием промежуточного продукта, карбонизация которого приводит к соответствующему лактону с выходом до 70% [158]:



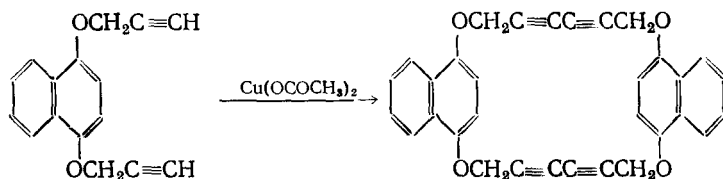
C<sub>sp</sub>-Литийпроизводные пропаргильных эфиров реагируют с лактонами в эфире и образуют оксилактоны, гидрирование которых и последующий кислотный гидролиз дают соответствующие спиросоединения [159]:



Дилитиевое производное  $\alpha, \omega$ -гексадекадиена легко алкилируется  $\alpha, \omega$ -дибромдodeканом в среде ТГФ — гексаметапол с образованием 28-членного макроциклоалкадиена [160]:

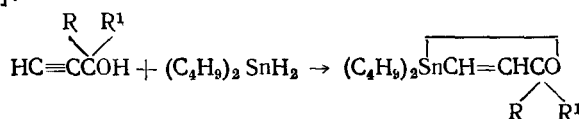


Недавно появилось сообщение [161] о межмолекулярной ЦКЛ 1,4-ди(пропаргилокси)нафталина в присутствии ацетата меди при нагревании в пиридине. Реакция приводит к образованию тетраинного краун-эфира с выходом 96%:



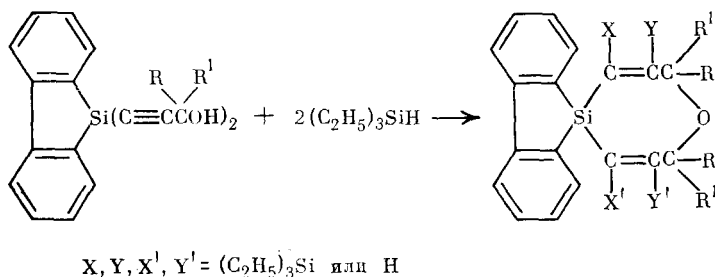
В эту реакцию вовлечены и другие пропаргильные эфиры [162].

Взаимодействие дибутилстаннана с пропаргильными спиртами приводит к ненасыщенным оловоорганическим непредельным циклическим эфирам [163]:



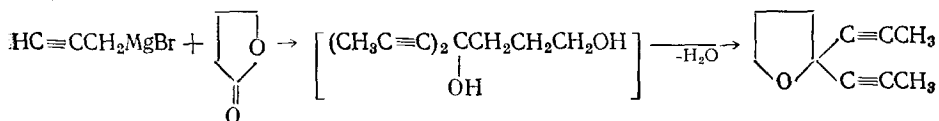
Присоединение диалкилгидридхлорсиланов, -германов и -станнанов к замещенным пропаргильным спиртам дает соответствующие  $\gamma$ -оксилкенильные аналоги. Путем восстановления последних алюмогидридом лития и последующей внутримолекулярной дегидроконденсации синтезированы 2-сила-, 2-герма- и 2-станна-1-оксациклопентаны [164]. Легкость ЦКЛ зависит от полярности связи металл — водород.

Реактивы Ионича из пропаргильных спиртов дают с дихлорсилан-флуореном кремнийсодержащие гликоли, гидросилилирование которых триэтилсиланом сопровождается циклодегидратацией [165]:

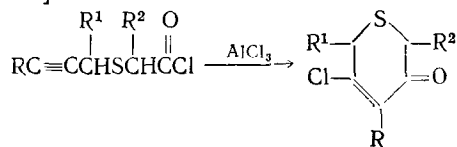


Существует мнение, что конечный продукт взаимодействия реактива Гриньяра из пропаргилбромида с  $\gamma$ -битуrolактоном — 2,2-дипропи-

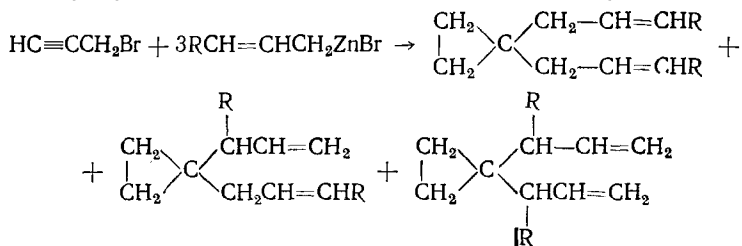
нитетрагидрофуран — также образуется путем циклодегидратации промежуточного 1,4-диола [166]:



Катализируемая  $\text{AlCl}_3$  внутримолекулярная ЦКЛ хлорангидридов пропаргилтиоалкилкарбоновых кислот приводит к производным дигидротиопиранонов [167]:



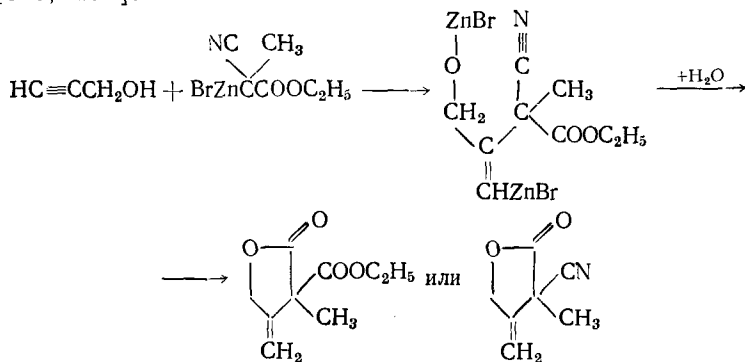
Присоединение ненасыщенных цинкорганических соединений к пропаргильным соединениям  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$  приводит либо к нормальным продуктам присоединения, либо к циклическим соединениям [168—170]. В случае пропаргильных спиртов ( $\text{X}=\text{OH}$ ), эфиров ( $\text{X}=\text{OR}$ ) и их азотсодержащих аналогов ( $\text{X}=\text{NR}_2$ ) образуются продукты моно- или бис-присоединения. При реакции пропаргилбромида или пропаргилхлорида происходит только бис-присоединение с последующим 1,3-элиминированием и образуются производные циклопропана. При действии на пропаргилбромид замещенными аллилцинкорганическими соединениями образуются смеси трех замещенных циклопропанов:



Реагент Иоича из фенилпропаргильного эфира образует с  $\text{C}_{sp}$ -этилзамещенным пропаргилцинкбромидом также циклопропановое соединение [171]. В отличие от этого, при проведении реакции с реагентом Иоича пропаргильного спирта наблюдается образование ациклических соединений.

Действие магнийорганических соединений на пропаргилбромид вызывает образование продуктов обменной реакции Вюрца, а также продуктов внутримолекулярной перегруппировки [172—174].

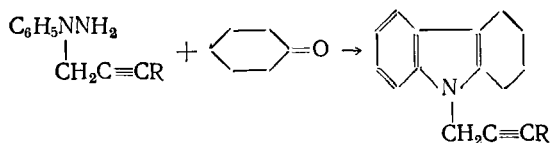
Реакция пропаргильного спирта с цинковым производным этилового эфира бромцианпропионовой кислоты приводит к получению  $\gamma$ -лактонов [175, 176]:



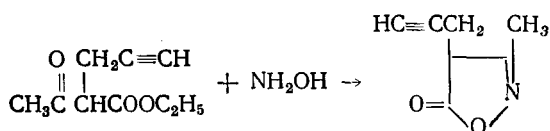
Из вторичных пропаргильных спиртов образуются смеси, состоящие из лактонов, продуктов присоединения и переэтерификации. В слу-

чае третичных пропаргильных спиртов получается сложная смесь продуктов. В этих условиях  $C_{sp}$ -замещенные пропаргильные спирты в реакции не вступают, а диэтилпропаргиламин дает только продукты присоединения.

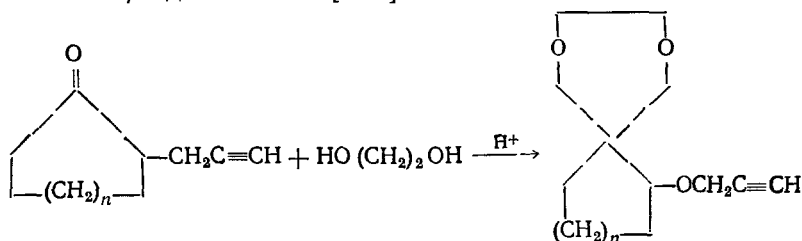
Некоторые реакции ЦКЛ пропаргильных соединений протекают без затрагивания тройной связи. Это позволяет целенаправленно использовать ее в дальнейшем. Пропаргилфенилгидразины легко превращаются в N-пропаргилтетрагидрокарбазолы при взаимодействии с циклогексаном в уксусной кислоте [177]:



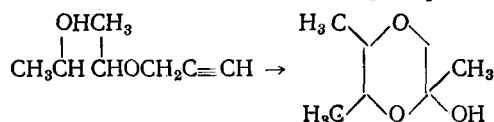
Пропаргильная группа сохраняется и в случае межмолекулярной циклизации этилпропаргилацетоацетата с гидросиламином [178]:



2-Пропаргилцикланоны образуют с гликолями соответствующие пропаргильные *спиро*-диоксоланы [179]:



Монопропаргильный эфир 2,3-бутандиола в водной среде в присутствии окиси ртути и серной кислоты подвергается циклогидратации с образованием 2,5,6-триметил-2-окси-1,4-диоксана [180]:



Взаимодействие пропаргильных спиртов с  $\beta$ -хлоралкиловыми эфирами глицидола в присутствии  $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$  приводит к образованию производных пропаргил оксиметил-1,4-диоксана [181].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Brooks J. R., Harcourt D. N., Waigh R. D. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1973, p. 2588.
2. Otter B. A., Saluja S. S., Fox J. J. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 2858.
3. Hlubucek J., Ritchie E., Taylor W. S. Austral. J. Chem., 1971, v. 24, p. 2347.
4. Hlubucek J., Ritchie E., Taylor W. S. Ibid., 1970, v. 23, p. 1881.
5. Black D. K., Fomum Z. T., Landor P. D., Landor S. R. J. Chem. Soc., Perkin Trans I, 1973, p. 1349.
6. Julia M., Binet du Jassoneux C. Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 751.
7. Overman L. E., Tsuboi S., Angle S. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 2323.
8. Curwain B. P., Fake C. S., Gordon J. L., Mehta M. D., Miller D., Poyser R., Watts E. A. J. Med. Chem., 1971, v. 14, p. 737.
9. Klemm L. H., Gopinath K. W., Lee D. Hsu, Kelly F. W., Trod E. M., McGuire T. M. Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 1797.
10. Химия ацетиленовых соединений/Под ред. Г. Г. Вийе. М.: Химия, 1973.
11. Bastide J., Hamelin J., Texier F., Vo-Quang Y. Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2555.
12. Bastide J., Hamelin J., Texier F., Vo-Quang Y. Ibid., 1973, p. 2871.



13. Overman L. E. Acc. Chem. Res., 1980, v. 13, p. 218.
14. Бабяян А. Т. Арм. хим. ж., 1979, т. 32, с. 596.
15. Галишев В. А., Чистоклетов В. Н., Петров А. А. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 1801.
16. Марегина И. А., Цилько А. Е., Зайченко Ю. А. Там же, 1981, т. 50, с. 1252.
17. Huisgen R. Angew. Chem., 1963, B. 75, S. 604.
18. Huisgen R. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 2291.
19. Тартаковский В. А., Членов Н. Е. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, с. 252.
20. Stephan E. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 1623.
21. Sabaté-Alduy C., Bastide J. Bull. Soc. chim. France, 1972, p. 2764.
22. Bastide J., Lematre J. Compt. rend., 1969, v. 269 C, p. 358.
23. Stephan E., Vo-Quang L., Vo-Quang Y. Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 1793.
24. Bastide J., Chandour N. El., Henri-Rousseau O. Tetrahedron Letters, 1972, p. 4225.
25. Dumont C., Naire J., Vidal M., Arnaud P. Compt. rend., 1969, v. 268 C, p. 348.
26. Fields R., Tomlinson J. P. J. Fluor. Chem., 1979, v. 13, p. 147.
27. Guillermin G., Lequan M. Compt. rend. 1969, v. 269 C, p. 853.
28. Guillermin G., L'Honore A., Veniard L., Pourcelot G., Benaim J. Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2739.
29. Moulin F. Helv. Chim. Acta, 1952, v. 35, p. 167.
30. Брувеле Н. Р. Гудринице Э. Ю. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1970, с. 368.
31. Mugnaini E., Grunanger P. Atti Acad. Naz. Lincei, 1959, v. 14, p. 95.
32. Акимова Г. С., Чистоклетов В. Н., Петров А. А. Ж. орг. химии, 1967, т. 3, с. 2341.
33. Верещагин Л. И., Тихонова Л. Т., Максикова А. В., Серебрякова Е. С., Пройдаков А. Г., Филиппова Т. М. Там же, 1980, т. 16, с. 730.
34. Casnati G., Ricca A. Tetrahedron Letters, 1967, p. 327.
35. Ricca A., Quilico A. Experimentia, 1970, v. 26, p. 1169.
36. Bertini V., De Munno A., Pelosi P., Pino P. J. Heterocycl. Chem. 1968, v. 5, p. 521.
37. Бондарев Г. Н., Рыжов В. А., Чистоклетов Н. Н., Петров А. А. Ж. орг. химии, 1967, т. 3, с. 821.
38. Caramella P., Vita Finzi P. Chim. Ind., 1966, v. 48, p. 963.
39. Morrocchi S., Ricca A., Selva A., Zanarotti A. Atti Acad. Naz. Lincei. Rend. cl. sci. fis.-mat. e natur., 1970, v. 48, p. 231. РЖХим., 1971, 5Ж82.
40. Тартаковский В. А., Лукьянов О. А., Новиков С. С. Докл. АН СССР, 1968, т. 178, с. 123.
41. Huisgen R., Gotthardt H. Chem. Ber., 1968, B. 101, S. 536.
42. Gotthardt H., Weissshuhn C. M. Ibid., 1978, B. 111, S. 2028.
43. Fusco R., Garanti L., Zecchi G. Tetrahedron Letters, 1974, p. 269.
44. Garanti L., Zecchi G. Synthesis, 1974, p. 814.
45. Garanti L., Sala A., Zecchi G. Ibid., 1975, p. 666.
46. Garanti L., Sala A., Zecchi G. Synth. Commun., 1976, v. 6, p. 269.
47. Fusco R., Garanti L., Zecchi G. Chim. e Ind., 1975, v. 57, p. 16.
48. Garanti L., Padova G., Zecchi G. J. Heterocycl. Chem., 1977, v. 14, p. 947.
49. Fusco R., Garanti L., Zecchi G. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 1906.
50. Garanti L., Locatelli A., Zecchi G. J. Heterocycl. Chem., 1976, v. 13, p. 657.
51. Taylor E. C., Turchi J. I. Chem. Rev., 1979, v. 79, p. 181.
52. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1968.
53. Окищенко А. С. Диеновый синтез. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
54. Вассерман А. Реакция Дильса-Альдера. М.: Мир, 1968.
55. Пат. США 2993076 (1961); РЖХим., 1962, 20Л357.
56. Пат. ФРГ 1102140 (1961); РЖХим., 1963, 1Н316.
57. Яп. пат. 14715 (1961); РЖХим., 1963, 8Н100.
58. Oda R. Kagaku (Chemistry), 1962, v. 17, p. 590; РЖХим, 1963, 6Ж67.
59. Гусейнов М. М., Кязимова Т. Г., Ахназарова А. С., Яриева З. К., Бабаев Р. С. Азерб. хим. ж. 1973, № 3, с. 39.
60. Гусейнов М. М., Кязимова Т. Г., Бабаев Р. С., Ахназарова А. С., Яриева З. К. Там же, 1974, № 5—6, с. 66.
61. Гусейнов М. М., Кязимова Т. Г., Бабаев Р. С., Ахмедов И. М. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 959.
62. Торосян Г. О., Паравян С. Л., Тагмазян К. Ц., Бабяян А. Т. Арм. хим. ж., 1979, т. 32, с. 177.
63. Мацоян С. Г., Гезальян Дж. И., Саакян А. А., Акопян Л. А. Там же, 1973, т. 26, с. 215.
64. Мацоян С. Г., Гезальян Дж. И., Саакян А. А., Акопян Л. А. Там же, 1973, т. 26, с. 822.
65. Акопян Л. А., Гезальян Дж. И., Григорян С. Г. Там же, 1974, т. 27, с. 764.
66. Акопян Л. А., Гезальян Дж. И., Мацоян С. Г. Там же, 1975, т. 28, с. 72.
67. Мацоян С. Г., Акопян Л. А., Саакян А. А., Погосян А. С., Гезальян Дж. И. Там же, 1976, т. 29, с. 436.
68. Бабяян А. Т., Чухаджян Э. О., Чухаджян Л. О., Бабяян Р. П. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 518.
69. Klemm L. H., Gopinath K. W., Lee D. Hsu., Kelly F. W., Trod E. M., McGuire T. M. Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 1797.
70. Klemm L. H., McGuire T. M. J. Heterocycl. Chem., 1972, v. 9, p. 1215.
71. Klemm L. H., McGuire T. M., Gopinath K. W. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 2571.
72. Klemm L. H., Hwang Y. N., McGuire T. M. Ibid., 1976, v. 41, p. 3813.
73. Арбузов Б. А., Зобова Н. Н. Докл. АН СССР, 1967, т. 172, с. 845.
74. Arbuzov B. A., Zobova N. N. Synthesis, 1974, p. 461.

75. Караев С. Ф., Гараева Ш. В. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 1774.
76. Griesbaum K., Seiter W., Schneider H., Abed M., Rehman Z. Lieb. Ann. Chem., 1979, S. 1137.
77. Серебряков Э. П., Косточка Л. М., Кучеров В. Ф. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 2375.
78. Куломзина С. Д., Серебряков Э. П., Кучеров В. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 855.
79. Серебряков Э. П., Куломзина С. Д., Кучеров В. Ф. Там же, 1977, с. 862.
80. Чухаджян Г. А., Саркисян Э. А., Давтян Л. М., Ростомян И. М. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 476.
81. Шитиков В. К., Колосова Т. Н., Сергеев В. А., Коршак В. В., Окулевич П. О. Там же, 1974, т. 10, с. 1007.
82. Avram M., Avram E., Oinulescullie G., Stefan N., Chiraleu F., Elian M. Chem. Ber., 1972, B. 105, S. 2375.
83. Avram M., Avram E., Chiraleu F., Sliam E., Nenitzescu C. D. Ibid., 1975, B. 108, S. 1830.
84. Vollhardt K. P. C., Bergman R. G. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 4996.
85. Collman J. P., Kang J. W., Little W. F., Sullivan M. F. Inorg. Chem., 1968, v. 7, p. 1298.
86. Yamazaki B. H., Hagihara N. J. Organometal. Chem., 1970, v. 21, p. 431.
87. Hillard R. L., Vollhardt K. P. C. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4058.
88. Hillard R. L., Vollhardt K. P. C. Angew. Chem., 1977, B. 89, S. 413.
89. Gesing E. R. E., Singlair J. A., Vollhardt K. P. C. Chem. Commun., 1980, p. 286.
90. Cum G., Ucella N., Aoerga M. C., Galluso M. T. Atti Soc. Pelorit. sci. fis., mat. e nat., 1968, v. 14, p. 425. РЖХим, 1971, 5Ж481.
91. Довлатян В. В., Амбарцумян Э. Н. Химия гетероцикл. соед., 1974, с. 1477.
92. Frances T., Thorne M. P. Canad. J. Chem., 1979, v. 54, p. 24.
93. Кругликова Р. И., Сотниченко Т. В., Шингарева А. Г., Унковский Б. В. Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 649.
94. Пат. ГДР 2152367 (1973); С. А., 1973, v. 79, 32030.
95. Авт. свид. СССР 371227 (1973); Бюл. изобр., 1973, № 12.
96. Авт. свид. СССР 393276 (1973); Бюл. изобр., 1973, № 33.
97. Баданян Ш. О., Саркисян К. Л., Арм. хим. ж., 1973, т. 26, с. 733.
98. Восканян М. Г., Худоян Г. Г., Баданян Ш. О. Химия гетероцикл. соед., 1974, с. 982.
99. Tsushiya Takashi, Sashida Haruki. Chem. Commun., 1980, p. 1109.
100. Craig J. S., Ekwezibe N. N., Gruenke L. D. Tetrahedron Letters, 1979, p. 4025.
101. Ollis W. D., Sutherland J. O., Thebtaranonth Y. Chem. Commun., 1973, p. 657.
102. Гегелян Ж. Г., Курамяджян К. П., Инджикян М. Г., Бабаян А. Т. Арм. хим. ж., 1970, т. 23, с. 1010.
103. Balasubramanian K. K., Nagarajan K. Synthesis, 1976, p. 189.
104. Верещагин Л. И., Гайнуллина С. Р., Кириллова А. П., Липович Т. В. Ж. орг. химии, 1969, т. 5, с. 1557.
105. Большедворская Р. Л., Верещагин Л. И. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 520.
106. Сафронова Л. П., Медведева А. С. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 1373.
107. Медведева А. С., Сафронова Л. П., Чичкарева Г. Г., Воронков М. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 121.
108. Медведева А. С., Сафронова Л. П., Калихман И. Д., Воронков М. Г. Там же, 1976, с. 1799.
109. Верещагин Л. И., Титова Е. И., Тихонова Л. Г., Бузилова С. Р., Гаврилов Л. Д., Калабин Г. А. Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 978.
110. Верещагин Л. И., Гаврилов Л. Д., Титова Е. И., Бузилова С. Р., Сушкова Н. В., Максимова А. В. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 47.
111. Бабаян А. Т., Кочарян С. Т., Огаджанян С. М. Арм. хим. ж., 1978, т. 31, с. 876.
112. Meister H. Chem. Ber., 1965, B. 98, S. 2862.
113. Meister H. Lieb. Ann. Chem., 1969, B. 724, S. 128.
114. Meister H. Ibid., 1971, B. 752, S. 163.
115. Grob C. A., Koiser A. Helv. Chim. Acta, 1967, v. 50, p. 1959.
116. Бузилова С. Р., Максимова А. В., Гаврилов Л. Д., Верещагин Л. И. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол., 1975, т. 18, с. 1540.
117. Сотниченко Т. В., Кругликова Р. И., Варга Мартон, Василенко И. А., Унковский Б. В. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 254.
118. Кругликова Р. И., Сотниченко Т. В., Унковский Б. В. Там же, 1980, т. 16, с. 956.
119. Караев С. Ф., Мамедов Э. А., Шинтемирова М. Н. VI Всесоюз. научн. конф. по химии ацетилена и его производных. Тезисы докл., ч. 1, с. 228.
120. Eiler K., Joop N. Naturwissenschaften, 1972, B. 59, S. 468.
121. Rossi S., Duranti E. Tetrahedron Letters, 1973, p. 485.
122. Верещагин Л. И., Гайнуллина С. Р., Большедворская Р. Л., Кириллова Л. П. Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология, 1969, т. 12, с. 1527.
123. Верещагин Л. И., Гаврилов Л. Д., Титова Е. И., Тихонова Л. Г., Бузилова С. Р. Химия гетероцикл. соед., 1976, с. 1471.
124. Majumdar K. S., Thyagarajan B. S. J. Heterocycl. Chem., 1972, v. 9, p. 489.
125. Yamamoto Makoto. Heterocycles, 1979, v. 12, p. 139.
126. Yamamoto Makoto. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1979, p. 3161.
127. Easton N. R., Cassady D. R., Dillard R. D. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 1851.
128. Азербайев И. Н., Калкабаева Л. Т., Айтхожаева М. Ж., Цой Л. А. Химия гетероцикл. соед., 1974, с. 471.
129. Первеев Ф. Я., Богаткин Р. А. Ж. орг. химии, 1966, т. 2, с. 968.

130. Азербайев И. Н., Цой Л. А., Калкабаева Л. Т., Алексеева Н. Н. Химия гетероцикл. соед., 1974, с. 199.
131. Азербайев И. Н., Цой Л. А., Чолпанкулова С. Т., Асманова А. Б., Артюхин В. И. Там же, 1978, с. 917.
132. Dupuy C., Surzur J. M. Bull. Soc. chim. France, 1980, p. 353.
133. Bottini A. T., Maroski J. G., Dev Vasu. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 1767.
134. Fotum Z. T., Landor P. D., Landor S. R. Chem. Commun., 1974, p. 706.
135. Серебряков Э. П., Косточка Л. М., Кучеров В. Ф. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 1617.
136. Косточка Л. М., Серебряков Э. П., Кучеров В. Ф. Там же, 1973, т. 9, с. 1611.
137. Косточка Л. М., Серебряков Э. П., Кучеров В. Ф. Там же, 1974, т. 10, с. 1822.
138. Bellassoued M., Frangin Y., Gaudemar M. Synthesis, 1978, p. 150.
139. Sampath Kumar P. S., Murti V. V. S., Seshadri T. R. Indian J. Chem., 1971, v. 9, p. 1319.
140. Ahluwalia V. K., Prakash C., Singh R. P. Ibid., 1979, v. 15, B, p. 1033.
141. Ahluwalia V. K., Bhat M. K., Prakash Ch., Bala S. Bull., Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 1070.
142. Balasubramanian K. K., Venugopalan B. Tetrahedron Letters, 1973, p. 2707.
143. Black D. K., Landor S. R. J. Chem. Soc., 1965, p. 6784.
144. Bortolussi M., Bloch R., Conia J. M. Tetrahedron Letters, 1973, p. 4171.
145. Bortolussi M., Bloch R., Conia J. M. Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 2727.
146. Bortolussi M., Bloch R., Conia J. M. Ibid., 1975, p. 2731.
147. Balasubramanian K. K., Venugopalan B. Tetrahedron Letters, 1974, p. 2643.
148. Balasubramanian K. K., Venugopalan B. Ibid., 1974, p. 2645.
149. Ben-Efraim D. A. Tetrahedron, 1973, v. 29, p. 4111.
150. Overman L. E., Tsuboi Sadao. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 2813.
151. Overman L. E., Roos J. P. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 811.
152. Schuijl P. J. W., Bos H. J. T., Brandsma L. Rec. trav. chim., 1969, v. 88, p. 597.
153. Schuijl-Laros D., Schuijl P. J. W., Brandsma L. Ibid., 1972, v. 91, p. 789.
154. Welle R. A., Brandsma L. Ibid., 1973, v. 92, p. 667.
155. Grafiing R., Brandsma L. Synthesis, 1978, p. 579.
156. Meijer J., Vermeer P., Bos H. J. T., Brandsma L. Rec. trav. chim., 1973, v. 92, p. 1067.
157. Vermeer P., Meijer J., Bos H. J. T., Brandsma L. Ibid., 1974, v. 93, p. 51.
158. Olsson L., Claesson A. Tetrahedron Letters, 1974, p. 2161.
159. Philips C., Jacobson R., Abrahams B., Williams H. I., Smith L. R. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 1920.
160. Караев С. Ф., Мовсумзаде М. М. Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 880.
161. Adams S. P., Whitlock H. W. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 3474.
162. Jarvi E. T., Whitlock H. W. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 657.
163. Massol M., Satge J., Bouyssieres B. Synth. Inorg. and Metalorg. Chem., 1973, v. 3, p. 1.
164. Massol M., Barrau J., Satge J., Bouyssieres B. J. Organometal. Chem., 1974, v. 80, p. 47.
165. Гвердцители И. М., Чернышев Е. А., Эдиберидзе Д. А. Сообщ. АН Груз. ССР, 1973, т. 71, с. 361.
166. Караев С. Ф., Кулиев Р. М. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 2244.
167. Kazuo J., Seijchi J., Kikumosa S. J. Heterocycl. Chem., 1980, v. 17, p. 289.
168. Frangin M. Y., Gaudemar M. M. Compt. rend., 1975, v. 280 C, p. 1389.
169. Bernadou F., Miginiac L. Ibid., 1975, v. 280 C, p. 1473.
170. Bernadou F., Miginiac L. J. Organometal. Chem., 1977, v. 125, p. 23.
171. Frangin M. Y., Faure M. E., Gaudemar M. M. Compt. rend., 1976, v. 282 C, p. 277.
172. Gaudemar M. M. Ann. chim., 1956, v. 1, p. 161.
173. Miginiac L. Ibid., 1962, v. 7, p. 1071.
174. Захарова А. И., Сапожникова Р. А. Ж. общ. химии, 1952, т. 22, с. 1804.
175. Bertrand M. T., Courtois G., Miginiac L. Tetrahedron Letters, 1975, p. 3147.
176. Bertrand M. T., Courtois G., Miginiac L. Compt. rend., 1975, v. 280 C, p. 999.
177. Дарбинян Э. Г., Погосян А. С., Махмудян А. Х. Арм. хим. ж., 1981, т. 34, с. 495.
178. Krogsgaard-Larsen P., Brogger S. C., Hieldt H. Acta Chem. Scand., 1973, v. 27, p. 2802.
179. Bahurel Y., Cottier L., Descotes G. Synthesis, 1974, p. 118.
180. Караев С. Ф., Мамедов Э. А. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 1093.
181. Караев С. Ф. Докл. АН АзербСССР, 1979, т. 35, вып. 12, с. 54.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР, Москва  
Азербайджанский институт нефти и химии  
им. М. Азизбекова, Баку