

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], пираноакрилонов [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], оксипиронов, обладающих широким спектром биологической активности из пропаргилвиниловых спиртов [6], арилдигидроизохинолинов — полупродуктов в синтезе алкалоидов — из пропаргилбензилиаминов [1] и оксазолов — полупродуктов в синтезе витамина В₆ — из О-пропаргилиминоэфиров [7]. Отмечена антигипертоническая активность N-(гуанидинцетил)пирролидинов, синтезированных из третичных гомопропаргиловых спиртов [8], внутримолекулярным диеновым синтезом из пропаргиловых эфиров пропиоловой кислоты получены синтетические лигнановые 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. ЦИКЛПРИСОЕДИНЕНИЕ

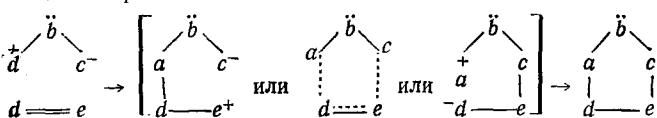
Реакция циклизации непредельных систем, при которых циклы образуются только путем разрыва π-связей, без отщепления каких-либо фрагментов, известны как реакции циклоприсоединения (ЦП). Эти

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

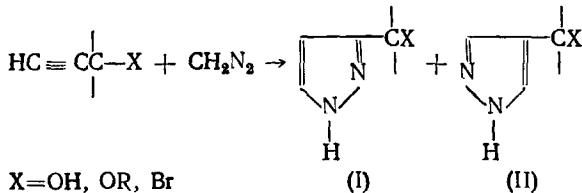
Четкая классификация 1,3-диполярных ЦП дана Хьюсгеном [17]. По определению Хьюсгена 1,3-диполярной системой может быть любое соединение $a-b-c$, в котором атом a имеет электронный секстет и является положительным центром, атом c обладает свободной электронной парой и несет отрицательный заряд, атом b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



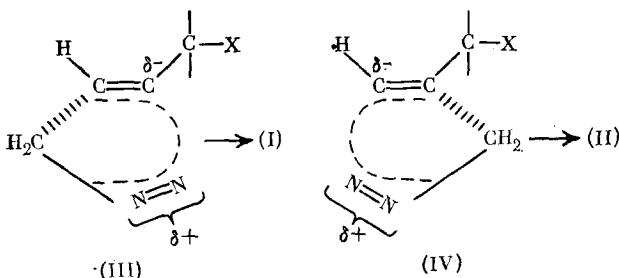
Типичными 1,3-диполями являются диазоалканы, азиды, нитрилилы, нитрилимины и нитрилоксиды.

а) Циклоприсоединение диазоалканов

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



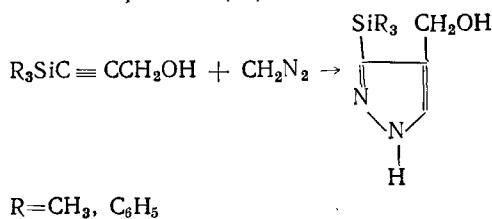
Соотношение изомеров зависит от природы заместителей. Так, в случае метилфенилэтинилкарбинола образуется преимущественно изомер (II); в случае же пропаргилбромида основным продуктом реакции является изомер (I). Реакция протекает, по-видимому, через переходное состояние (III) и (IV):



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.

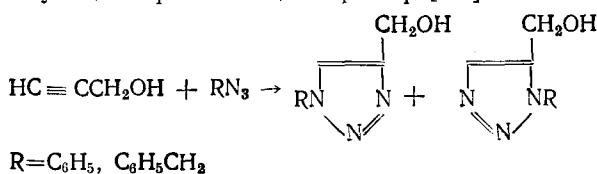
Пиразолы образуются также при взаимодействии пропаргильных соединений с замещенными диазоалканами. Пропаргиловые спирты и эфиры с метил- или диалкилдиазометанами [21, 25] образуют исклю-

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

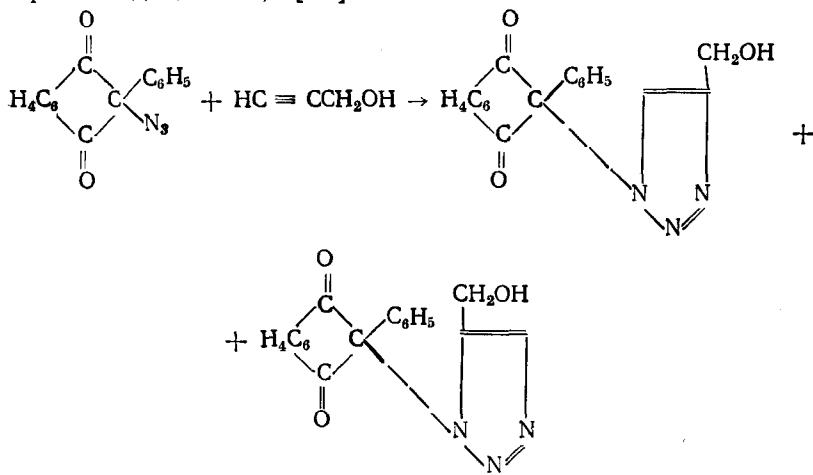


б) Циклоприсоединение азидов

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

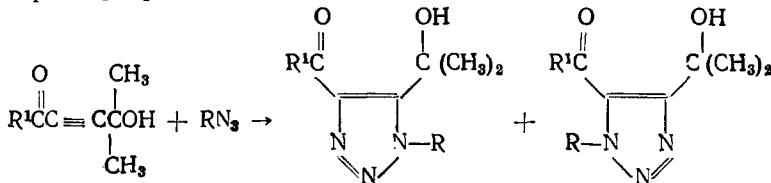


Из 2-азидо-2-фенилиндандиона-1,3 и пропаргилового спирта образуются 2-(4-оксиметил-1,2,3-триазолил-1)- и 2-(5-оксиметил-1,2,3,-триазолил-1)-2-фенилиндандион-1,3 [30]:



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

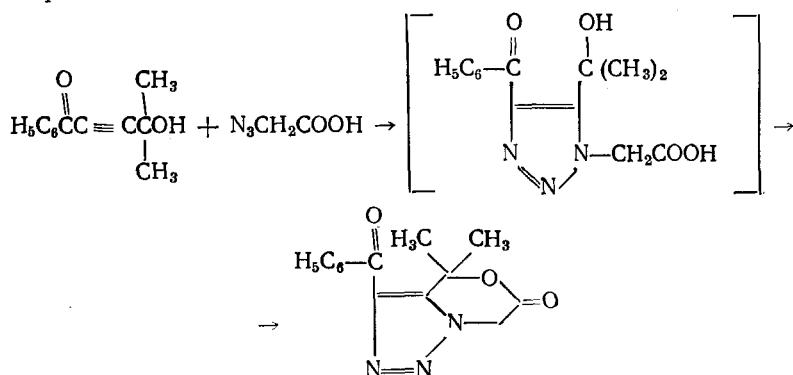
В реакции 1,3-ЦП могут вступать и C_{sp} -ацилзамещенные пропаргиловые спирты [33]:



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

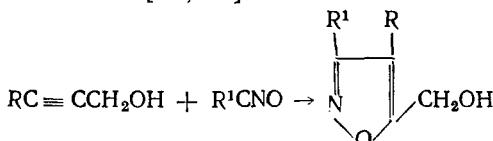
Следует отметить, что электронодонорные (алкильные) заместители в азидах облегчают ЦП, а электроноакцепторные — затрудняют.

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

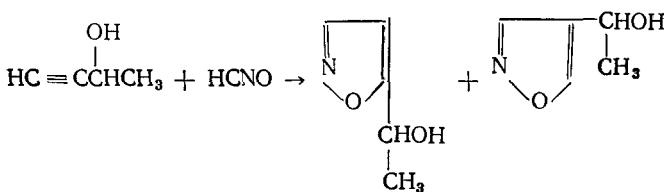


в) Циклоприсоединение N-окисей нитрилов

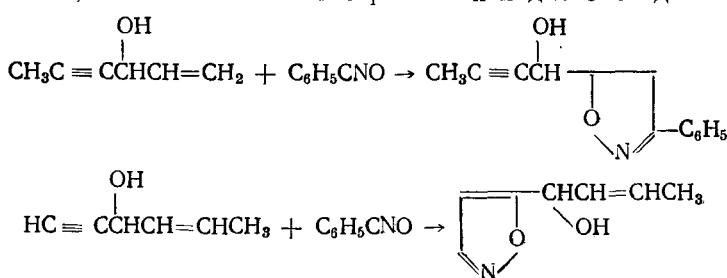
Пропаргиловые спирты легко реагируют с окисями нитрилов, образуя производные изоксазола [34, 35]:



Вторичные пропаргиловые спирты дают смесь изомерных изоксазолов [36]:



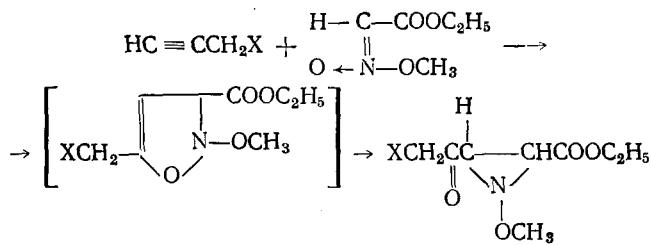
При взаимодействии окиси бенzonитрила с вторичными винилпропаргиловыми спиртами присоединение может протекать по двойной или тройной связи, в зависимости от строения исходного соединения [37]:



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

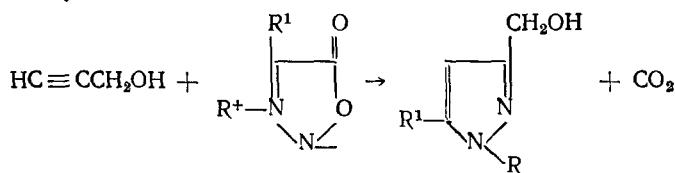
Механизм образования изоксазолов определяется по количеству включенного дейтерия [39]. Предполагается, что изомерные изоксазолы получаются либо непосредственно путем 1,3-диполярного ЦП, либо через промежуточное образование оксима $\text{RC}(-\text{NOH})\text{C}\equiv\text{CR}'$ с последующей циклизацией.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

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

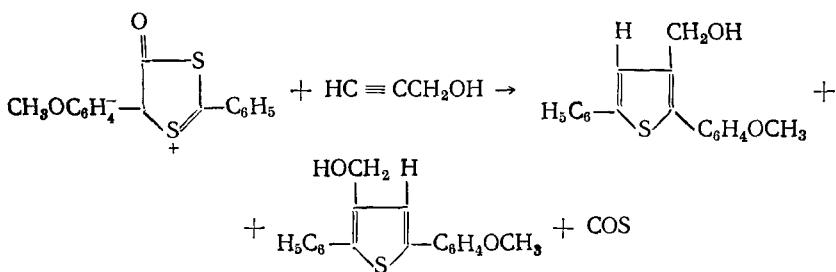


г) Другие реакции циклоприсоединения

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 пропаргиловым 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 пропаргиловому спирту отщепляется сероокись углерода и образуется смесь изомерных тиофенов [42]:

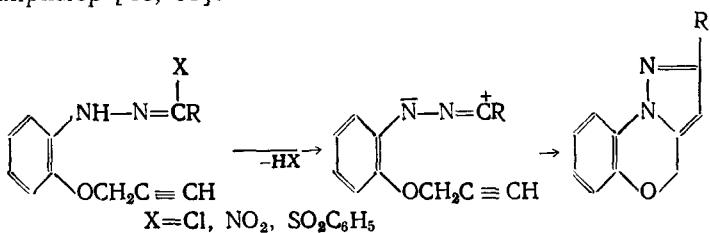


д) Внутримолекулярные циклоприсоединения

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).

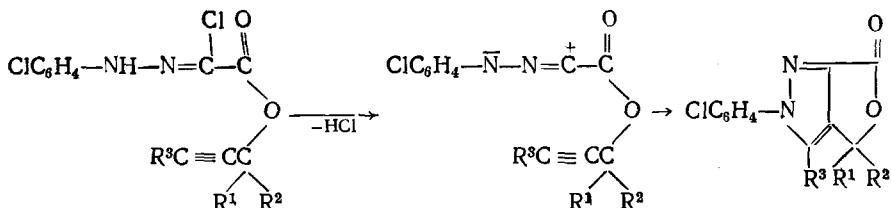
Внутримолекулярное ЦП пропаргилзамещенных нитрилиминов приводит к соответствующим конденсированным пиразолам. Источниками нитрилиминов могут служить галоген-, нитро- и фенилсульфонилгид-

разоны, например [43, 44]:



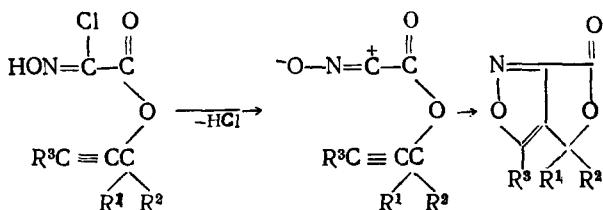
Легкость замыкания цикла зависит от природы заместителя R в остатке нитрилимина. В случае группы CH_2OH циклизация не идет.

Эlimинирование хлористого водорода от «хлоргидразона пропаргилоксалата» приводит к образованию нитрилиминов, в которых может происходить внутримолекулярное ЦП [45]. При этом образуются производные фуропиразола:

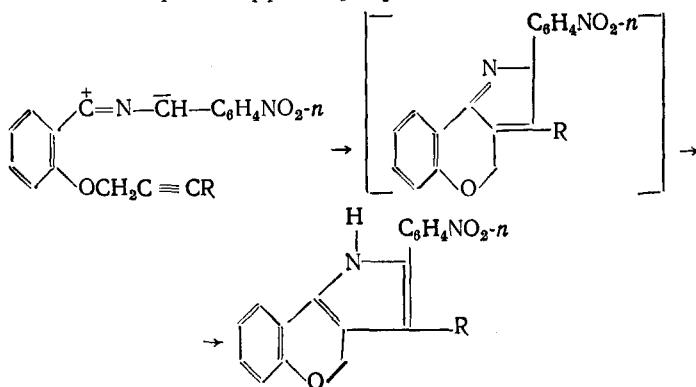


Аналогичная картина наблюдается в случае «хлоргидразона пропаргилоксамида», но при этом образуется смесь изомерных пиразолов [46].

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

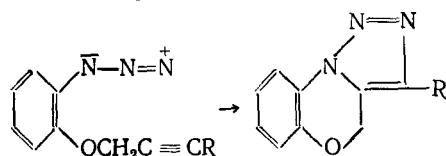


Аналогичным образом осуществлено построение бензопираноизоксазола [47]. Следует отметить, что первая реакция протекает структурно избирательно — образуются лишь следы второго изомерного аддукта, а в последней реакции получаются оба изомера. Пропаргилзамещенные нитрилилиды при внутримолекулярном ЦП превращаются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

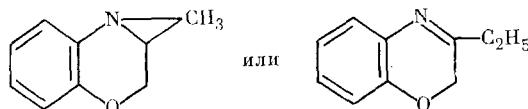


C_{sp} -Фенилзамещенное пропаргилоксипроизводное в этих условиях образует пиррол с низким выходом (6%). Это объясняется стерическими затруднениями, вызванными группой C_6H_5 .

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

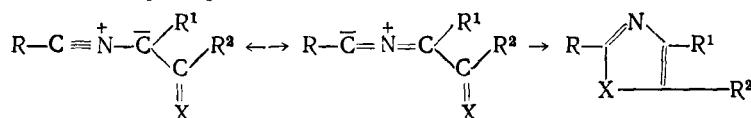


Это первый пример внутримолекулярного ЦП азидной группы с тройной связью. Следует отметить, что азиды с аллильными группами, в отличие от пропаргилзамещенных азидов, образуют нестабильные Δ^2 -1,2,3-триазолины, последующее разложение которых с отщеплением молекулярного азота дает продукты реакции:



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

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

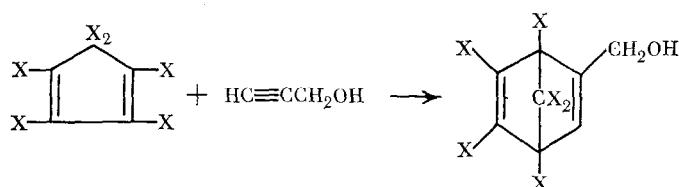


Эти реакции обобщены и рассмотрены в обзоре [51].

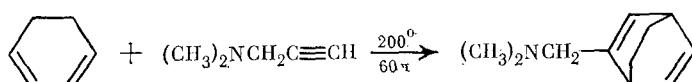
2. Диеновый синтез

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

Пропаргильные соединения являются активными диенофилами. Так, пропаргиловый спирт реагирует при $130-150^\circ\text{C}$ с гексахлорцикlopентадиеном [55-57] и циклопентадиеном [58], давая соответствующие бициклогептадиены:

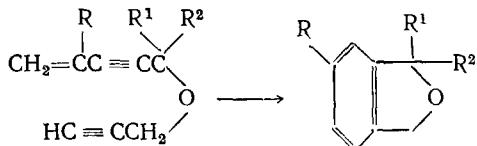


В аналогичных условиях в реакцию с указанными диенами вступают пропаргилхлорацетаты [59, 60], а также пропаргиловые эфиры тригалогенуксусных кислот [61]. При этом выход аддуктов пропаргиловых эфиров тригалогенуксусных кислот с гексахлорцикlopентадиеном растет с увеличением атомного номера галогена, в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

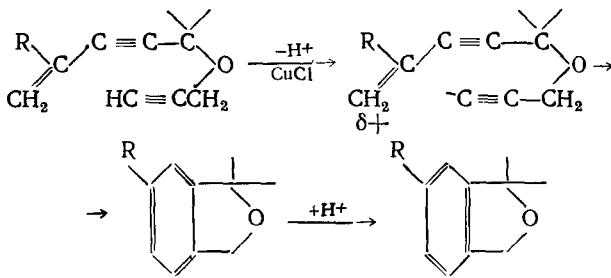


Аналогично протекает реакция с хлоргидратом амина. Диметилаллиламин в этих условиях не реагирует с циклогексадиеном.

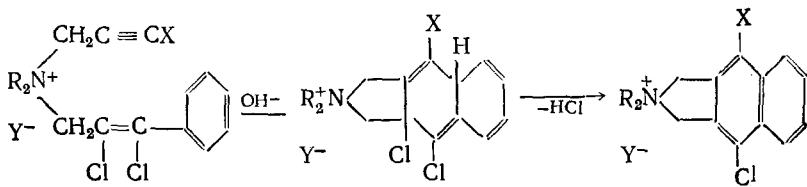
В диеновый синтез вступают также пропаргильные соединения, у которых оба реакционных центра находятся в одной и той же молекуле. Так, при термической обработке пропаргиловых эфиров винил- и изопропенилацетиленовых спиртов происходит внутримолекулярная циклизация с образованием фталанов [63]:



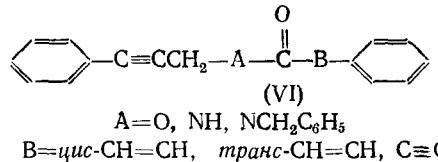
В аналогичных условиях циклизуются и C_{sp} -замещенные пропаргиловые эфиры винилацетиленовых спиртов [64]. Природа заместителя у ацетиленовой группировки оказывает существенное влияние на протекание реакции [65]. Электроноакцепторные группы облегчают циклизацию, а электронодонорные значительно затрудняют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



Следует отметить, что внутримолекулярная конденсация пропаргиловых эфиров фенилацетиленовых спиртов протекает в более жестких условиях, чем их винилацетиленовых аналогов [67]. Диеновый синтез галоидных солей пропаргил- γ -фенил- β,γ -дихлораллиламмония в присутствии щелочей протекает с элиминированием HCl и приводит к производным бензоиндолиния с высокими выходами [68]:

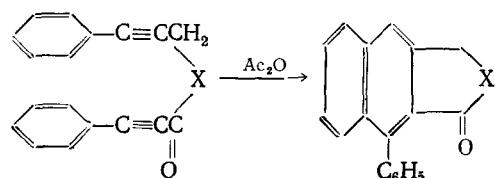


Соли алкенилфенилаллиламмония подвергаются диеновой конденсации и в отсутствие щелочи. Внутримолекулярное 1,4-ЦП пропаргильных соединений типа (VI) в присутствии ацетангирида открывает новый путь к синтетическим лиганновым лактонам [69—72].

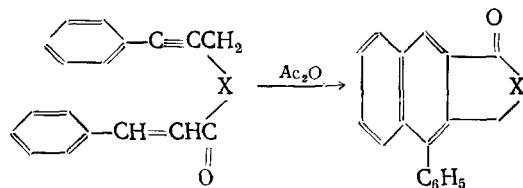


При этом возможны следующие пути 1,4-ЦП: 1) донорные диены взаимодействуют с акцепторными диенофилами (нормальная реакция); 2) акцепторные диены взаимодействуют с донорными диенофилами (аномальная реакция).

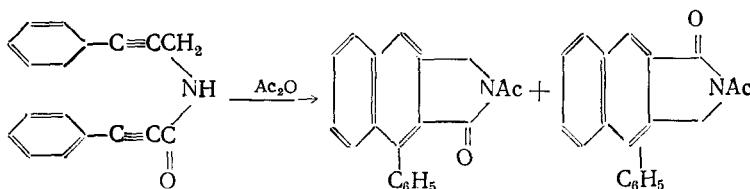
В случае N-бензилддинамида [70] и дииинэфира [69] реализуется первый путь:



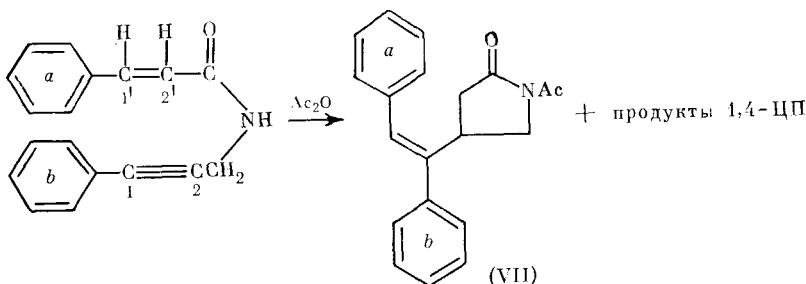
Внутримолекулярное ЦП *цис*- и *транс*-енинамидов [71], а также N-бензил-*транс*-енинамида [70] проходит по второму пути:



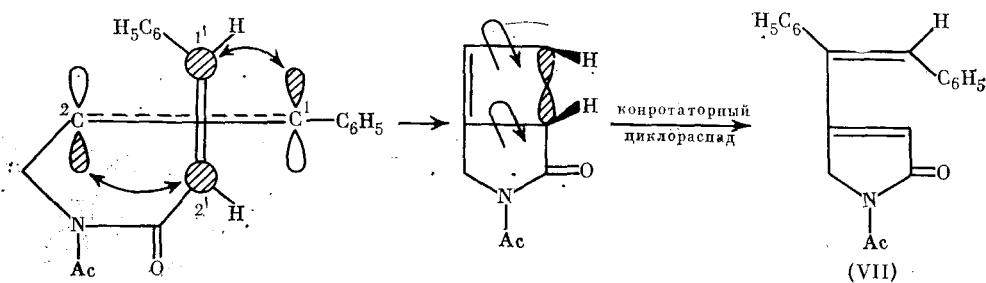
В случае динамидов реализуются оба пути [71]:



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):

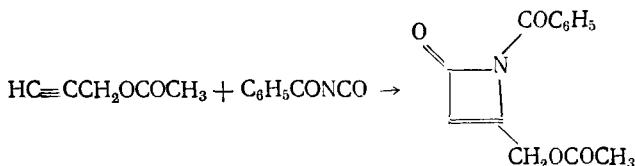


Использование дейтеро- и бромзамещенных аналогов показывает, что соединение (VII) получается в результате полного разрыва связи между C(1') и C(2') с образованием новых связей C(1)—C(1') и C(2)—C(2'). Полагают, что это превращение осуществляется в результате термически индуцированного внутримолекулярного согласованного $[n_2s+n_2a]$ -ЦП с образованием стерически напряженного циклобутена и последующим коноротаторным циклораспадом циклобутена по механизму $[n_2a+n_2s]$ или $[n_2s+n_2a]$. Образование новых связей происходит при супраповерхностном присоединении по связи *цис*-C=C и антараповерхностном по связи C≡C. Эти связи проявляют электронодонорные и электроноакцепторные свойства соответственно.



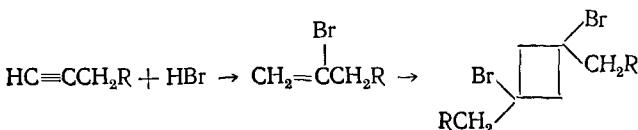
3. 1,2-Циклоприсоединение

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



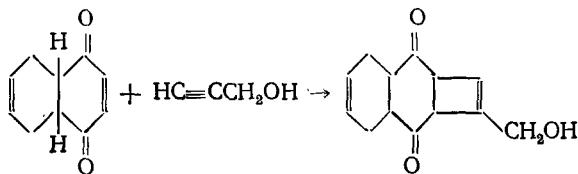
В обзорах [74, 75] рассмотрено ЦП метилпропаргилового эфира к трихлорацетил- и бензоилизоцианатам.

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



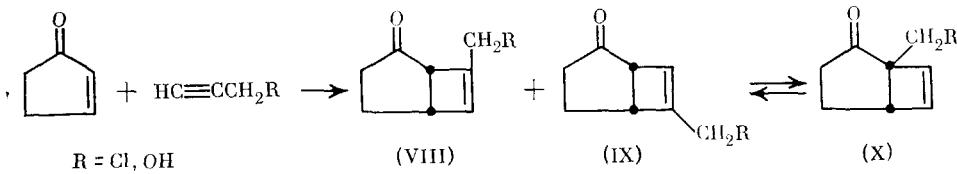
Варьирование условий реакции и заместителей R позволяет получать продукты ЦП с наибольшими выходами.

Фото-ЦП Δ^2 -ендиона-1,4 к пропаргиловому спирту ($\lambda > 300$ нм) в бензоле при комнатной температуре приводит к аддуктам ряда трицикло[$6.4.0^{3,6}$]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 пропаргилового 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 пропаргиловому спирту:

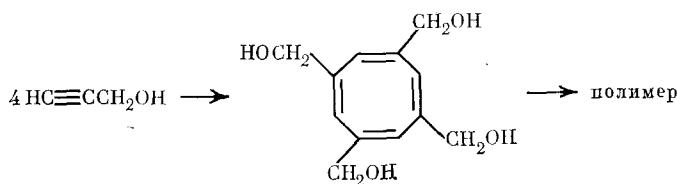


Сравнительно однозначно протекает реакция циклопентенона с пропаргилхлоридом в эфире. В начале фотолиза образуются только аддукты «голова к голове» (VIII) и «голова к хвосту» (IX) в соотношении 3:1, а затем появляются продукты фотоизомеризации последних (X). К концу фотолиза накапливается также продукт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

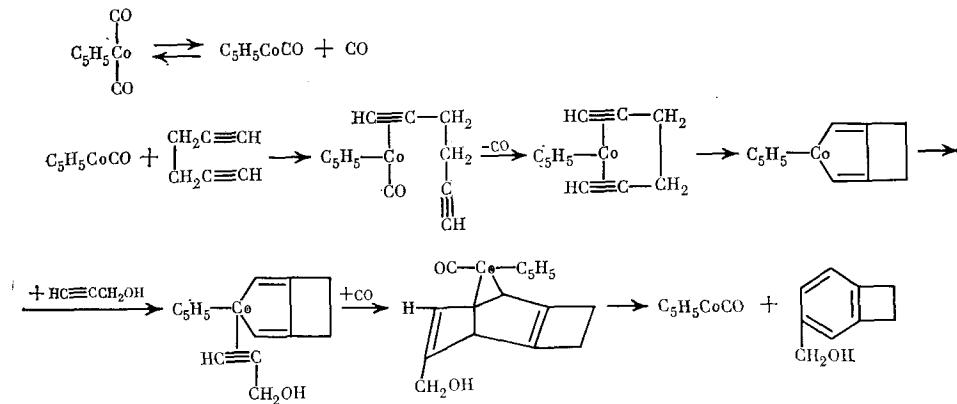
турная направленность ЦП циклопентенона к пропаргильным соединениям сильно зависит от пространственных факторов.

При фото-ЦП метилпропаргилового эфира к винилинкарбонату образуется метоксиметил-3,4-карбонилдиоксицикlobутен с выходом 22% [75].

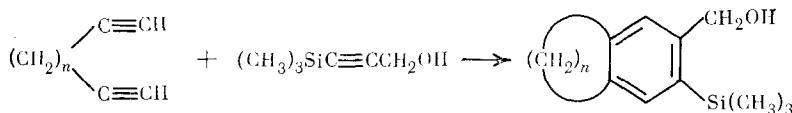
К реакциям 1,2-ЦП относятся также процессы циклоди-, три- и олигомеризации. Направление этих реакций зависит главным образом от типа применяемого катализатора. Так, из пропаргиловых спиртов в присутствии бис-(π -аллил)никеля синтезированы циклические три- и тетramerы [80]. Циклизация пропаргилового спирта, 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 пропаргилового спирта с дипропаргилом и его $C_{s,p}$ -замещенными в присутствии η^5 -цикlopентадиенилкобальтдикарбонила [84]. Полученные результаты [85, 86] позволили высказать ряд обоснованных предположений о механизме реакции, которые сводятся к следующей схеме [84]:



Интересным типом социкллизации, катализируемой $C_5H_5Co(CO)_2$, является реакция кремнийсодержащих пропаргильных соединений с диацетиленами [87—89]:



Увеличение длины полиметиленовой цепи благоприятствует циклоприсоединению.

III. ЦИКЛИЗАЦИЯ

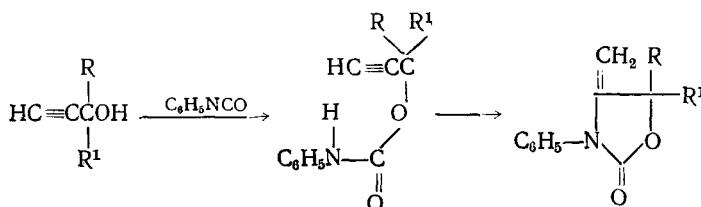
1. Внутримолекулярное присоединение к тройной связи

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, CH, SH и ZH.

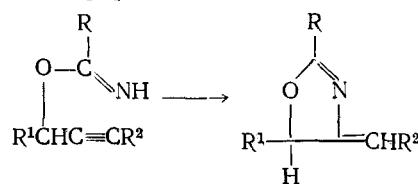
а) NH-Присоединение

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



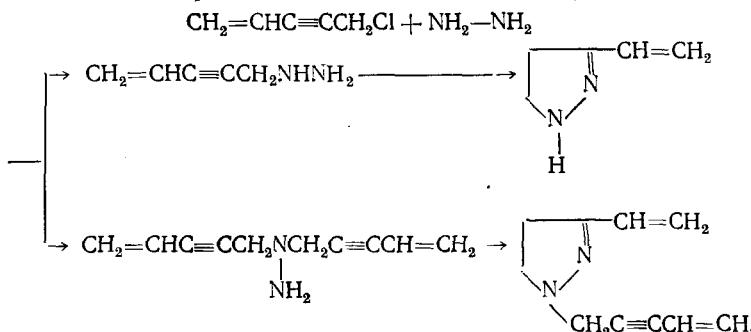
При замене ацетиленового атома водорода в исходном спирте бромом образуются бромзамещенные оксазолидиноны, однако в случае замещения его аминометильной группой реакцию осуществить не удается [93]. Такое различие в поведении карбаматов аминоспиртов и их аналогов можно объяснить полярным влиянием C_{sp}-заместителя. 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-Пропаргилбензимидаты при нагревании в бензоле в присутствии 1,5-диазабицикло[5,4,0]ундец-5-ена превращаются в метиленоксазолины с выходом 45—50% [7]:



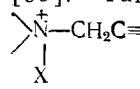
Последние являются стабильными соединениями. При обработке *трет*-C₄H₉OK они превращаются в оксазолы. Недавно [94] показана возможность получения производных оксазола в присутствии солей Ag⁺ или Hg²⁺ с выходом 97,3%.

При взаимодействии гидразина или фенилгидразина с первичными винилпропаргилгалогенидами в присутствии CuCl образуются продукты замещения, которые циклизуются в винилиазолины [95—98]:

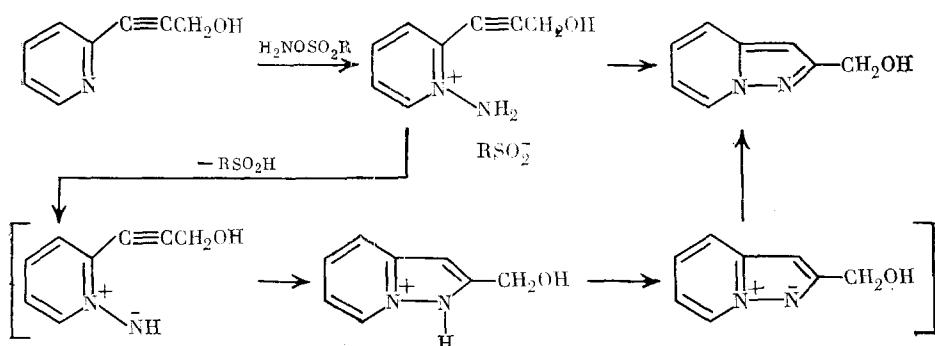


Аналогично ведут себя в реакции с гидразином третичные винилпропаргилгалогениды и пропаргилгалогениды. Однако вторичные ви-

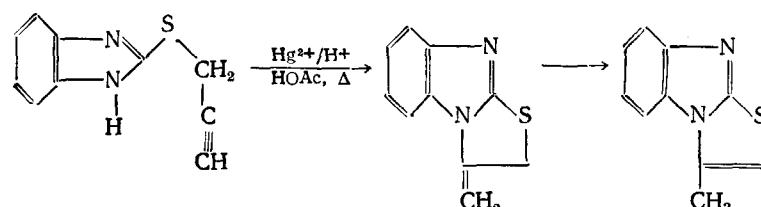
нилпропаргилгалогениды не дают пиразолинов. Пиразолины образуются посредством атаки нуклеофила на углеродный атом, связанный с галогеном, и последующей ЦКЛ образующихся гидразинов. C_{sp} -Пиридинзамещенный пропаргиловый спирт образует с О-мезитилсульfonyлгидроксиламином соответствующую соль, которая при обработке поташом в ДМФА превращается в пиразолопиридин с выходом 70—90% [99]. Такое превращение пропаргиламмониевых соединений типа



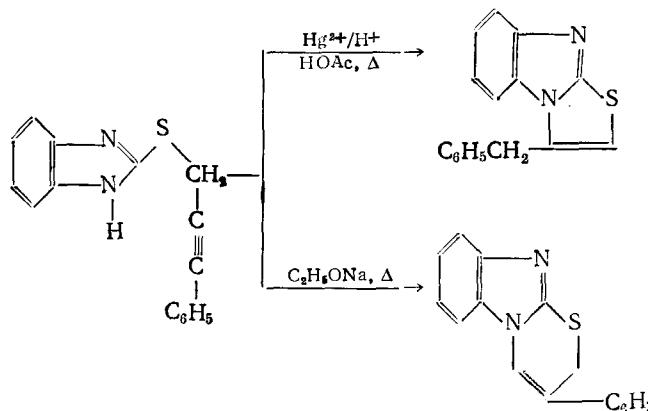
ровку [100—102]. Объяснение превращения C_{sp} -пиридинзамещенного пропаргилового спирта в пиразолопиридин через алленовый интермедиат неубедительно, так как трудно допустить возможность образования напряженного пятичленного циклического соединения с алленовой группировкой. Предполагается [99], что при NH-атаке электрофильного центра тройной связи образуется биполярный ион, стабилизирующийся за счет миграции водорода.



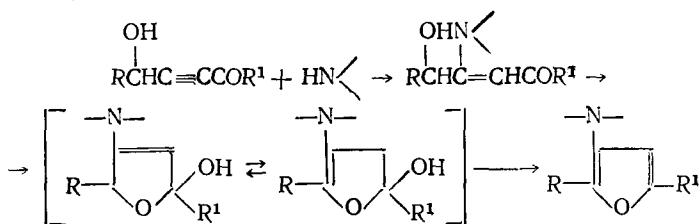
Терминальные пропаргилтиобензимидазолы в присутствии ионов ртути с хорошими выходами образуют 3-метилтиазоло[3,2-а]бензимидазолы [103]:



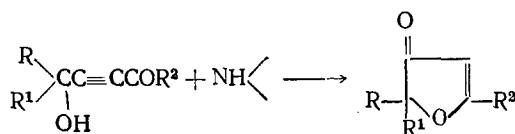
При ЦКЛ C_{sp} -замещенных пропаргилтиобензимидазолов, в зависимости от условий реакции, образуются 3-бензилтиазоло[3,2-а]бензимидазолы либо 4-фенилдигидротиазино[3,2-а]бензимидазолы [103]:



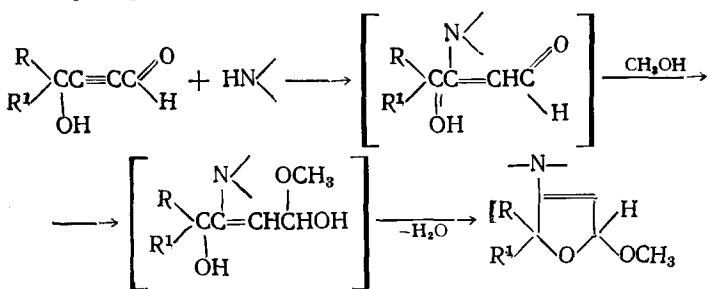
Некоторые реакции присоединения аминов к пропаргильным соединениям сопровождаются ЦКЛ. Так, взаимодействие вторичных пропаргилкетолов с первичными и вторичными аминами приводит к образованию β -аминофуранов [104, 105]:



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

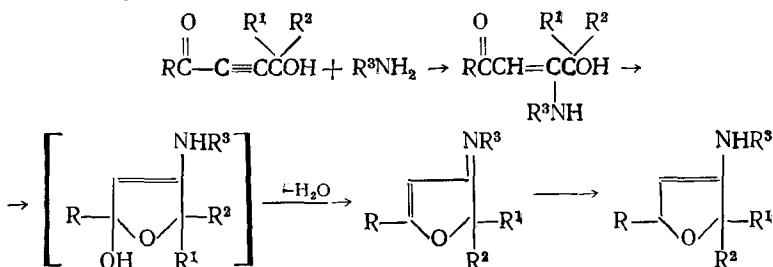


Пропаргилальдоли образуют с первичными аминами ациклические соединения [107]. Попытки осуществить нуклеофильное присоединение диэтиламина к пропаргилкетолам в безводных средах (эфир, ТГФ, бензол) приводят к продуктам осмоления [108]. Пропаргилальдоли в безводном метаноле присоединяют диалкиламины, превращаясь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



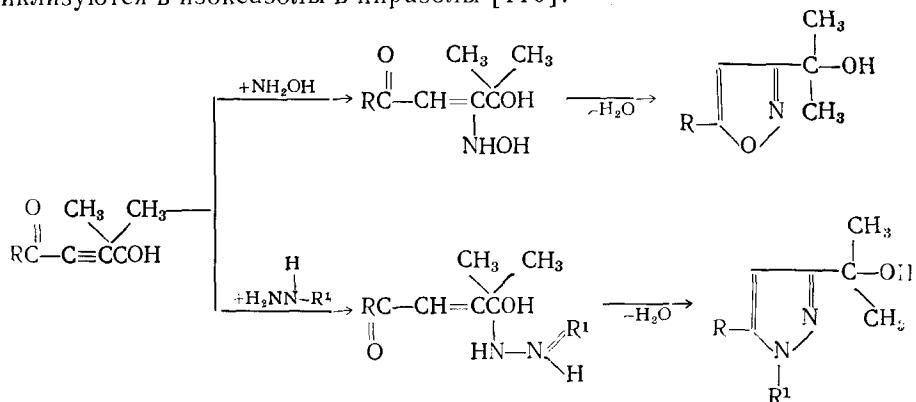
В абсолютном бензole или эфире в атмосфере аргона присоединение диэтиламина сопровождается осмолением, индивидуальный продукт выделить не удается.

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

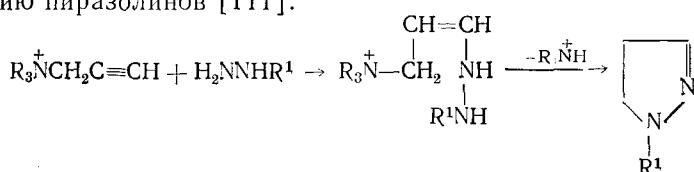


Взаимодействие пропаргилкетолов с бифункциональными нуклеофилами (гидразин, гидроксиламин) в слабощелочной среде протекает по тройной связи. Первоначально образующиеся продукты присоединения*

циклизуются в изоксазолы в пиразолы [110]:

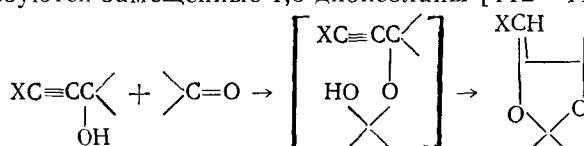


Реакция гидразина с солями триалкилпропаргиламмония приводит к образованию пиразолинов [111]:



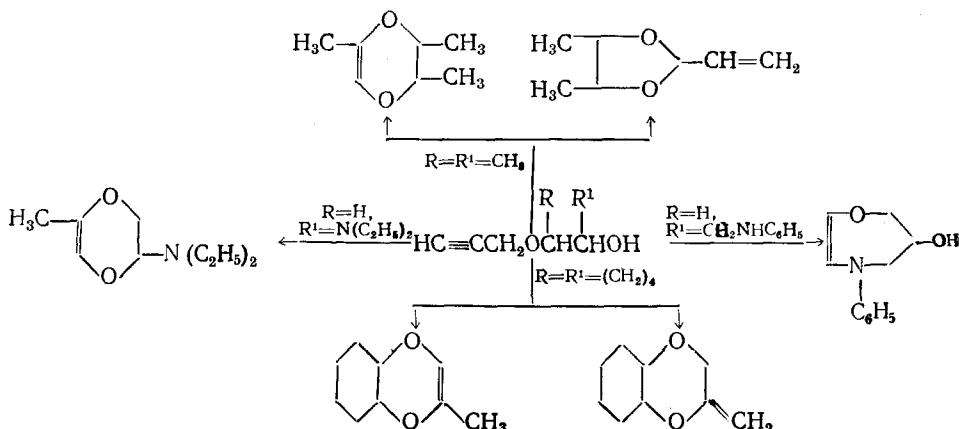
б) OH-Присоединение

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

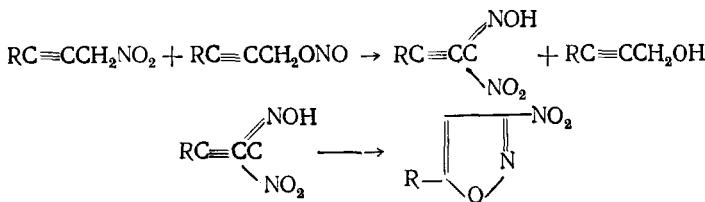


Глубина и легкость ЦКЛ зависят от заместителя X. Легко протекает реакция в случае X=RC≡C, Br, RCOO, CN, RCO [117]. В то же время реакция не идет при X=H, CH₂=CH, C₆H₅O, CH₂OH, CH(OCH₂H₅)₂, CH₂OCH₃ [117, 118]. Путем сопоставления спектральных характеристик пропаргиловых спиртов с их реакционной способностью в реакции гетероциклизации с карбонильными соединениями установлено [117] наличие качественной зависимости между активностью пропаргиловых спиртов и величиной $\Delta\delta$ — разности химических сдвигов группы ≡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 $\Delta\delta$.

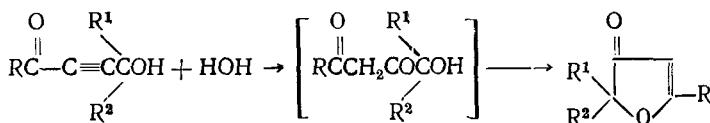
Циклизация алкилзамещенных пропаргилоксиэтанолов приводит к различным по величине циклам [119]:



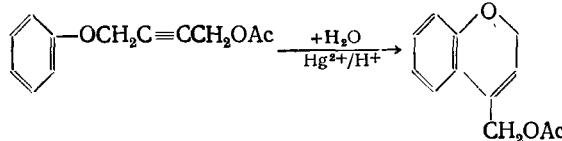
Описано [120] применение пропаргильных соединений в синтезе производных изоксазола. Так, из пропаргилбромида и нитрита натрия в ДМФА получен 3-нитроизоксазол. Циклизация C_{sp} -замещенных пропаргилбромидов также приводит к 3-нитроизоксазолам [121]:



Эта схема подтверждена выделением из реакционной смеси C_{sp} -замещенного пропаргилового 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 β -дикетола, в β -фураноны. В водном диоксане выход фуранонов составляет $\leq 50\%$:



В аналогичных условиях C_{sp} -ацетоксиметилзамещенный пропаргиловый эфир фенола образует 4-ацетоксиметил- Δ^3 -хромен [124]:

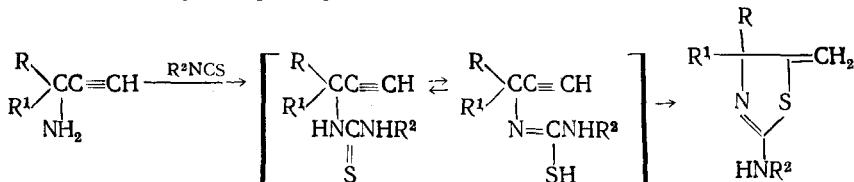


Фенилпропаргиловый эфир в этих условиях превращается в феноксиацитон.

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

в) SH-Присоединение

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

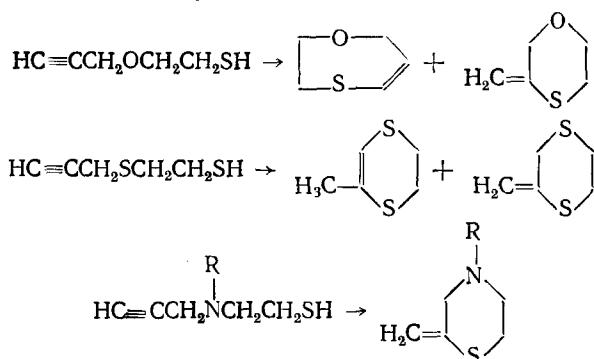


Вторичные α -пропаргиламины образуют с изотиоцианатами тиазолидины. Реакция изотиоцианатов с вторичными аминами идет медленнее,

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.

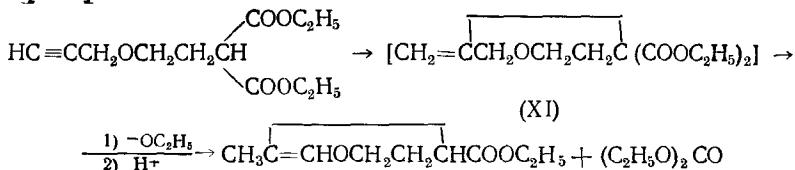
Взаимодействие α,α -дизамещенных пропаргиламинов с бензоилизоцианатом приводит к образованию 2-бензамидо-5-метилентиазолина-2 [130]. Недавно [131] было высказано предположение о том, что взаимодействие арилизоселеноцианатов с 2-алкиниламинами протекает аналогично реакции изотиоцианатов, т. е. через промежуточное 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 аминоэтантиолов в присутствии оснований зависит от природы гетероатома. Если из пропаргилоксизэтантиола образуется смесь 2-метилен-1-тиа-4-оксациклогексана и 3-тиа-6-оксациклогептена, то в случае пропаргилтиоэтантиола **главными** продуктами реакции являются 2-метилен-1,4-дитиа-2-циклогексен 2-метилен-1,4-дитиациклогексан; из пропаргиламиноэтантиола **образуется** только один циклический продукт — 2-метилен-1-тиа-4-азациклогексан:



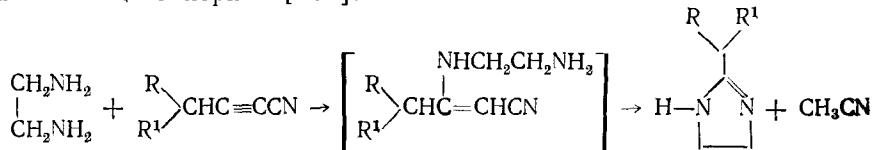
г) CH-Присоединение

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

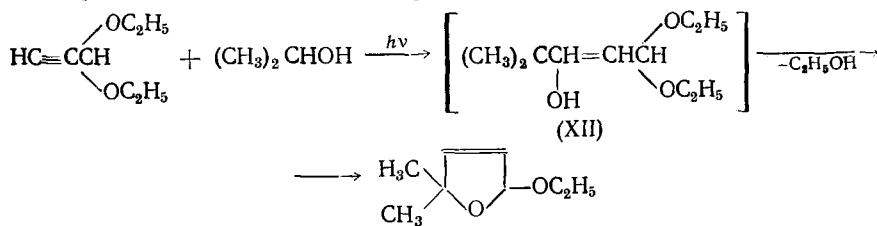


Предполагают, что промежуточное соединение (XI), взаимодействуя с этилат-анионом, отщепляет диэтилкарбонат и превращается в **конечный** продукт.

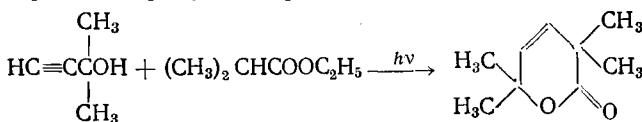
Аддукты Михаэля из этилендиамина и «обращенных» пропаргилнитрилов легко циклизуются в имидазолины (выход 80%) с элиминированием ацетонитрила [134]:



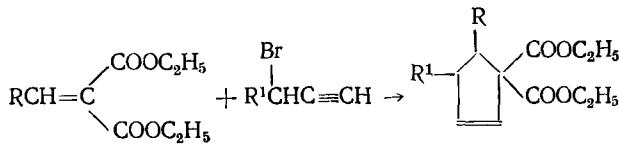
Фотохимическая реакция диэтилацетала пропаргилового альдегида с изопропиловым спиртом протекает через интермедиат (XII) и путем элиминирования этианола дает производное дигидрофурана [135]:



В этих условиях пропаргиловые спирты превращаются в ациклические соединения [136]. При взаимодействии диметилэтинилкарбинола с этилизобутиратом образуется производное пирона [137]:

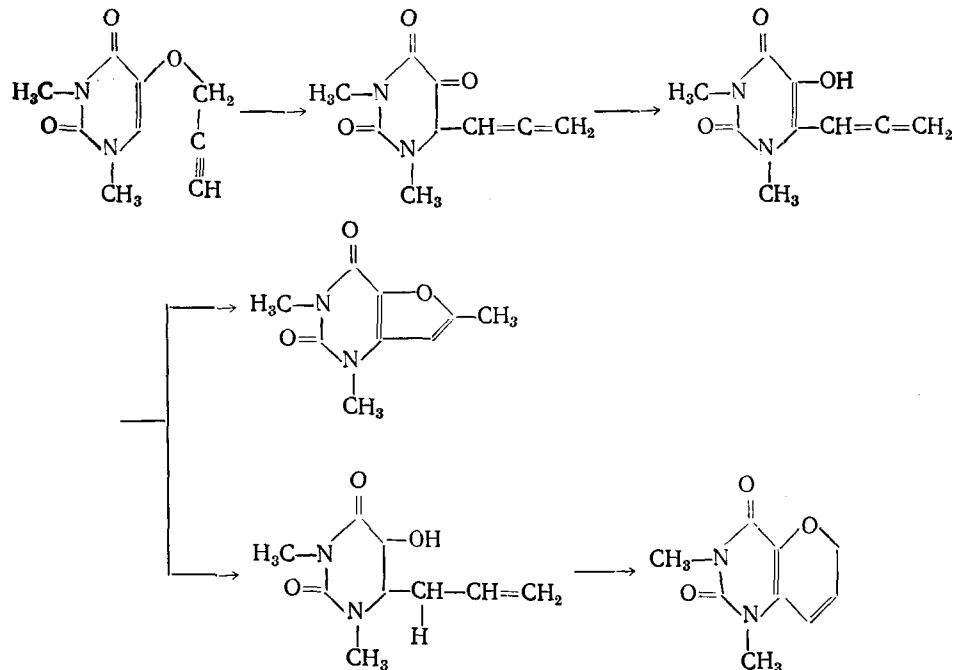


Как новый метод синтеза производных циклопентена может рассматриваться присоединение диэтилизобутилиденмалоната к вторичным пропаргилбромидам в присутствии цинка при нагревании в тетрагидрофуране [138]:

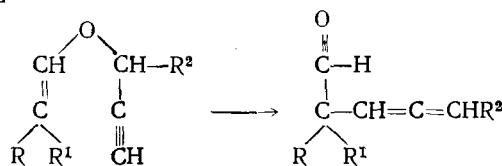


2. Циклизация, включающая перегруппировку Клайзена

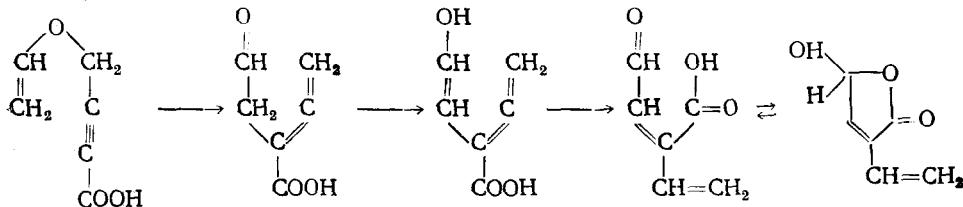
Одним из наиболее распространенных методов синтеза гетероциклов является ЦКЛ пропаргильных соединений путем сигматропной перегруппировки. Так, при термической ЦКЛ пропаргиловых эфиров фенолов образуются хромены [75]. В отличие от этого, при ЦКЛ пропаргилоксиурацилов дополнительно образуется фуропиридин [2]:



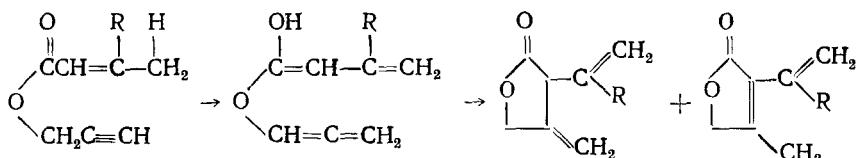
Это объясняется тем, что электронооттягающий эффект ядра урацила больше чем фенильной группы. Этот эффект делает центральный углеродный атом алленового фрагмента в еноле более электронодефицитным. Вследствие этого чувствительность к нуклеофильной атаке гидроксильной группой енола повышается и в результате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



Циклизация C_{sp} -карбоксизамещенного эфира приводит к образованию природного антибиотика — лактона диоксивинилбутеновой кислоты [5]:

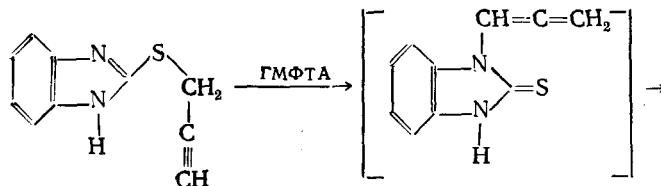


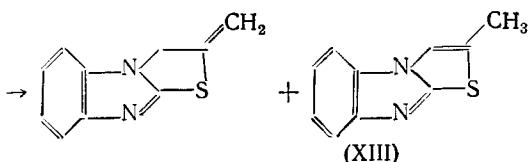
Предполагают, что исходный винилпропаргиловый эфир через циклическое переходное состояние превращается в алленовый альдегид, претерпевающий прототропную перегруппировку с образованием диенового альдегида, который далее циклизуется в конечный продукт. Из пропаргиламидов или пропаргиловых эфиров алкеновых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



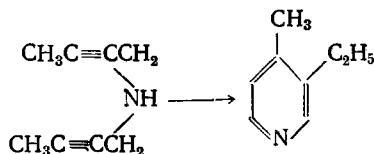
Вероятно, ненасыщенный сложный эфир пропаргилового спирта енолизуется с участием α -водородного атома, за счет 1,5-миграции, с образованием промежуточного продукта, который по механизму еновой реакции с передачей атома водорода от енольной группы превращается в конечный продукт.

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

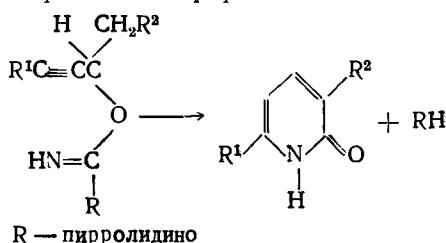




В этаноле в присутствии этилата натрия образуется только соединение (XIII). Дипропаргилсульфиры в этих условиях не циклизуются. Термическая перегруппировка C_{sp} -алкилзамещенных дипропаргиламинов в присутствии *трет*-бутилата калия в бутиловом спирте приводит к алкилипиридинам [149]:

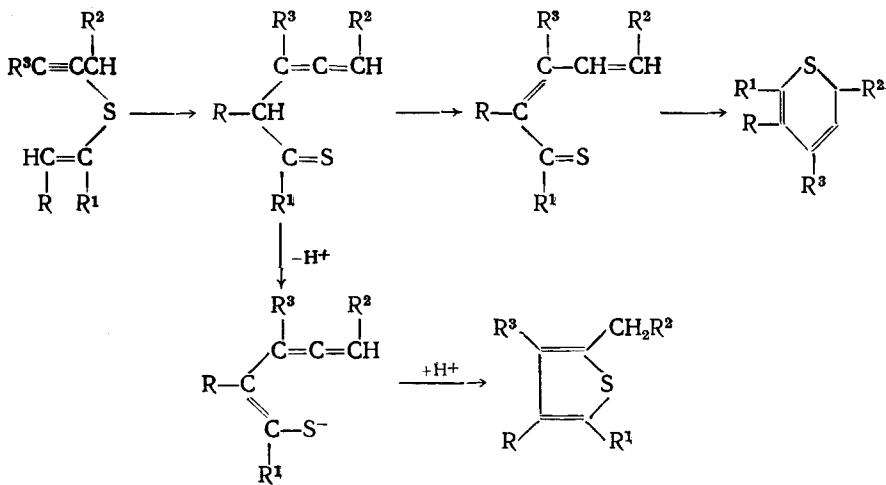


Незамещенный дипропаргиламин в этих условиях превращается в соответствующий нитрил. Описан [150, 151] новый метод синтеза 2-пиридинов термолизом пропаргиловых эфиров изомочевин:



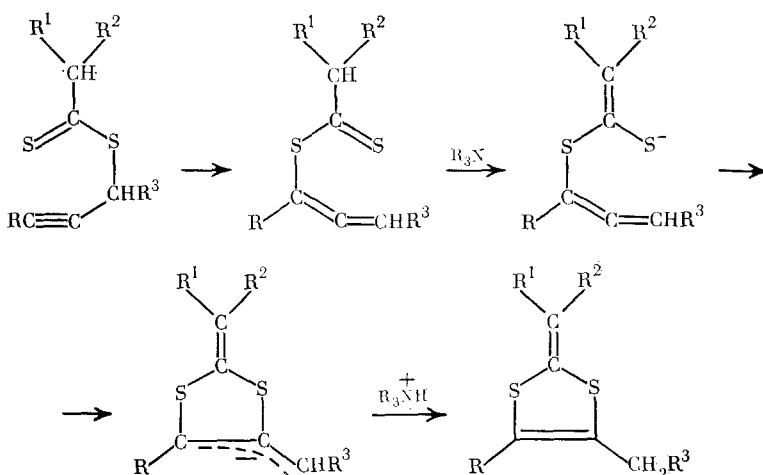
Предполагают, что первоначальной стадией реакции является термическая 3,3-сигматропная перегруппировка исходного соединения в аллен, таутомеризация которого дает соответствующий диен. Эlimинирование пирролидина из диена приводит далее к изоцианатодиену, который подвергается электроциклической ЦКЛ в пиридон.

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

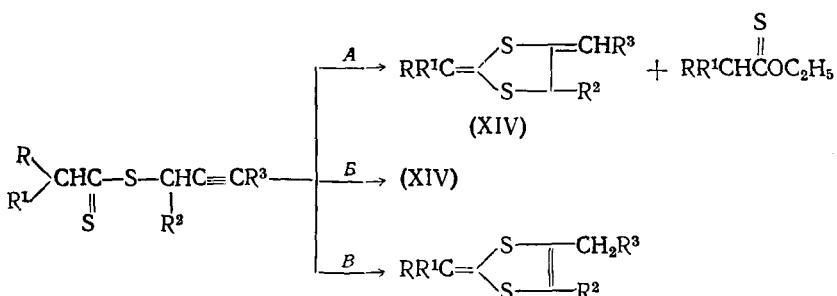


Наиболее существенное влияние на направление реакции оказывает растворитель и присутствие амина. Реакция в гексаметаполе приводит к направленному синтезу 2Н-тиопиранов. По-видимому, основность гексаметапола благоприятствует 1,3-изомеризации алленового интермедиата в конъюгированный диен, последующее 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]. Пропаргилтиопиран циклизуется аналогично пропаргилсульфидам с образованием тиопиранотиопирана и тиопиранотиофена [155]. Термическая ЦКЛ пропаргилалкандитиоатов в ксилоле протекает по схеме [156]:



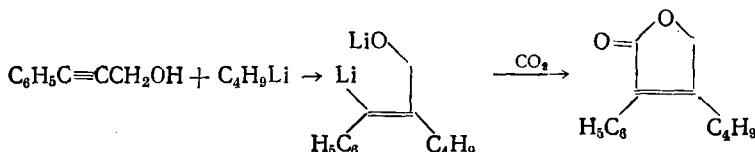
Изучена основнокатализируемая ЦКЛ пропаргилалкандитиоатов [157]. Реакцию можно проводить в присутствии этилата натрия в абсолютном спирте (метод *A*) или в присутствии *трет*-бутилата калия в смеси третичного бутилового спирта и диметилового эфира этиленгликоля (метод *B*), а также в присутствии этилата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



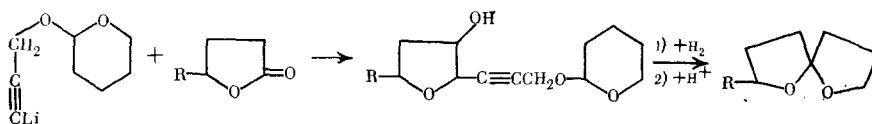
3. Другие реакции циклизации

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

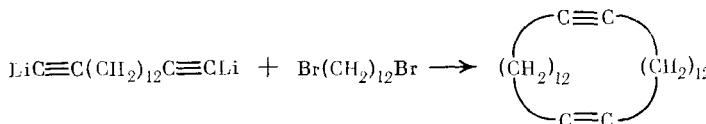
C_{sp} -Фенилзамещенный пропаргиловый спирт легко реагирует с бутиллитием в эфире в присутствии симметричного N,N' -диметилендиамина с образованием промежуточного продукта, карбонизация которого приводит к соответствующему лактону с выходом до 70% [158]:



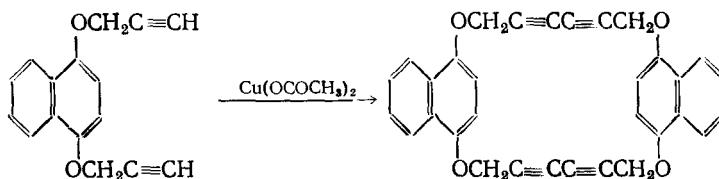
C_{sp} -Литийпроизводные пропаргиловых эфиров реагируют с лактонами в эфире и образуют оксилактоны, гидрирование которых и последующий кислотный гидролиз дают соответствующие спиросоединения [159]:



Дилитиевое производное α , ω -гексадекадиина легко алкилируется α , ω -дигромдодеканом в среде ТГФ — гексаметапол с образованием 28-членного макроциклоалкадиина [160]:

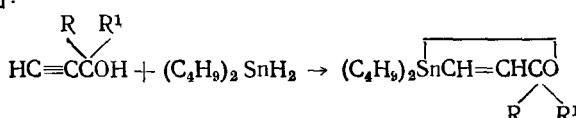


Недавно появилось сообщение [161] о межмолекулярной ЦКЛ 1,4-ди(пропаргилокси)наftалина в присутствии ацетата меди при нагревании в пиридине. Реакция приводит к образованию тетраинового краун-эфира с выходом 96%:



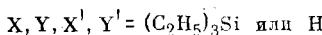
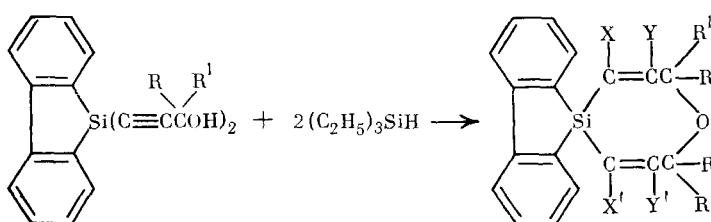
В эту реакцию вовлечены и другие пропаргиловые эфиры [162].

Взаимодействие дибутилстаниана с пропаргиловыми спиртами приводит к ненасыщенным оловоорганическим непредельным циклическим эфирам [163]:



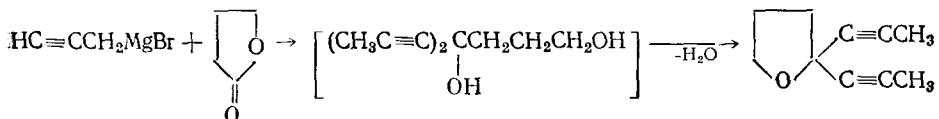
Присоединение диалкилгидридхлорсиланов, -германов и -станианов к замещенным пропаргиловым спиртам дает соответствующие γ -оксиалкенильные аналоги. Путем восстановления последних алюмогидридом лития и последующей внутримолекулярной дегидроконденсации синтезированы 2-сила-, 2-герма- и 2-стания-1-оксациклопентаны [164]. Легкость ЦКЛ зависит от полярности связи металл — водород.

Реактивы Иоцича из пропаргиловых спиртов дают с дихлорида-флуореном кремнийсодержащие гликоли, гидросилилирование которых триэтилсиланом сопровождается циклодегидратацией [165]:

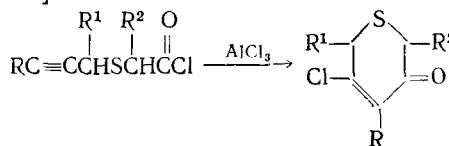


Существует мнение, что конечный продукт взаимодействия реактива Гриньера из пропаргилбромида с γ -битуролактоном — 2,2-дипропи-

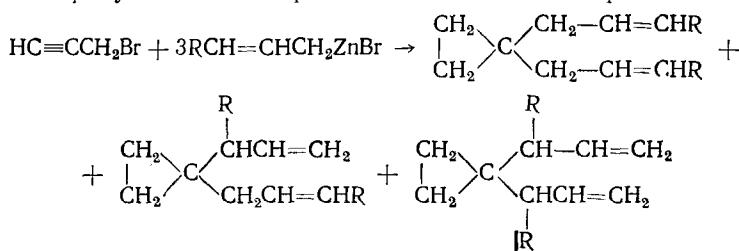
нилтетрагидрофуран — также образуется путем циклодегидратации промежуточного 1,4-диола [166]:



Катализируемая AlCl_3 внутримолекулярная ЦКЛ хлорангидридов пропаргилтиоалкилкарбоновых кислот приводит к производным дигидротионираонов [167]:



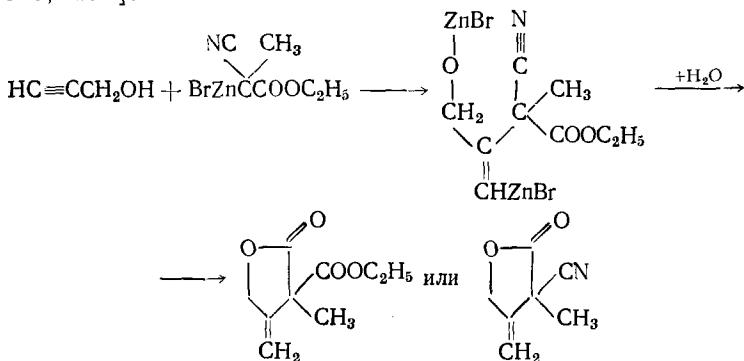
Присоединение ненасыщенных цинкорганических соединений к пропаргильным соединениям $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$ приводит либо к нормальным продуктам присоединения, либо к циклическим соединениям [168—170]. В случае пропаргиловых спиртов ($\text{X}=\text{OH}$), эфиров ($\text{H}=\text{OR}$) и 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 Иоцича из фенилпропаргилового эфира образует с C_{sp} -этилзамещенным пропаргилцинкбромидом также циклопропановое соединение [171]. В отличие от этого, при проведении реакции с реагентом Иоцича пропаргилового спирта наблюдается образование ациклических соединений.

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

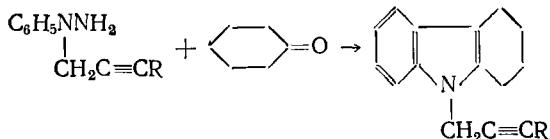
Реакция пропаргилового спирта с цинковым производным этилового эфира бромцианпропионовой кислоты приводит к получению γ -лактонов [175, 176]:



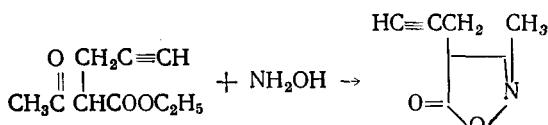
Из вторичных пропаргиловых спиртов образуются смеси, состоящие из лактонов, продуктов присоединения и переэтерификации. В слу-

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

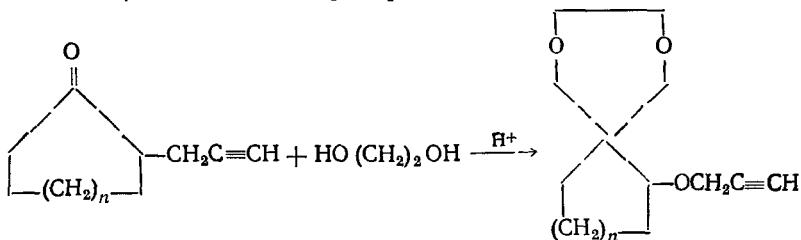
Некоторые реакции ЦКЛ пропаргильных соединений протекают без затрагивания тройной связи. Это позволяет целенаправленно использовать ее в дальнейшем. Пропаргилфенилгидразины легко превращаются в N-пропаргилтетрагидрокарбазолы при взаимодействии с циклогексаноном в уксусной кислоте [177]:



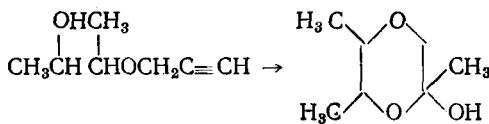
Пропаргильная группа сохраняется и в случае межмолекулярной циклизации этилпропаргилацетоацетата с гидроксиламином [178]:



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



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



Взаимодействие пропаргиловых спиртов с β -хлоралкиловыми эфирами глицидола в присутствии $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ приводит к образованию производных пропаргилоксиметил-1,4-диоксана [181].

ЛИТЕРАТУРА

- Brooks J. R., Harcourt D. N., Waigh R. D. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1973, p. 2588.
- Otter B. A., Saluja S. S., Fox J. J. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 2858.
- Hlbubcek J., Ritchie E., Taylor W. S. Austral. J. Chem., 1971, v. 24, p. 2347.
- Hlbubcek J., Ritchie E., Taylor W. S. Ibid., 1970, v. 23, p. 1881.
- Black D. K., Fomum Z. T., Landor P. D., Landor S. R. J. Chem. Soc., Perkin Trans I, 1973, p. 1349.
- Julia M., Binet du Jassonneux C. Bull. Soc. chim. France, 1975, p. 751.
- Overman L. E., Tsuboi S., Angle S. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 2323.
- Curwain B. P., Falek C. S., Gordon J. L., Mehta M. D., Miller D., Poyser R., Watts E. A. J. Med. Chem., 1971, v. 14, p. 737.
- Kleemann L. H., Gopinath K. W., Lee D. Hsu, Kelly F. W., Trod E. M., McGuire T. M. Tetrahedron, 1966, v. 22, p. 1797.
- Химия ацетиленовых соединений/Под ред. Г. Г. Вийе. М.: Химия, 1973.
- Bastide J., Hamelin J., Texier F., Vo-Quang Y. Bull. Soc. chim. France, 1973, p. 2555.
- 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. Бабаян 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. Маретина 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 И. 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. Guillerm G., Lequan M. Compt. rend., 1969, v. 269 C, p. 853.
 28. Guillerm 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. Брувеle 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 Millo A., Pelosi P., Pino P. J. Heterocycl. Chem. 1968, v. 5, p. 521.
 37. Бондарев Г. Н., Рыжков 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., Лукьяннов 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., Weisshuhn 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. Онищенко 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, 20Л1357.
 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., Бабаян А. Т. Арм. хим. ж., 1979, т. 32, с. 177.
 63. Мацоян С. Г., Гезалян Дж. И., Саакян А. А., Акопян Л. А. Там же, 1973, т. 26, с. 215.
 64. Мацоян С. Г., Гезалян Дж. И., Саакян А. А., Акопян Л. А. Там же, 1973, т. 26, с. 822.
 65. Акопян Л. А., Гезалян Дж. И., Григорян С. Г. Там же, 1974, т. 27, с. 764.
 66. Акопян Л. А., Гезалян 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., Гезалян Дж. И. Там же, 1976, т. 29, с. 436.
 68. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Чухаджян Л. О., Бабаян 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., Косточки 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., Колесова 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. Communns., 1980, p. 286.
90. Cum G., Ucella N., Averga M. C., Gattuso 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 гетероциклических соединений, 1974, с. 1477.
92. Frances T., Thorne M. P. Canad. J. Chem., 1979, v. 54, p. 24.
93. Кругликова Р. И., Сотников Т. В., Шингареева 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 гетероциклических соединений, 1974, с. 982.
99. Tsushiya Takashi, Sashida Haruki. Chem. Communns., 1980, p. 1109.
100. Craig J. S., Ekuziibe N. N., Gruenke L. D. Tetrahedron Letters, 1979, p. 4025.
101. Ollis W. D., Sutherland J. O., Thebtaranonth Y. Chem. Communns., 1973, p. 657.
102. Гегелян Ж. Г., Кирамиджян 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., Гайнулина С. Р., Кириллова А. П., Липович Т. В. Ж. орг. химии, 1969, т. 5, с. 1557.
105. Большеворская 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., Kocharyan C. T., Ogadzanyan C. M. 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. Сотников Т. В., Кругликова Р. И., Варга Мартон, Василенко И. А., Унковский Б. Б. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 254.
118. Кругликова Р. И., Сотников Т. В., Унковский Б. Б. Там же, 1980, т. 16, с. 956.
119. Караев С. Ф., Мамедов Э. А., Шинсемирова М. Н. VI Всесоюз. научн. конф. по химии ацетиленов и его производных. Тезисы докл., ч. 1, с. 228.
120. Eiter K., Joop N. Naturwissenschaften, 1972, B. 59, S. 468.
121. Rossi S., Duranti E. Tetrahedron Letters, 1973, p. 485.
122. Верещагин Л. И., Гайнулина С. Р., Большеворская 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 гетероциклических соединений, 1976, с. 1471.
124. Majumdar K. C., 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. Азербаев И. Н., Калкабаева Л. Т., Айтхожаева М. Ж., Цой Л. А. Химия гетероциклических соединений, 1974, с. 471.
129. Первоеев Ф. Я., Богаткин Р. А. Ж. орг. химии, 1966, т. 2, с. 968.

130. Азербаев И. Н., Цой Л. А., Калкабаева Л. Т., Алексеева Н. Н. Химия гетероциклических соединений. 1974, с. 199.
131. Азербаев 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., Deo Vasu. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 1767.
134. Fomum 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. Graffing 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. Карапев 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., Эдаберидзе Д. А. Сообщ. АН Груз. ССР, 1973, т. 71, с. 361.
166. Карапев С. Ф., Кулиев Р. М. Ж. орг. химии, 1979, т. 15, с. 2244.
167. Kazuo J., Seijchi J., Kikumasa 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. Карапев С. Ф., Мамедов Э. А. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 1093.
181. Карапев С. Ф. Докл. АН АзербССР, 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