

УДК 542.91 : 547.379

© 1991 г.

СИНТЕТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ РЕАКЦИИ ПУММЕРЕРА

Моисеенков А. М., Драган В. А., Веселовский В. В.

Систематизированы и обобщены последние сведения по использованию превращений первичных и вторичных сульфоксидов по Пуммереру в тонком органическом синтезе.

Библиография — 171 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1255
II. Современное представление о механизме реакции Пуммерера	1255
III. Синтез α -замещенных сульфидов, карбонильных соединений, спиртов	1257
IV. Синтез и некоторые свойства винилсульфидов	1262
V. Силильный вариант реакции Пуммерера	1263
VI. Винилсульфоксиды в реакции Пуммерера	1267
VII. Электрофильные свойства интермедиатов реакции Пуммерера	1270

I. ВВЕДЕНИЕ

Найденное Р. Пуммерером в 1909 г. [1] превращение сульфоксидов под действием электрофильных реагентов в α -замещенные сульфиды столетие спустя было названо Хорнером [2] именной, в честь первооткрывателя, реакцией. Изучению ее механизма и некоторых синтетических аспектов посвящен ряд обзоров [3—11]. Вместе с тем, использование реакции Пуммерера (РП) и родственных ей превращений в тонком органическом синтезе, особенно интенсивно развиваемое в последние годы, практически не обобщалось, если не считать краткой подборки материалов [12] и узкоспециализированного обзора, посвященного применению РП в синтезе гетероциклических соединений [13]. Данное обстоятельство побудило нас проанализировать имеющиеся по этому вопросу сведения, охватывающие литературу преимущественно последних десяти лет.

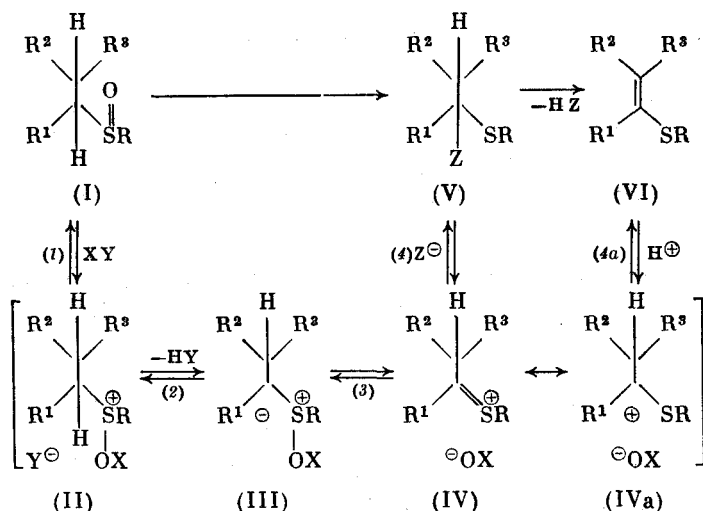
II. СОВРЕМЕННОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ПУММЕРЕРА

Наиболее полные сведения о вероятном механизме РП содержатся в обзорах Оас [10, 11]. Общая схема сводится сейчас к четырем последовательным обратимым стадиям (I) — (4/4a) (схема 1), причем определяющая скорость стадия может меняться в зависимости от природы исходных компонентов реакции. Известны примеры, когда любая из этих стадий становится лимитирующей [11]. Первая из них состоит в образовании из первичного или вторичного сульфоксида (I) окисульфониевой соли (II) — «активированного» сульфоксида [14] или, иначе, препуммереровского интермедиата (ППИ). Вторая заключается в генерировании, путем отрыва противоном α -протона, окисульфониевого иллада (III). Гетеролиз в последнем связи S—O ведет к формированию на третьей стадии собственно пуммереровского интермедиата (ПИ) (IV)/(IVa), окончательно стабилизирующегося под действием внешнего нуклеофила в α -замещенный сульфид (V), либо, за счет отрыва β -протона, — в винилсульфид (VI). В слу-

чае ацилоксисульфониевых ионов (II) подобным нуклеофилом может служить ацильный фрагмент внутри соответствующего ППИ [11, 15].

В качестве «активирующих» исходный сульфоксид реагентов XV обычно используют простые и смешанные ангидриды и хлорангидриды карбоновых кислот, другие галоидангидриды (не)органических кислот и сами кислоты, включая льюисовские, каталитические добавки которых к указанным «активаторам» иногда ускоряют РП, а также некоторые иные агенты [11, 14]. Среди внешних нуклеофилов Z^\ominus чаще всего встречаются ацилокси- и хлорид-ионы, хотя в такой роли могут выступать незаряженные молекулы или же функциональные группы вовлекаемого в РП субстрата. В случае их кислотолабильных представителей, с целью нейтрализации образующейся на стадиях (2), (4/4a) кислоты, широко применяются основания, как правило, азотистые, включая дициклогексилкарбодиимид, обеспечивающий, в частности, высокую энантиоселективность процесса с участием хиральных сульфоксидов [15, 16].

Схема 1



Существование катионоидных S-содержащих частиц (II)–(IV) как истинных интермедиатов РП до сих пор однозначно не установлено [10, 11]. Хорошо известна, однако, способность сульфоксидов и, прежде всего, ДМСО [6, 17] давать термолabile комплексы с различными электрофильными реагентами, например, аддукты с HCl [17] или с трифторуксусным ангидридом (ТФА) [18], последний из которых распадается в продукт РП уже при -30°C . Косвенным подтверждением участия ППИ (II) в РП служат многочисленные данные по взаимодействию «активированных» сульфоксидов с O- и N-нуклеофилами [11, 14].

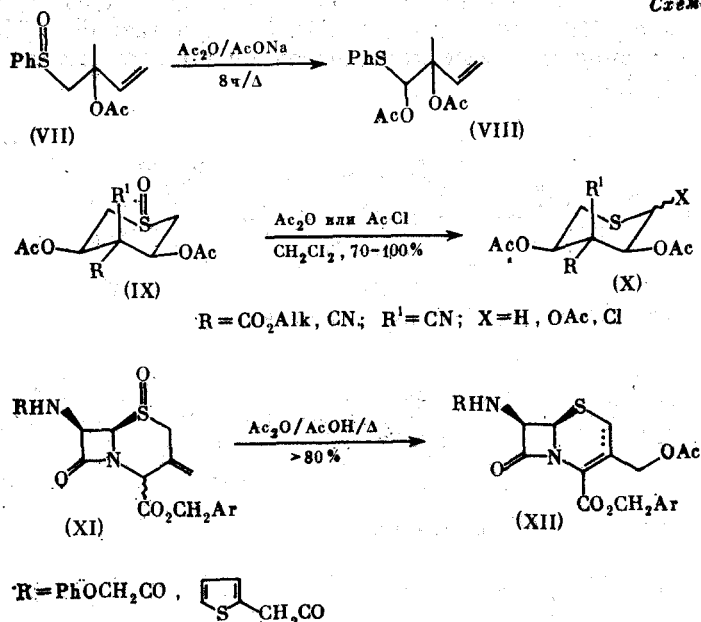
Что касается ПИ (IV/IVa), то их нестабильность, как представителей класса метилсульфониевых солей [11], в общем случае кажется вполне очевидной. Простейший представитель этого типа катионоидных частиц,

$\text{H}_2\text{C}=\text{SMe}^\oplus/\text{SbCl}_6^\ominus$, был получен из метилтиохлорметана сравнительно давно [19]. Применительно же к РП, имеются лишь косвенные, как и для ППИ (II), свидетельства в пользу существования подобного интермедиата [10, 11]. Дополнительные данные будут представлены ниже (гл. VII).

III. СИНТЕЗ α -ЗАМЕЩЕННЫХ СУЛЬФИДОВ, КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СПИРТОВ

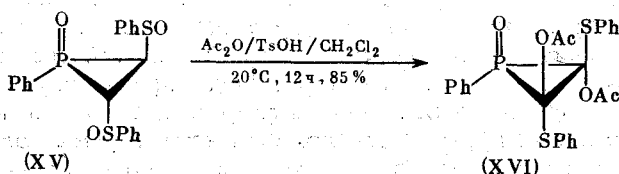
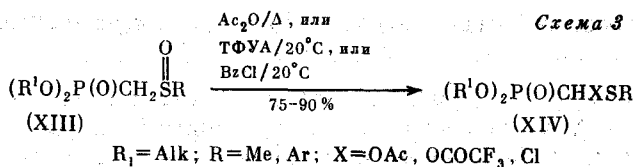
Реакция Пуммерера служит сейчас исключительно ценным синтетическим инструментом, обеспечивающим простой переход от легкодоступных первичных и вторичных сульфоксидов к *гем*-функционализированным сульфидам. Дальнейшее гидролитическое, окислительно-восстановительное и другие превращения последних в разнообразные карбонильные соединения и их производные является вопросом чистой техники, эффективность которой во многом зависит от природы присутствующих в молекуле исходного субстрата функциональных групп. Столь же важной для всего процесса в целом оказывается природа используемых электрофильных и нуклеофильных реагентов, что зафиксировано в большинстве упомянутых выше обзоров. Ниже обсуждаются те же вопросы с учетом последних данных, касающихся возможности осуществления селективной трансформации сульфинильной группы в присутствии других функциональных заместителей. Например, производное изопрена (VII) можно легко превратить в ацетоксисульфид (VIII) [20], а сульфоксиды (IX) — в α -замещенные тетрагидротиопираны (X) [21] (схема 2). В случае аллильных сульфоксидов таким способом возможно введение ацетоксигруппы

Схема 2

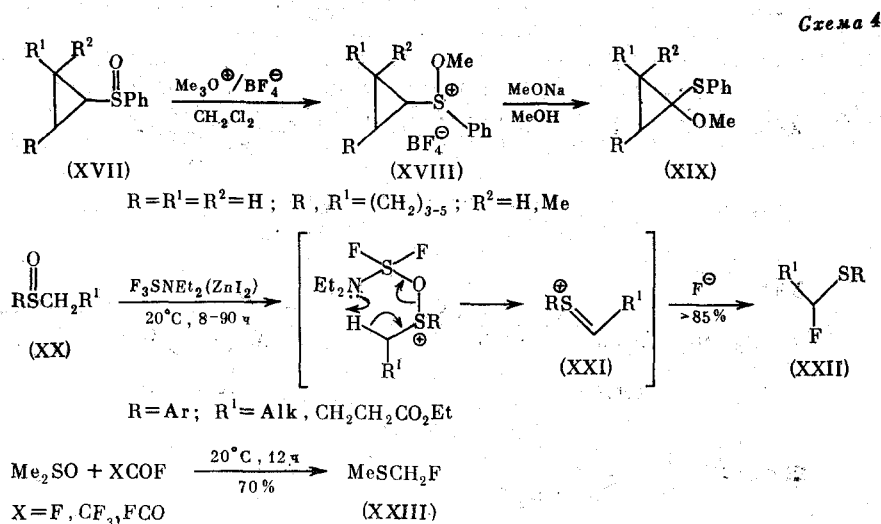


в γ -положение к атому серы. В частности, РП производных цефалоспорины (XI) легко приводит к γ -ацетоксисульфидам (XII) [22], возникающим, по-видимому, в результате аллильной изомеризации первоначального *гем*-продукта.

Наличие электроноакцепторной группы в α -положении к сульфинильной облегчает участие последней в РП и, кроме того, повышает степень асимметрической индукции в случае оптически активных субстратов [11, 15]. Так, α -фосфорилсульфоксиды (XIII) в различных условиях и с высокими выходами превращены в соответствующие ацилокси- или хлорсульфиды (XIV) [23]. Например, из хирального (XIII) ($\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R} = n\text{-Tol}$) получен ацетоксисульфид (XIV) ($\text{X} = \text{OAc}$) с энантиомерной чистотой (э.ч.) $\sim 25\%$ [23] (схема 3). Аналогично, фосфирановый дисульфоксид (XV) дает *транс*-диацетат (XVI) [24].



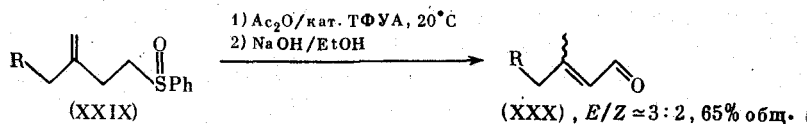
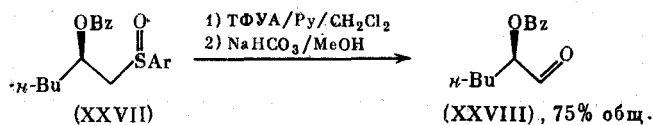
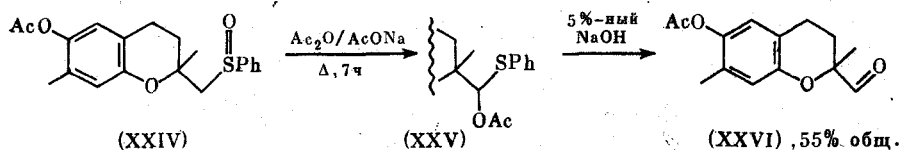
Реакция Пуммерера позволяет осуществить синтез структур, еще недавно считавшихся экзотическими, например, производных циклопропанона, какими являются метоксисульфиды (XIX), приготовленные из (XVII) и соли Меервейна с общим выходом 40—60% через стадию стабильных оксисульфониевых солей (XVIII) [25] (схема 4). К числу таких достаточно нетривиальных объектов относятся и α -фториды (XXII), синтезированные недавно практически количественно катализируемой в ряде случаев ZnI_2 «активацией» в (XX) атома серы и протекающей, по-видимому, через стадию ПИ типа (XXI) [26, 27]. В результате РП ДМСО с некоторыми ацилфторидами с высокими выходами выделен метилтиометилфторид (XXIII) [28].



Само собой разумеется, что α -замещенные сульфиды (V), в особенности их ацилоксипредставители, могут быть легко переведены в соответствующие альдегиды и кетоны, и в этом смысле первичные и вторичные сульфоксиды являются, по Пуммереру, латентными родственниками таких соединений. Например (схема 5), в одном из вариантов синтеза α -токоферола из сульфоксида (XXIV) через стадию ацетоксисульфида (XXV) приготовлен альдегид (XXVI) [29]. В другом случае, образующийся в результате РП из хирального сульфоксида (XXVII) неустойчивый промежуточный *гем*-ацетоксисульфид легко и с высоким выходом превращен в слабощелочной среде в альдегид (XXVIII) без заметной рацемизации α -центра [30]. Напротив, первоначально возникающие из изопреноидных гомоаллильных сульфоксидов (XXIX) β, γ -ненасыщенные альдегиды

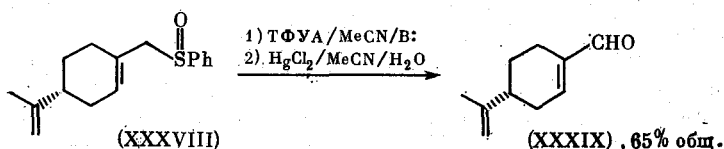
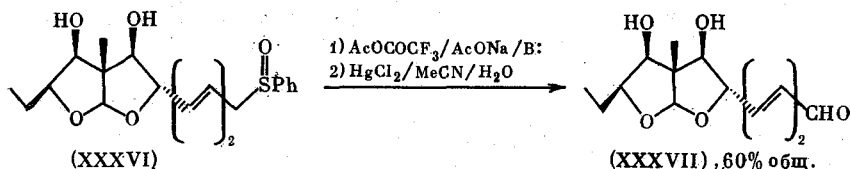
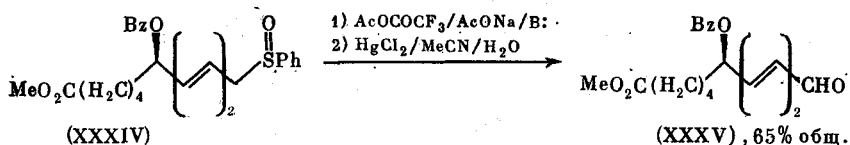
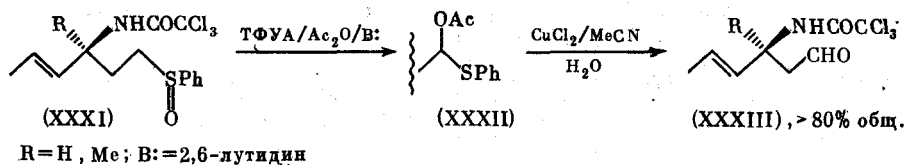
в близких условиях гладко изомеризуются в сопряженные альдегиды (XXX) [31].

Схема 5



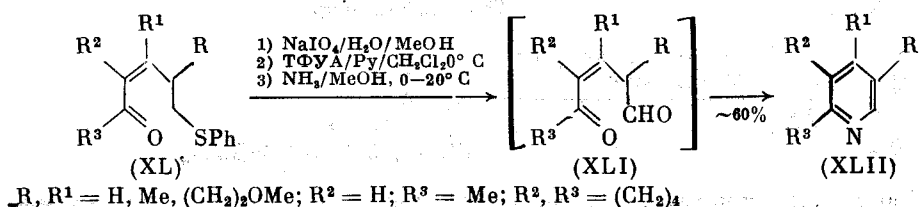
Необходимо отметить, что рассмотренные выше условия гидролитического расщепления *гем*-ацилокисульфидов далеко не всегда являются оптимальными, в особенности при наличии в их молекулах основно- или кислотолабильных функций. В таких случаях рекомендуется применение солей Cu (II) и Hg (II) в качестве катализаторов, ср. [32], обеспечивающих мягкие условия проведения реакции. В частности, используемые в синтезе некоторых противоопухолевых антибиотиков лабильные β -трихлорацетиальдегиды (XXXI) можно легко получить из сульфоксидов (XXXII) через стадию гидролитического расщепления ацетоксисульфидов (XXXIII), катализируемого CuCl₂ [33]. Применение для той же

Схема 6



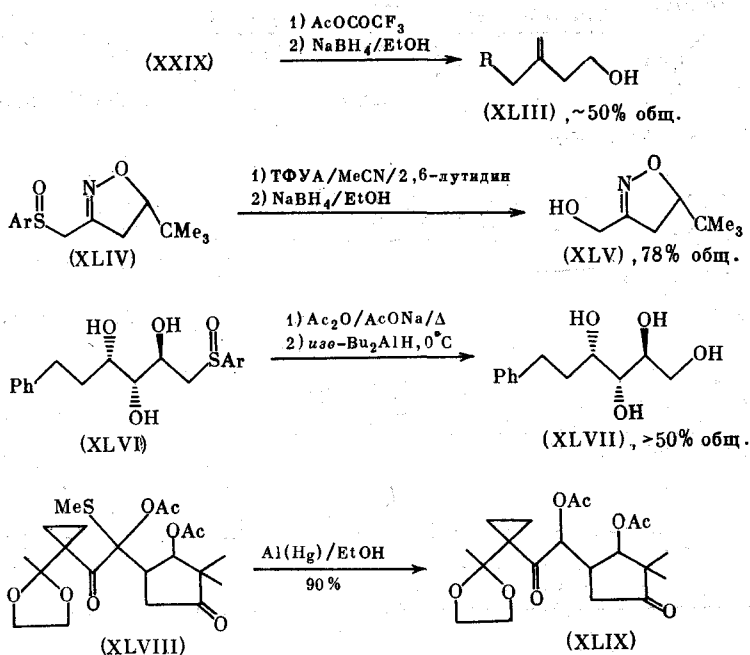
цели HgCl_2 иллюстрируется переводом функционализированных сульфоксидов (XXXIV), (XXXVI), (XXXVIII) без выделения промежуточных трифторацетоксисульфидов в отвечающие им диеновые альдегиды (XXXV) [34] и (XXXVII) [35], которые послужили строительными блоками в полных синтезах 5-дезоксилькотриена *D* и (\pm)-астелтоксина (ингибитор окислительного фосфорилирования), соответственно, а также периллальдегида (XXXIX) [36] (схема 6).

Использование сульфоксида в качестве замаскированного карбонильного соединения, в особенности если последнее весьма неустойчиво, демонстрируется получением пиридинов (XLII) из сульфидов (XL) опять же без выделения как промежуточных сульфинильных, так и производных глутаконового альдегида (XLI) [37]. Этот прием успешно реализован на ключевой стадии построения молекул нейротоксинов — акромеловых кислот *A* [38] и *B* [39].



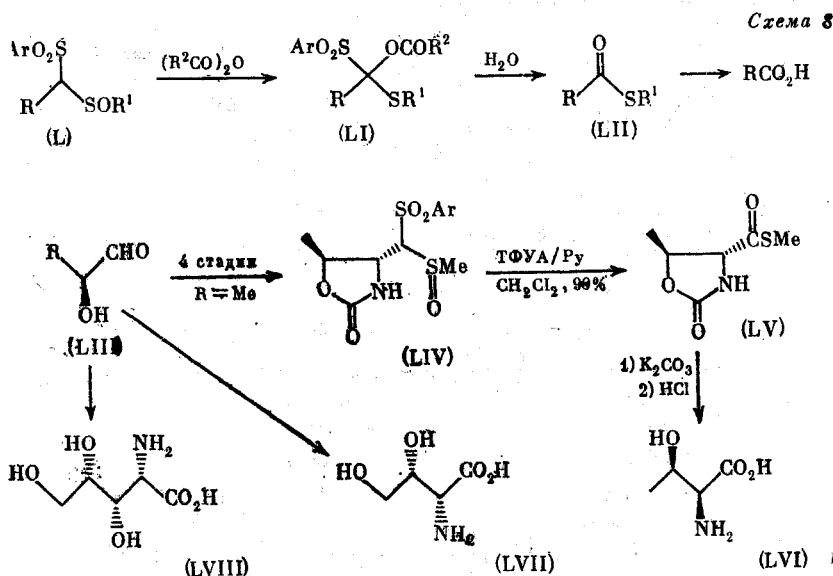
Достаточно стабильные продукты РП ряда ацилоксисульфидов могут служить прямым источником первичных и вторичных спиртов, и число примеров подобных превращений, выполняемых, как правило, в двух вариантах, в последнее время постоянно возрастает. Так (схема 7), гидридное восстановление продуктов РП с участием (XXIX) и без их выделения гладко дает соответствующие линейные γ -терпенолы (XLIII) [40, 41], которые, очевидно, не удастся получить с привлечением промежуточной гидролитической стадии (ср. схему 5). Аналогично, изоксазолидиновый

Схема 7

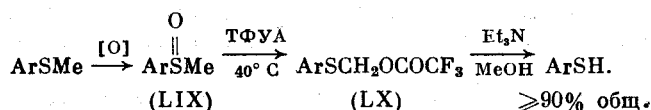


сульфоксид (XLIV) переведен в замаскированный α -кетол (XLV) без насыщения связи $C=N$ [42], а (XLVI) — в производное арабита (XLVII) [43]. Другой вариант восстановительного перехода от продуктов РП к спиртам и их эфирам иллюстрируется десульфуризацией под действием амальгамы алюминия приготовленного из соответствующего кетосульфоксида сравнительно устойчивого ацетоксисульфида (XLVIII) в α -кетоацетат (XLIX) — ключевое соединение в одной из схем полного синтеза сесквитерпенов илуданового ряда [44].

Реакцию Пуммерера можно легко использовать для перехода к карбоновым кислотам на основе сульфоксидов типа (L), содержащих легко уходящую, например, арилсульфонильную группу, что обеспечивает генерирование из интермедиата (LI) тиолового эфира (LII) (схема 8). Опуская рассмотрение путей создания исходных конструкций (L), базирующихся преимущественно на S-содержащих C_1 -синтонах [45], отметим здесь лишь разработанный недавно стереоконтролируемый способ получения *син*- β -окси- α -аминокислот из хиральных α -оксиальдегидов (LIII) [46]. Так, α -сульфинилсульфон (LIV) дает в итоге с высоким выходом тиоэфир (LV), стандартным образом преобразованный далее в *D*-треонин (LVI). Аналогично получены *L*- γ -окситреонин (LVII) и полиоксамовая кислота (LVIII).



Возможность простого деметилирования метилтиоэфиров (гетеро)ароматического ряда является заслуживающим внимания примером использования РП в химии защитных групп [47, 48]. Так, легко доступные сульфоксиды (LIX) превращаются в кипящем ТФА в соответствующие арилтиоэфиры (LX), расщепляемые затем в целевые тиофенолы с практически количественным общим выходом.

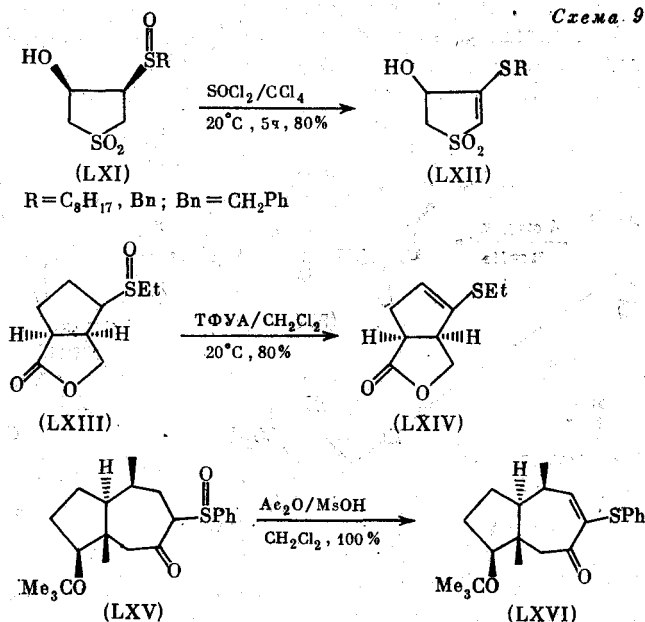


Таким образом, первичная или вторичная сульфинильная группа является, по Пуммереру, достаточно универсальным источником получения α -замещенных сульфидов, карбонильных соединений и отвечающих им

спиртов. Необходимо подчеркнуть, что первые из указанных объектов и, прежде всего, *гем*-ацилосисульфиды и(или) *гем*-хлорсульфиды служат в определенных условиях эквивалентами катионоидных частиц типа (IV)/(IVa), что открывает (см. гл. VII) новые, достаточно широко используемые в настоящее время возможности для формирования связи C—C.

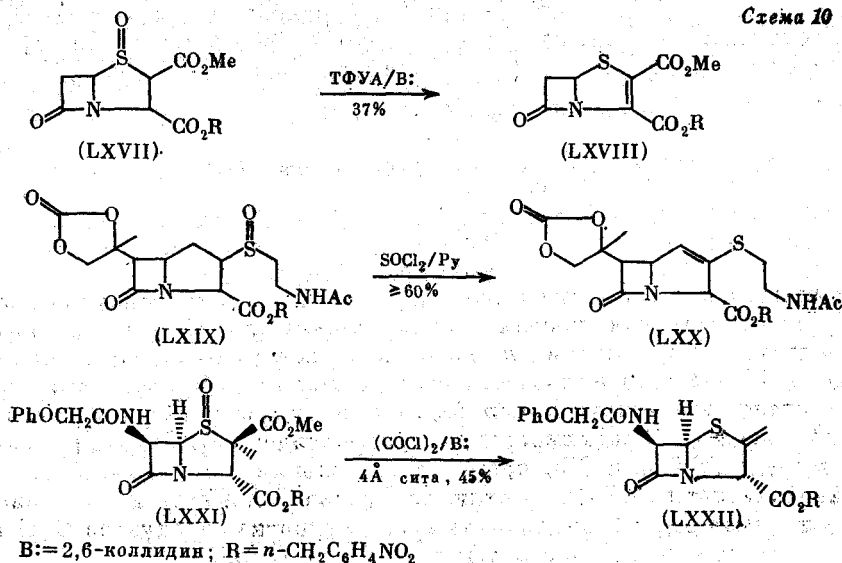
IV. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ВИНИЛСУЛЬФИДОВ

В силу катионоидной природы ПИ (IV)/(IVa), один из путей его стабилизации заключается в элиминировании β -протона, приводящего к винилсульфидам (VI), которые могут также возникать и за счет α -элиминирования *гем*-производных (V), особенно при наличии в β -положении к атому серы электроноакцепторного заместителя, см. [1—11]. Из свежих примеров, в серии работ Уоррена с соавт. [49—53] описано получение винилсульфидов ряда (VI) с использованием в качестве «активаторов» SOCl_2 и некоторых других стандартных реагентов, например $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ ($\text{Tf} = \text{F}_3\text{CSO}_2$) [54]. Аналогично, обработка *цис*-оксисульфинильных производных сульфолана (LXI) SOCl_2 приводит с высоким выходом к винилсульфидам (LXII) [55] и бициклические сульфоксиды (LXIII) [56] и (LXV) [57] под действием ангидридов кислот легко дают олефины (LXIV) и (LXVI), соответственно (схема 9).

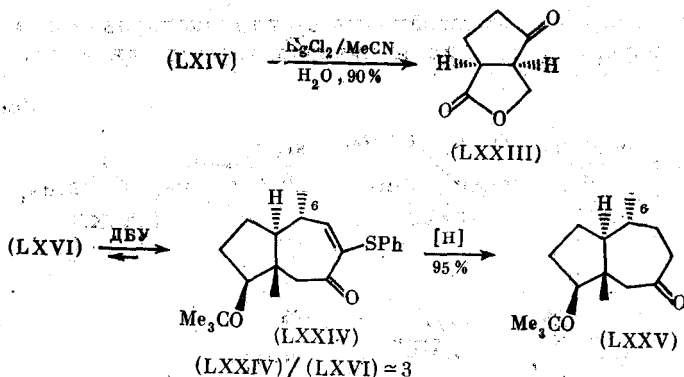


Реакция Пуммерера весьма широко применяется сейчас в синтезе различных пенициланов, в частности, содержащих винилсульфидный фрагмент (схема 10). Таким способом, например, сульфоксиды (LXVII) трансформированы в индивидуальные диэфиры (LXVIII) [58], карбапенамы (LXIX) в сульфиды (LXX) [59], а соединения (LXXI), содержащие по соседству с сульфинильной карбоксильную группу, — в олефины (LXXII) [60].

Один из очевидных аспектов синтетического использования винилсульфидов состоит в их переводе в карбонильные соединения, например, (LXIV) в предшественник (LXXIII) саркомицина в недавно опубликованной схеме его полного синтеза [56]. Исчерпывающее восстановление винилсульфидной функции встречается редко. В случае кетовинилсуль-



фида (LXXIV) этот прием удачно применен для выхода к предшественнику псевдогваяновых сесквитерпенов (LXXV), после изомеризации центра C(6) исходного эпимера (LXVI) с помощью 1,8-дизабицикло[5,4,0]ундец-7-ена (ДБУ) [57].

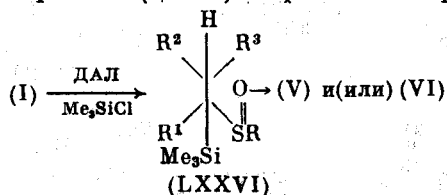


Таким образом, первичные и вторичные сульфоксиды можно рассматривать как прямой источник получения замещенных виниловых тиоэфиров.

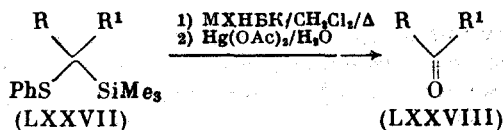
v. СИЛИЛЬНЫЙ ВАРИАНТ РЕАКЦИИ ПУММЕРЕРА

Хорошо известно [61], что термолабильные α -силилсульфоксиды (LXXVI), один из способов синтеза которых состоит в С-силилировании депротонируемых под действием диизопропиламида лития (ДАЛ) исходных соединений (I), легко изомеризуются в α -силилоксисульфиды (V) ($Z = \text{OSiMe}_3$). Дальнейшее изучение этого, силильного варианта РП (СРП), сопровождающейся образованием винилсульфидов (VI), выявило широкую возможность проведения такой реакции взаимодействием (I) с силилгалогенидами, преимущественно триметилсилильного (ТМС) ряда, или их эквивалентами в качестве «активаторов» процесса, включающего, очевидно, интермедиаты (II)—(IV)/(IVa) ($X = \text{SiMe}_3, \text{SiMe}_2\text{Bu-трет.}$ и др.), ср. [62—64]. Следует отметить, что в этом случае наряду с образованием собственно

продуктов СРП (V) ($Z = \text{OSiMe}_3$) (и (VI)), одновременно протекает конкурирующее восстановление сульфоксидов (I) в соответствующие сульфиды, особенно характерное в (цикло)алифатическом ряду [65].



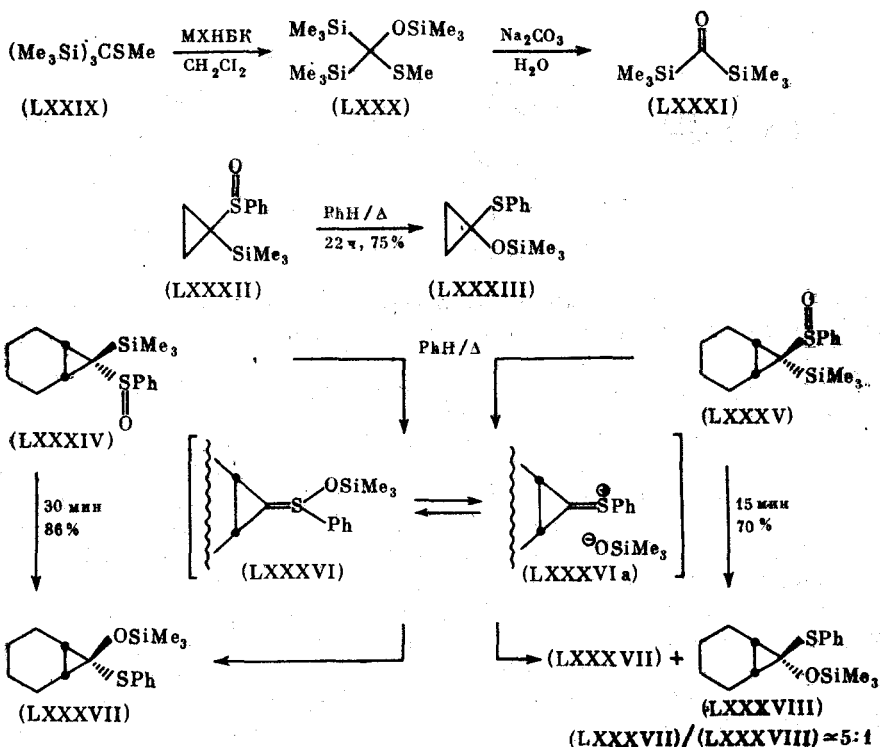
Оказавшиеся доступными с помощью СРП *гем*-силилоксисульфиды типа (V) являются, как правило, соединениями весьма неустойчивыми, в гидролитических условиях легко превращающимися в отвечающие исходным (LXXVI) карбонильные продукты. Данное обстоятельство предопределило метод их получения *in situ* из силилсульфидных C_1 -синтонов [45] как альтернативу С-силилирования сульфоксидов (I). Например, кипячение в среде ТГФ или CCl_4 продуктов окисления с помощью *m*-хлорнадбензойной кислоты (МХНБК) силилсульфидов (LXXVII) и дальнейшая, катализируемая Hg (II) гидролитическая обработка продуктов СРП приводит с выходом 50–80% к кетонам (LXXVIII) [66].



$\text{R}, \text{R}^1 = \text{Alk}, \text{All}, \text{Bn}, \text{Ph}; \text{All} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

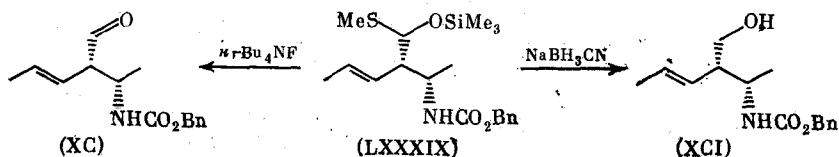
В отдельных случаях неустойчивые α -силилоксисульфиды могут быть выделены и использованы как индивидуальные соединения. Так (схе-

Схема 11



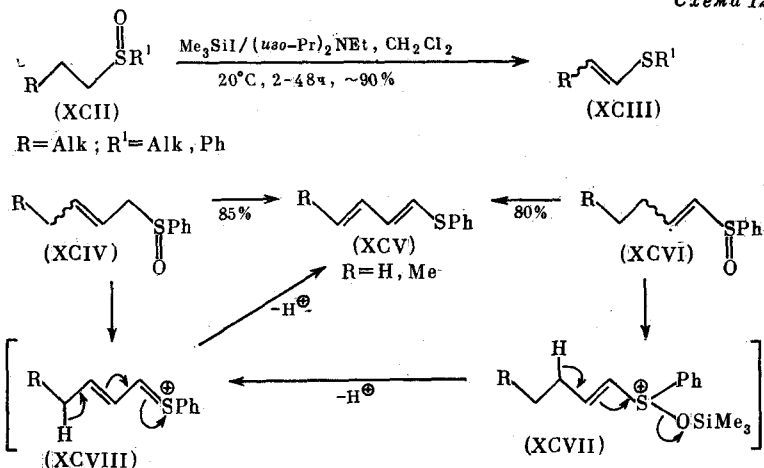
ма 11), *трис*-ТМС-сульфид (LXXIX) гладко превращается в гетероатомное производное метана (LXXX), переведенное затем в простейший *бис*-ТМС-кетон (LXXXI) [67]. Соответственно, циклопропановые *гем*-фенилсульфинилсиланы (LXXXII), (LXXXIV), (LXXXV) перегруппировываются в кипящем бензоле в родственные (XIX) производные циклопропанов (LXXXIII), (LXXXVII), (LXXXVIII) [68], причем наблюдаемый в случае (LXXXIV) и (LXXXV) стереохимический результат реакции явно свидетельствует о предпочтительности *экзо*-атаки противоионом катиона (LXXXVIa), возникающего из интермедиата (LXXXVI).

Подобно ацил-(V) ($Z = \text{OCOR}$), родственные силилоксипроизводные могут быть легко трансформированы в соответствующие карбонильные соединения либо продукты их гидридного восстановления, что иллюстрируется получением из *гем*-силилоксисульфида (LXXXIX) альдегида (XC) и спирта (XCI) [69].



Как и традиционный вариант, СРП открывает простой доступ к целому ряду функционализированных винилсульфидов. Так, обработка сульфоксидов (XCII) Me_3SiI в присутствии основания Хюнига приводит с высоким выходом к виниловым тиоэфирам (XCIII) [70] (схема 12). В случае аллил- (XCIV) и винилсульфоксидов (XCVI), независимо от их стереохимии, в тех же условиях стереоспецифически образуются диеновые сульфиды (XCV), вероятно, через стадии интермедиатов (XCVII), (XCVIII) [70].

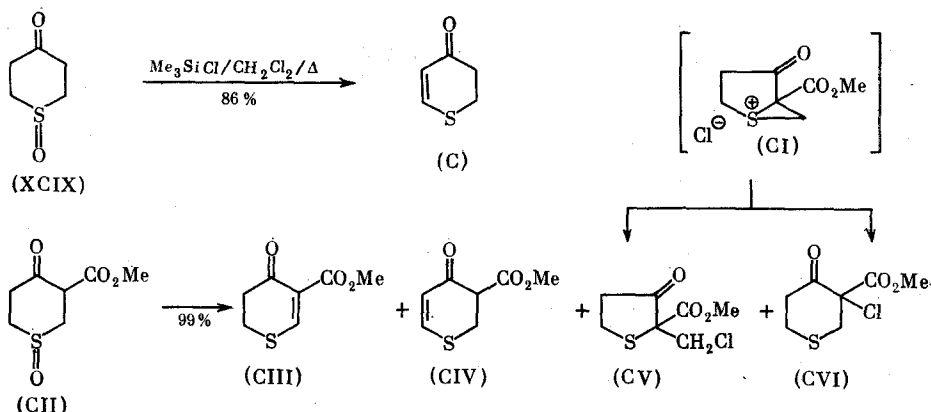
Схема 12



Наличие в молекулах вовлекаемых в СРП сульфоксидов других функциональных групп вблизи сульфинильной может вызывать протекание дополнительных процессов. Например (схема 13) [71], кетон (XCIX) под действием Me_3SiCl гладко превращается в кетосульфид (C), тогда как кетозэфир (CII) в тех же условиях дает смесь сульфидов (CIII)/(CIV)/(CV)/(CVI) $\approx 75 : 10 : 10 : 5$, из которых производные (CV), (CVI) возникают, очевидно, из эписульфониевого интермедиата (CI). Интересно отметить, что при использовании в качестве «активаторов» As_2O или ТФУА из то-

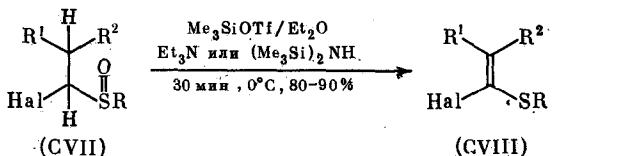
го же сульфоксида (CII) получена преимущественно (90 %) смесь отвечающих хлоридам (CV) и (CVI) (трифтор)ацетатов в соотношении $\approx 5 : 1$ [71].

Схема 13

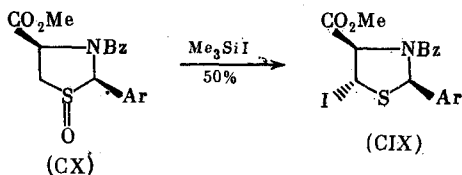


Большие возможности для синтеза различных функционализированных винилсульфидов открывает применение триметилсилилтрифторсульфоната (триметилсилилтрифлата, Me_3SiOTf) и других силилтрифлатов, при «активации» которыми исходного сульфоксида высвобождается практически ненуклеофильный противоион. В частности (схема 14), с помощью такого приема исходя из α -галогенсульфоксидов (CVII) гладко

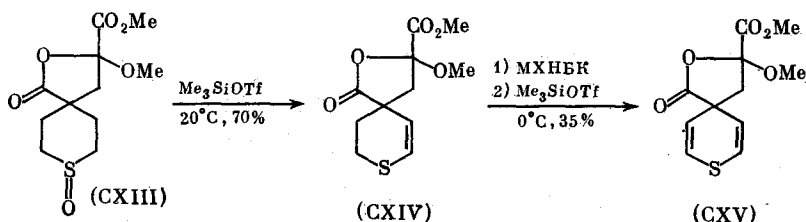
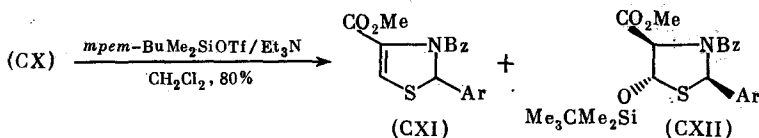
Схема 14



$\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{mpem-Bu}, \text{Ph}$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{Ph}$

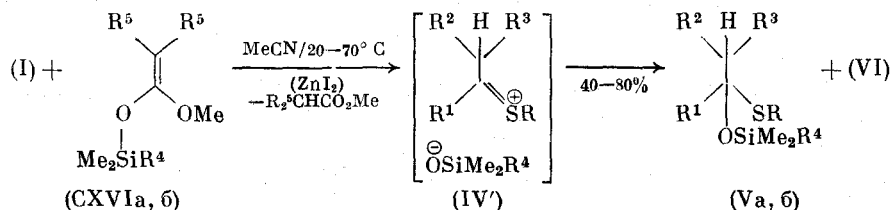


$\text{Bz} = \text{PhCO}$



приготовлена серия кислотолабильных винилсульфидов (CVIII), что с трудом удастся достигнуть с привлечением Me_3SiCl или Me_3SiI [72, 73]. Аналогично, при использовании последнего тиазолидиновый сульфоксид (CX) превращается преимущественно в иодид (CIX), тогда как в случае *трет*- $\text{BuMe}_2\text{SiOTf}$ из (CX) получена смесь сульфидов (CXI) / (CXII) $\simeq 2 : 1$ [74]. Наконец, двукратное проведение СРП с участием Me_3SiOTf позволяет с удовлетворительным общим выходом синтезировать из (CXIII) неустойчивый дивинилсульфид (CXV) через стадию моновинилсульфида (CXIV) [75].

В основе обсуждаемого силильного варианта проведения РП прослеживается современная тенденция к поиску «активаторов», обеспечивающих как максимально мягкие условия генерирования ключевого ППИ (II), так и возможности эффективного контроля за протеканием последующих процессов с участием противоиона Y^\ominus . С этой точки зрения, применение силитрифталатов в комбинации с различными основаниями представляется во многих случаях оптимальным для подавления нежелательных побочных реакций. В развитие такого подхода, недавно было предложено использование кетенацеталей (CXVIa, б) в качестве «активаторов»



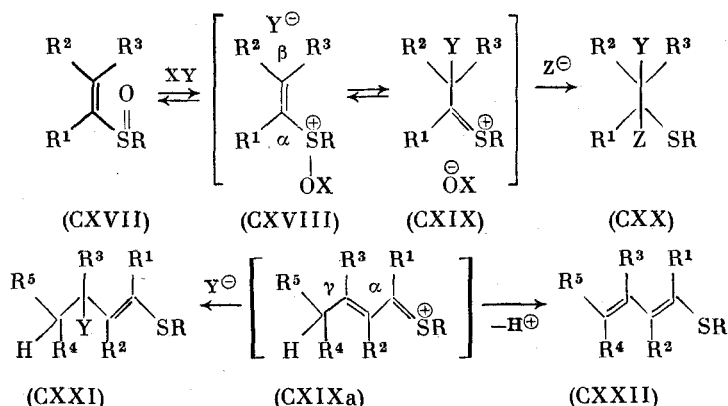
$\text{R}^4 = \text{Me}$ (a), *трет*- Bu (б); $\text{R}^5 = \text{H}$, Me

СРП [76—78]. В этом варианте, выдерживание компонентов (I) и (CXVI) в среде MeCN в присутствии 1,2—2,4 мол-экв. ZnI_2 приводит, в общем случае, к смеси силиловых эфиров (Va, б) и винилсульфидов (VI), соотношение которых зависит от природы исходного субстрата (I). Реакция протекает, очевидно, через стадию ПИ (IV'), который при использовании ТМС-кетенацетала (CXVIa) может взаимодействовать с возникающим в результате распада последнего карбанионом метилацетата или метилизобутирата (см. гл. VII), чего не наблюдается в случае обладающего стерически объемным заместителем ацетала (CXVIб).

Таким образом, СРП обеспечивает простой переход от сульфоксидов к обладающим большим синтетическим потенциалом α -силилоксисульфидам либо родственным виниловым тиоэфирам.

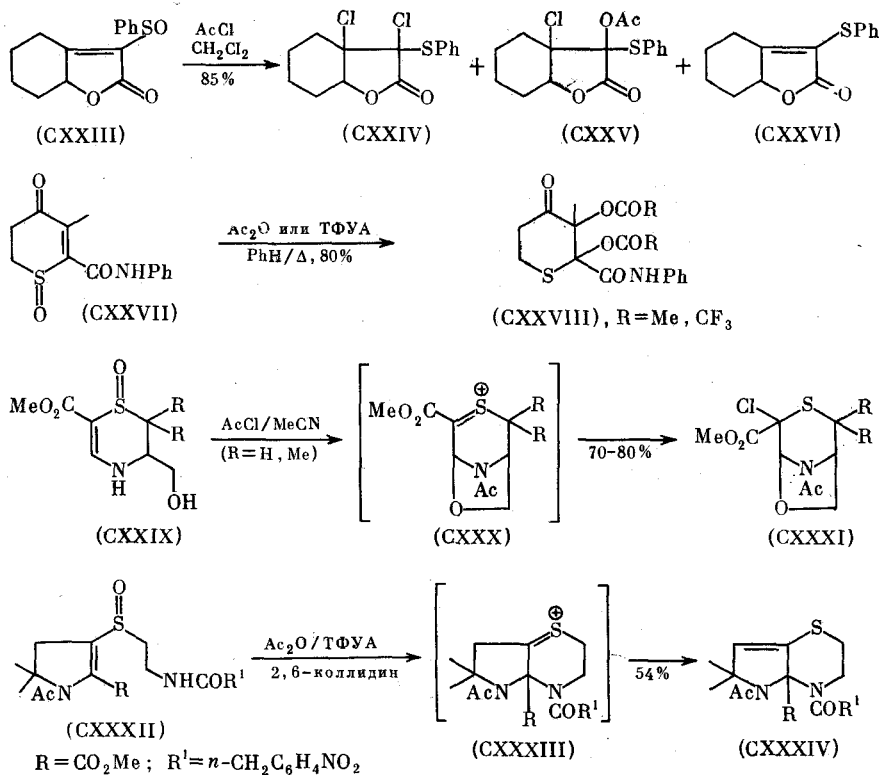
VI. ВИНИЛСУЛЬФОКСИДЫ В РЕАКЦИИ ПУММЕРА

Реакция Пуммерера с участием линейных и циклических винилсульфоксидов (CXVII) (схема 15), позволяющая осуществить простыми средствами их нетривиальную функционализацию, изучена сейчас достаточно широко [79]. Главная особенность этих объектов состоит в том, что, благодаря электроноакцепторным свойствам ППИ (CXVIII), возникает возможность атаки внешним (или внутренним) нуклеофилом его β -центра. Подобная же стабилизация катионоидного ПИ (CXIX) ведет в итоге к α, β -дизамещенным сульфидам (CXX). При наличии в γ -положении исходной молекулы (CXVII) атома водорода, ПИ, вследствие аллильного сдвига, может иметь вид (CXIXa), что приведет к виниловым производным (CXXI) либо к диеновым сульфидам (CXXII) (ср. схему 12). Гетеролиз же в ПИ (CXIX) связи C—Y формально даст продукты восстановления исходных винилсульфоксидов (CXVII).

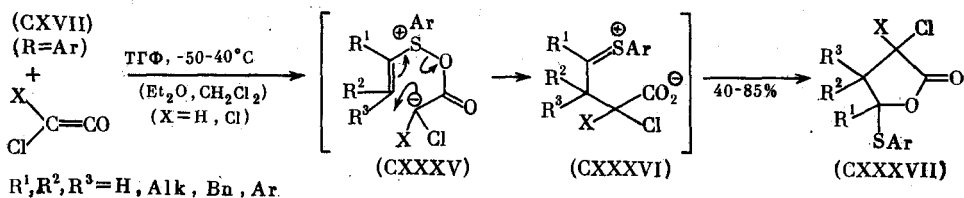


Все указанные направления РП для (CXVII) представлены в настоящее время весьма широко. В частности (схема 16), обработка сульфинил-лактона (CXXIII) AcCl ведет к смеси сульфидов (CXXIV) / (CXXV) / (CXXVI) $\approx 5 : 1 : 1$ [79], тогда как из (CXXVII) под действием Ac₂O или ТФУА получены диацетоксисульфиды (CXXVIII) [80, 81]. Превращение сульфоксидов (CXXIX) [82] и (CXXXII) [83] в соответствующие бициклические производные (CXXXI) и (CXXXIV) может служить примером внутримолекулярной стабилизации ПШИ типа (CXVIII) через стадии промежуточных ионов (CXXX) и (CXXXIII).

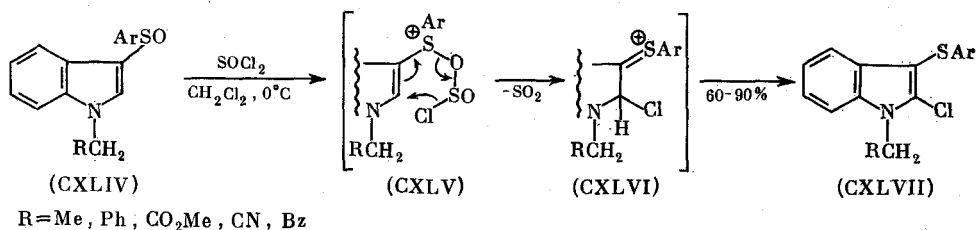
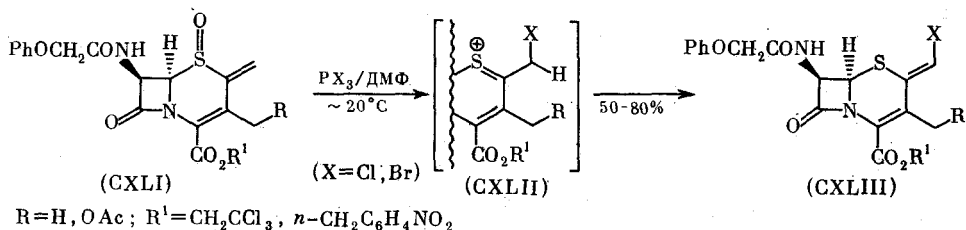
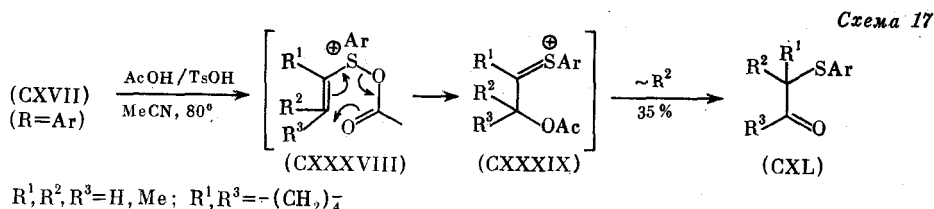
Схема 16



«Активация» арилвинилсульфоксидов (CXVII) легко генерируемыми из подходящих хлорангидридов хлоркетенами стала основой широко используемого сейчас метода получения замещенных γ -бутиролактонов (CXXXVII), включая природные объекты [84–90]. Реакция протекает, очевидно, через стадию [3,3]перегруппировки компактного цвиттер-ионного ППИ (CXXXV) с последующей внутримолекулярной циклизацией ПИ (CXXXVI). Относительно большей скоростью последней, в сравнении с проворотом связи C—CS, объясняется высокая энантиоселективность процесса, позволяющая, при использовании монозамещенного хлоркетена, переходить от оптически активных (CXVII) к лактонам с тремя индуцированными хиральными центрами [85]. Метод успешно приложен к синтезу (–)-метилжасмоната [86], некоторых физостигминовых алкалоидов [89], а также серии природных γ -бутиролактонов [87, 88, 90].



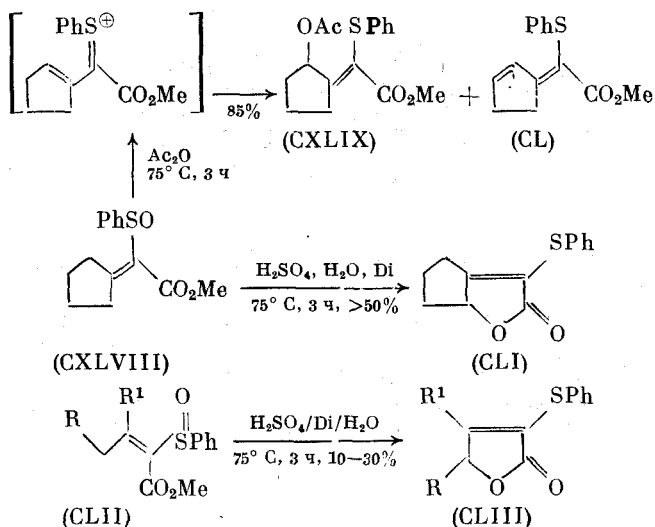
С точки зрения возможного механизма РП, один из не учитываемых схемой 15 путей стабилизации катионоидного ПИ (CXIX), может состоять в 1,2-сдвиге β -заместителей R^2, R^3 . Примеры подобного рода превращений пока достаточно ограничены, и среди них следует особо отметить недавно описанную скелетную перегруппировку арилвинилсульфоксидов ряда (CXVII) в кетосульфиды (CXL), инициируемую TsOH в кипящем MeCN и протекающую, предположительно, через стадии (CXXXVIII), (CXXXIX)



[91] (схема 17). Частным случаем можно считать получение из цефалоспориновых сульфоксидов (CXLII) в условиях реакции Вильсмейера галогенсульфидов (CXLIII), возникающих, очевидно, через ПИ (CXLII) [92]. Аналогично, формально относящиеся к разряду винилсульфоксидов β -производные индола типа (CXLIV) легко трансформируются под действием SOCl_2 , вероятно, с участием интермедиатов (CXLV) и (CXLVI), в α -хлор- β -сульфиды (CXLVII) [93, 94].

Помимо изложенного выше (схема 15), виниловый вариант РП иллюстрируется переводом сульфоксида (CXLVIII) в смесь винилсульфидов (CXLIX) / (CL) $\approx 3 : 2$ либо в лактон (CLI) [79] (схема 18). Аналогично, винилсульфоксиды (CLII) при нагревании с разбавленной H_2SO_4 дают дигидрофураноны (CLIII) [79].

Схема 18



Di=диоксан; R, R¹ = H, Me

Таким образом, существует прямой переход по Пуммереру от винилсульфоксидов к функционализированным по α -, β - и γ -положениям сульфидам.

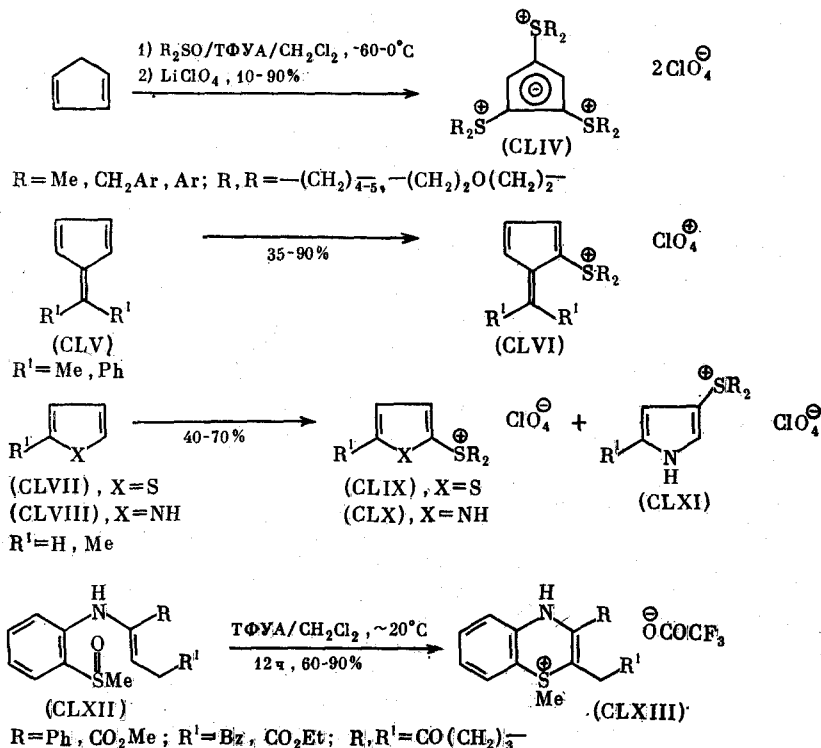
VII. ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕДИАТОВ РЕАКЦИИ ПУММЕРЕРА

Как отмечено выше (гл. II), существование относящихся к категории слабоэлектрофильных частиц вероятных интермедиатов РП (II), (IV)//(IVa) косвенно подтверждается результатами взаимодействия сульфоксидов с различными нуклеофилами (внешними и внутренними). Новые данные дают одновременно дополнительную информацию о природе отдельных стадий этой реакции, расширяя возможности ее регулирования, и открывают, тем самым, новые горизонты бурно развивающейся сейчас синтетической органической химии серусодержащих соединений.

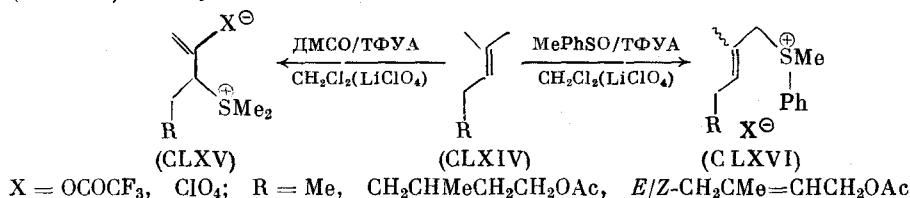
Большой интерес с этой точки зрения представляет найденный недавно метод синтеза устойчивых перхлоратов сульфониевых солей из цикlopентадиена и (бензо)фульвенов [95—98] (схема 19). Так, низкотемпературная обработка первым из них либо фульвенами (CLV) «активированных» ТФУА сульфоксидов дает с выходом до 90% *трис*-(CLIV) или моносульфониевые (CLVI) соли, соответственно, возникающие, очевидно, путем атаки указанными С-нуклеофилами ППИ типа (II). Аналогичную роль могут выполнять производные тиофена [99], пиррола и индола [100—102].

В частности, таким способом тиофены (CLVII) легко превращаются в перхлораты (CLIX), а пирролы (CLVIII) — в эквилибрируемую под действием протонной кислоты смесь региоизомерных солей (CLX), (CLXI). Примером внутримолекулярного взаимодействия вероятного ППИ с реакционноспособной связью C=C лежит гладкий перевод под действием ТФУА енаминосulfоксидов (CLXII) в трифторацетаты (CLXIII) [103].

Схема 19



В связи с вышеизложенным неожиданной оказалась выявленная недавно возможность получения таким способом достаточно устойчивых диметилсульфониевых солей (CLXV) из неактивированных тризамещенных олефинов (CLXIV) [104, 105]. При этом установлено, что эта формально еновая реакция, ускоряемая добавками LiClO_4 , является региоспецифической в ряду линейных изопреноидных олигоолефинов и сопровождается аллильной изомеризацией с образованием концевой сульфониевой соли (CLXVI) в случае S-оксида тиоанизола.

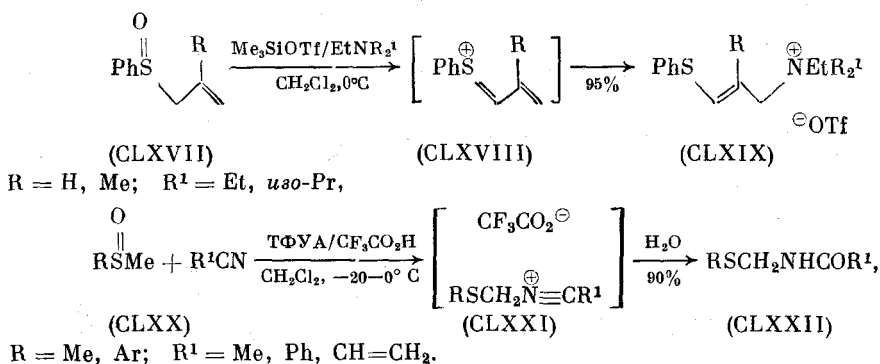


Результаты синтетического использования электрофильных свойств интермедиатов РП оказываются в настоящее время существенно плодотворнее применительно к ПИ (IV), чем к, очевидно, значительно более стабильным ППИ (II). При этом меж- и внутримолекулярная стабилизация вероятных катионоидных частиц (IV) нуклеофилами представлена сейчас одинаково хорошо и иллюстрируется ниже получением разнооб-

разных α -функционализированных сульфидов из подходящих линейных и циклических сульфоксидов.

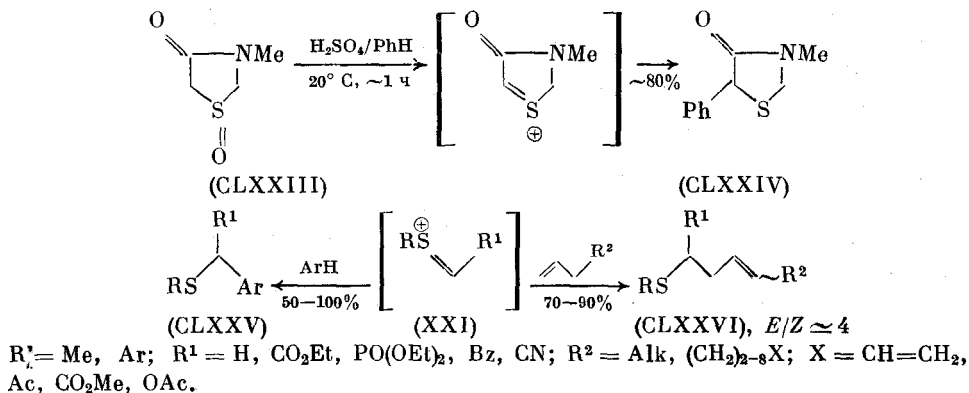
Уникальным примером подобного межмолекулярного взаимодействия служит инициируемое Me_3SiOTf образование из аллилсульфоксидов (CLXVII) аммониевых солей (CLXIX) в присутствии третичных аминов, включая основание Хюнига, оказывающихся единственными внешними нуклеофилами, способными стабилизировать ПИ (CLXVIII) [106, 107], а также превращение по Риттеру сульфоксидов (CLXX) в амиды (CLXXII), протекающее, очевидно, через стадию нитрильных солей (CLXXI) [108] (схема 20).

Схема 20



Значительно разнообразнее описанные случаи вовлечения ПИ типа (IV) в реакции с внешними С-нуклеофилами. Так (схема 21), тиазолидиновый β -кетосульфоксид (CLXXIII) легко фенилируется под действием конц. H_2SO_4 в среде бензола в кетосульфид (CLXXIV) [109], что служит частным примером (гетеро)арилирования генерируемых различными способами из линейных сульфоксидов (XX) ПИ (XXI), также обладающих преимущественно β -электроноакцепторным заместителем, и ведущего к продуктам (CLXXV) [110—115]. Наличие такого заместителя вовсе не обязательно в случае достаточно легко протекающего по схеме реакции енового типа образования из ПИ (XXI) и функционализированных терминальных алкенов β -винилсульфидов (CLXXVI), успешно использованных на ключевых стадиях синтеза ряда природных объектов [116—122].

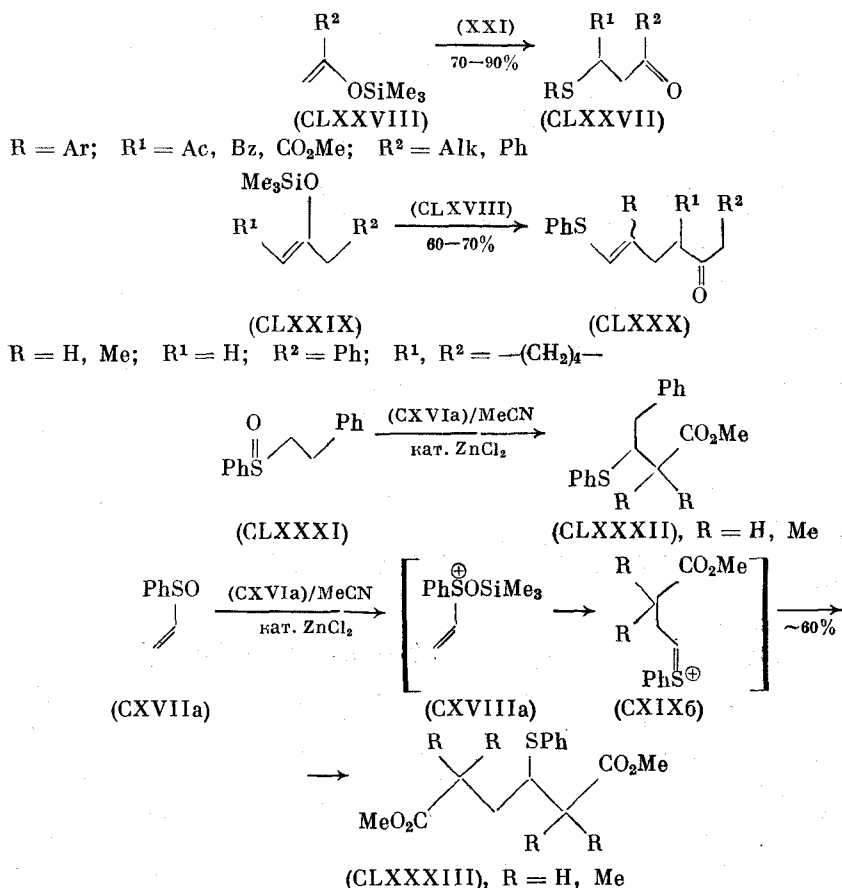
Схема 21



Среди С-нуклеофилов, пригодных для межмолекулярного сочетания с ПИ типа (VI), особое значение начинают приобретать сейчас силилоксиолефины, например (CLXXVIII) и (CLXXIX) (схема 22), широко приме-

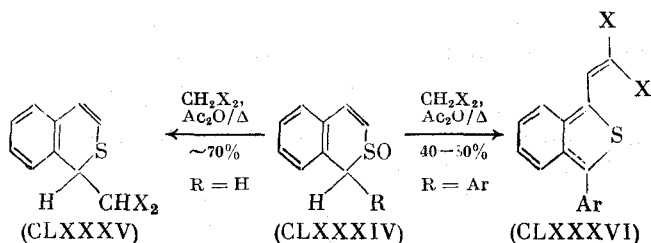
няемые в современной практике создания связи С—С методом направленной альдольной конденсации [63, 123]. В согласии с таким подходом, низкотемпературное генерирование ПИ (XXI) или (CLXVIII), выполняемое обычно с привлечением реагентов-«активаторов» вроде $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ или Me_3SiOTf в присутствии основания Хюнига, *бис*-TMC-(трифтор)ацетамида или Me_3SiI , ведет в итоге к соответствующим продуктам α -S-(CLXXVII) [124, 125], или γ -S-кетоалкилирования (CLXXX) [107, 126]. Аналогично, под действием избытка кетенацетала (CXVIa) — «активатора» и С-нуклеофила одновременно — сульфоксид (CLXXXI) гладко превращается в сульфид (CLXXXII) [77], очевидно, в результате атаки ПИ типа (XXI) карбанионами метилацетата или метилизобутирата (ср. гл. V). В таких же условиях из (CXVIa) и винилсульфоксида (CXVIIa) получен аддукт (CLXXXIII), образование которого логично объяснимо лишь в рамках последовательного взаимодействия указанных выше карбанионов с ППИ (CXVIIIa) и ПИ (CXIXb) [78].

Схема 22



Хорошо известный способ генерирования S-илидов из сульфоксидов и С—Н-кислот [11] в случае производных бензотиапиранов (CLXXXIV) приводит к продуктам их α -С-алкилирования (CLXXXV) либо сужения цикла — бензотиофенам (CLXXXVI) [127].

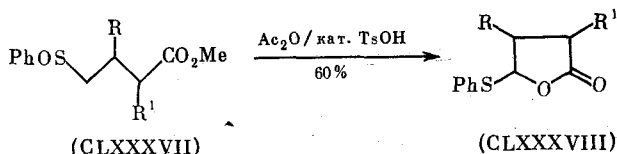
Предсказуемые на основе вероятного механизма РП пути стабилизации генерируемых *in situ* ПИ типа (IV) с помощью внутренних О-, N- или С-нуклеофилов открывают широкие возможности для региоконтролируемого построения этим способом различных гетеро- и карбоцикличе-



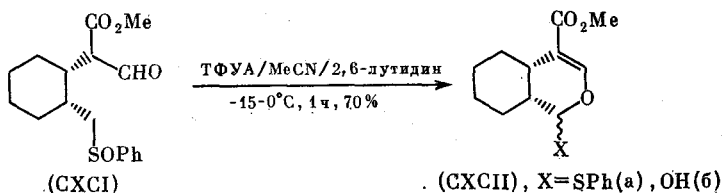
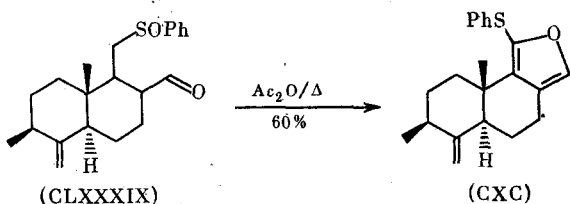
X = Ac, CO₂Et, Bz; Ar = Ph, *o*-BrC₆H₄, *o*-MeC₆H₄, 2, 3, 5, 6-Me₄C₆H.

ских⁷ структур из подходящих предшественников. В качестве примеров можно привести (схема 23) превращения γ-сульфинилкарбоновых эфиров (CLXXXVII) в лактоны (CLXXXVIII) [128], альдегида (CLXXXIX) в фуран (CXC) [129] и сульфоксида (CXCI) в смесь (CXCIIa) / (CXCIIb) $\approx 1:4$, использованную далее в синтезе иридоидного агликаона сверозида [130].

Схема 23



R = H, Alk, All, Ph; R¹ = H, Alk, Bn



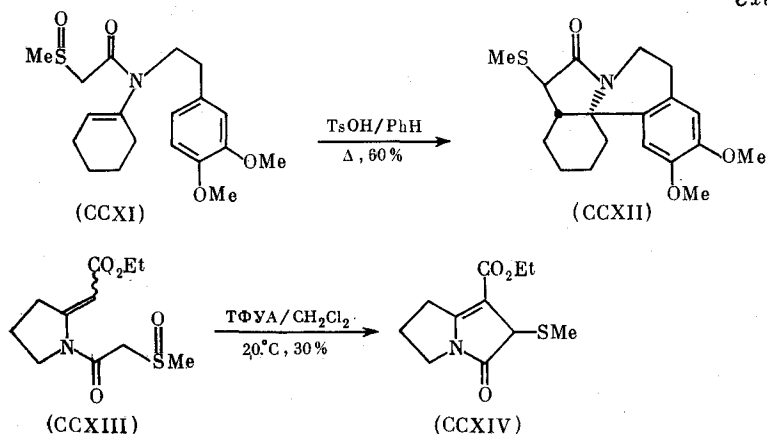
Среди N-нуклеофильных функциональных групп, способных внутри-молекулярно реагировать с ПИ, единственно известной к настоящему моменту является амидная [131—135]. К примеру (схема 24), аминсульфоксид (CXCVIII) в присутствии кетенацетала (CXVI6) легко дает производное пирролидина (CXCIV) [134], тогда как сулфиниламиды (CXCIV) в мягких условиях гладко превращаются в гетероциклические сульфиды (CXCVI), причем обработка оптически активного сульфоксида (CXCIV) (*n* = 0, R = H) Me₃SiOTf приводит к отвечающему ему хиральному лактаму (CXCVI) с э.ч. 70% [132]. Применение в случае (CXCVII) кетенацеталей (CXVI6) позволяет синтезировать бензотиазин (CXCVIII) [134], недоступный при использовании традиционных «активаторов» типа Ac₂O [133].

Неактивированная связь C=C внутри молекул ненасыщенных сульфоксидов также может служить и служит нуклеофильным фрагментом, участвующим в стабилизации соответствующих ПИ, причем во всех известных случаях данный вариант проведения РП требует β-кетосульфи-

(CCI) [138]. Тем же способом из сульфоксидов (CCII) и (CCIII) получены пяти- (CCIV) (*цис* / *транс* $\approx 2 : 1$) [138] и семичленные продукты (CCV) и (CCVI) [139]. Бициклические соединения (CCVIII) [140] и (CCX) [141] приготовлены с высокими выходами электрофильной циклизацией предшественников (CCVII) и (CCIX), соответственно.

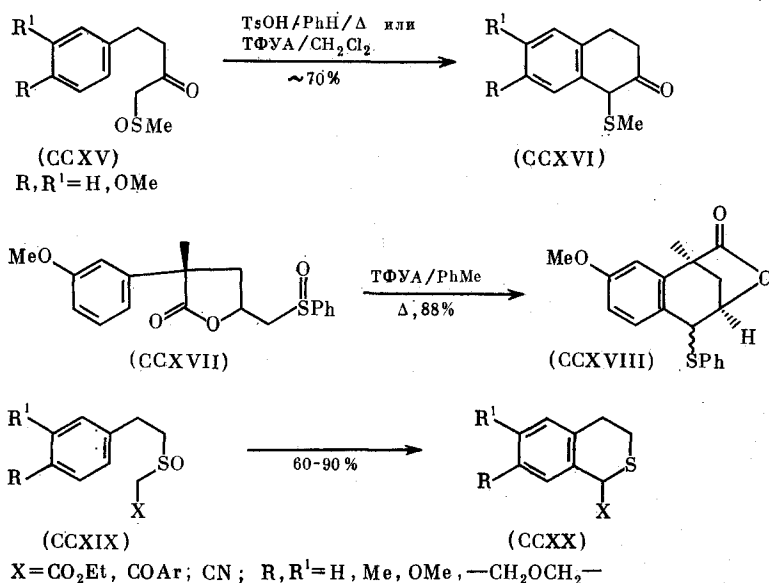
Результаты циклизации сульфинильных производных енамидов по Пуммереру, например, (CCXI) [142—145] и (CCXIII) [146] в эритринан (CCXII) и пирролизидин (CCXIV), соответственно, указывает на то, что увеличение нуклеофильной способности внутренней связи C=C не всегда сопровождается повышением эффективности процесса (схема 26).

Схема 26



Помимо рассмотренных выше, описано большое число возможных вариантов внутримолекулярной стабилизации генерируемых различными способами ПИ с участием (гетеро)ароматического фрагмента исходной молекулы. Так, хорошо известная [147, 148] циклизация ароматических кетосульфоксидов типа (CCXV) в тетралоны (CCXVI) (схема 27) сейчас

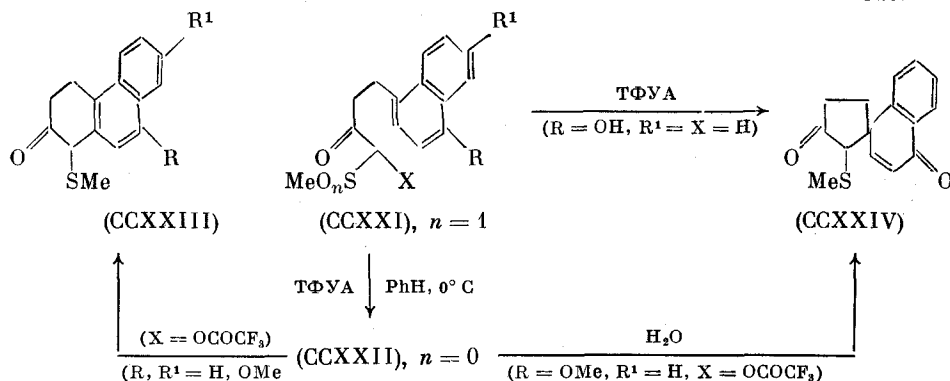
Схема 27



значительно пополнена примерами построения родственных пяти-, шести- и семичленных би- и трициклических структур [149—153]. В частности, в основу энантиоконтролируемого синтеза (+)-афанорфина положено превращение фенилсульфоксида (ССХVII) в трициклический лактон (ССХVIII) [153]. Подобным же образом, из сульфоксидов (ССХIX) и ряда некоторых из производных приготовлена серия бензотиопиранов (ССХХ) [154—158].

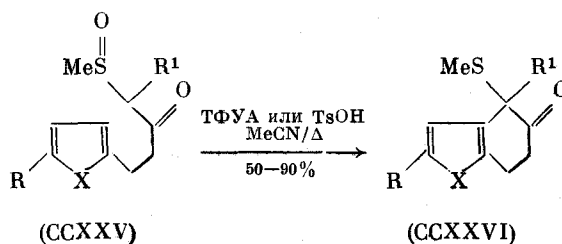
В принципе, инициируемая ангидридами карбоновых кислот циклизация рассмотренных выше кетосульфоксидов может протекать, благодаря равновесию (4) (схема 1), с участием *гем*-ацилоксисульфидов типа (V) ($Z = \text{OSCOR}$) как кинетически независимых частиц, что достаточно широко используется (ср. гл. III) для формирования связи $\text{C}-\text{C}$ на основе стабильных *гем*-производных этого ряда [159, 160] и, в частности, — для двухстадийного получения обсуждаемых продуктов циклизации, ср. [112—122, 136—141]. В условиях прямой циклизации кетосульфоксидов *гем*-производные серии (V) иногда могут быть выделены [136—141], либо зафиксированы спектрально. Так (схема 28) [149], анализ смеси (ССХХI) ($X = \text{H}$)/ТФУА методом спектроскопии ЯМР указывает на быстрое образование сульфида (ССХХII) ($X = \text{OCOCF}_3$), медленно превращающегося далее в трициклические продукты (ССХХIII). Примечательно, что обработка реакционной смеси на этой стадии 1 мол.-экв. H_2O , равно как и (ССХХI) ($R = \text{OH}$, $R^1 = X = \text{H}$) ТФУА в бензоле, приводит к спиро-кетону (ССХХIV).

Схема 28

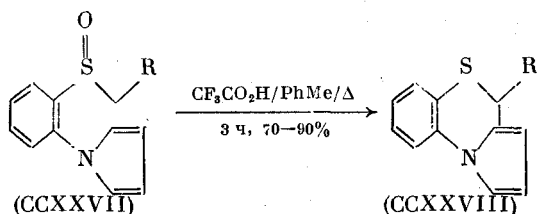


Приложение рассматриваемого подхода к синтезу конденсированных производных пиррола и тиофена демонстрируется (схема 29) циклизацией предшественников (ССХХV) в кетосульфиды (ССХХVI) под действием различных «активирующих» реагентов [161]. Аналогично, нагревание сульфоксидов (ССХХVII) с $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ в толуоле приводит с высокими выходами к трициклическим сульфидам (ССХХVIII) [162].

Схема 29



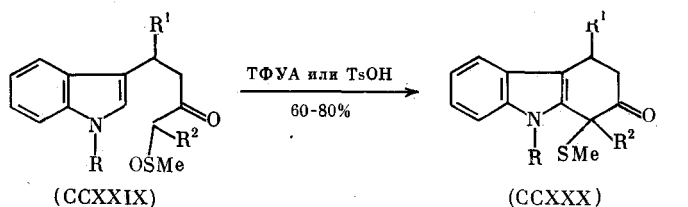
$X = \text{NH}$, S ; $R = \text{H}$, Ph ; $R^1 = \text{H}$, CONHPh ,



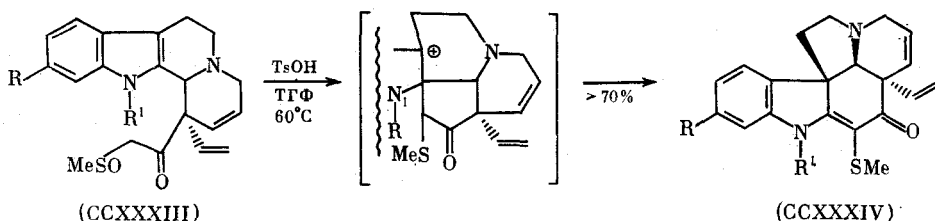
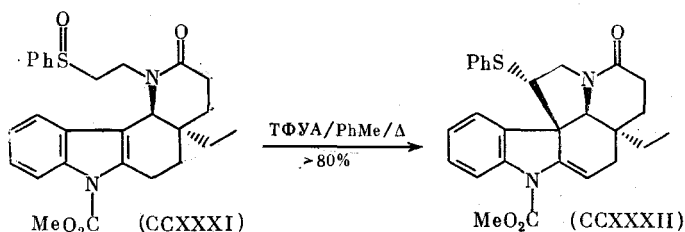
R = CO₂Et, Bz, CN.

Исключительно продуктивным оказалось использование РП для стереоселективного построения таких полигетероциклических структур, как индольные алкалоиды. В качестве иллюстрации, на схеме 30 приведено получение из би- (CCXXIX) и тетрациклических (CCXXXI) и (CCXXXIII) предшественников отвечающих им три- (CCXXX) и пентациклических (CCXXXII) и (CCXXXIV) соединений, послуживших ключевыми продуктами в полном синтезе оливадина и эллиптицина [161, 163], (+)-8-оксотаберсона [164], виндорозина и виндолина [165, 166]. Такие же превращения положены в основу разработанной недавно стратегии полного синтеза других пентациклических индольных алкалоидов [167—171].

Схема 30



R = Me, Bn, Ts; R¹, R² = H, Me



R = H, OMe; R¹ = Me, CH₂OMe

Таким образом, в условиях РП сульфоксиды могут быть с успехом использованы для внутри- и межмолекулярного варианта формирования связи C—C, C—N, C—O и C—S, труднодостижимого другими методами.

Итак, РП является сейчас мощным инструментом тонкого органического синтеза, позволяющим получать на основе разнообразных первичных и вторичных сульфоксидов различным образом функционализированные линейные, карбо- и гетероциклические сульфиды, сульфониевые соли, карбонильные соединения, спирты и другие классы органических соединений.

1. *Pummerer R.* // Chem. Ber. 1909. B. 42. S. 2282.
2. *Horner L., Kaiser P.* // Lieb. Ann. Chem. 1960. B. 631. S. 198.
3. *Russel G. A., Mikol G. J.* // Mechanisms of molecular migrations / Ed. B. S. Thyan-garajan N. Y.: Wiley (Intersci.) 1968. V. 1. P. 157.
4. *Durst T.* // Advances in Organic Chemistry / Ed. E. C. Taylor, H. Wynberg N. Y.: Wiley (Intersci.) 1969. V. 6. P. 285, 356.
5. *Schneller S. W.* // Intern. J. Sulfur Chem. 1976. V. 8. P. 579.
6. *Marino J. P.* // Topics in Sulfur Chemistry / Ed. A. Senning. Stuttgart: Georg Thiem Publishers, 1976. V. 1. P. 1.
7. *Oae S.* // Organic Chemistry of Sulfur. N. Y.: Plenum Press. 1977. P. 383.
8. *Block E.* // Reactions of Organsulfur Compounds / Ed. A. T. Blomquist H. H. Was-serman. N. Y.: Acad. Press. 1978. P. 154.
9. *Durst T.* // Comprehensive Organic Chemistry / Ed. D. Barton N. Y.: Pergamon Press. 1979. V. 3. Pt II. P. 285.
10. *Oae S., Numata T.* // Isotopes in Organic Chemistry / Ed. E. Buncl, C. C. Lee N. Y.: Elsevier. 1980. V. 5. P. 45.
11. *Oae S., Numata T., Yoshimura T.* The chemistry of Sulphonium Group./ Eds. C. J. M. Stirling, S. Patai N. Y.: Wiley (Intersci.), 1981.
12. *Welzel P.* // Nachr. Chem. Tech. Lab. 1983. V. 31. N 11. P. 892.
13. *Федоров Н. В., Анисимов А. В., Вукторов Е. А.* // Химия гетероцикл. соеди-нений. 1989. № 10. С. 1299.
14. *Mancuso A. J., Swern D.* // Synthesis. 1981. N 3. P. 165.
15. *Numata T., Itoh O., Yoshimura T., Oae S.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1983. V. 56. № 1. P. 257.
16. *Numata T., Itoh O., Yoshimura T., Oae S.* // Ibid. 1983. V. 56. N 1. P. 270.
17. *Martin D., Hauthal H. G.* Dimethyl sulfoxide. N. Y.: Halsted press, 1975.
18. *Sharma A. K., Swern D.* // Tetrahedron Lett. 1974. N 16. P. 1503.
19. *Meerwein H., Zenner K.-F., Gipp R.* // Lieb. Ann. Chem. 1965. B. 688. S. 67.
20. *Nederlof P. J. R., Moolenaar M. J., de Waard E. R., Huisman H. O.* // Tet-rahedron. 1978. V. 34. N 14. P. 2205.
21. *Gonzalez F. S., Mendoza P. G., Aparicio F. J. L.* // Carbohydr. Res. 1988. N 2. P. 227.
22. *Koppel G. A., McShane L. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. N 1. P. 288.
23. *Mikolajczyk M., Zatorski A., Grzejszczak S. et al.* // J. Org. Chem. 1978. V. 43. N 12. P. 2518.
24. *Oshikawa T., Yamashita M.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1986. V. 59 N 10. P. 3293.
25. *Bhupathy M., Cohen T.* // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. N 41. P. 4797.
26. *McCarthy J. R., Peet N. P., LeTourneau M. E., Inbasekaran M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. N 3. P. 735.
27. *Inbasekaran M., Peet N. P., McCarthy J. R., LeTourneau M. E.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985. N 10. P. 678.
28. *Lange H. G., Shreeve J. M.* // J. Fluorine Chem. 1985. V. 28. N 2. P. 219.
29. *Akerman J. M., de Koning H., Huisman H. O.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1979. N 9. P. 2124.
30. *Kosugi H., Kitaoka M., Takahashi A., Uda H.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. N 16. P. 1268.
31. *Mandai T., Yamaguchi H., Hishikawa K., Kawada M., Otera J.* // Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. N 8. P. 763.
32. *Sugihara H., Tanikaga R., Kaji A.* // Synthesis. 1978. N 12. P. 881.
33. *Hauser F. M., Ellenberger S. R., Glusker J. P. et al.* // J. Org. Chem. 1986. V. 51. N 1. P. 50.
34. *Corey E. J., Hoover D. J.* // Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. N 34. P. 3463.
35. *Schreiber S. L., Satake K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. N 15. P. 4186.
36. *Tius M. A., Kerr M. A.* // Synth. Commun. 1988. V. 18. N 16. P. 1905.
37. *Konno K., Hashimoto K., Shirahama H., Matsumoto T.* // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. N 33. P. 3865.
38. *Ohfune Y., Konno K., Hashimoto K.* // Ibid. 1986. V. 27. N 5. P. 607.
39. *Hashimoto K., Konno K., Shirahama H., Matsumoto T.* // Chem. Lett. 1986. N 8. P. 1399.
40. *Mandai T., Kawada M., Otera J.* // J. Org. Chem. 1983. V. 48. N 26. P. 5183.
41. *Mandai T., Mizobuchi K., Kawada M., Otera J.* // Ibid. 1984. V. 49. N 18. P. 3403.
42. *Cozzi F., Gobbi C., Raimondi L., Restelli A.* // Gazz. Chim. Ital. 1986. V. 116. N 12. P. 717.
43. *Solladie G., Hutt J., Frechou C.* // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. N 1. P. 61.
44. *Matsumoto T., Shirahama H., Ichihara A. et al.* // Ibid. 1988. N 16. P. 1925.
45. *Ager D. J.* // Unpoled Synthons. A Survey of Sources and Uses in Synthesis / Ed. T. A. Hase. N. Y.: J. Wiley and Sons, 1987. P. 226.
46. *Hirata M., Hioki H., Ito S.* // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. N 25. P. 3125.

47. Young R. N., Gauthier J. Y., Coombs W. // *Tetrahedron Lett.* 1984. V. 25. N 17. P. 1753.
48. Di Furia F., Luchini G., Modena G. // *Ibid.* 1984. V. 25. N 17. P. 1753.
49. Durman J., Hunt P. G., Warren S. // *Ibid.* 1983. V. 24. N 20. P. 2113.
50. Durman J., Warren S. // *Ibid.* 1985. V. 26. N 24. P. 2895.
51. Durman J., Grayson J. I., Hunt P. G., Warren S. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1986. N 11. P. 1939.
52. Brownbridge P., Durman J., Hunt P. G., Warren S. // *Ibid.* 1986. N 11. P. 1947.
53. Grayson J. I., Warren S., Zaslona A. T. // *Ibid.* 1987. N 5. P. 967.
54. Akiyama T., Iwakiri H., Shimizu M., Mukaiyama T. // *Chem. Lett.* 1984. N 10. P. 1843.
55. Толстиков Г. А., Новицкая Н. Н., Шульц Э. Э. // *Журн. орган. химии.* 1983. Т. 19. С. 1636.
56. Baker R., Keen R. B., Morris M. D., Turner R. W. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984. N 15. P. 987.
57. Lansbury P. T., Hangauer D. G. // *Tetrahedron Lett.* 1979. N 38. P. 3623.
58. Kim C. U., Misco P. F., McGregor D. N. // *J. Org. Chem.* 1982. V. 47. N 1. P. 170.
59. Ona H., Uyeo S., Motokawa K., Yoshida T. // *Chem. Pharm. Bull.* 1985. V. 33. N 10. P. 4346.
60. Baldwin J. E., Forrest A. K., Soo Ko, Sheppard L. N. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987. N 2. P. 81.
61. Brook A. G., Anderson D. G. // *Canad. J. Chem.* 1968. V. 46. N 12. P. 2115.
62. Ager D. J. // *Chem. Soc. Rev.* 1982. V. 11. N 4. P. 493.
63. Weber W. P. *Silicon Reagents for Organic Synthesis.* Berlin: Springer-Verlag, 1983.
64. Block E., Aslam M. // *Tetrahedron.* 1988. V. 44. N 2. P. 281.
65. Olah G. A., Narang S. C. // *Ibid.* 1982. V. 38. N 15. P. 2225.
66. Ager D. J. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1986. N 2. P. 195.
67. Ricci A., Degl'Innocenti A., Ancillotti M. et al. // *Tetrahedron Lett.* 1986. V. 27. N 49. P. 5985.
68. Bhupathy M., Cohen T. // *Ibid.* 1987. V. 28. N 41. P. 4793.
69. Garigipati R. S., Cordova R., Parvez M., Weinreb S. M. // *Tetrahedron.* 1986. V. 42. N 2. P. 2979.
70. Miller R. D., McKean D. R. // *Tetrahedron Lett.* 1983. V. 24. N 26. P. 2619.
71. Lane S., Quick S. J., Talor R. J. // *Ibid.* 1984. V. 27. N 49. P. 5985.
72. Miller R. D., Hassig R. // *Synth. Commun.* 1984. V. 14. N 14. P. 1285.
73. Miller R. D., Hassig R. // *Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. N 20. P. 2395.
74. Tokitoh N., Igarashi Y., Ando W. // *Ibid.* 1987. V. 28. N 47. P. 5903.
75. Bushweller J. H., Bartlett P. A. // *J. Org. Chem.* 1989. V. 54. N 10. P. 2404.
76. Kita Y., Yasuda H., Tamura O. et al. // *Tetrahedron Lett.* 1984. V. 25. N 41. P. 4681.
77. Kita Y., Tamura O., Yasuda H. et al. // *Chem. Pharm. Bull.* 1985. V. 33. N 10. P. 4235.
78. Kita Y., Tamura O., Itoh F. et al. // *Chem. Pharm. Bull.* 1987. V. 35. N 2. P. 562.
79. Yamagiva S., Sato H., Hoshi N. et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1979. N 3. P. 570.
80. King R. R., Greenhalgh R., Marshall W. D. // *J. Org. Chem.* 1978. V. 43. N 6. P. 1262.
81. King R. R. // *J. Org. Chem.* 1980. V. 45. N 19. P. 5347.
82. Kitchin J., Stoodley R. J. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972. N 16. P. 959.
83. Takemura M., Higashi K., Fujiwara H. et al. // *Chem. Pharm. Bull.* 1985. V. 33. N 12. P. 5190.
84. Marino J. P., Neisser M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1981. V. 103. N 25. P. 7687.
85. Marino J. P., Perez A. D. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. N 24. P. 7643.
86. Posner G. H., Astravatham E., Syed F. A. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985. N 9. P. 542.
87. Marino J. P., de la Pradilla F. R. // *Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. N 44. P. 5381.
88. Marino J. P., de la Pradilla F. R., Laborde E. // *Synthesis.* 1987. N 12. P. 1088.
89. Marino J. P., Kim M. W., Lawrence R. // *J. Org. Chem.* 1989. V. 54. N 8. P. 1782.
90. Kosugi H., Tagami K., Takahashi A. et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1989. N 5. P. 935.
91. De Lucchi O., Marchioro G., Modena G. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984. N 7. P. 513.
92. Spry D. O. // *Tetrahedron Lett.* 1980. V. 21. N 14. P. 1289.
93. Garcia J., Greenhouse R., Muchowski J. M., Ruiz J. A. // *Ibid.* 1985. V. 26. N 15. P. 1827.
94. Garcia J., Ortiz C., Greenhouse R. // *J. Org. Chem.* 1988. V. 53. N 11. P. 2634.
95. Hartke K., Morick W. // *Tetrahedron Lett.* 1984. V. 25. N 52. P. 5985.
96. Hartke K., Morick W. // *Chem. Ber.* 1985. B. 118. N 12. S. 4821.
97. Morick W., Hartke K. // *Ibid.* 1985. B. 118. N 12. S. 4830.

98. Teuber D., Hartke K. // *Lieb. Ann.* 1988. N 1. S. 39.
99. Гольдфарб Я. Л., Ксенжек Н. С., Беленький Л. И. // *Химия гетероцикл. соединений*. 1972. N 2. С. 165.
100. Hartke K., Strangemann D. // *Heterocycles*. 1986. V. 24. N 9. P. 2399.
101. Hartke K., Teuber D., Gerber H. D. // *Tetrahedron*. 1988. V. 44. N 11. P. 3261.
102. Wendebourg H. H., Hartke K. // *Synthesis*. 1989. N 4. P. 329.
103. Gilchrist T. L., Iskander G. M. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*. 1982. N 3. P. 831.
104. Veselovsky V. V., Dragan V. A., Moiseenkov A. M. // *Tetrahedron Lett.* 1988. V. 29. N 50. P. 6637.
105. Моисеенков А. М., Драган В. А., Веселовский В. В. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1989. N 2. С. 365.
106. Hunter R., Simon C. D. // *Tetrahedron Lett.* 1988. V. 29. N 18. P. 2257.
107. Hunter R., Carlton L., Cirillo P. F. et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*. 1989. N 9. P. 1631.
108. Vankar Y. D., Rao C. T. // *Tetrahedron*. 1985. V. 41. N 16. P. 3405.
109. McIntosh J. M., Leavitt R. K. // *Canad. J. Chem.* 1985. V. 63. N 12. P. 3313.
110. Tamura Y., Choi H. D., Shindo H. et al. // *Tetrahedron Lett.* 1981. V. 22. N 1. P. 81.
111. Stamos I. K. // *Ibid.* 1985. V. 26. N 4. P. 477.
112. Stamos I. K. // *Ibid.* 1985. V. 26. N 23. P. 2787.
113. Stamos I. K. // *Ibid.* 1986. V. 27. N 51. P. 6261.
114. Kim T. H., Kim D. Y., Oh D. Y. // *Synth. Commun.* 1987. V. 17. N 6. P. 755.
115. Ishibashi H., Miki Y., Ikeda Y. et al. // *Chem. Pharm. Bull.* 1989. V. 37. N 12. P. 3396.
116. Tamura Y., Choi H. D., Maeda H., Ishibashi H. // *Tetrahedron Lett.* 1981. V. 22. N 14. 1343.
117. Tamura Y., Maeda H., Choi H. D., Ishibashi H. // *Synthesis*. 1982. N 1. P. 56.
118. Ishibashi H., Komatsu H., Maruyama K., Ikeda M. // *Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. N 47. P. 5791.
119. Ishibashi H., Sato T., Irie M. et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*. 1987. N 5. P. 1095.
120. Ishibashi H., Uehara C., Komatsu H., Ikeda M. // *Chem. Pharm. Bull.* 1987. V. 35. N 7. P. 2750.
121. Ishibashi H., Komatsu H., Ikeda M. // *J. Chem. Res. S*. 1987. N 9. P. 296.
122. Ishibashi H., Ohnishi M., Senda T., Ikeda M. // *Synth. Commun.* 1989. V. 19. N 5/6. P. 857.
123. Mukayama T. // *Organic Reactions*/Ed. W. G. Dauben. N.-Y.: John Willey, 1982. V. 28. P. 203.
124. Shimizu M., Akiyama T., Mukaiyama T. // *Chem. Lett.* 1984. N 9. P. 1531.
125. Kosugi H., Watanabe Y., Uda H. // *Ibid.* 1989. N 10. 1865.
126. Hunter R., Simon C. D. // *Tetrahedron Lett.* 1986. V. 27. N 12. P. 1385.
127. Hori M., Kataoka T., Shimizu H. et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*. 1989. N 9. P. 1611.
128. Watanabe M., Nakamori S., Hasegawa H. et al. // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1981. V. 54. N 3. P. 817.
129. De Groot A., Jansen B. J. M. // *J. Org. Chem.* 1984. V. 49. N 11. P. 2034.
130. Ikeda T., Hutchinson C. R. // *Ibid.* 1984. V. 49. N 15. P. 2837.
131. Kaneko T. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1985. V. 107. N 19. P. 5490.
132. Kaneko T., Okamoto Y., Hatada K. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987. N 19. P. 1511.
133. Uchida Y., Oae S. // *Gazz. Chim. Ital.* 1987. V. 117. N 11. P. 649.
134. Kita Y., Tamura O., Miki T., Tamura Y. // *Tetrahedron Lett.* 1987. V. 28. N 51. P. 6479.
135. Kita Y., Tamura O., Shibata N., Miki T. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*. 1989. N 10. P. 1862.
136. Tamura Y., Maeda H., Akai S. et al. // *Tetrahedron Lett.* 1981. V. 22. N 43. P. 4301.
137. Ishibashi H., Okada M., Komatsu H. et al. // *Synthesis*. 1985. N 6. P. 643.
138. Ishibashi H., Harada S., Okada M. et al. // *Ibid.* 1986. N 10. P. 847.
139. Ishibashi H., Ikeda M. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*. 1987. N 5. P. 1099.
140. Ishibashi H., Ozeki H., Ikeda M. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986. N 9. P. 654.
141. Mander L. N., Mundill P. H. C. // *Synthesis*. 1981. N 8. P. 620.
142. Tamura Y., Maeda H., Akai S., Ishibashi H. // *Tetrahedron Lett.* 1982. V. 23. N 21. P. 2209.
143. Ishibashi H., Sato K., Ikeda M. et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*. 1985. N 3. P. 605.
144. Ishibashi H., Harada S., Sato K. et al. // *Chem. Pharm. Bull.* 1985. V. 33. N 12. P. 5278.

145. *Ishibashi H., Sato T., Takahashi M. et al.* // *Heterocycles*. 1988. V. 27. N 12. P. 2787.
146. *Ishibashi H., Sato K., Maruyama K. et al.* // *Chem. Pharm. Bull.* 1985. V. 33. N 10. P. 4593.
147. *Oikawa Y., Yonemitsu O.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971. N 11. P. 555.
148. *Oikawa Y., Yonemitsu O.* // *Tetrahedron*. 1974. V. 30. N 16. P. 2653.
149. *Blair I. A., Mander L. N., Mundill P. H. C.* // *Austral. J. Chem.* 1981. V. 34. N 6. P. 1235.
150. *Tamura Y., Uenishi J., Maeda H. et al.* // *Synthesis*. 1981. N 7. P. 534.
151. *Tamura Y., Uenishi J., Choi H. D. et al.* // *Chem. Pharm. Bull.* 1984. V. 32. N 5. P. 1995.
152. *Ishibashi H., Harada S., Okada M. et al.* // *Ibid.* 1989. V. 37. N 4. P. 939.
153. *Takano S., Inomata K., Sato T., Ogasawara K.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989. № 21. P. 1591.
154. *Hori M., Kataoka T., Shimizu H., Tomoto A.* // *Tetrahedron Lett.* 1981. V. 22. N 37. P. 3629.
155. *Hori M., Kataoka T., Shimizu H., Kataoka M.* // *Ibid.* 1983. V. 24. N 35. P. 3733.
156. *Kataoka T., Tomoto A., Shimizu H., Hori M.* // *J. Chem. Soc. Perk. Trans. I.* 1983. N 12. P. 2913.
157. *Ishibashi H., Okada M., Akiyama A. et al.* // *J. Heterocycl. Chem.* 1986. V. 23. N 4. P. 1163.
158. *Hori M., Kataoka T., Shimizu H. et al.* // *Chem. Pharm. Bull.* 1988. V. 36. N 5. P. 1698.
159. *Tamura Y., Ishibashi H.* // *J. Synth. Org. Chem. Japan.* 1982. V. 40. N 7. P. 658.
160. *Ishibashi H.* // *J. Pharm. Soc. Japan.* 1989. V. 109. N 10. P. 685.
161. *Oikawa Y., Yonemitsu O.* // *J. Org. Chem.* 1976. V. 41. N 7. P. 1118.
162. *Bates D. K., Winters R. T., Sell B. A.* // *J. Heterocycl. Chem.* 1986. V. 23. N 3. P. 695.
163. *Oikawa Y., Yonemitsu O.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1976. N 13. P. 1478.
164. *Ladlow M., Cairns P. M., Magnus P.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986. N 24. P. 1756.
165. *Andriamialisoa R. Z., Langlois N., Langlois Y.* // *J. Org. Chem.* 1985. V. 50. N 7. P. 961.
166. *Genin D., Andriamialisoa R. Z., Langlois N., Langlois Y.* // *Heterocycles*. 1987. V. 26. N 2. P. 377.
167. *Gallagher T., Magnus P., Huffman J. C.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1982. V. 104. N 4. P. 1140.
168. *Gallagher T., Magnus P.* // *Ibid.* 1983. V. 105. N 7. P. 2086.
169. *Gallagher T., Magnus P., Huffman J. C.* // *Ibid.* 1983. V. 105. N 14. P. 4750.
170. *Magnus P., Gallagher T., Brown P., Pappalardo P.* // *Acc. Chem. Res.* 1984. V. 17. N 1. P. 35.
171. *Magnus P., Cairns P. M.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. N 2. P. 217.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва