

УДК 547.818 : 542 : 543 : 422

ТИАДЕКАЛИНЫ И КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ТИАЦИКЛОГЕКСАНЫ РЯДА 2-ТИАБИЦИКЛО[4.3.0]НОНАНА

Клименко С. К., Столбова Т. В.

Рассмотрены последние достижения в химии конденсированных бициклических тиациклогексанов типа тиадекалинов и их аналогов. Обобщены результаты исследований методов синтеза, химических превращений, конформационного и конфигурационного анализа тиадекалинов, их аналогов и производных.

Библиография — 99 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	803
II. Методы синтеза	803
III. Структура и свойства	814

I. ВВЕДЕНИЕ

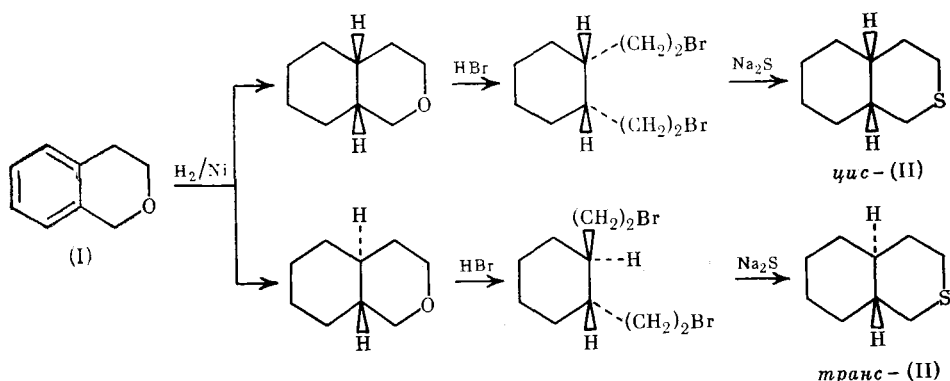
Особенно интенсивное развитие химии тиациклогексанов приходится на последние два десятилетия, о чем свидетельствует список цитируемой в обзоре литературы. Достигнуты большие успехи в разработке методов синтеза, в синтезе производных (сульфоксидов, сульфонов, сульфимидов, сульфониевых солей, оксосульфониевых солей), в исследовании химических превращений и стереохимических особенностей строения как самих сульфидов, так и их производных. Если сначала развитие этой области химии во многом было обязано проблеме выделения, идентификации и утилизации сульфидов нефти [1, 2], то смещение центра тяжести в работах последних лет в область стереохимии говорит о том несомненном теоретическом интересе, который представляют конденсированные тиациклогексаны прежде всего как тиааналоги декалина. Вместе с тем перспективен поиск среди них веществ с практически ценными свойствами. Известно, что некоторые производные сульфоксидов рекомендованы в качестве поверхностно-активных веществ, флотореагентов, ингибиторов окисления и коррозии, инсектицидов, растворителей и экстрагентов редких металлов [3—11]. S-Метилсульфониевые соли играют важную роль в процессах, протекающих в живом организме [12]. Среди сульфониевых солей ведется поиск биологически активных соединений [13], осуществляется синтез тиааналогов стероидов [14].

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

1. *цис*- и *транс*-2-Тиадекалины из 1-бромметил-2-(2-бромэтил)циклогексана

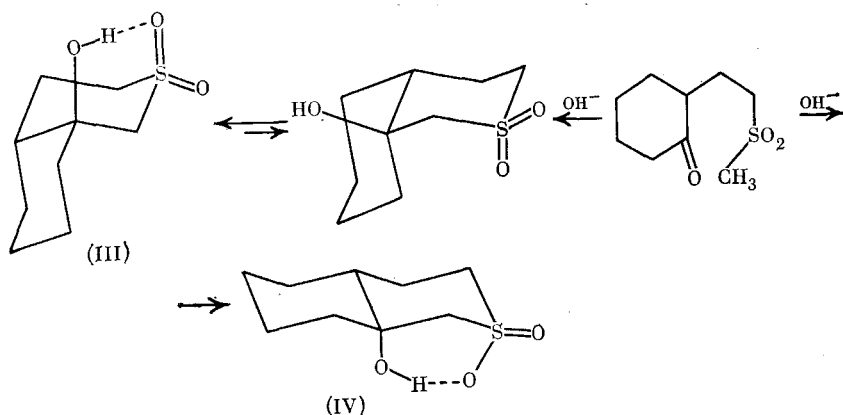
Получение даже простейших конденсированных тиациклогексанов осложняется тем, что каждый из них может существовать в двух стереоизомерных формах. Синтез *цис*- и *транс*-2-тиадекалинов (II) из изотиохромана (I) включает получение 3-оксабицикло [4.4.0] деканов, разделение стереоизомеров, превращение их в дибромиды и далее циклизацию с сульфидом натрия [15] (см. формулу на стр. 804).

2-Тиадекалины (II) наряду с *транс*-1-тиадекалином были выделены из нефти экстракцией водным раствором ацетата ртути [1].

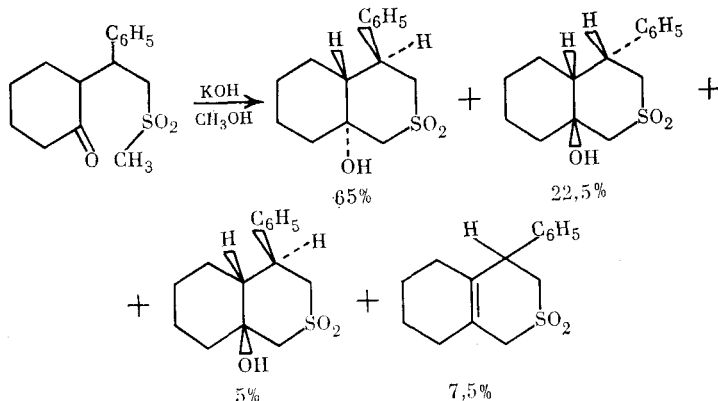


2. Сульфоны *цис*- и *транс*-9-окси-2-тиадекалинов из 2-(2-метилсульфонилэтил)циклогексанона

Внутримолекулярная циклизация 2-(2-метилсульфонилэтил)циклогексанона в условиях основного катализа приводит через α -сульфонилкарбоний к *цис*-9-окси-2-тиадекалин-2,2-диоксиду (III) и *транс*-изомеру (IV) [16]. В *цис*-изомере конформация с аксиальной гидроксильной группой закреплена благодаря внутримолекулярной водородной связи [16]:



Циклизация 2-(α -метилсульфонилметил)бензилциклогексанона в аналогичных условиях протекает с образованием 9 α -окси-4 β -фенил-*транс*-, 9 β -окси-4 α -фенил-*цис*-, 9 β -окси-4 β -фенил-*цис*-2-тиадекалин-2,2-диоксидов¹ и продукта дегидратации [17]:

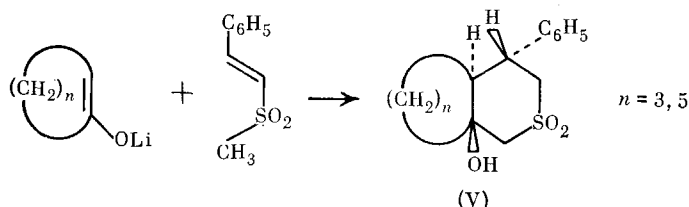


¹ Символом « β » обозначены заместители, расположенные по одну сторону кольца с атомом водорода при C(10), символом « α » — заместители с противоположной стороны кольца к этому водороду.

Исходные кетосульфонаты получают из 1-пирролидино- или 1-морфолиноциклогексена и α,β -ненасыщенных сульфонатов [18]. Продукты циклизации разделены методом препаративной хроматографии, а конфигурационные отнесения сделаны на основании ЯМР ^1H и ИК-спектров; осуществлены также реакции *цис*-элиминирования для О-ацетильных производных [16, 17].

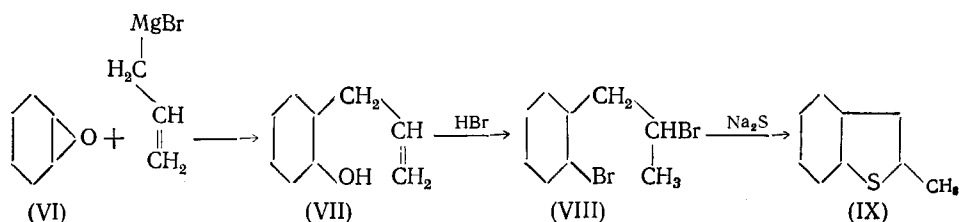
3. Циклизация Li-енолятов циклоалканов и метилстирилсульфоном

Производные сульфонатов 2-тиадекалина и аналогов, отличающихся размером конденсированного алицикла-3-тиабицикло[4.3.0]нонана и 3-тиабицикло[4.5.0]ундекана², могут быть получены путем циклизации метилстирилсульфоната с Li-енолятами циклоалканов при нагревании в смеси ТГФ/ДМФА (1:2). Выходы конечных продуктов (V) составляют 76—100%. Структурные отнесения сделаны методом ЯМР ^1H -спектроскопии [19].



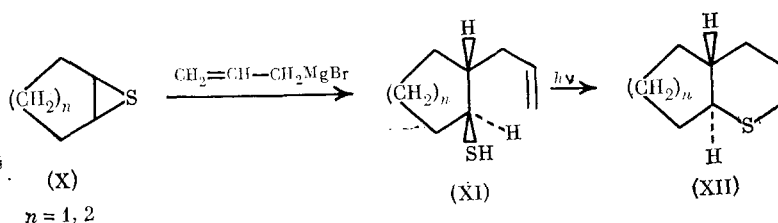
4. *транс*-1-Тиадекалины и *транс*-2-тиабицикло[4.3.0]нонаны из тиоокисей циклоалкенов и аллилмагниобромидов

До 1970 г. не удавалось получить *транс*-1-тиадекалин синтетическим путем. Казалось бы, для синтеза его может быть использован тот же метод, что и для синтеза 2-тиадекалинов, но определенные трудности представляет синтез соответствующих дибромпроизводных. Так, взаимодействие окиси циклогексена (VI) с аллилмагниобромидом и последующая реакция 2-аллилциклогексанола (VII) с бромистым водородом приводят только к 1-бром-2-(2-бромпропил)циклогексану (VIII), циклизация которого с сульфидом натрия дает смесь стереоизомеров 2-метил-1-тиагидриндана (IX) [20]:



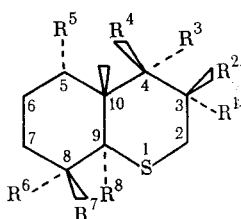
Однако позднее теми же авторами [21—23] был предложен синтез *транс*-1-тиадекалинов (XII) путем взаимодействия тиоокисей циклоолефинов (X) с аллилмагниобромидом и последующей внутримолекулярной циклизации образующихся при этом аллилциклоалкантиолов (XI):

² В связи с тем, что в цитируемой ниже литературе нет единообразия в названиях одних и тех же соединений, мы приняли за основу термины «тиадекалины», а при отсутствии тривиальных названий — «тиабициклоалканы».



В качестве побочных продуктов в рассматриваемой реакции возникают 1-тиагидринданы или 2-тиабицикло[3.3.0]октаны [21—23]. Циклизация 2-аллилциклогексантиола (XI, $n=2$) с образованием смеси 1-тиадекалина (XII) и 2-метил-1-тиагидриндана (IX) в соотношении 2:1 наблюдается уже при длительном его хранении; при УФ-облучении в большем количестве образуется 1-тиадекалин (XII), а при действии 75%-ной серной кислоты — 2-метил-1-тиагидриндан (IX). При использовании кротилмагнийбромида в этой же реакции возникает смесь, состоящая из двух пар изомеров 4-метил-1-тиадекалина и 2,3-диметил-1-тиагидриндана [22].

Несмотря на указанные трудности, связанные с образованием побочных продуктов, удалось получить 1-тиадекалин [21], 4-метил-1-тиадекалин [22], 9-метил-1-тиадекалин [23], 2-тиабицикло[4.3.0]нонан [24]. Хотя конфигурация промежуточных и конечных продуктов не исследовалась, названные сульфиды были описаны как *транс*-изомеры, исходя из предположения, что реакции раскрытия *цис*-тиоокисей стереоспецифичны и сопровождаются образованием меркаптанов с *транс*-конфигурацией, а в реакции гетероциклизации не происходит изменения конфигурации [23]. Это предположение оказалось правильным. Предложенный авторами работ [21—23] метод был использован в работе [25] для синтеза 3-, 4-, 5-, 8- и 9-мометилзамещенных *транс*-1-тиадекалинов (XII—XX); их конфигурация, а также конфигурация исходных тиоокисей и промежуточных *транс*-2-аллилциклогексантиолов установлена методом ЯМР ^{13}C .

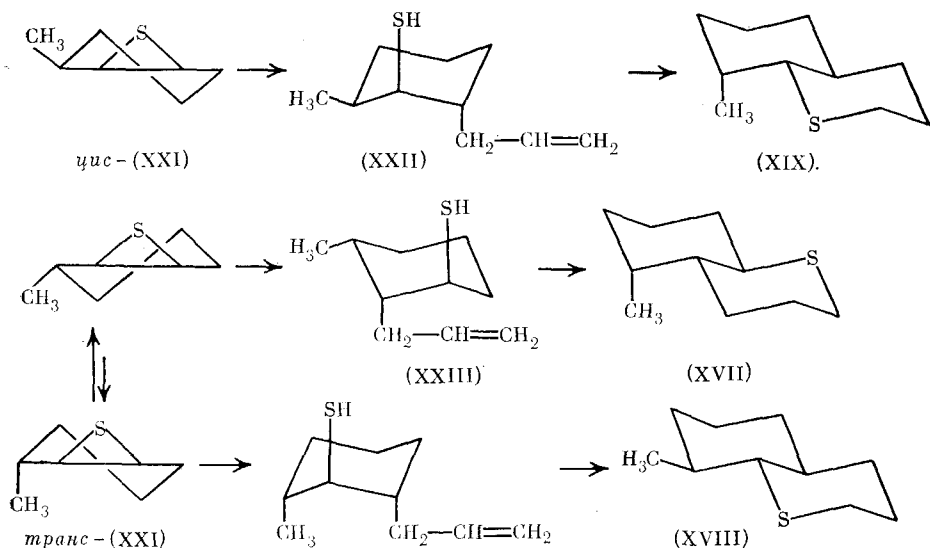


(XII) все $R = H$; (XIII)³ $R^1 = 3\alpha-CH_3$; (XIV) $R^2 = 3\beta-CH_3$;
 (XV) $R^3 = 4\alpha-CH_3$; (XVI) $R^4 = 4\beta-CH_3$; (XVII) $R^5 = 5\alpha-CH_3$;
 (XVIII) $R^6 = 8\alpha-CH_3$; (XIX) $R^7 = 8\beta-CH_3$; (XX) $R^8 = 9-CH_3$

Показано [25], что использование азо-бис-изобутиронитрила (0,1 мол.) в качестве инициатора внутримолекулярной радикальной циклизации *транс*-2-аллилциклогексантиолов сводит к минимуму образование 1-тиагидринданов, и, таким образом, приводит к лучшим результатам по сравнению с иницированием УФ-облучением [21—24].

Рассмотрим стереохимию реакции 3-метилциклогексенсульфида (XXI) с аллилмагнибромидом [25]. Реакция *цис*-(XXI) сопровождается раскрытием трехчленного кольца с образованием в качестве интермедиата (XXII) (с *транс*-конфигурацией с C(1) и C(2)), последующая циклизация которого дает только 8 β -метил-*транс*-1-тиадекалин (XIX) (90%).

³ Неуказанные R здесь и далее равны H.

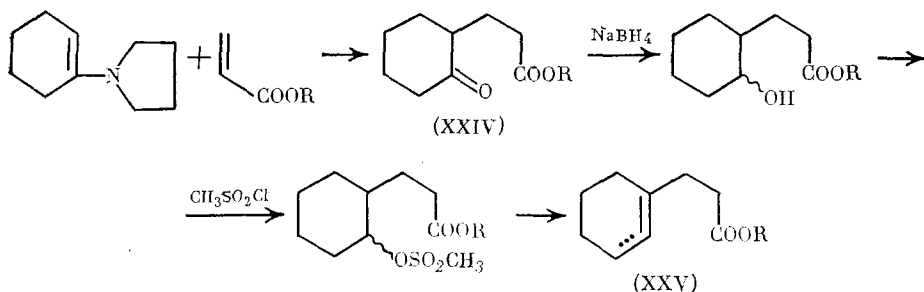


Если в реакцию берут смесь *цис*- и *транс*-(XXI) (38 и 62% соответственно), то получают в качестве основного продукта после циклизации тот же тиадекалин (XIX) (63%), несмотря на то, что *транс*-(XXI) преобладал в исходной смеси. Благодаря большей стабильности *транс*-(XXI) реагирует с аллилмагнибромидом лишь частично, при этом из него образуются два продукта (XVII) и (XVIII) в сравнимых количествах (11 и 13%). Атака предпочтительной конформации *транс*-(XXI), ведущая к (XVII), вероятно, затруднена по стерическим причинам [25].

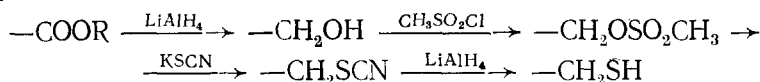
транс-1-Тиадекалины (XIII) и (XIV), возникающие при циклизации соответствующего меркаптана, обнаружены в соотношении 1:30, что объясняется присоединением тиола к двойной связи в *транс*-положение, как обычно [25].

5. *цис*- и *транс*-1-Тиадекалины из 3-(2-оксоциклогексил)пропионатов

Метод (а). Известно [26], что конденсация пирролидиноциклогексанов с акрилатами приводит к 3-(2-оксоциклогексил)-пропионатам (XXIV), которые могут быть превращены в изомерные 3-циклогексен- (1- или 2-)илпропионаты (XXV) [25, 27, 28]:

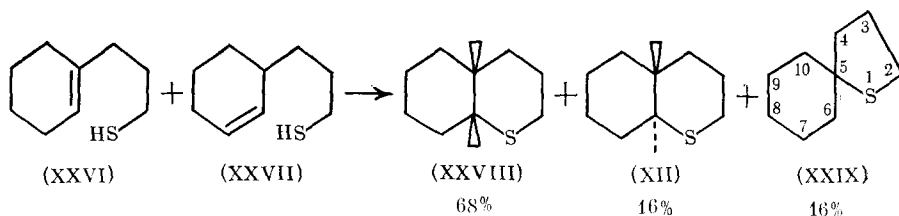


Последние переводят в 1- и 3-(3-меркаптопропил)циклогексен по схеме [14, 25]:

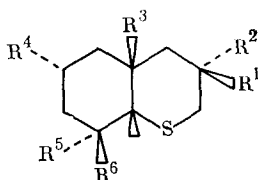


Радикальная гетероциклизация (3-меркаптопропил)циклогексенов (XXVI), (XXVII) протекает преимущественно с образованием *цис*-1-

тиадекалинов [21]. Так, при нагревании с азо-бис-изобутиронитрилом в бензоле соединения (XXVI) и (XXVII) дают смеси *цис*-1-тиадекалина (XXVIII) (68%), *транс*-1-тиадекалина (XII) (16%) и 1-тиа-спиро-[4.5]декана (XXIX) (16%). Преобладание *цис*-1-тиадекалина (XXVIII) в смеси связано с тем, что тиорадикалы присоединяются к циклогексанам предпочтительно с образованием аксиально замещенных тиациклогексанов [14, 25, 26, 29].

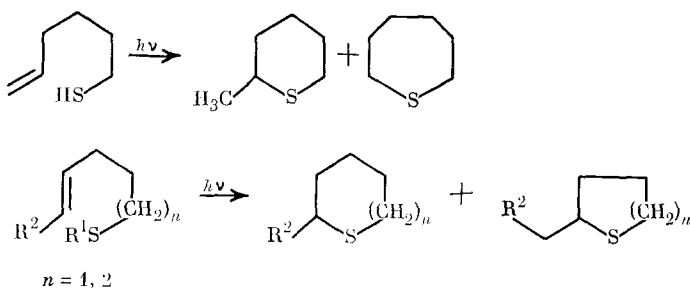


Смеси продуктов (XII), (XXVIII), (XXIX) были разделены осаждением и перекристаллизацией комплексов с HgCl_2 и методом препаративной ГЖХ. Конфигурация продуктов определена с помощью спектров ЯМР ^1H и ^{13}C . Таким образом были выделены и охарактеризованы 3-, 6-, 8-, 10-мометилзамещенные *цис*-1-тиадекалины (XXX)–(XXXV) [25].



(XXVIII) все $\text{R} = \text{H}$; (XXX) $\text{R}^1 = 3\beta\text{-CH}_3$; (XXXI) $\text{R}^2 = 3\alpha\text{-CH}_3$;
 (XXXII) $\text{R}^3 = 10\text{-CH}_3$; (XXXIII) $\text{R}^4 = 6\alpha\text{-CH}_3$; (XXXIV) $\text{R}^5 =$
 $= 8\alpha\text{-CH}_3$; (XXXV) $\text{R}^6 = 8\beta\text{-CH}_3$

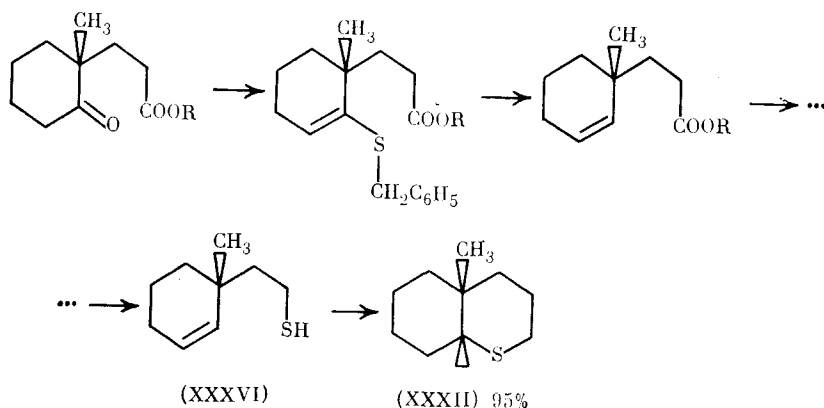
В этой реакции можно было ожидать образование конденсированных тиепанов, исходя из того, что при фотохимической циклизации ненасыщенных ациклических меркаптанов или сульфидов получают пяти-, шести- и семичленные тиациклоалканы [30, 31]:



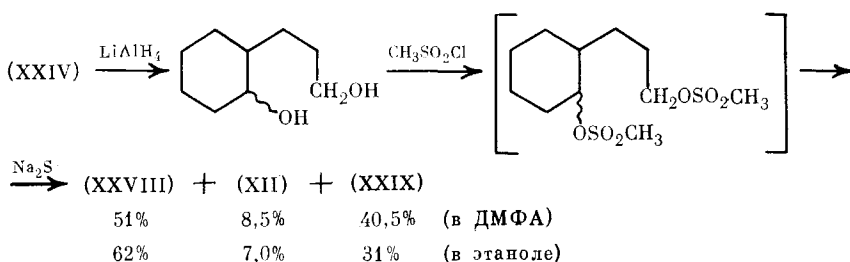
Однако конденсированные тиепаны в вышеприведенной реакции не были выделены, что объясняется высокими стерическими требованиями этой реакции [25].

Метод (б). Для синтеза *цис*-10-метил-1-тиадекалина (XXXII) был успешно применен метод, ранее описанный для 4-тиа-5 β -холестанов [14]. 3-(1-Метил-2-оксоциклогексил)пропионат при нагревании в бензоле с бензилмеркаптаном превращают в бензилтиоенольный эфир. Последующее десульфирование бензилтиоенольного эфира на дезактивированном никеле Ренея приводит к 3-(1-метил-2-циклогексенил)пропионату, который затем, как показано выше, в четыре стадии переводят в меркап-

тан (XXXVI) и циклизируют в присутствии азо-бис-изобутиронитрила в *цис*-10-метил-1-тиадекалин (XXXII) [25]:



Метод (в). Восстановление 3-(2-оксоциклогексил)пропионата (XXIV) алюмогидридом лития дает смесь *цис*- и *транс*-диолов, которые обрабатывают метансульфонилхлоридом и без выделения бис-метансульфонатов превращают их в *цис*- и *транс*-1-тиадекалины (XXVIII), (XII) путем нагревания с сульфидом натрия в ДМФА или 50%-ном этаноле [25]. Это позволяет сократить количество промежуточных стадий:



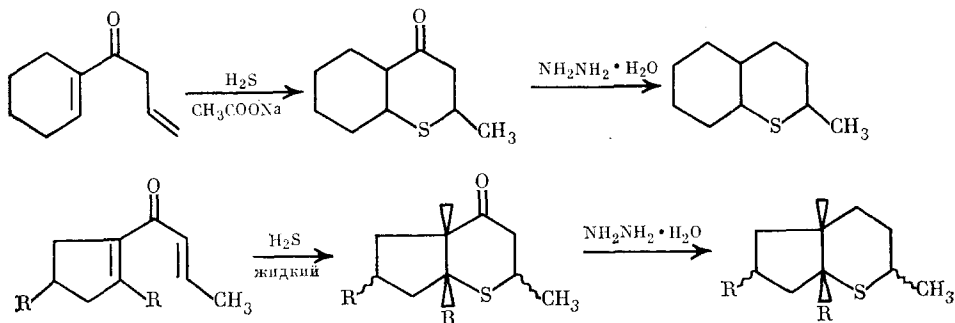
В качестве побочного продукта образуется в значительном количестве 1-тиаспиро[4.5]декан (XXIX). Аналогично ведут себя метилзамещенные 3-(2-оксоциклогексил)пропионаты [25].

Причиной образования преимущественно *цис*-1-тиадекалинов и спиранов типа (XXVIII) и (XXIX) в рассматриваемой реакции является легкое элиминирование аксиальной метансульфонилоксигруппы с дальнейшим присоединением меркаптогруппы по образовавшейся двойной связи. Суммарный результат реакции очень близок к полученному при циклизации 3-(3-меркаптопропил)циклогексенов (см. методы а, б).

6. 2-Метил-1-тиадекалины из 2-метил-1-тиадекалонов-4

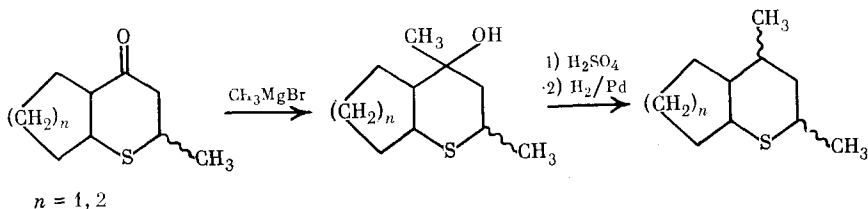
Для получения исходных 2-метил-1-тиадекалонов-4 можно использовать известную реакцию кетодиенов с сероводородом [32—34]. Из 1-(3-бутеноил)циклогексена и сероводорода в присутствии уксуснокислого натрия образуется смесь изомеров 2-метил-1-тиадекалона-4 [35, 36]. Кетогруппа в тиадекалонах может быть восстановлена гидразингидратом, при этом образуются 2-метил-1-тиадекалины в виде смеси стереоизомеров, что является существенным недостатком метода в целом [37—

39]. Смесь четырех изомерных 2-метилтиадекалинов была разделена хроматографически [39].



По аналогичной схеме, исходя из соответствующих производных циклопентена, получают 2-тиабицикло[4.3.0]нонаны [37, 38]. Циклизация кетодиенов, содержащих плоское циклопентановое кольцо, протекает труднее, причем введение метильной группы в пятичленный цикл создает дополнительные стерические препятствия. Реакцию удастся осуществить при значительном увеличении концентрации сероводорода, что достигается применением жидкого сероводорода. Образование производных *транс*-ряда в случае пятичленных производных практически исключается [37].

Взаимодействие рассмотренных кетосульфидов с реактивами Гриньяра позволяет синтезировать 2,4-диалкил-2-тиабициклоалканы [40]:

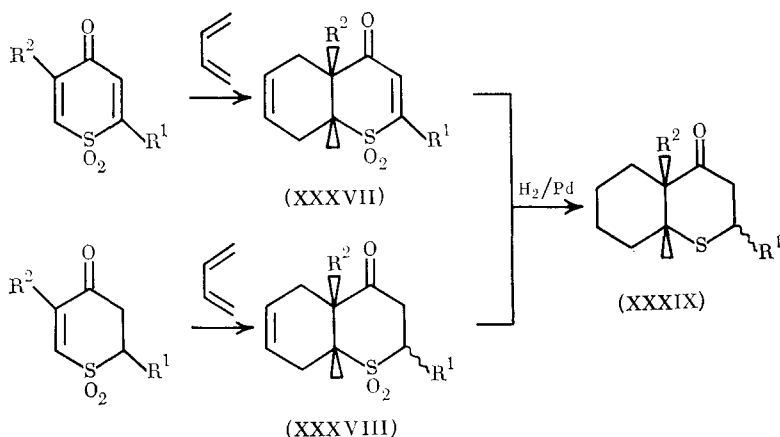


При дегидратации серной кислотой из циклических карбинолов образуются смеси 2-тиабициклоалкенов, содержащие двойную связь в α -, β - и γ -положениях по отношению к гетероатому. Отмечается, что гидрирование этих 2-тиабициклоалкенов на 5%-ном Pd/C при 50° и давлении водорода 50—70 ат протекает с трудом и неполностью [40, 41].

7. Конденсация сульфонов тиопирона и дигидротиопирона с диенами по Дильсу — Альдеру

Реакция Дильса — Альдера 4-тиопирон- и 2,3-дигидро-4-тиопирон-1,1-диоксида с бутадиеном является удобным методом для получения термодинамически менее устойчивых *цис*-изомеров.

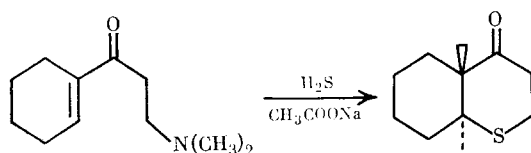
Конденсация 4-тиопирон-1,1-диоксида с бутадиеном медленно протекает уже при комнатной температуре, а при нагревании в автоклаве при 100° в диоксане дает 5,8,9,10-тетрагидротиохроман-4-он-1,1-диоксид с выходом 40% [42]. Этот способ был позже применен в работах [36, 43]. Так, из 2-метил- и 2,5-диметил-4-тиопирон-1,1-диоксида и бутадиена получены соответствующие оксосульфоны (XXXVII). 2,5-Диметилдигидротиопиран-4-он-1,1-диоксид образует смесь стереоизомерных продуктов (XXXVIII), различающихся положением CH_3 -группы при C(2) [36]. 2,3-Дигидротиопиран-4-он-1,1-диоксид и бутадиен гладко реагируют в бензоле, образуя продукт конденсации с количественным выходом [43]:



Полученные бициклические сульфоны при восстановлении на Pd в диоксане и на Pt в кислой среде дают смеси стереоизомеров (XXXIX), причем в последнем случае наблюдается неполное восстановление кетогруппы до гидроксильной [36]. *цис*-Изомеры оксосульфонов ($R^2=H$) в присутствии кислот претерпевают изомеризацию в соответствующие *транс*-изомеры за счет инверсии при C(10) в процессе енолизации [43].

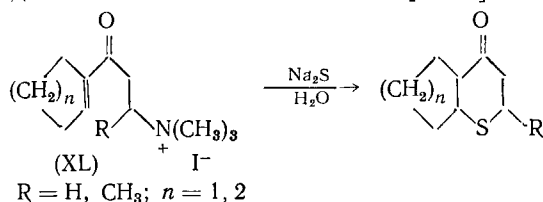
8. Тиадекалоны-4 и 2-тиабицикло[4.3.0]нонаноны-5 из 1-(3-диметиламинопропаноил)циклоалкенов и их иодметилатов

1-(3-Диметиламинопропаноил)циклогексен при взаимодействии с сероводородом в присутствии ацетата натрия и последующем нагревании циклизуется с образованием *транс*-1-тиадекалона-4 (выход 50%) [44]:



Аналогично реагирует с сероводородом 1-(3-диметиламинобутаноил)циклогексен, при этом получают до 78% 2-метил-1-тиадекалона-4 [44].

Показано [45], что вместо рассматриваемых оснований Манниха можно использовать иодметилаты (XL), которые при нагревании до 50—60° в атмосфере азота с сульфидом натрия в водной среде превращаются в 1-тиадекалоны-4 или 2-тиабицикло[4.3.0]нонаноны-5 [45]:



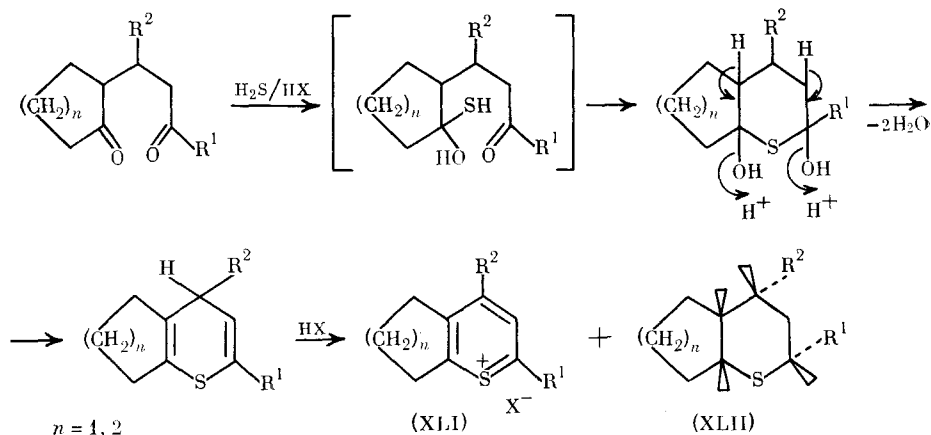
В работах [44, 45] сделано отнесение конфигурации только для *транс*-1-тиадекалона-4.

9. Арилзамещенные *цис*-1-тиадекалины и 2-тиабицикло[4.3.0]нонаны

а) Из 1-арил- и 1,3-диарил-3-(2-оксоциклоалкил)-1-пропанонов.

Конфигурационно и конформационно однородные арилзамещенные *цис*-1-тиадекалины и 2-тиабицикло[4.3.0]нонаны стали доступными бла-

годаря реакции 1-арил- и 1,3-диарил-3-(2-оксоциклоалкил)-1-пропанов с сероводородом в кислых средах [46—49]. 1,5-Дикетоны ($R^1 = \text{Ar}$) при взаимодействии с сероводородом в присутствии кислот при комнатной температуре претерпевают гетероциклизацию с образованием в качестве промежуточных продуктов конденсированных 4Н-тиопиранов. Последние под действием протонных кислот (фтороборной [46], бромистоводородной [47, 48], хлористоводородной [48], трифторуксусной [49]) подвергаются диспропорционированию, образуя соответствующие соли 2-арил-5,6-полиметилентиопирилия (XLI) и 3-арил-2-тиабицикло[4.3.0]-нонаны или 2-арил-*цис*-1-тиадекалины (XLII) ($R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -4; $R^2 = \text{H}$; $n = 1, 2$) в соотношении 2 : 1.



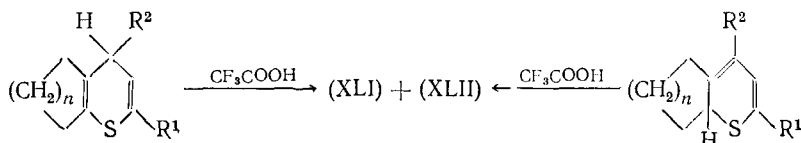
Диарилзамещенные 2-тиабицикло[4.3.0]нонаны и *цис*-1-тиадекалины ($R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -4; $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -4; $n = 1, 2$) могут быть получены из соответствующих 1,5-дикетонов только в трифторуксусной кислоте, которая одновременно выполняет роль растворителя и реагента в этой реакции [49]. С другими названными выше кислотами полного диспропорционирования промежуточных 2,4-диарил-5,6-полиметил-4Н-тиопиранов не наблюдается, и в качестве продуктов реакции наряду с солями выделяют 3,5-диарил-2-тиабициклоалкены, в которых сохраняется ангулярная двойная связь [47, 48].

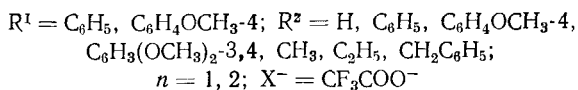
Методами ЯМР ^1H и ^{13}C установлено, что образуются *цис*-1-тиадекалины, имеющие 2α - R^1 -4 α - R^2 -конфигурацию [50, 51]. Возможно, такую же конфигурацию имеют арилзамещенные 2-тиабицикло[4.3.0]нонаны, получаемые тем же методом. Несмотря на то, что выходы целевых продуктов не превышают 30%, несомненным достоинством метода является одностадийность и стереоспецифичность.

б) Диспропорционирование 5,6-полиметил-4Н(6Н)-тиопиранов и 2-тиабициклоалкенов.

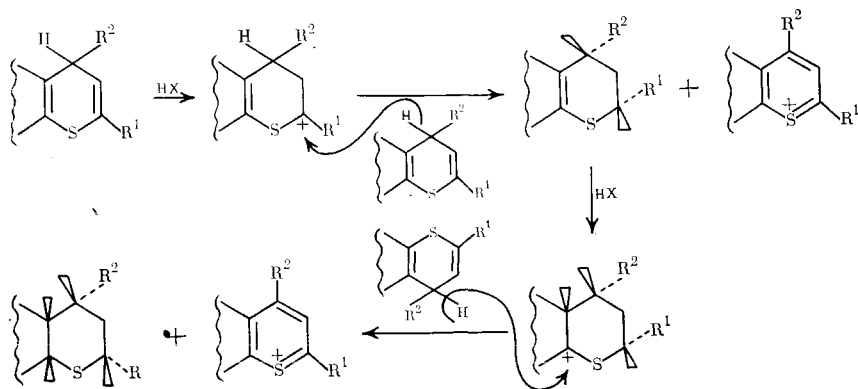
Диспропорционирование 5,6-полиметил-4Н(6Н)-тиопиранов как метод получения конденсированных тиациклогексанов имеет самостоятельное значение, так как исходные соединения названного типа могут быть получены в реакциях 1,5-дикетонов с сероводородом в среде этанола при каталитическом действии хлористого водорода [52] и из солей 5,6-полиметилентиопирилия при взаимодействии с реактивами Гриньяра [53] или при восстановлении литийалюмогидридом [54, 55].

2-Арил- и 2-арил-4 R -5,6-полиметил-4Н(6Н)-тиопираны с трифторуксусной кислотой, которая является хорошим протонирующим и сольватирующим средством, диспропорционируются на трифторацетаты (XLI) и тиациклогексаны (XLII) [51, 56]:



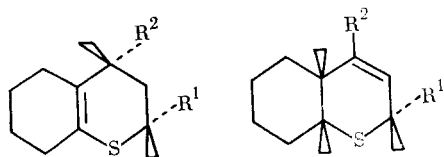


Тиадекалины и 2-тиабицикло[4.3.0]нонаны возникают в этой реакции за счет ионного восстановления тиопирана с участием протонной кислоты и межмолекулярным переносом гидрид-иона от другой молекулы тиопирана к третичному карбокатиону, возникающему при протонировании двойной связи гетероцикла, как показано в схеме [49, 56]:



В 4Н-тиопиранах сначала восстанавливается стерически менее затрудненная двойная связь в положении 2,3, а затем угловая двойная связь. Из 6Н-изомеров получают те же *цис*-1-тиадекалины или 2-тиабицикло[4.4.0]нонаны, что и из 4Н-изомеров. Механизм диспропорционирования 6Н-изомеров приведен в работе [56].

Глубина диспропорционирования 5,6-полиметилен-4Н(6Н)-тиопиранов зависит от степени их замещения и природы протонной кислоты. Для 2,4-диарилзамещенных производных в реакциях с хлорной, хлористоводородной, бромистоводородной и фтороборной кислотами наблюдается восстановление только одной двойной связи гетероцикла с образованием тиабициклоалкенов [48, 54].



Полученные таким образом конденсированные дигидротиопираны благодаря гидридной подвижности α -водородных атомов также способны подвергаться диспропорционированию при кипячении в трифторуксусной кислоте, образуя при этом тиопирильные соли и тиаациклогексаны в соотношении 1 : 2 [57, 58].

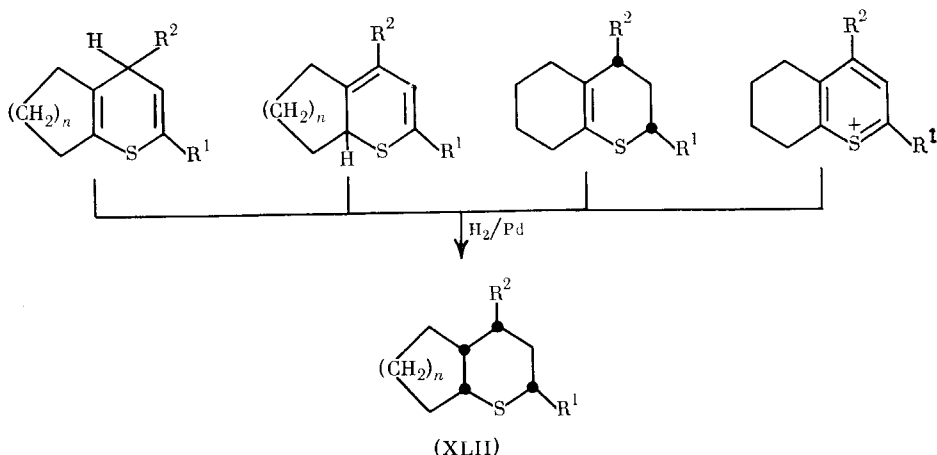
в) Ионное гидрирование 5,6-полиметилен-4Н(6Н)-тиопиранов и 2-тиабицикло[4.4.0]децен.

Восстановление названных бициклических сульфидов трифторуксусной кислотой и триэтилсианом при соотношении сульфид — силан — кислота 1 : 3 : 5 дает возможность получать с количественными выходами 2 α -R¹-4 α -R²-*цис*-1-тиадекалины (XLII) [51]. При ионном восстановлении, так же как и при диспропорционировании 5,6-полиметилен-4Н(6Н)-тиопиранов и 2-тиабициклоалкенов, образуются 2-тиабициклоалканы исключительно *цис*, *цис*, *цис*-конфигурации.

г) Жидкофазная гидрогенизация конденсированных 4Н(6Н)-тиопиранов, дигидротиопиранов, солей тиопирилия, 4Н-тиопиран-1,1-диоксидов.

Арилзамещенные 1-тиадекалины и 2-тиабициклононаны типа (XLII) образуются при гидрогенизации соответствующих ненасыщенных гетеро-

циклических соединений на 10%-ном Pd/C. Отмечается *цис*-присоединение водорода по кратным связям:



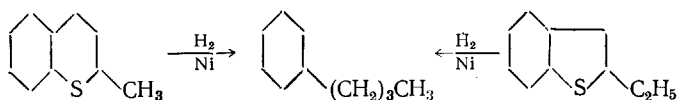
Гидрогенизацию тиопиранов и дигидротиопиранов проводят при 100° и начальном давлении водорода 50 ат [48, 49], восстановление тетрафторбората 2,4-дифенил-5,6-тетраметилтиопирилия требует более жестких условий (температура 100° и давление водорода 100 ат) [60]. Выходы тиациклогексанов (XLI) из тиопиранов и дигидротиопиранов составляют 75—80%, а из солей 5,6-полиметилтиопирилия — 60%.

При гидрогенизации 1,1-диоксидов 2,4-дифенил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидротиохромена и 2,4-дифенил-5,6-тетраметил-4Н-тиопирана в тех же условиях (100°, 50 ат) на 10%-ном Pd/C восстанавливаются только двойные связи гетероцикла, а сульфонильная и карбонильная группы не затрагиваются [61, 62].

III. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Комплексы с сулемой, сульфоксиды, сульфоны, сульфимиды, сульфониновые соли, илidy — традиционный перечень производных сульфидов с открытой цепью или насыщенных циклических сульфидов. Свойства конденсированных тиациклогексанов имеют много общего со свойствами названных сульфидов, однако любые химические превращения оказываются теснейшим образом связанными со стереохимией этих интересных систем. Именно стереохимический аспект исследования приобрел особое значение в последнее время.

Реакция десульфуривания на Ni-Ренея, которая широко использовалась при изучении сульфидов нефтяного происхождения, практически не нашла применения в химии конденсированных тиациклогексанов, главным образом, из-за сложности объектов и развития современных спектральных методов (ЯМР ^1H и ^{13}C). Десульфуривание конденсированных циклических сульфидов часто не позволяет сделать вывод даже о размере гетероцикла [2], не говоря уже о стереохимических особенностях строения:



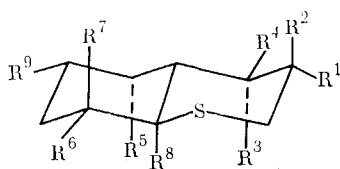
1. Комплексы с солями двухвалентной ртути

Другая реакция, тоже давно ставшая традиционной при исследовании сульфидов, — взаимодействие с солями ртути — используется для выделения и идентификации тиациклогексанов. В работах [21, 22, 24, 25] описаны комплексы *цис*- и *транс*-1-тиадекалинов, их алкилзамещенных производных и 2-тиабикло[4.3.0]нонана с хлоридом ртути состава $\text{R}_2\text{S} \cdot \text{HgCl}_2$.

2. Стереохимия *цис*- и *транс*-1-тиадекалинов

Исследование спектров ЯМР ^{13}C и ^1H большого числа незамещенных и метилзамещенных *цис*- и *транс*-1-тиадекалинов позволило сделать конформационные и конформационные отнесения [63]. Отнесение сигналов произведено методом двойного резонанса, параметризацией эффектов заместителей и сравнением с С- и N-аналогами. Исследованные тиадекалины получены как описано в работе [25].

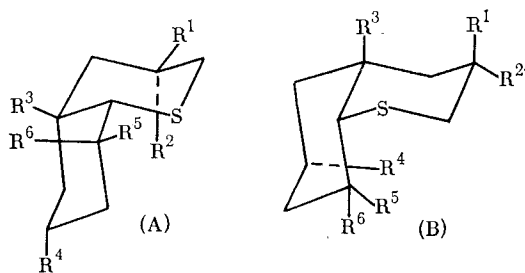
транс-1-Тиадекалины (XII)—(XX) представляют собой конформационно жесткие системы, для которых исключена кольцевая инверсия. В спектре ЯМР ^{13}C *транс*-1-тиадекалина (XII) обнаружено девять ожидаемых сигналов. Аналогичные данные получены для метилзамещенных *транс*-1-тиадекалинов. Не останавливаясь на обсуждении спектров, которое можно найти в работе [63], следует отметить, что сигналы аксиальных метильных групп в спектрах упомянутых сульфидов находятся в более сильном поле, чем сигналы экваториальных CH_3 -групп. Наиболее слабopольные сигналы соответствуют атомам С(9) и С(10).



(XII)–(XX)

В табл. 1 приведены параметры спектров ЯМР ^{13}C для незамещенных *цис*- и *транс*-1-тиадекалинов и некоторых их производных [63, 67, 69, 81, 92].

цис-1-Тиадекалин (XXVIII) при 30° подвергается медленной инверсии, о чем свидетельствует уширение пяти (из девяти) сигналов в спектре ЯМР ^{13}C . При -70° в спектре наблюдаются две группы сигналов, которые могут быть отнесены к конформерам (А) и (В) (соотношение 58:42) [63]:

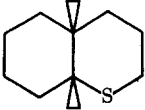
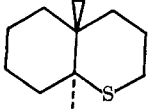
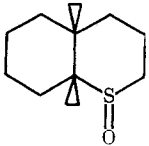
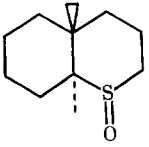


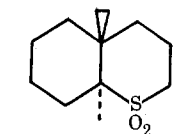
(XXVIII), (XXX)–(XXXV)

Спектры ЯМР ^{13}C метилзамещенных *цис*-1-тиадекалинов— $3\beta\text{-CH}_3$ (XXX), 10-CH_3 (XXXII) и $8\beta\text{-CH}_3$ (XXXV) также показали присутствие двух конформеров. Конформационное равновесие изучено методом низкотемпературного ЯМР ^{13}C [63]. В табл. 2 приведены соотношения конформеров, константы равновесия (K) и разница энергий (ΔG°).

Конформационно однородными при комнатной температуре являются $3\alpha\text{-CH}_3$ - (XXXI), $6\alpha\text{-CH}_3$ - (XXXIII) и $8\alpha\text{-CH}_3$ -*цис*-1-тиадекалин (XXXIV), причем первый из них находится в конформации (В), а два других — в конформации (А), в которых к минимуму сведены *син*-аксиальные взаимодействия между заместителем и метиленовыми группами кольца. Например, для сульфида (XXXIV) конформация (В) исключается благодаря двум *син*-аксиальным взаимодействиям CH_3 -группы с С(2) и С(4); в противоположность этому, в конформации (А) имеется только одно *гош*-взаимодействие CH_3 -группы и гетероатома.

Спектры ЯМР ^{13}C *цис*- и *транс*-1-тиадекалинов и некоторых производных в CDCl_3

Соединение	Конфигурация и конформация*	T, °C	Химические сдвиги δ , м. д.**									Ссылки
			C (2)	C (3)	C (4)	C (5)	C (6)	C (7)	C (8)	C (9)	C (10)	
	<i>цис</i> -А <i>цис</i> -В	—70	29,92	21,10	32,50	24,40	26,69	28,88	31,86	43,11	36,01	[63]
		—70	23,59	28,28	24,92	34,22	19,61	28,28	27,34	40,41	36,75	
	<i>транс</i> -	30	30,04	28,23	34,40	34,56	26,34	26,76	32,58	47,01	44,27	[63]
	<i>цис</i> -А (β) <i>цис</i> -В (β)	—50	51,48	19,09	31,22	25,25	27,36	20,63	26,20	64,65	38,72	[67]
		—50	40,25	15,68	25,90	32,11	20,46	27,36	21,48	56,22	23,40	
	<i>транс</i> -(β) <i>транс</i> -(α)	+30	46,45	15,71	32,89	33,84	25,53	26,06	27,74	59,57	31,27	[69]
		+30	51,47	21,75	32,89	33,14	25,39	25,45	27,01	67,11	38,74	

*транс-*

+30

51,59

23,15

32,06

32,78

24,78

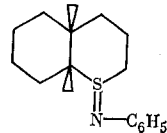
25,17

20,29

65,06

39,83

[69]

*цис*-А (β)

—45

48,44

19,95

30,80

(25,54)

27,13

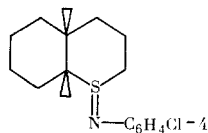
21,19

(25,96)

63,57

32,23

[67]

*цис*-В (α)
цис-А, В (β)
цис-А

30

38,80

(23,36)

(23,07)

32,56

20,78

25,95

16,34

54,37

35,38

[81]

30

47,79

19,70

30,34

25,61

27,97

21,81

25,61

63,25

37,44

—69

48,04

19,82

30,60

(25,53)

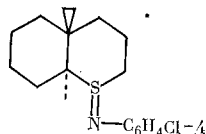
26,97

21,16

(25,79)

63,84

38,05

*транс*-(α)
транс-(β)

30

48,55

22,94

32,37

33,34

(25,54)

(25,28)

27,62

66,55

40,03

[81]

30

43,67

16,49

32,66

34,07

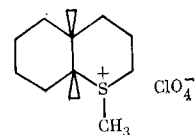
(25,86)

(25,24)

28,11

59,46

31,75

*цис*-В (α)
цис-А (β)
цис-В (β)

+70

34,38

23,45

23,85

34,59

19,47

26,43

20,27

49,48

35,97

[92]

—68

40,00

18,29

29,82

(25,75)

(25,94)

20,91

26,77

57,13

36,41

—68

29,82

18,12

22,10

32,55

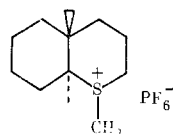
19,67

26,77

24,47

48,49

27,93

*транс*-(α)
транс-(β)

—30

41,32

23,35

31,84

33,82

(25,48)

(25,81)

28,52

58,83

40,30

[92]

+30

36,41

16,10

30,80

33,94

(25,43)

(26,75)

28,69

52,50

34,42

* β — заместитель расположен по одну сторону кольца с атомом водорода при С (10), α — по другую сторону от атома водорода при С (10).
 ** В скобках приведены значения химических сдвигов, отнесение которых предположительно.

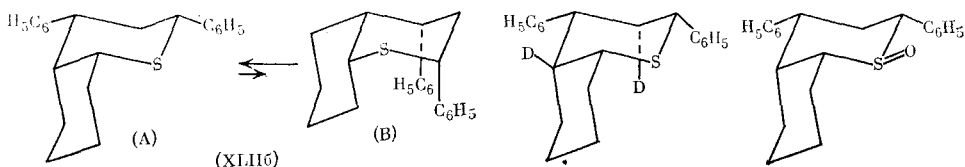
Таблица 2

Конформационные переходы в подвижных *цис*-1-тиадекалинах* [63]

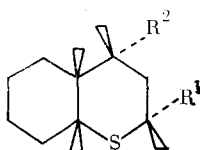
Соединение	(А), %	(В), %	K	ΔG° , ккал/моль
<i>цис</i> -1-тиадекалин (XXVIII)	58	42	1,4	+0,14
3 β -CH ₃ - <i>цис</i> -1-тиадекалин (XXX)	95	5	19	+1,2
10-CH ₃ - <i>цис</i> -1-тиадекалин (XXXII)	33	67	0,49	-0,29
8 β -CH ₃ - <i>цис</i> -1-тиадекалин (XXXV)	17	83	0,23	-0,65

* В CHCl₃ при -68° С.

Конфигурационные и конформационные отнесения для 2,4-дифенил-1-тиадекалина, полученного как описано в [49, 56, 59], сделаны на основании исследования спектров ЯМР ¹H (80 МГц) самого сульфида, его 3,10-дидейтеропроизводного и 1-оксида в присутствии Eu(dpm)₃ [50]. Установлено, что исследуемый сульфид имеет *цис,цис,цис*-конфигурацию и существует в конформации (А), что обусловлено дестабилизацией другого конформера за счет *син*-аксиального взаимодействия фенильных групп друг с другом и с С(6), С(8).



С целью установления конфигурации и предпочтительной конформации были изучены спектры ЯМР ¹³C при комнатной температуре для 2-арил- и 2,4-диарил-1-тиадекалинов (XLII), полученных в реакции диспропорционирования и ионного гидрирования конденсированных 2-арил- и 2,4-диарил-5,6-тетраметил-4Н(6Н)-тиопиранов и соответствующих дигидротиопиранов, а также при их гидрогенизации. Отнесение сигналов сделано с помощью спектров с неполной развязкой от протонов и сопоставления экспериментальных спектров с теоретическими; последние рассчитывались с использованием известных параметров спектров ЯМР ¹³C незамещенных *цис*- и *транс*-1-тиадекалинов [63] и инкрементов экваториальной фенильной группы в замещенном циклогексане [64].

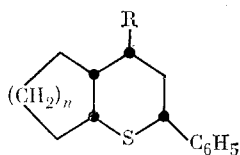


(XLII)

- а) R¹ = C₆H₅, R² = H; б) R¹ = R² = C₆H₅; в) R¹ = C₆H₅,
R² = C₆H₄OCH₃-4; г) R¹ = C₆H₄OCH₃-4, R² = C₆H₅;
д) R¹ = C₆H₅, R² = C₆H₃(OCH₃)₂-3,4

Соединения (XLII а—д) относятся к ряду *цис*-1-тиадекалина. Все они имеют 2 α -R¹-4 α -R²-конфигурацию у С(2) и С(4) и отличаются конформационной жесткостью, как уже отмечалось выше для сульфида (XII.116) [50, 51].

В работе [65] приведены дипольные моменты некоторых арилзамещенных *цис*-1-тиадекалинов (XLII а, б, д), а также 2-тиабицикло[4.3.0]-нонанов (XLII е), R=H и (XLII ж), R=C₆H₅, измеренные методом Дебая в бензоле при 20°. Дипольные моменты изменяются в пределах 1,51—1,96 Д:



(XLIIa, б, д-ж)

R	z	μ, Д	n	μ, Д
H	1	1,63	2	1,91
C ₆ H ₅	1	1,51	2	1,82
C ₆ H ₃ (OCH ₃) _{2-3,4}	—	—	2	1,96

Как видно из схемы, дипольные моменты соответствующих 2-тиабикло[4.3.0]нонанов на 0,28—0,31 Д меньше, чем у *цис*-1-тиадекалинов с теми же заместителями. В то же время отмечается незначительное уменьшение (на 0,008 Д) при переходе от насыщенных систем к 5,6-полиметилен-4Н-тиопиранам, что может служить указанием на экваториальное положение заместителей. Это соответствует структуре арилзамещенных *цис*-1-тиадекалинов (XLII а—д) (арильные группы в экваториальном положении) и позволяет предполагать, что арилзамещенные 2-тиабикло[4.3.0]нонаны имеют аналогичное строение.

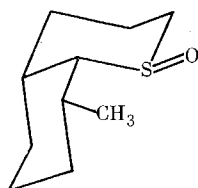
3. Сульфоны и сульфоксиды

а) Методы синтеза

Некоторые сульфоны уже описаны выше в связи с рассмотрением методов синтеза, так как их образование связано с использованием сульфонилсодержащих соединений в качестве исходных веществ для синтеза гетероциклической системы. При окислении конденсированных тиациклогексанов, так же как и тианов, образуются S-оксиды или при избытке окислителя S,S-диоксиды. Из окислителей применяют перекись водорода [21, 22, 24, 38, 66], *м*-хлорнадбензойную кислоту [25, 67], гидроперекись *трет*-амила в присутствии MoCl или Mo(CO)₆ [68]. В литературе описаны сульфоны 1-тиадекалина [21, 69], 4-метил-1-тиадекалина [22], 2-тиабикло[4.3.0]нонана [24], 4-окси-2-метил-1-тиадекалина [68], 2-метил-1-тиадекалина [68], 3-арил- и 3,5-диарил-2-тиабикло[4.3.0]нонанов [59], 2-арил- и 2,4-диарил-*цис*-1-тиадекалинов [59], сульфоксиды 2-метил-1-тиадекалинов [38, 68], 6-метил- и 8-метил-*цис*-1-тиадекалинов [25], 2-арил- и 2,4-диарил-*цис*-тиадекалинов [49].

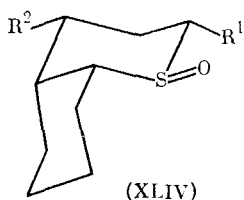
При окислении *транс*-1-тиадекалина рассчитанным количеством *м*-хлорнадбензойной кислоты получают сульфоксиды α- и β-конфигурации с выходом 55% [69]. В идентичных условиях из *цис*-изомера образуется смесь 79:21 диастереомерных *цис*-1-тиадекалин-1-оксидов α- и β-конфигурации. Кристаллизацией сырого продукта из смеси эфир—петролейный эфир удалось выделить чистый *цис*-1-тиадекалин-1β-оксид (выход 56%) [67].

Окисление *м*-хлорнадбензойной кислотой конформационно жестких 6α-метил-*цис*-1-тиадекалина (XXXIII) и 8α-метил-*цис*-1-тиадекалина (XXXIV), существующих в конформации (A) [63], приводит только к β-сульфоксидам (выход до 90%), образование α-сульфоксидов исключается из-за сильного *син*-аксиального взаимодействия [25, 63], например:



(XLIII) 8α-CH₃.

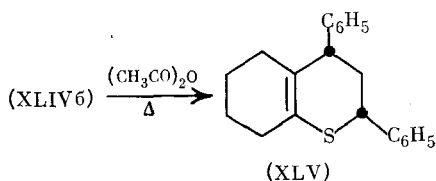
При окислении конформационно жесткого 2 α , 4 α -дифенил-*цис*-1-тиадекалина (XLII б) рассчитанным количеством перекиси водорода наблюдается образование сульфоксида β -конфигурации (с экваториальной S—O-связью) [50]. Аналогично получены сульфоксиды (XLIVa—г) и, хотя отнесение конфигурации у атома серы не сделано, можно с уверенностью сказать, что сульфинильная группа в них экваториальна [49]:



а) R¹ = C₆H₅, R² = H; б) R¹ = R² = C₆H₅; в) R¹ = C₆H₅, R² = C₆H₄OCH₃-4; г) R¹ = C₆H₄OCH₃-4, R² = C₆H₅

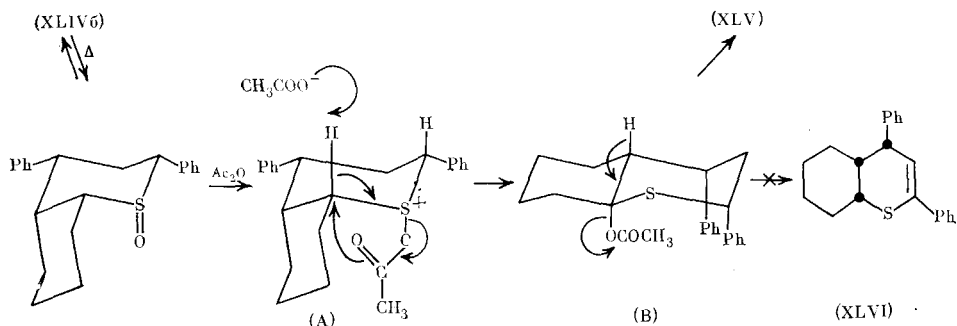
б) Перегруппировка Пуммерера

В условиях реакции Пуммерера при кипячении 2 α , 4 α -дифенил-*цис*-1-тиадекалин-1-оксида (XLIVб) в уксусном ангидриде образуется продукт перегруппировки — *цис*-3,5-дифенил-2-тиабицикло[4.4.0]децен- $\Delta^{1,6}$ (XLV) [70]:



Структура сульфида (XLV) установлена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Оба фенильных заместителя занимают экваториальное положение. Конформация обоих циклов — искаженное полукресло [70].

Согласно общепринятому механизму перегруппировки ациклических сульфоксидов, из двух стадий (О-ацилирование и депротонирование) лимитирующей является вторая, причем образующийся ирид стабилизируется за счет 3d-орбиталей атома серы и атакуется внешним ацетат-анионом. При перегруппировке сульфоксида (XLIVб), несмотря на более кислый характер водорода при С(2) в ониевом интермедиате (А), не наблюдается образование *цис*, *цис*-3,5-дифенил-2-тиабицикло[4.4.0]дец-3-ена (XLVI):



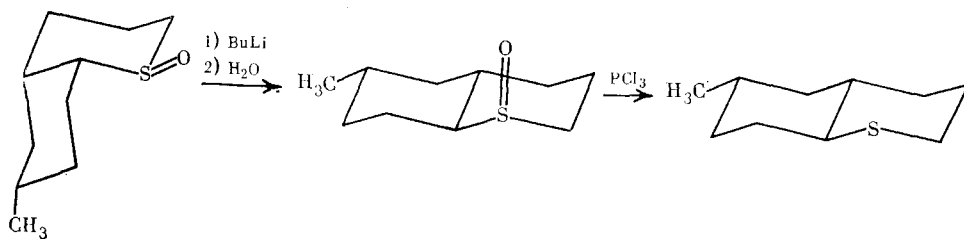
Это дает основание предполагать, что перегруппировка ониевого интермедиата (А) в 9-ацетоксипроизводное (В) происходит, вероятно, внутримолекулярно, как это показано на схеме, и путем *транс*-элиминирования приводит к конечному продукту (XLV). Отсутствие в продуктах реакции изомера (XLVI) свидетельствует о том, что заместитель при С(2)

стерически препятствует образованию 2-ацетоксипроизводного и, следовательно, изомера (XLVI).

Из смеси четырех изомерных 2-метил-1-тиадекалин-1-оксидов, в которой преобладали 2 β -метил-*транс*-1-тиадекалин-1-оксид (89%) и 2 α -метил-*транс*-1-тиадекалин-1-оксид (7%), в условиях перегруппировки Пуммерера получен 3-метил-2-тиабицикло[4.4.0]дец-3-ен [71], что следует также объяснить чувствительностью реакции к стерическим факторам.

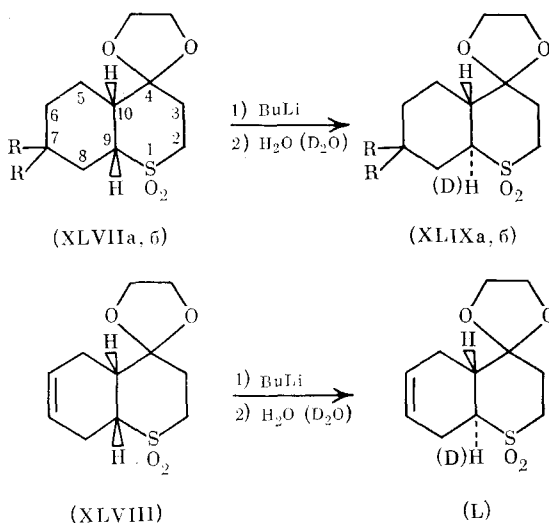
в) СН-Кислотные свойства сульфонов и сульфоксидов

цис, транс-Изомеризация сульфонов и сульфоксидов с BuLi и последующее восстановление SO-группы действием PCl₃ используется для получения, например, 6 α -метил-*транс*-1-тиадекалина, который другими методами получается с низким выходом [25, 63]:



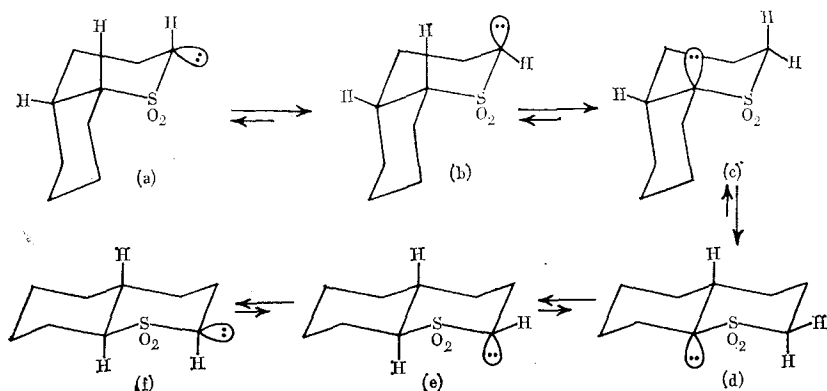
Как показали расчеты, *транс*-изомеры сульфоксидов стабильнее *цис*-изомеров на 1,7 ккал/моль [72]. Сульфоксидная группа в них аксиальна, так же как и в тиан-1-оксидах [73, 74]. Последовательным действием бутиллития и D₂O на сульфоксиды удастся получить дейтеропроизводные, например 9-метил-*транс*-1-тиадекалин-2,2-*d*₂-1-оксид [25].

Изучена стереохимия металлирования *цис*-сульфонов (XLVIIa), R=H, (XLVIIб) R₂=OCH₂CH₂O и (XLVIII) действием *n*-бутиллития в бензоле при нормальной температуре. Гидролиз литийсульфонов приводит к *транс*-изомерам (XLIX), (L) [43, 75]:



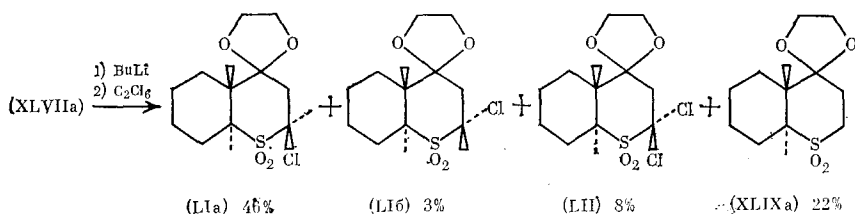
цис-транс-Изомеризация, включающая инверсию конфигурации у С(9), является внутримолекулярным процессом, что установлено изучением реакции при различных соотношениях реагентов. Структура конечных продуктов подтверждена спектрами ЯМР ¹H и ¹³C. Авторы полагают [43, 75], что BuLi атакует экваториальный атом водорода при С(2), причем образующийся α -сульфонил-карбанион (а) находится в равновесии с анионом (б) имеющим обращенную конфигурацию. Внутримоле-

кулярный перенос протона ведет к аниону (с), который в результате ряда протонных сдвигов превращается в анион (f).



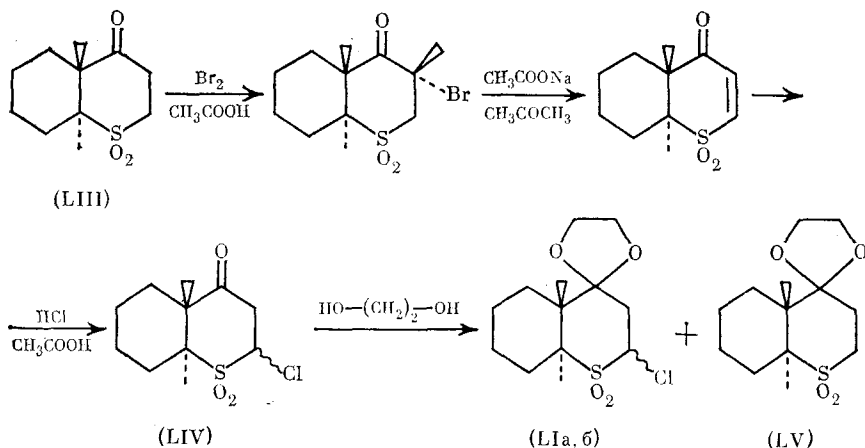
При кипячении сульфонов (XLVII), (XLVIII) с NaOD в смеси D₂O — диоксан (12 ч) получают тридейтерированные сульфоны с сохранением конфигурации при C(9), что объясняется малым временем жизни сульфонилкарбаниона в протонной среде по сравнению со скоростью инверсии [43]. Мягкие условия обмена (pH=8,5) в опыте с сульфеном (XLVIIa) ведут к обмену только экваториального H(2), о чем судят по исчезновению его сигнала (δ 2,87) в спектре ПМР. Это первый пример, показывающий разницу в кинетической кислотности между экваториальными и аксиальными атомами водорода при C(2) в сульфонах типа (XLVII) [43].

Хлорирование литийсульфонилкарбанионов, полученных из *цис*-сульфона (XLVIIa) гексахлорэтаном приводит к смеси *транс*-сульфонов (LIa, б), (LII) и (XLIXa). Продукты, содержащие хлор при C(9), не были обнаружены [75]:



Аналогично ведут себя в указанных условиях сульфены (XLVIIб) и (XLVIII).

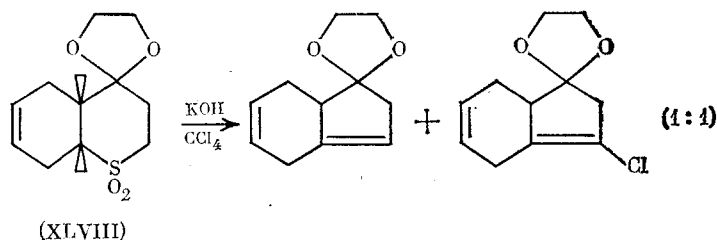
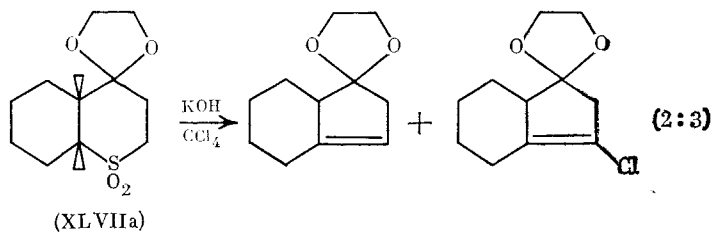
транс-1-Тиадекалон-1,1-диоксид (LIII) может быть превращен в диастереомерные 2-хлор-*транс*-4-тиадекалон-1,1-диоксиды (LIV) и далее в ацетали (LIa, б) по схеме:



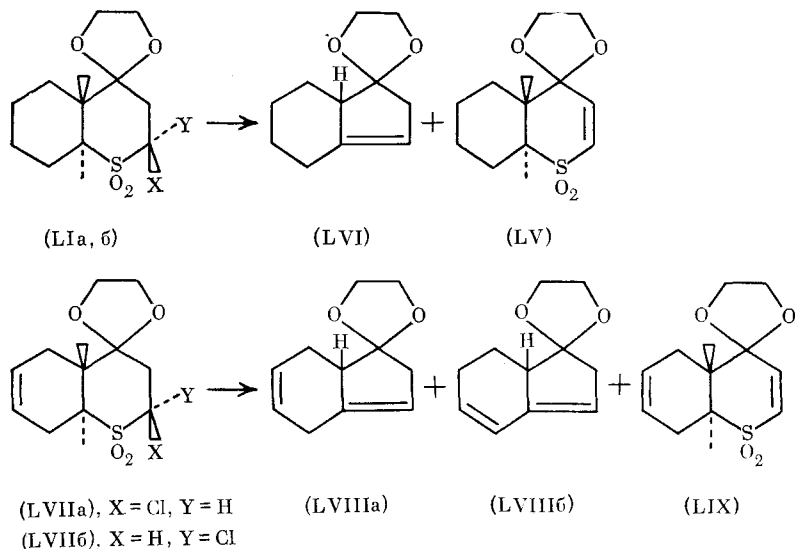
Хлорпроизводные (LIa, б) в этих реакциях получаются с низким выходом, что делает более предпочтительным галогенирование литийпроизводных [75]. Кроме того, отмечается образование в значительном количестве продукта элиминирования (LV).

г) Реакция Рамберга — Бэклунда

4,4-Этилендиокси-*цис*-1-тиадекалин-1,1-диоксид (XLVIIa) и его ненасыщенный аналог (XLVIII) при действии KOH/CCl₄ по реакции Рамберга — Бэклунда превращаются в ацетали гидринденона и их хлорпроизводные [76]:



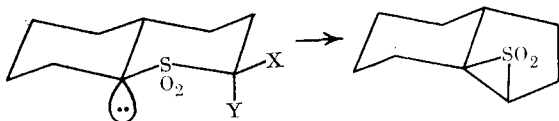
При взаимодействии α -галогенсульфонов (LIa, б), (LVII) *транс*-конфигурации с *трет*-бутилатом калия (натрия) реакция Рамберга — Бэклунда может конкурировать с 1,2-элиминированием галогеноводорода [77]. Более полярный диметилсульфоксид (ДМСО), благоприятствует реакции Рамберга — Бэклунда, а в менее полярном диметоксиэтаноле (ДМЭ) преобладает 1,2-элиминирование. Показано, что *транс*-сульфон (LVIIa) преимущественно образует диены (LVIIIa) и (LVIIIб), последний в результате аллильной перегруппировки [77]:



Эпимеры *транс*-сульфона (LVIIa, б) ведут себя различно в реакции с *трет*-бутилатом калия в ДМЭ: изомер (LVIIa) с экваториальным га-

логеном образует диены (LVIIIa, б), а изомер (LVIIб) с аксиальным галогеном претерпевает 1,2-элиминирование с образованием винилсульфона (LIX).

Установлено [77], что реакция Рамберга — Бэклунда, ведущая к олефину, протекает для *транс*-сульфонов с галогеном в экваториальном положении ($X=Cl$, $Y=H$) через *Z*-эписульфен (*Z*-конфигурация сульфониальной группы по отношению к углеродному водороду):



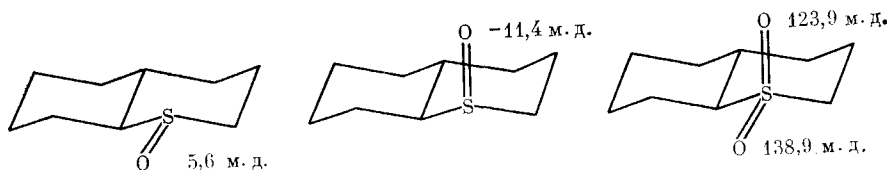
В заключение следует отметить, что *цис*-конфигурация исходного сульфена является более благоприятной для реакции Рамберга — Бэклунда, чем *транс*-конфигурация [76, 77].

д) Спектры ЯМР ^{13}C и ^{17}O сульфоксидов и сульфенов

Исследование спектра ЯМР ^{13}C *цис*-1-тиадекалин-1 β -оксида показало, что он существует преимущественно (на 65%) в экваториальной конформации [67].

Спектры ЯМР ^{13}C 1 α -оксида, 1 β -оксида и 1,1-диоксида *транс*-1-тиадекалина описаны в работе [69], в которой обсуждается влияние сульфониальной и сульфониальной групп на химические сдвиги углеродных атомов (C_β , C_γ). Отнесение сигналов к аксиальной и экваториальной конформациям диастереомерных сульфоксидов основано на разнице в химических сдвигах атомов C_β и C_γ . Так, из двух диастереомерных *транс*-1-тиадекалин-1-оксидов изомер с наиболее сильнополольным C_γ -сдвигом и наименее слабополольным C_β -сдвигом относят к β -конфигурации ($S=O$ аксиальная) (табл. 1). В сравнении с *транс*-1-тиадекалином введение сульфониальной группы в молекулу ведет к дезэкранированию углеродных атомов в β -положении ($C(3)$, $C(9)$), что объясняется влиянием индуктивного эффекта частично положительно заряженной серы в SO -группе и β -эффекта кислородного заместителя у атома серы [69].

Изучены спектры ЯМР ^{17}O сульфоксидов и сульфена *транс*-1-тиадекалина. β -Изомер с аксиальным сульфониальным атомом кислорода дает сигнал в более сильном поле, чем α -изомер с экваториальной SO -группой ($\Delta\delta$ 17 м. д.), что служит подтверждением экранирования за счет γ -гош-взаимодействия с CH_2 -группой [78]:



Как видно из схемы, сульфониальные атомы кислорода сильно дезэкранированы по сравнению с сульфониальными. Сигнал аксиального атома кислорода (δ 123,9 м. д.) находится в более сильном поле, чем сигнал экваториального атома (δ 138,9 м. д.) [78].

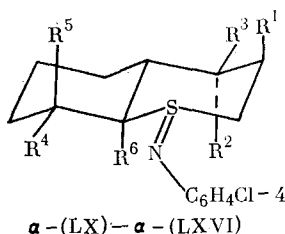
4. *цис*- и *транс*-1-Тиадекалин-1-N-арилимиды

а) Синтез *цис*- и *транс*-1-тиадекалин-1-N-арилимидов

Сульфимиды — новый класс производных тиадекалинов. Их можно рассматривать как изоэлектронные аналоги сульфоксидов. В работах [79—82] описаны методы их синтеза, механизм образования, структура и химические свойства. Реакции *цис*- и *транс*-1-тиадекалинов с 4-хлор-

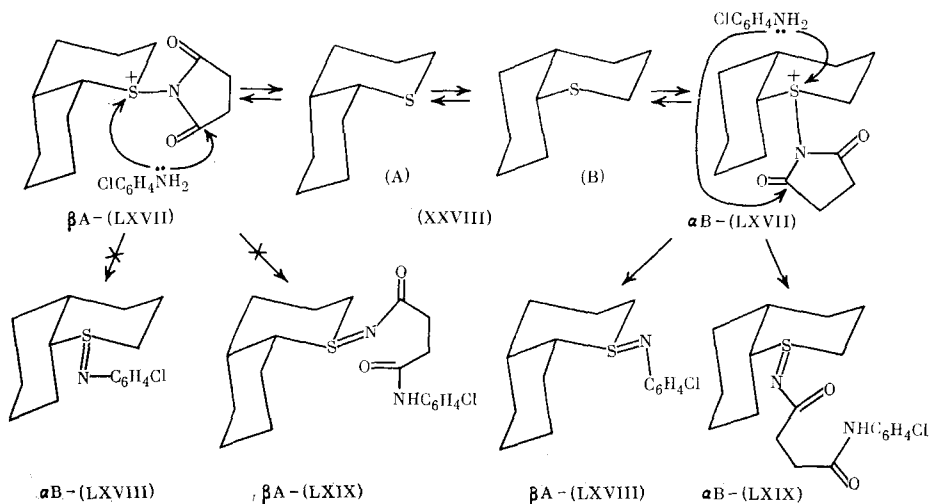
анилином и небольшим избытком N-хлорсукцинимид (HXC) или *трет*-бутилгипохлорита ведут к образованию конфигурационно однородных кристаллических N-4-хлорфенилсульфимидов [79, 80]. Сульфимиды могут быть также получены из сульфоксидов действием P_2O_5 и 4-хлоранилина [80]. Конфигурация и предпочтительная конформация (в случае подвижных систем) в ряду *цис*- и *транс*-1-тиадекалин-1-N-4-хлорфенилсульфимидов определены с помощью спектров ЯМР 1H и ^{13}C [81].

В реакциях *транс*-1-тиадекалинов (XII), (XIV)—(XVI), (XVIII)—(XX) с 4-хлоранилином и HXC или *трет*-бутилгипохлоритом наблюдается образование сульфимидов (LX)—(LXVI) α -конфигурации с экваториальной SN-связью [79, 80]. Даже из 8α -метил-*транс*-1-тиадекалина (XVIII) получен сульфимид α -(LXIV), несмотря на невыгодное взаимное расположение экваториальной метильной группы и SN-связи [80].



(LX): все R = H; (LXI): $R^1 = 3\beta\text{-CH}_3$; (LXII): $R^2 = 4\alpha\text{-CH}_3$; (LXIII): $R^3 = 4\beta\text{-CH}_3$;
(LXIV): $R^4 = 8\alpha\text{-CH}_3$; (LXV): $R^5 = 8\beta\text{-CH}_3$; (LXVI): $R^6 = 9\text{-CH}_3$

Конформационно подвижный *цис*-1-тиадекалин (XXVIII) с 4-хлоранилином и HXC дает только сульфимид β -(LXVIII), в основном в конформации (A), и продукт раскрытия цикла α B-(LXIX) с α -конфигурацией у атома серы [79, 80]. Ниже приведен предполагаемый механизм реакции с учетом предпочтительных конформаций продуктов реакции:



В качестве интермедиатов образуются, вероятно, соответствующие сукцинимидилсульфонийхлориды. Замещение сукцинимидильной группы в α B-(LXVII) 4-хлоранилином происходит с инверсией по сере и ведет к сульфимиду β A-(LXVIII); продукт α B-(LXIX) образуется из той же азасульфониевой соли в побочной реакции при раскрытии сукцинимидильного кольца в результате атаки на карбонильную группу, причем конфигурация у атома серы не изменяется [80]. Аксиальная атака 4-хлоранилина по атому серы в интермедиате α B-(LXVII), возможно, облегчена способностью соединения к инверсии в переходном состоянии.

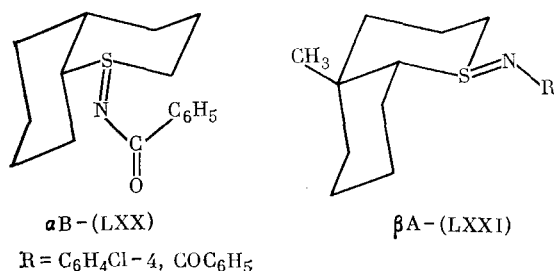
Отсутствие соединений α B-(LXVIII) и β A-(LXIX) в продуктах реакции авторы [80] объясняют тем, что аксиальная атака в интермедиате β A-(LXVII) должна быть затруднена из-за взаимодействия с метило-

выми группами циклогексанового кольца (C(5), C(7)), определенные затруднения может создавать и противоион [80].

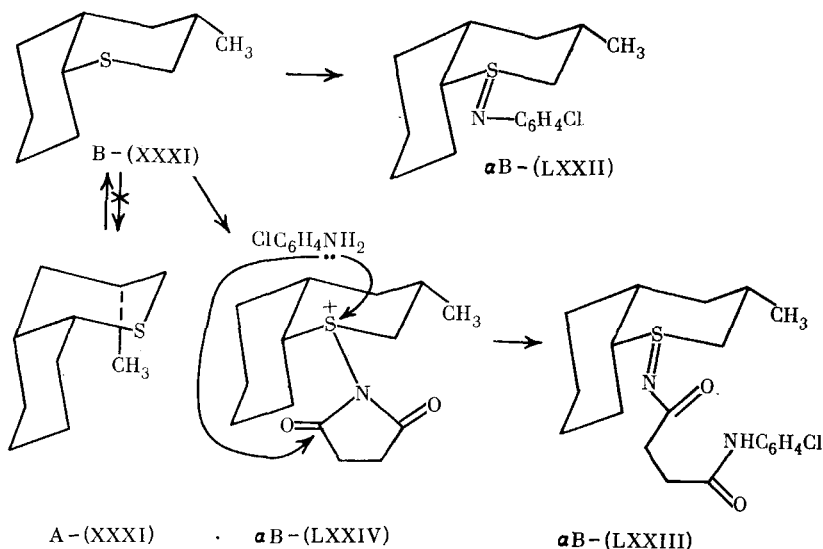
Основанием для предположения о возможном образовании азасульфониевых солей в условиях реакции служит тот факт, что диметилсульфид с НХС дает кристаллический сукцинимидилсульфонийхлорид [83]. На их образование указывают также продукты с открытой цепью типа α B-(LXIX), которые были обнаружены в количестве до 30% в аналогичных реакциях метилзамещенных *цис*-1-тиадекалинов.

Однако не во всех случаях можно удовлетворительно объяснить результаты с учетом рассмотренного механизма. Так, в реакции *цис*-1-тиадекалина с N-бромбензамидом образуется только бензоилимид с α -конфигурацией α B-(LXX).

10-Метил-*цис*-1-тиадекалин в реакции с 4-хлоранилином /НХС или N-бромбензамидом дает в обоих случаях продукты (LXXI) с β -конфигурацией в конформации А, хотя сам исходный сульфид существует на 67% в конформации В (при -70°) [80]:

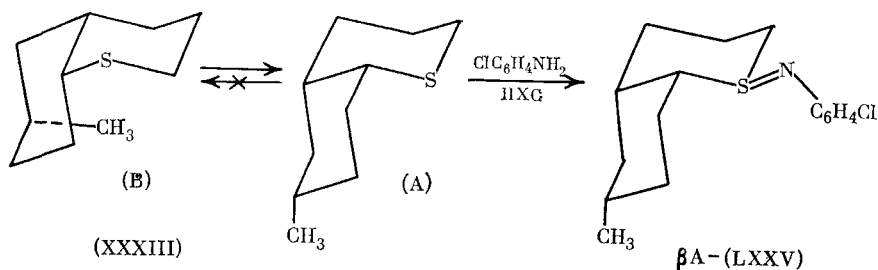


В случае 3 α -метил-*цис*-1-тиадекалина (XXXI) в аналогичной реакции были выделены с хорошими выходами имид α B-(LXXII) и продукт раскрывания цикла сукцинимид α B-(LXXIII) [80]:

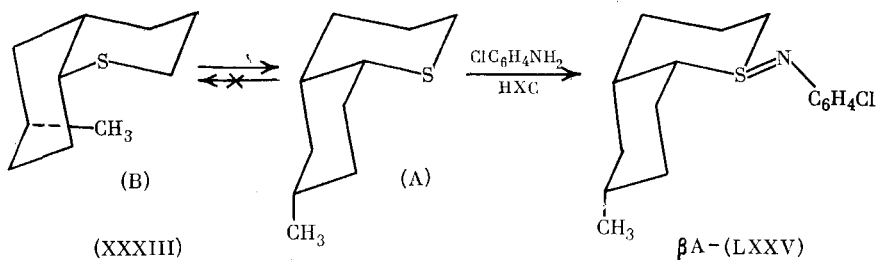


Аксиальная атака на интермедиат α B-(LXXIV) должна была бы привести к β -сульфимиду в конформации (В) с аксиальной SN-связью, поскольку кольцевая инверсия в конформации (А) запрещена *син*-аксиальным взаимодействием между CH_3 -группой и C(5). Эта атака менее выгодна, очевидно, чем конкурентная атака азасульфониевой соли α B-(LXXIV) по карбонилу, в результате которой возникает продукт с открытой цепью (α B-(LXXIII)). Образование сульфимида α B-(LXXII) должно быть объяснено иначе.

Из 6 α -метил-*цис*-1-тиадекалина (XXXIII), для которого кольцевая инверсия запрещена *син*-аксиальным взаимодействием между метильной группой и С(4), образуется с хорошим выходом сульфимид конфигурации β A-(LXXV) [80]:



Сульфимид β A-(LXXVI) получают с очень низким выходом из 8 α -CH₃-*цис*-1-тиадекалина (XXXIV), для которого предпочтительна конформация (A) благодаря сильному *син*-аксиальному взаимодействию между метильной группой и С(2), С(4) [80]:



Приведенные факты не дают возможности составить единое представление о механизме образования сульфимидов в рассматриваемых реакциях тиадекалинов с 4-хлоранилином и НХС. Реакции с алкилзамещенными *цис*-1-тиадекалинами, как показано выше, чувствительны к изменениям в стерических требованиях и протекают различно с конформационно подвижными и конформационно жесткими сульфидами. В случае конформационно подвижных соединений реакция, вероятно, проходит через сукцинимидилсульфониевые соли и последующее замещение сукцинимидильной части с инверсией у атома серы. Предполагается, что образование сульфимидов с конформационно жесткими системами происходит с участием N-хлоранилина, который быстро реагирует с сульфидами, удаляя их из равновесной смеси, содержащей сульфид, НХС и азасульфониевую соль. Взаимодействие конформационно однородных *цис*-1-тиадекалинов с 4-хлоранилином и *трет*-бутилгипохлоритом приводит исключительно к сульфимидам с экваториальной SN-связью [80]. Высказано предположение о том, что реакция в присутствии *трет*-бутилгипохлорита также идет через N-хлоранилин. Трудно, однако, найти удовлетворительное объяснение тому, что незамещенный *цис*-1-тиадекалин (XXVIII) в этом случае дает сульфимиды α - и β -конфигураций в соотношении 1 : 2, а в реакции с НХС образуется только β -сульфимид β A-(LXXVIII), и наконец, с N-бромбензамидом возникает α -бензоилимид α B-(LXX) [79, 80]. Отсутствие данных о пирамидальной инверсии в N-арилсульфимидах не позволяет судить о том, достаточно ли низок барьер инверсии, чтобы она могла играть значительную роль. Однако по мнению авторов [79, 80], должны быть приняты во внимание процессы изомеризации, сопутствующие образованию SN-связи и ведущие к термодинамически более стабильным продуктам.

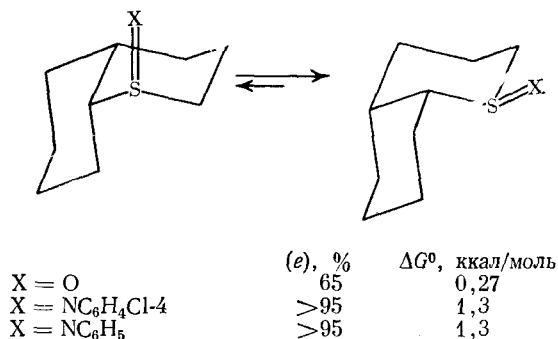
В противоположность окислению тианов в сульфоксиды, когда в зависимости от окислителя и условий окисления могут быть синтезированы оба изомера в почти чистом виде или в виде смеси, получение сульфимидов с аксиальной SN-связью затруднительно [73]. В то же время

известна инверсия конфигурации у атома серы в реакции сульфоксидов с арилсульфониламидами [84, 85].

Сульфимид с аксиальной SN-связью был получен из *транс*-1-тиадекалин-1 α -оксида с экваториальной SO-связью при действии P₂O₅ и 4-хлоранилина (выход 10%) [80]. Низкий выход продукта реакции объясняется тем, что в интермедиате, образующемся из сульфоксида и P₂O₅, аксиальная атака 4-хлоранилина по атому серы вновь затруднена и образование сульфида с аксиальной SN-связью невыгодно [80].

б) Конформационное равновесие

Методом низкотемпературного ЯМР ¹³C изучено конформационное равновесие для N-арилсульфимидов и сульфоксида *цис*-1-тиадекалина. Определены соотношение экваториального (*e*) и аксиального конформеров и разница их энергий ΔG^0 [67]. Сульфоксид и сульфимиды существуют преимущественно в экваториальной конформации:



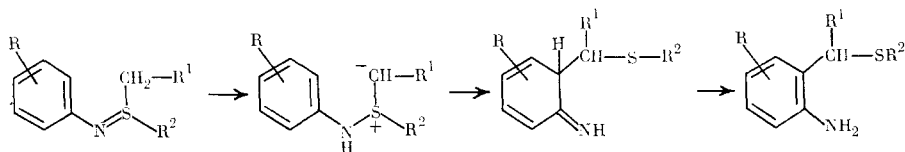
Множество факторов влияет на наблюдаемое конформационное равновесие: *син*-аксиальные взаимодействия между аксиальным заместителем у атома серы и атомами водорода при C(3) и C(5), *гош*-взаимодействия между группой S=X и α -атомами водорода, длина связи S=X, размер гетероатома и полярность связи. Вместе с тем, в *цис*-1-тиадекалине и его производных существенным является взаимодействие в одной из конформаций (B) между метиленовыми группами при C(2) и C(8), которое ответственно за некоторое преобладание конформации (A) в незамещенном *цис*-1-тиадекалине. В противоположность тиа-1-оксиду, в котором SO-группа предпочтительно аксиальна, *цис*-1-тиадекалин-1 β -оксид существует, как показано выше, преимущественно в экваториальной конформации, где исключается неблагоприятное взаимодействие между C(2) и C(8). Приведенные результаты для *цис*-1-тиадекалин-1 β -оксида, *цис*-1-тиадекалин-1 β -N-(4-хлорфенил)имида и аналогичного 1 β -N-фенилимида не обнаруживают заметного стерического *гош*-взаимодействия заместителя у атома серы с α -атомами водорода и в то же время указывают на влияние поляризации SX-связи. В аксиальной конформации группа SX (X=O, N-R) находится в *гош*-положении по отношению к двум C—C- и двум C—H-связям, в то время как в экваториальной форме SX-группа находится в *гош*-положении по отношению к четырем C—H-связям. Дипольные моменты, наведенные в этих связях диполем S—X, должны привести к увеличению доли аксиальной конформации при увеличении поляризации SX-группы, благодаря более высокой поляризуемости связи C—C. Авторы работы [67] находят это объяснение наиболее корректным.

в) Перегруппировка *цис*- и *транс*-1-тиадекалин-1-N-арилимидов в 2-арил-1-тиадекалины

Конфигурационно и конформационно однородные *цис*- и *транс*-1-тиадекалин-1-N-(4-хлорфенил)имиды способны подвергаться перегруппировке в соответствующие 2-(2-амино-5-хлорфенил)-1-тиадекалины. Кон-

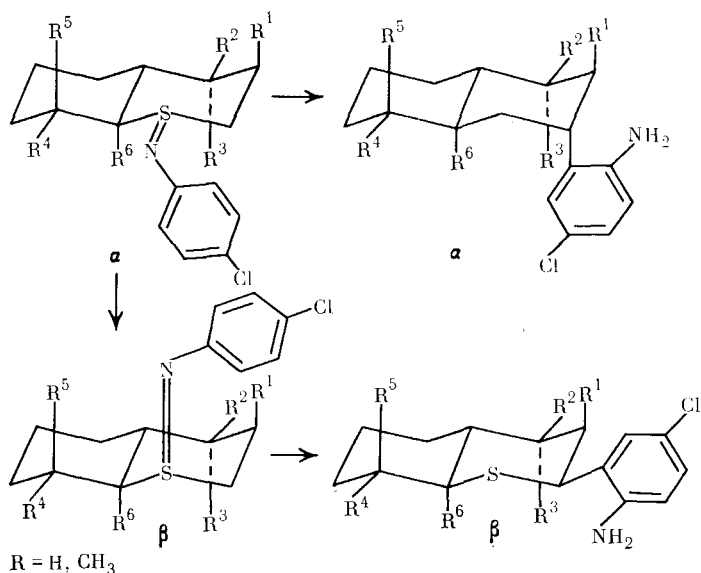
фигурационные отнесения для продуктов перегруппировки сделаны методом спектроскопии ЯМР ^1H [82].

Известно [86—90], что перегруппировка ациклических сульфимидов происходит через азасульфониевый илд, возникающий в результате переноса протона к азоту. Этот илд превращается в циклогексадиенонимин и далее путем [2,3]-сигматропной перегруппировки в продукт реакции. Показано, что скорость перегруппировки значительно больше скорости переноса протона [82]:



Перегруппировка 1-тиадекалин-1-*N*-арилимидов протекает труднее, чем для сульфимидов с открытой цепью, и требует более жестких условий (нагревание в триэтаноламине при 100—200°) [82]. В серии тиадекалинов при стерической незатрудненности перегруппировка протекает с высокой степенью стереоселективности (>95%): сульфимиды с экваториальной *SN*-связью дают продукты перегруппировки с аксиальным арильным заместителем, а сульфимиды с аксиальной *SN*-связью — продукты с экваториальным арильным заместителем. Результаты исследования подтверждают, что перегруппировка происходит через циклическое переходное состояние.

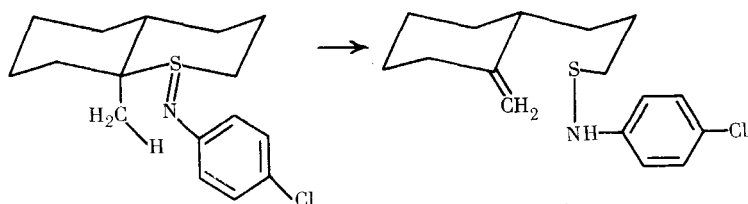
Из жестких *транс*-1-тиадекалин-1 α -имидов (с экваториальной связью) образуются в качестве основных продуктов 2 α -арил-*транс*-1-тиадекалины наряду с небольшим количеством (<5%) 2 β -изомеров. При увеличении температуры реакции от 100 до 200° количество 2 β -изомеров возрастает до 25% (по отношению к общему выходу).



Механизм перегруппировки аналогичен в общих чертах перегруппировке ациклических сульфимидов. Однако циклическое переходное состояние при образовании 2 α -арил-*транс*-1-тиадекалинов из 1 α -имидов, несомненно достигается труднее благодаря жесткости системы, и является более напряженным из-за стерического взаимодействия между аксиальными водородными атомами при C(4) и C(9) [82]. Это должно привести к возрастанию барьера перегруппировки 1 α -имидов в 2 α -арил-1-тиадекалин по сравнению с гибкими тиациклогексанимидами. Для объяснения образования 2 β -арил-1-тиадекалинов в рассматриваемых реакциях следует допустить возможность инверсии 1 α -имид \rightleftharpoons 1 β -имид,

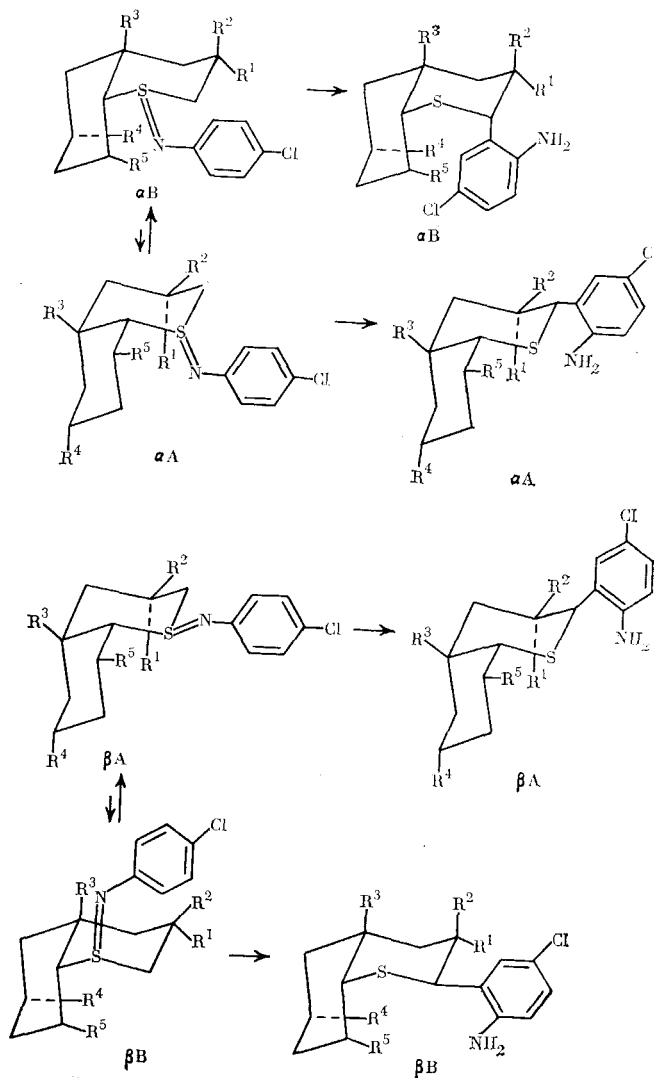
причем барьер инверсии, очевидно, сравним с барьером перегруппировки. Показано, что 1 β -имид легче перегруппировывается в 2 β -арил-транс-1-тиадекалин [82].

Из 9-метил-транс-1-тиадекалин-1 α -N-арилимида при нагревании в триэтаноламине получен неустойчивый сульфенамид. Метильная группа при С(9) в молекуле исходного сульфимида расположена аксиально и сближена с α -имидной группой, что оказывается благоприятным для внутримолекулярного переноса протона и расщепления цикла с образованием сульфенамида [83]:



Побочные реакции расщепления и элиминирования имеют место и в других случаях, но идентификация продуктов затруднена из-за их низкой устойчивости [82].

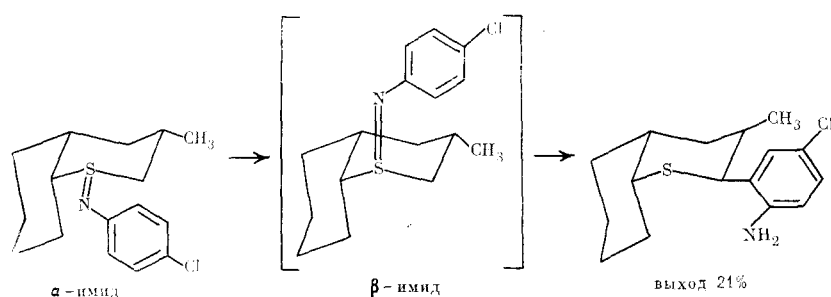
Сульфимиды незамещенного и метилзамещенных *цис*-1-тиадекалинов α - и β -конфигурации ведут себя различно в условиях перегруппи-



ровки. *цис*-1-Тиадекалин-1 β -арилимид дает только один продукт перегруппировки с арилом в β -положении, выход которого составляет 60%. Перегруппировка изомерного α -имида приводит к смеси α - и β -арилзамещенных продуктов, образующихся в соотношении 1:2 с общим выходом, не превышающим 12%.

При перегруппировке α -имидов в переходном состоянии неизбежно должны возникать сильные *син*-аксиальные взаимодействия между арильной группой и метиленовой группой в положении 8, что является причиной образования сульфенамидов в побочной реакции (CH_2 -группа находится в β -положении к имидной функции) и снижения выхода 2 α -арилзамещенных продуктов. Продукты перегруппировки существуют преимущественно в конформации с экваториальным арилом при C(2).

3 α -Метил-*цис*-1-тиадекалин-1 α -N-арилимид в условиях перегруппировки превращается в 2 β -арилзамещенный продукт, образование которого не следует из [2,3]-сигматропной перегруппировки исходного сульфимида. В условиях реакции, вероятно, идет изомеризация α -имида в β -имид, а последний претерпевает [2,3]-сигматропную перегруппировку в 2 β -арилзамещенный продукт [82]:

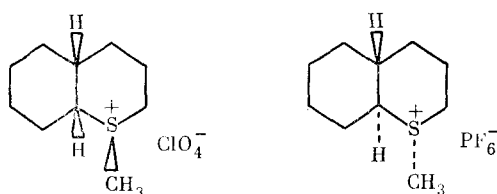


β -Сульфимида метилзамещенных *цис*-1-тиадекалинов (3 β - CH_3 -, 10- CH_3 -, 6 α - CH_3 - или 8 α - CH_3 -) при нагревании в триэтаноламине образуют 2 β -арилзамещенные продукты (выход 16—40%).

Таким образом, перегруппировка *цис*- и *транс*-1-тиадекалин-1N-арилимидов протекает с образованием связи C(2)-арил в *цис*-положении по отношению к сульфимидной функции в исходном имиде, т. е. супраповерхностно к сульфимидному фрагменту, при этом происходит перенос асимметрии с атома серы на углеродный атом C(2). Стереоспецифичность реакции обязана строгим требованиям сохранения орбитальной симметрии в процессе перегруппировки [82]. Перенос арильной группы в ангулярное положение не наблюдается.

5. S-Метилсульфониевые соли *цис*- и *транс*-1-тиадекалинов

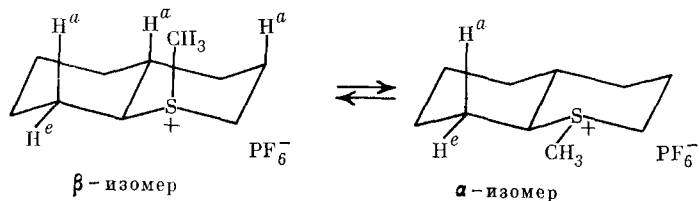
S-Метилсульфониевые соли *цис*- и *транс*-1-тиадекалинов получены метилированием иодистым метилом (с последующим обменом I^- на ClO_4^-) или триметилноксонийгексафторфосфатом [91]. Перхлорат 1 β -метил-*цис*-1-тиадекалиния представляет собой конформационно подвижную систему. Конформационное равновесие изучено методом спектроскопии ЯМР ^{13}C при низкой температуре в дейтероацетоне (соотношение экваториального и аксиального конформеров 3:2) [91, 92].



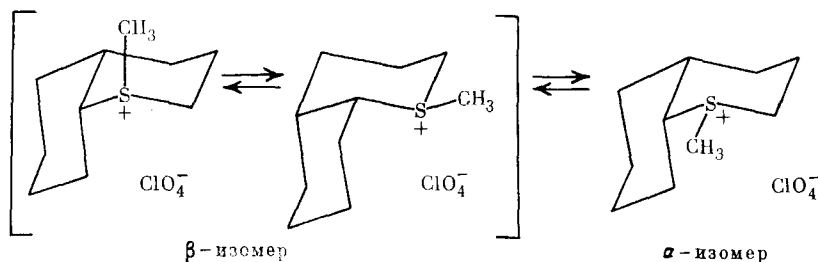
транс-1-Тиадекалин в реакции с гексафторфосфатом триметил оксония дает конфигурационно чистый 1α -CH₃-изомер [91].

Названные соли *S*-метил-*цис*- и *S*-метил-*транс*-1-тиадекалина при нагревании в дейтероацетонитриле подвергаются пирамидальной инверсии у атома серы, что позволяет наблюдать диастереомеры, не образующиеся при алкилировании, например, перхлорат 1α -метил-*цис*-1-тиадекалина или 1β -метил-*транс*-1-тиадекалина гексафторфосфат.

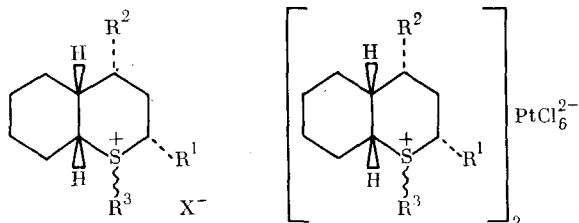
Для двух диастереомерных *S*-метилпроизводных *транс*-1-тиадекалина с экваториальным и аксиальным расположением SCH₃-группы разница свободных энергий $-\Delta G_{SCH_3}^0$ составляет $0,80 \pm 0,04$ ккал/моль; изомер с аксиальной метильной группой, очевидно, дестабилизирован за счет *син*-аксиальных взаимодействий с атомами водорода при C(3), C(10) и C(8) [91, 92]:



β -Изомер *S*-метил-*цис*-1-тиадекалиниевой соли существует в виде равновесной смеси двух конформеров с преобладанием экваториального ($\Delta G^0 = -0,24$ ккал/моль). При нагревании этой смеси наблюдается образование α -изомера в результате инверсии конфигурации у гетероатома. α -Изомер перхлората *S*-метил-*цис*-1-тиадекалина оказывается менее выгодным на 1,2 ккал/моль [92]:



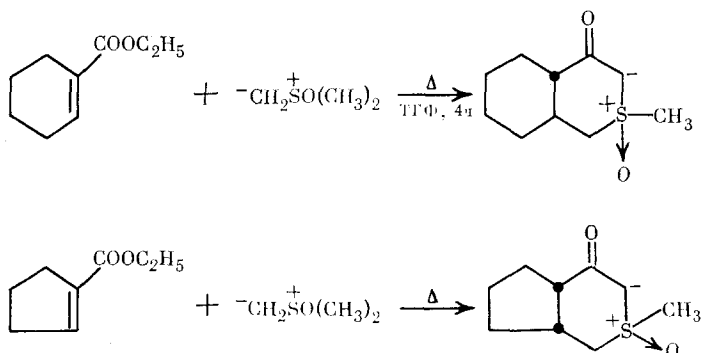
Алкилированием $2\alpha,4\alpha$ -диарил-*цис*-1-тиадекалинов бромуксусной кислотой, метиловым эфиром хлоруксусной кислоты, акриловой кислотой или метилакрилатом в присутствии хлористого водорода получают соответствующие сульфониевые соли [13]. При алкилировании обычно получаются смеси диастереомеров с преобладанием в смеси одного из них, однако конфигурация у серы не определена.



$R_3 = \text{CH}_2\text{COOH}, \text{CH}_2\text{COOCH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3; X^- = \text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-$

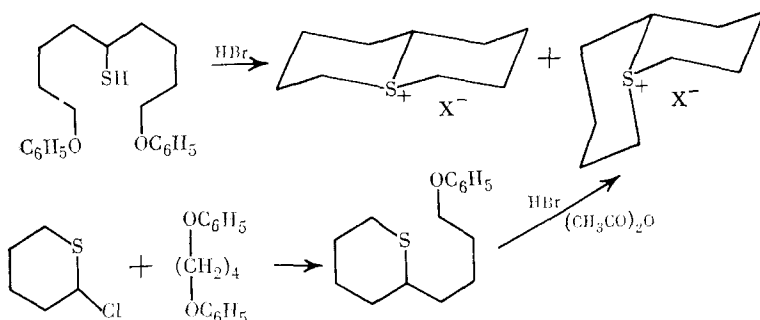
Оксосульфониевые соли конденсированных тиациклогексанов неизвестны. Не дала положительного результата наша попытка получить окосульфониевые соли метилированием 2,4-диарил-*цис*-1-тиадекалин-1-

оксидов иодистым метилом, т. е. методом, обычно используемым для синтеза ациклических оксосульфониевых солей. Однако в литературе [93, 94] описаны оксосульфониевые илиды, получаемые косвенным путем — при действии диметилсульфоксоний метилица на 1-карбэтоксикиклоалкены:



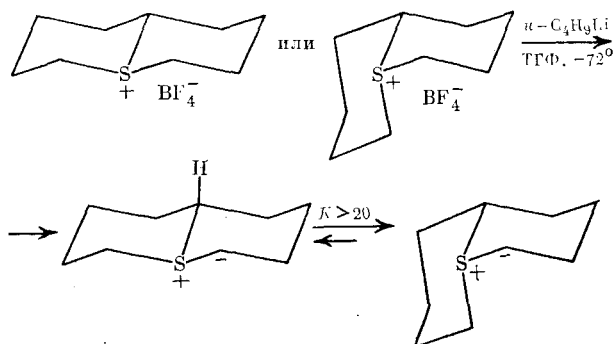
Эти оксосульфониевые илиды являются ценными полупродуктами в органическом синтезе, например, в синтезе производных циклогексана определенной конфигурации [93].

Перспектива использования сульфониевых солей и илидов на их основе в качестве возможных интермедиатов в органическом синтезе определяет интерес к солям 1-тиониабикло[4.4.0]декана [95—99]. Последние известны под названием солей Истмена [95] и представляют собой конденсированную гетероциклическую систему, в угловом положении которой находится сульфониевый центр. Они впервые были получены при нагревании 1,9-дифенокси-5-меркаптонона с бромистоводородной кислотой в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 2:3. Изомеры разделены методом препаративной колоночной хроматографии на силикагеле [95]. Соль Истмена может быть также получена из 2-хлортиабициклогексана и феноксибутилмагнийхлорида с последующей обработкой бромистоводородной кислотой [96]:

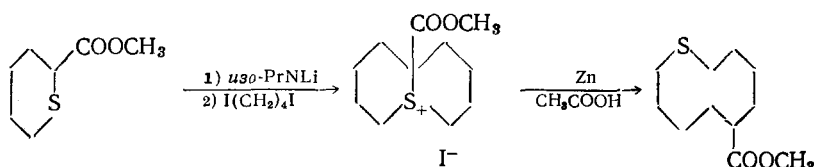


Каждый из изомеров при нагревании до 260—270° в хлороформе или хлористом метиле превращается в равновесную смесь *цис*- и *транс*-изомеров (3:2), образующуюся за счет пирамидальной инверсии у атома серы. Нагревание при более низкой температуре (110°) дает смесь с преобладанием *транс*-изомера (до 70%) [96].

Получены сульфониевые илиды из *цис*- и *транс*-1-тиониабикло[4.4.0]деканов и изучена их интерконверсия пирамидальной инверсией у атома серы. Показано, что минимум энергии обладает структура илида, в которой электронные пары карбаниона и гетероатома ортогональны [97—99].



Хотя более детальное рассмотрение этих интересных соединений в рамках настоящего обзора невозможно, следует отметить, что соли Истмена и илиды на их основе являются важными полупродуктами в синтезе макроциклических соединений с величиной кольца, недоступной при прямой циклизации, например, производных тиациклодекана [97]:



Алкилирование илидов 1-тиониабидицикло[4.4.0]деканов протекает стереоселективно, что открывает возможность введения новых хиральных центров на этой стадии [97].

ЛИТЕРАТУРА

1. Birch S. F. J. Inst. Petroleum, 1953, v. 39, p. 185.
2. Караулова Е. Н. Химия сульфидов нефти. М.: Наука, 1970.
3. Proell W. A. Пат. США. 2658038 (1953); С. А., 1954, v. 48, 3049.
4. Thompson R. B. Пат. США. 267761 (1954); С. А., 1954, v. 48, 10332.
5. Оболенцев Р. Д. Состав и свойства высокомолекулярной части нефти. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 9.
6. Shring R., Zeill K. Пат. ФРГ 1106314 (1961); РЖХим., 1962, 230251.
7. Moffet R. B., Strube R. E., Skaletzky L. J. Med. Chem., 1971, v. 14, p. 1088.
8. Nichio H., Ito T., Koedo T., Schibata U. Брит. пат. 1225080 (1971); РЖХим., 1972, 9H298.
9. Tweit R. C., Kreeder E. M., Muir R. D. J. Med. Chem., 1973, v. 16, p. 1161.
10. Brannigal L. H., Hodge R. B. Ibid., 1976, v. 19, p. 798.
11. Муринов Ю. И., Хисамутдинов Г. А., Никитин Ю. Е., Толстиков Г. А., Кантюкова Р. Г., Кривоногов В. П., Бодрова А. С. Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, с. 2784.
12. Оае С. Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975, с. 293.
13. Клименко С. К., Куликова Л. К., Тырина Т. И., Харченко В. Г. Хим.-фарм. ж., 1982, № 11, с. 38 (1318).
14. Jones N. D., Lewton D. A., Msonthi J. D., Taylor R. J. K. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, p. 2637.
15. Birch S. F., Dean R. A., Whitehead S. V. J. Org. Chem., 1954, v. 19, p. 1449.
16. Fabrisin S., Fatutta S., Risaliti A. Gazz. chim. Ital., 1977, v. 107, p. 15.
17. Fabrisin S., Fatutta S., Risaliti A. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1978, p. 1321.
18. Fatutta S., Risaliti A. Ibid., 1974, p. 2387.
19. Takaki K., Nakagawa K., Negoro K. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 4789.
20. Дронов В. И., Кривоногов В. П. Химия гетероцикл. соед., 1968, с. 952.
21. Дронов В. И., Кривоногов В. П., Никитин В. С. Там же, 1970, с. 335.
22. Дронов В. И., Кривоногов В. П. Там же, 1972, с. 622.
23. Дронов В. И., Кривоногов В. П. Там же, 1972, с. 1186.
24. Дронов В. И., Кривоногов В. П. Там же, 1970, с. 1185.
25. Claus P. K., Vierhapper F. W. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 4016.
26. Stork G., Brizzolara A., Landesman H., Szmuszkowicz J., Terrell R. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 207.
27. House H. O., Schellenbaum M. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 34.
28. House H. O., Babad H., Toohil R. B., Nottes A. W. Ibid., 1962, v. 27, p. 4141.
29. Huyser E. S., Benson H., Sinnige H. J. Ibid., 1967, v. 32, p. 622.
30. Reid S. T. Photochem., 1974, v. 5, p. 580.
31. Сюрзюр Ж. М. Химия гетероцикл. соед., 1975, с. 579.

32. Arndt F. Ber., 1925, B. 58, S. 1633.
33. Arndt F. Ibid., 1925, B. 58, S. 1648.
34. Arndt F. Ibid., 1930, B. 63, S. 2393.
35. Назаров И. Н., Кузнецова А. И., Гурвич И. А. Ж. общ. химии, 1949, т. 19, с. 2148.
36. Назаров И. Н., Гурвич И. А., Кузнецова А. И. Там же, 1952, т. 22, с. 2148.
37. Караулова Е. Н., Шайхразиева В. Ш., Гальперн Г. Д. Химия гетероцикл. соед., 1967, с. 51.
38. Караулова Е. Н., Гальперн Г. Д., Шайхразиева В. Ш., Черепанова И. В. Нефтехимия, 1967, т. 7, с. 812.
39. Караулова Е. Н., Петрова Л. М., Гальперн Г. Д., Кошевник А. Ю., Бродский Е. С., Лукашенко И. М., Козлова Ф. В. Химия гетероцикл. соед., 1973, с. 913.
40. Караулова Е. Н., Гальперн Г. Д., Шайхразиева В. Ш., Черепанова И. В. Нефтехимия, 1968, т. 8, с. 101.
41. Гальперн Г. Д., Барыкина Л. Р., Караулова Е. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2123.
42. Fehnel E. A., Carmack M. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 1813.
43. Kattenberg J., de Waard E. R., Huisman H. O. Rec. trav. chim., 1975, v. 94, p. 89.
44. Унковский Б. В., Малина Ю. Ф., Головин Е. Т., Бойко И. П., Глухов Б. М. Авт. свид. СССР. № 239968 (1970); РЖХим., 1970, 21Н1320.
45. Унковский Б. В., Малина Ю. Ф., Головин Е. Т., Бойко И. П., Глухов Б. М. Авт. свид. СССР. № 247316 (1969); РЖХим., 1970, 21Н1340.
46. Харченко В. Г., Клименко С. К., Бережная М. Н., Евтушенко И. Я. Ж. орган. химии, 1974, т. 10, с. 1302.
47. Харченко В. Г., Клименко С. К., Столбова Т. В., Смирнова Т. В. Там же, 1973, т. 9, с. 2434.
48. Клименко С. К., Столбова Т. В., Бережная М. Н., Смирнова Т. В., Евтушенко И. Я., Харченко В. Г. Там же, 1974, т. 10, с. 1942.
49. Столбова Т. В., Клименко С. К., Харченко В. Г. Там же, 1980, т. 16, с. 178.
50. Клименко С. К., Столбова Т. В., Евтушенко И. Я., Харченко В. Г. Химия гетероцикл. соед., 1981, с. 1347.
51. Клименко С. К., Столбова Т. В., Тырина Т. И., Сорокин Н. Н., Лещева И. Ф., Сергеев Н. М., Харченко В. Г. Там же, 1984, с. 898.
52. Клименко С. К., Бережная М. Н., Харченко В. Г. Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 2425.
53. Харченко В. Г., Клименко С. К., Бережная М. Н. Химия гетероцикл. соед., 1974, с. 489.
54. Клименко С. К., Бережная М. Н., Столбова Т. В., Евтушенко И. Я., Харченко В. Г. Ж. орган. химии, 1975, т. 11, с. 2173.
55. Столбова Т. В., Клименко С. К., Щербаков А. А., Андрианов В. Г., Стручков Ю. Т., Харченко В. Г. Химия гетероцикл. соед., 1981, с. 1342.
56. Клименко С. К., Столбова Т. В., Харченко В. Г. Там же, 1981, с. 1338.
57. Харченко В. Г., Чалая С. Н., Столбова Т. В., Клименко С. К. Ж. орган. химии, 1975, т. 11, с. 2447.
58. Харченко В. Г., Клименко С. К., Столбова Т. В., Чалая С. Н. Там же, 1977, т. 13, с. 443.
59. Смирнова Т. В., Клименко С. К., Бережная М. Н., Столбова Т. В., Харченко В. Г. Там же, 1975, т. 11, с. 440.
60. Харченко В. Г., Боженова О. А., Шебалдова А. Д. Там же, 1982, т. 18, с. 2435.
61. Смирнова Т. В., Лелюх Л. И., Коршунова К. М., Евтушенко И. Я., Харченко В. Г. Там же, 1974, т. 10, с. 1947.
62. Харченко В. Г., Плотников А. М., Шебалдова А. Д. Химия гетероцикл. соед., 1983, с. 1058.
63. Vierhapper F. W., Willer R. L. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 4024.
64. Сергеев Н. М., Субботин О. А. Успехи химии, 1978, с. 477.
65. Харламова Е. Н., Гурьянова Е. Н., Клименко С. К., Харченко В. Г. Химия гетероцикл. соед., 1978, с. 744.
66. Назаров И. Н., Кузнецова А. И., Гурвич И. А. Ж. общ. химии, 1949, т. 19, с. 2166.
67. Claus P. K., Vierhapper F. W., Willer R. L. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 2863.
68. Толстиков Г. А., Джемилев У. М., Новицкая Н. Н., Юрьев В. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 2744.
69. Rooney R. P., Evans S. A. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 180.
70. Столбова Т. В., Клименко С. К., Щербаков А. А., Александров Г. Г., Стручков Ю. Т., Харченко В. Г. Химия гетероцикл. соед., 1980, с. 1056.
71. Караулова Е. Н., Гальперн Г. Д., Никитина В. Д., Черепанова И. В., Барыкина Л. Р. Нефтехимия, 1972, т. 12, с. 104.
72. Allinger N. L., Hickey M. J. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 5167.
73. Johnson C. R., McCants D. Ibid., 1965, v. 87, p. 1109.
74. Lambert J. B., Featherman S. Y. Chem. Rev., 1975, v. 75, p. 611.
75. Kattenberg J., de Waard E. R., Huisman H. O. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 463.
76. Kattenberg J., de Waard E. R., Huisman H. O. Tetrahedron Letters, 1973, p. 1481.
77. Kattenberg J., de Waard E. R., Huisman H. O. Tetrahedron, 1974, v. 30, p. 3177.
78. Dyer J. C., Harris D. L., Evans S. A. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 3660.
79. Claus P. K., Rieder W., Vierhapper F. W. Tetrahedron Letters, 1976, p. 119.
80. Claus P. K., Rieder W., Vierhapper F. W. Monatsh. Chem., 1978, B. 109, S. 609.
81. Claus P. K., Rieder W., Vierhapper F. W. Ibid., 1978, B. 109, S. 631.
82. Claus P. K., Rieder W., Vierhapper F. W., Bailer J. Tetrahedron, 1979, v. 35, p. 1373.
83. Vilsmaier E., Sprügel W. Lieb. Ann. Chem., 1971, B. 747, S. 151.

84. *Cram D. J., Day J., Rainer D. R., von Schritiz D. M., Dachamp D. J., Garwood C. D.* J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 7369.
85. *Johnson C. R., Rigau J. J.* J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 4340.
86. *Claus P. K., Vycudilik W.* Tetrahedron Letters, 1968, p. 3607.
87. *Claus P. K., Rieder W., Vycudilik W.* Monatsh. Chem., 1971, B. 102, S. 1571.
88. *Claus P. K., Sihwarz H. A., Rieder W., Vycudilik W.* Phosphorus and Sulfur, 1974, v. 1, p. 11.
89. *Gassman P. G., Gruetzmacher G. D.* J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 5487.
90. *Claus P. K., Rieder W., Vierhapper F. W.* Tetrahedron Letters, 1976, p. 1335.
91. *Eliel E. L., Willer R. L.* J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1936.
92. *Willer R. L., Eliel E. R.* Org. Magn. Reson., 1977, v. 9, p. 285.
93. *Corey E. J., Chaykovsky M. J.* Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 1640.
94. *Corey E. J., Walinsky C. W.* Ibid., 1972, v. 94, p. 8932.
95. *Eastman R. H., Kritchevsky G. J.* Org. Chem., 1959, v. 24, p. 1428.
96. *Rouch D. M., Heathcock C. H.* J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 2337.
97. *Rouch D. M., Price E. M., Templeton L. K., Templeton D. H., Heathcock C. H.* Ibid., 1979, v. 101, p. 2971.
98. *Graham S. L., Heathcock C. H.* Ibid., 1980, v. 102, p. 3713.
99. *Barbarella G., Dembech P., Garbesi A., Fabbri P.* Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 763.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского