

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 полстолетие 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 развивающееся 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.

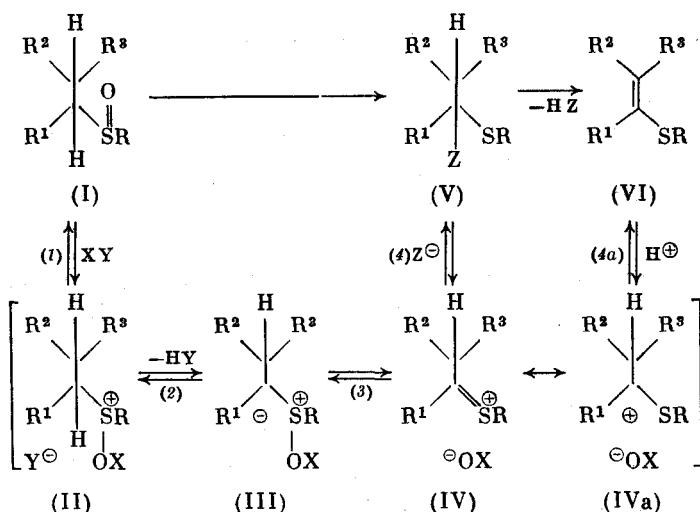
II. СОВРЕМЕННОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ПУММЕРЕРА

Наиболее полные сведения о вероятном механизме РП содержатся в обзорах Оае [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) оксисульфониевой соли (II) — «активированного» сульфоксида [14] или, иначе, препуммереровского интермедиата (ППИ). Вторая заключается в генерировании, путем отрыва противоионом α -протона, оксисульфоневого илида (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^- 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



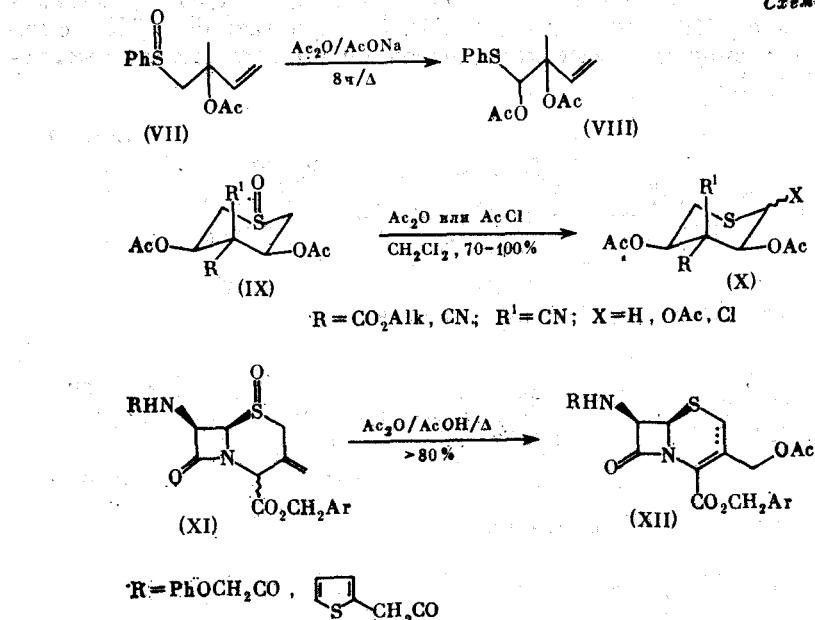
Существование катионоидных S-содержащих частиц (II)–(IV) как истинных интермедиатов РП до сих пор однозначно не установлено [10, 11]. Хорошо известна, однако, способность сульфоксидов и, прежде всего, ДМСО [6, 17] давать термолабильные комплексы с различными электрофильными реагентами, например, аддукты с HCl [17] или с трифтормукусным ангидридом (ТФУА) [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 метиленсульфониевых солей [11], в общем случае кажется вполне очевидной. Простейший представитель этого типа катионоидных частиц, $\overset{\oplus}{\text{H}_2\text{C}=\text{SMe}}/\text{SbCl}_6$, 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

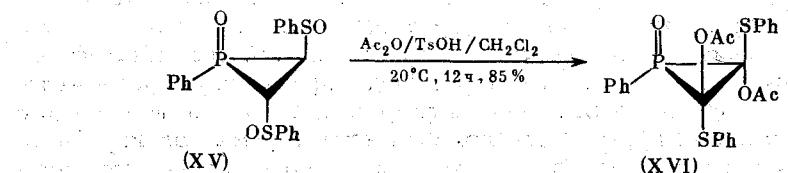
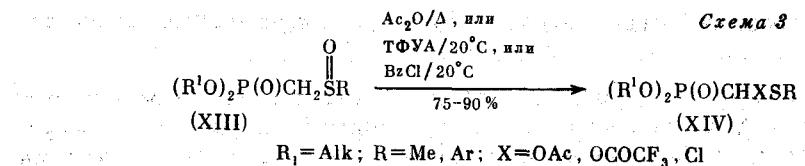
Реакция Пуммерера служит сейчас исключительно ценным синтетическим инструментом, обеспечивающим простой переход от легкодоступных первичных и вторичных сульфоксидов к гем-функционализированным сульфида姆. Дальнейшее гидролитическое, окислительно-восстановительное и другие превращения последних в разнообразные 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 ацетокисульфид (VIII) [20], а сульфоксиды (IX) — в α -замещенные тетрагидротиопираны (X) [21] (схема 2). В случае аллильных сульфоксидов таким способом возможно введение ацетоксигруппы

Схема 2

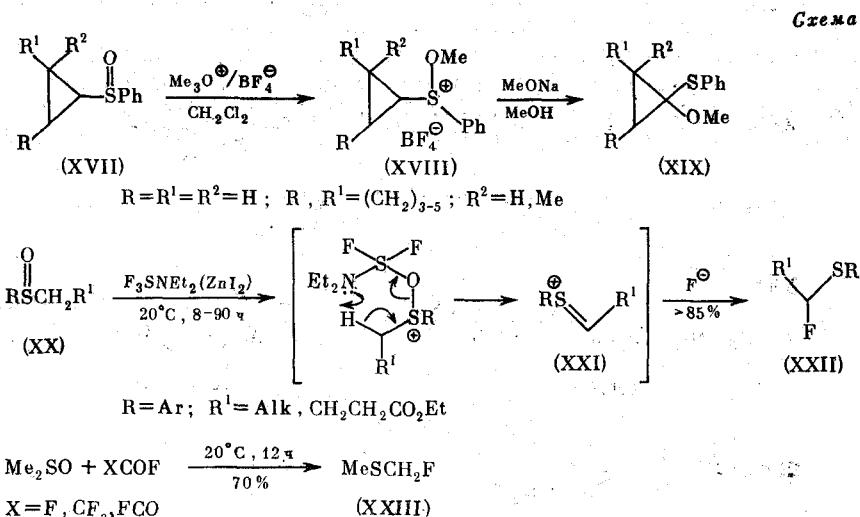


в γ -положение к атому серы. В частности, РП производных цефалоспорина (XI) легко приводят к γ -ацетокисульфидам (XII) [22], возникающим, по-видимому, в результате аллильной изомеризации первоначального гем-продукта.

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 -fosфорилсульфоксиды (XIII) в различных условиях и с высокими выходами превращены в соответствующие ацилокси- или хлорсульфиды (XIV) [23]. Например, из хирального (XIII) ($R^1 = Me, R = n\text{-Tol}$) получен ацетокисульфид (XIV) ($X = OAc$) с энантиомерной чистотой (э.ч.) $\sim 25\%$ [23] (схема 3). Аналогично, фосфирановый дисульфоксид (XV) дает транс-диацетат (XVI) [24].



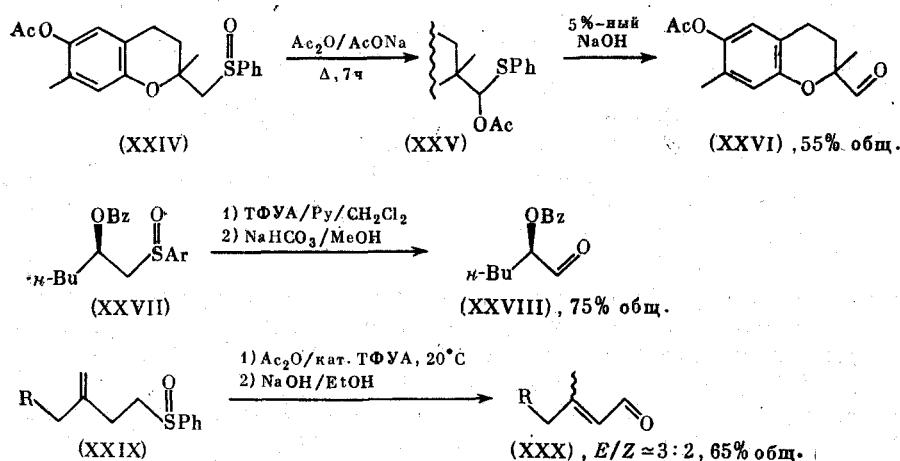
Реакция Пуммерера позволяет осуществить синтез структур, еще недавно считавшихся экзотическими, например, производных циклопропанона, такими являются метоксисульфиды (XIX), приготовленные из (XVII) и соли Meerweina с общим выходом 40—60% через стадию стабильных оксисульфониевых солей (XVIII) [25] (схема 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 предшественниками 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

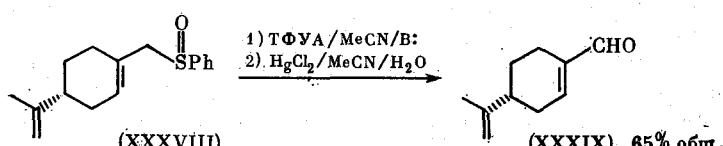
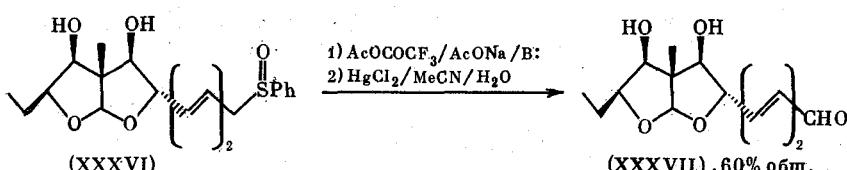
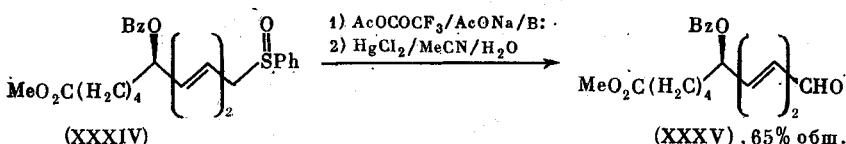
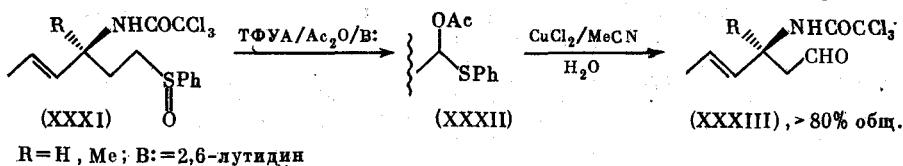
в близких условиях гладко изомеризуются в сопряженные альдегиды (XXX) [31].

Схема 5



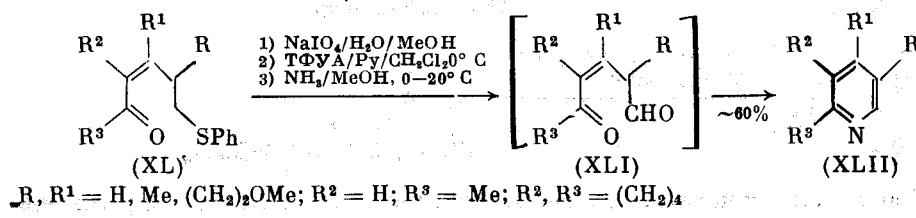
Необходимо отметить, что рассмотренные выше условия гидролитического расщепления *гем*-ацилоксисульфидов далеко не всегда являются оптимальными, в особенности при наличии в их молекулах основно- или кислотолабильных функций. В таких случаях рекомендуется применение солей Cu (II) и Hg (II) в качестве катализаторов, ср. [32], обеспечивающих мягкие условия проведения реакции. В частности, используемые в синтезе некоторых противоопухолевых антибиотиков лабильные β -трихлорацетамидаальдегиды (XXXIII) можно легко получить из сульфоксидов (XXXI) через стадию гидролитического расщепления ацетоксисульфидов (XXXII), катализируемого CuCl_2 [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-дезоксилейкотриена *D* и (\pm)-астелтоксина (ингибитор окислительного фосфорилирования), соответственно, а также периллальдегида (XXXIX) [36] (схема 6).

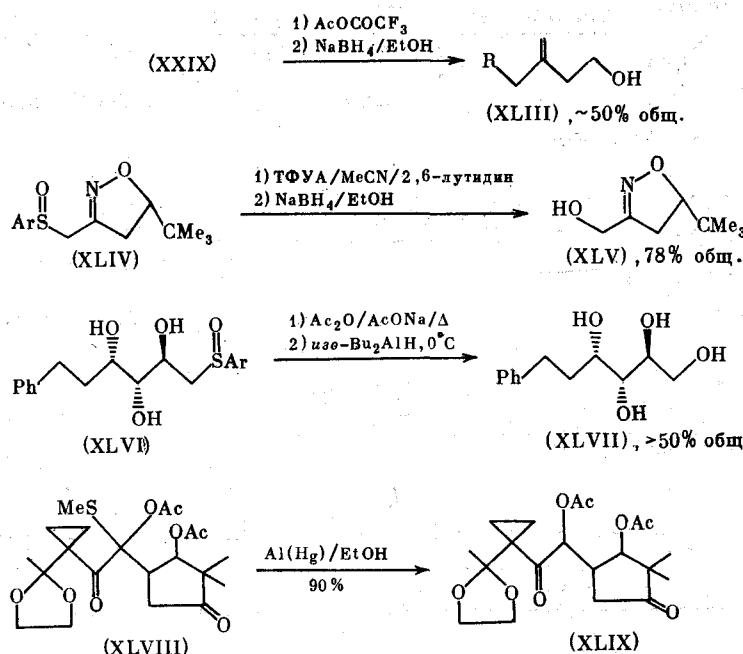
Использование сульфоксида в качестве замаскированного карбонильного соединения, в особенности если последнее весьма неустойчиво, демонстрируется получением пиридинов (XLII) из сульфидов (XL) опять же без выделения как промежуточных сульфинильных, так и производных глутаконового альдегида (XLI) [37].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



$R, R^1 = H, Me, (\text{CH}_2)_2\text{OMe}; R^2 = H; R^3 = Me; R^a, R^b = (\text{CH}_2)_4$

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 удается получить с привлечением промежуточной гидролитической стадии (ср. схему 5). Аналогично, изоксазолидиновый

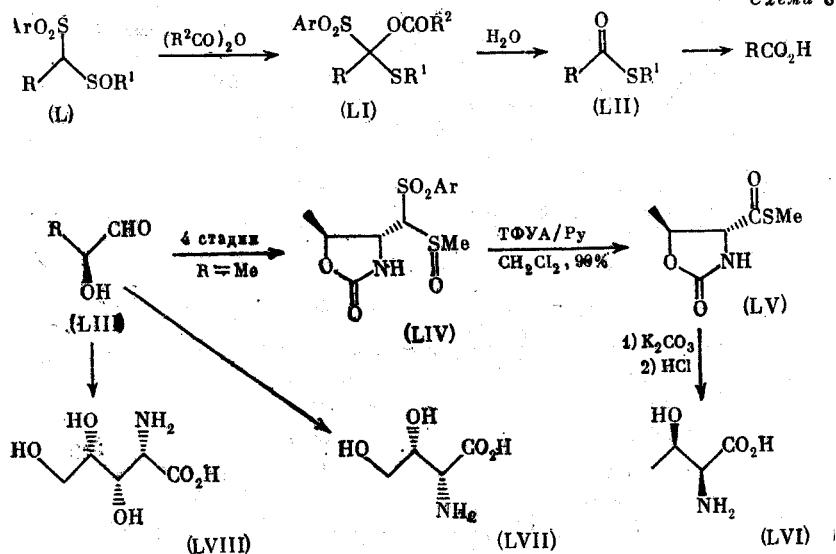
Схема 7



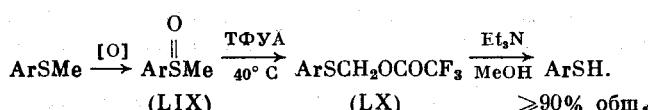
сульфоксид (XLIV) переведен в замаскированный α -кетол (XLV), без насыщения связи C=N [42], а (XLVI) — в производное арабита (XLVII) [43]. Другой вариант восстановительного перехода от продуктов РП к спиртам и их эфирам иллюстрируется десульфуризацией под действием амальгамы алюминия приготовленного из соответствующего кетосульфоксида сравнительно устойчивого ацетоксисульфида (XLVIII) в α -кето-ацетат (XLIX) — ключевое соединение в одной из схем полного синтеза сесквитерпенов иллуданового 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 -сintonах [45], отметим здесь лишь разработанный недавно стереоконтролируемый способ получения син- β -окси- α -аминокислот из хиральных α -оксиалльдегидов (LIII) [46]. Так, α -сульфинилсульфон (LIV) дает в итоге с высоким выходом тиоэфир (LV), стандартным образом преобразованный далее в D-треонин (LVII). Аналогично получены L- γ -окситреонин (LVII) и полиоксамовая кислота (LVIII).

Схема 8



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



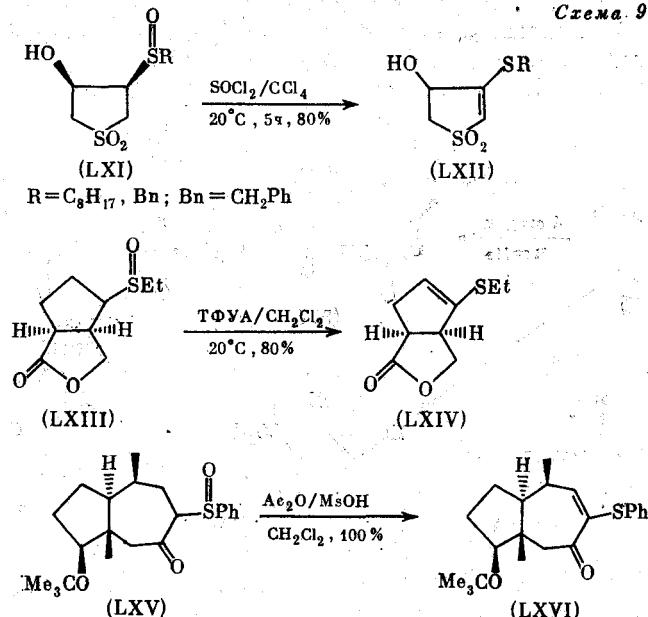
Таким образом, первичная или вторичная сульфинильная группа является, по Пуммереру, достаточно универсальным источником получения α -замещенных сульфидов, карбонильных соединений и отвечающих им

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

IV. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ВИНИЛСУЛЬФИДОВ

В силу катионидной 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 *цикло*-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).

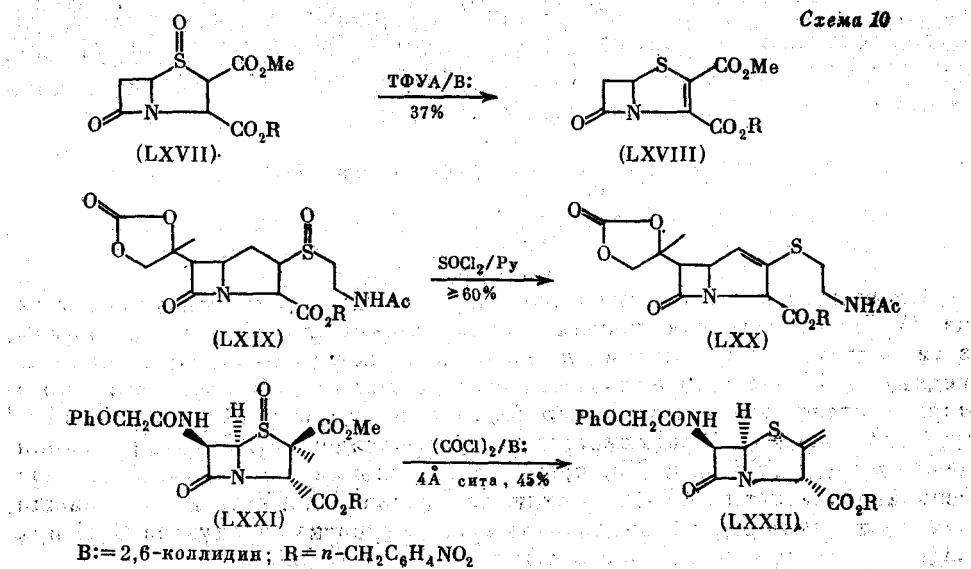
Схема 9



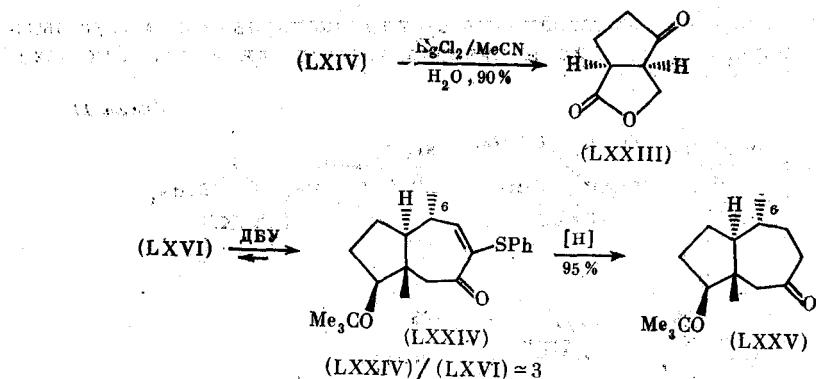
Реакция Пуммерера весьма широко применяется сейчас в синтезе различных пеницилланов, в частности, содержащих винилсульфидный фрагмент (схема 10). Таким способом, например, сульфоксиды (LXVII) трансформированы в индивидуальные диэфиры (LXVIII) [58], карбапенамы (LXIX) в сульфиды (LXX) [59], а соединения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

Схема 10



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

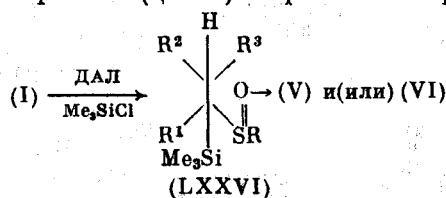


Таким образом, первичные и вторичные сульфоксиды можно рассматривать как прямой источник получения замещенных виниловых тиоэфиров.

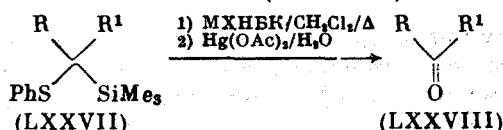
V. СИЛИЛЬНЫЙ ВАРИАНТ РЕАКЦИИ ПУММЕРЕРА

Хорошо известно [61], что термолабильные α -силилсульфоксиды (LXXVI), один из способов синтеза которых состоит в С-силировании депротонируемых под действием диизопропиламида лития (ДАЛ) исходных соединений (I), легко изомеризуются в α -силилоксисульфины (V) ($Z = OSiMe_3$). Дальнейшее изучение этого, силильного варианта РП (СРП), сопровождающейся образованием винилсульфидов (VI), выявило широкую возможность проведения такой реакции взаимодействием (I) с силилгалогенидами, преимущественно trimетилсилильного (TMC) ряда, или их эквивалентами в качестве «активаторов» процесса, включающего, очевидно, интермедиаты (II)–(IV)/(IVa) ($X = SiMe_3, SiMe_2Bu-trem, \text{ и др.}$), 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 сульфины, особенно характерное в (цикло)алифатическом ряду [65].



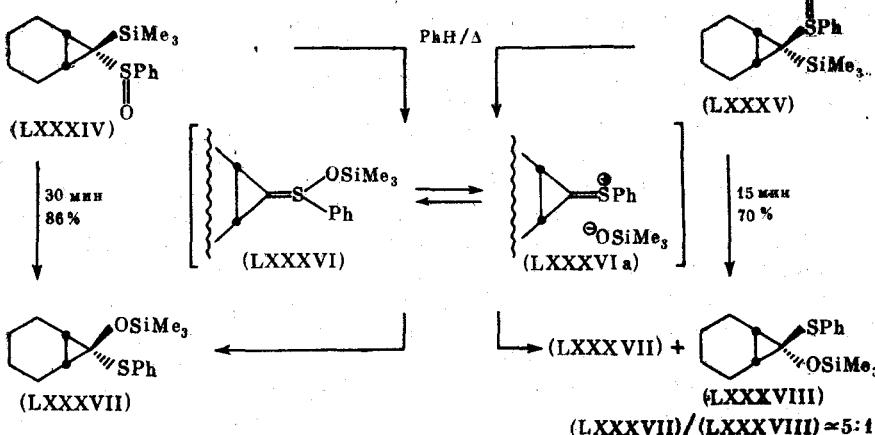
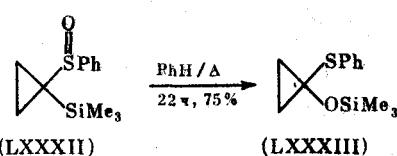
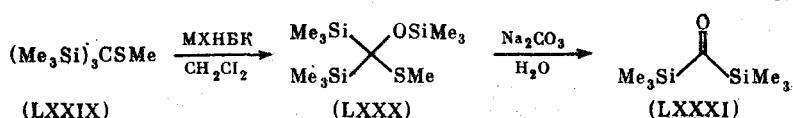
Оказавшиеся доступными с помощью СРП *гем*-силилоксисульфиды типа (V) являются, как правило, соединениями весьма неустойчивыми, в гидролитических условиях легко превращающимися в отвечающие исходным (LXXXVI) карбонильные продукты. Данное обстоятельство предопределило метод их получения *in situ* из силилсульфидных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



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

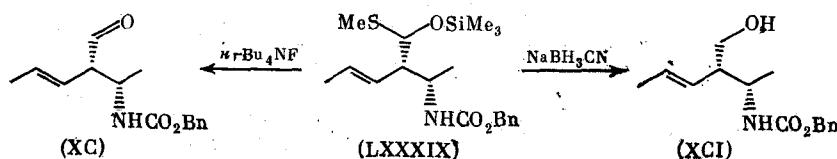
В отдельных случаях неустойчивые α -силилоксисульфиды могут быть выделены и использованы как индивидуальные соединения. Так (схема 11)

Схема 11

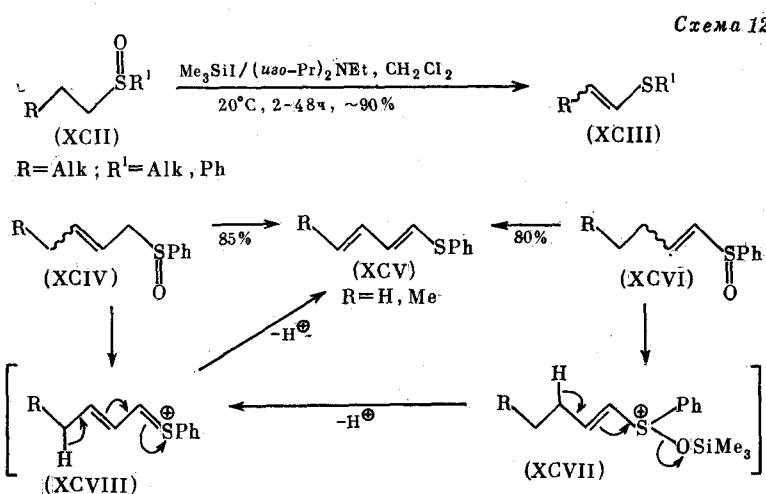


ма 11), *трис*-TMC-сульфид (LXXXIX) гладко превращается в гетероатомное производное метана (LXXX), переведенное затем в простейший *бис*-TMC-кетон (LXXXI) [67]. Соответственно, циклопропановые *гем*-фенилсульфинилсиланы (LXXXII), (LXXXIV), (LXXXV) перегруппировываются в кипящем бензоле в родственные (XIX) производные циклопропанонов (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*-силлоксисульфида (LXXXIX) альдегида (XC) и спирта (XCI) [69].



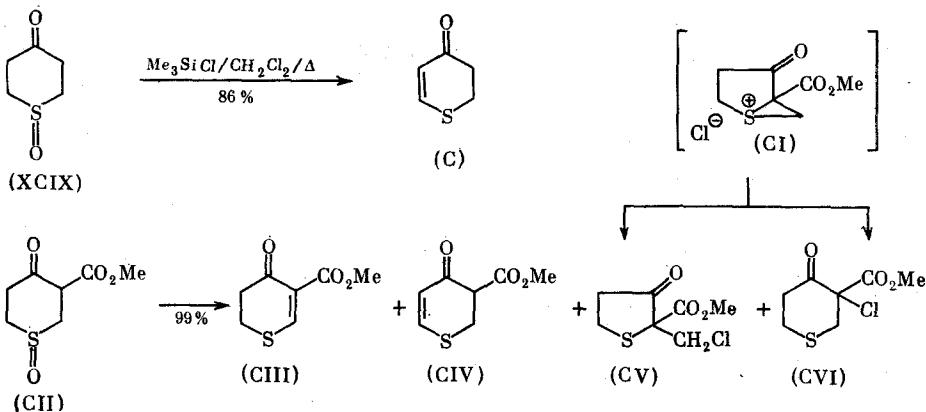
Как и традиционный вариант, СРП открывает простой доступ к целому ряду функционализированных винилсульфидов. Так, обработка сульфоксидов (ХСII) Me_3SiI в присутствии основания Хюнига приводит с высоким выходом к виниловым тиоэфирам (ХСIII) [70] (схема 12). В случае аллил- (ХСIV) и винилсульфоксидов (ХСVI),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



Наличие в молекулах вовлекаемых в СРП сульфоксидов других функциональных групп вблизи сульфинильной может вызывать протекание дополнительных процессов. Например (схема 13) [71], кетон (ХСIX) под действием Me_3SiCl гладко превращается в кетосульфид (С), тогда как кетоэфир (СII) в тех же условиях дает смесь сульфидов (СIII)/(СIV)/(СV)/(СVI) \approx 75 : 10 : 10 : 5, из которых производные (СV), (СVI) возникают, очевидно, из эписульфониевого интермедиата (СI). Интересно отметить, что при использовании в качестве «активаторов» Ac_2O или ТФУА из то-

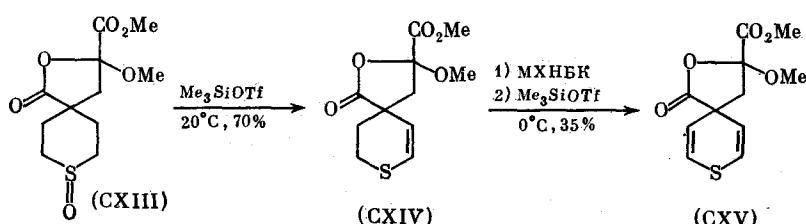
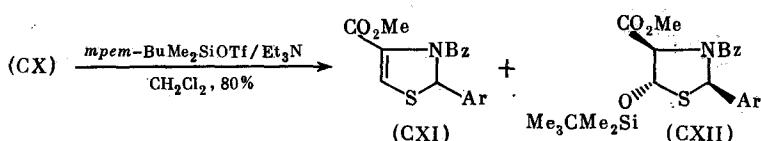
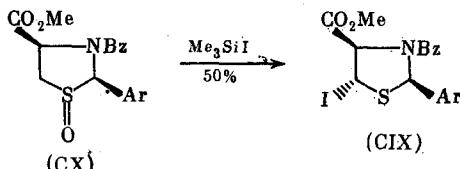
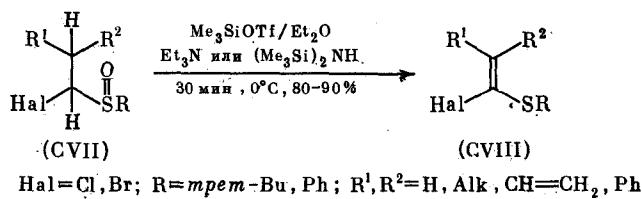
то же сульфоксида (CII) получена преимущественно (90%) смесь отвечающих хлоридам (CV) и (CVI) (трифтормоацетатов в соотношении $\approx 5 : 1$ [71].

Схема 13



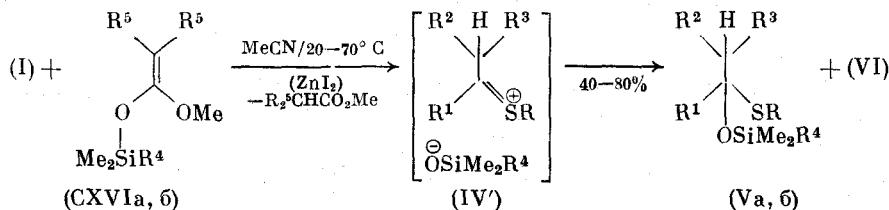
Большие возможности для синтеза различных функционализированных винилсульфидов открывает применение триметилсилитрифтормолибдата (триметилсилитрифлата, Me_3SiOTf) и других силилтрифлатов, при «активации» которыми исходного сульфоксида высвобождается практически ненуклеофильный протоион. В частности (схема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

Схема 14



приготовлена серия кислотолабильных винилсульфидов (CVIII), что с трудом удается 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 *tert*- $\text{BuMe}_2\text{SiOTf}$ из (CX) получена смесь сульфидов (CXI) / (CXII) $\approx 2 : 1$ [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 сильного 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 силилтрифталатов 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»



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

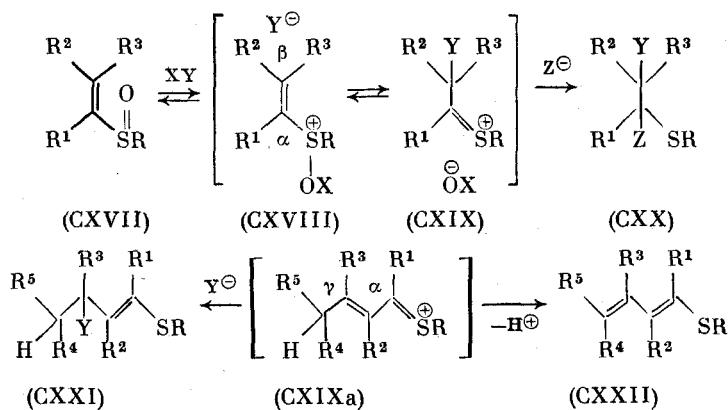
СРП [76—78]. В этом варианте, выдерживание компонентов (I) и (CXVI) в среде MeCN в присутствии 1,2—2,4 мол-экв. ZnI_2 приводит, в общем случае, к смеси силиловых эфиров (Va, б) и винилсульфидов (VI), соотношение которых зависит от природы исходного субстрата (I). Реакция протекает, очевидно, через стадию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

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

VI. ВИНИЛСУЛЬФОКСИДЫ В РЕАКЦИИ ПУММЕРЕРА

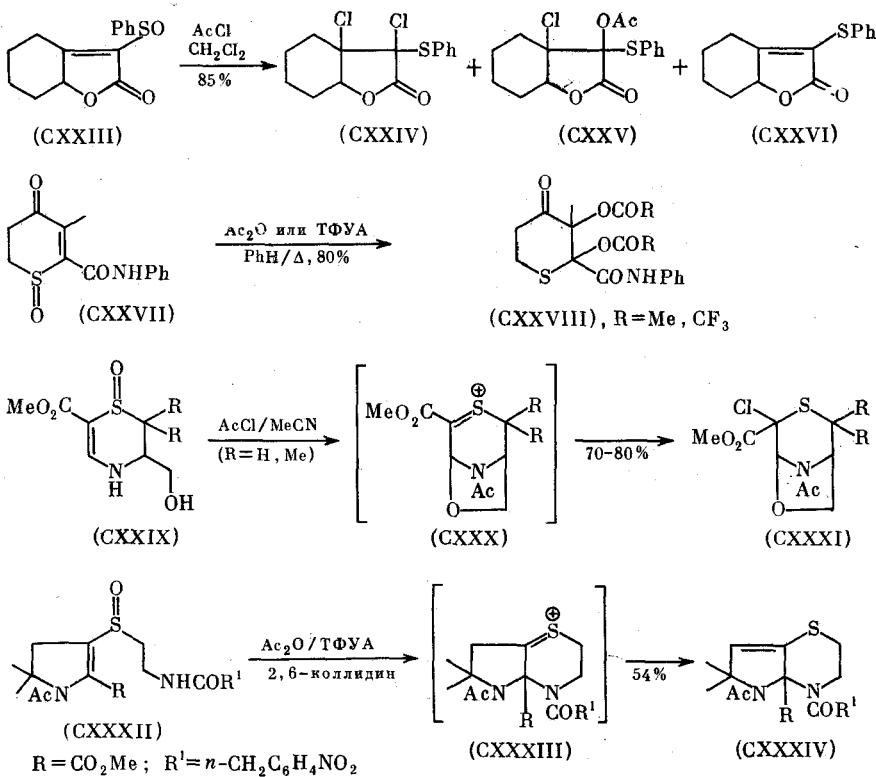
Реакция Пуммерера с участием линейных и циклических винилсульфоксидов (CXVII) (схема 15), позволяющая осуществить простыми средствами их нетривиальную функционализацию, изучена сейчас достаточно широко [79]. Главная особенность этих объектов состоит в том, что, благодаря электроноакцепторным свойствам 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 (CXХ). При наличии в γ -положении исходной молекулы (CXVII) атома водорода, ПИ, вследствие аллильного сдвига, может иметь вид (CXIXa), что приведет к виниловым производным (CXХI) либо к диеновым сульфидам (CXХII) (ср. схему 12). Гетеролиз же в ПИ (CXIX) связи C—Y формально даст продукты восстановления исходных винилсульфоксидов (CXVII).

Схема 15

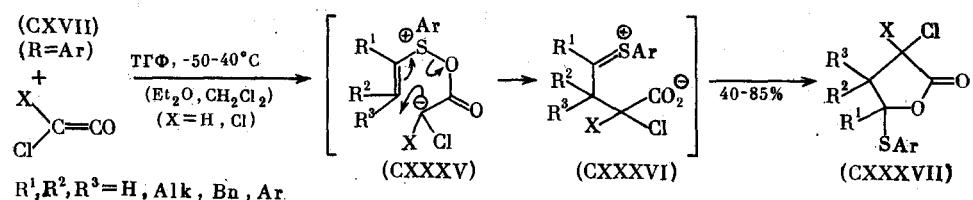


Все указанные направления РП для (CXVII) представлены в настоящее время весьма широко. В частности (схема 16), обработка сульфиниллактона (CXXIII) AcCl ведет к смеси сульфидов (CXXIV) / (CXXV) / (CXXVI) \approx 5 : 1 : 1 [79], тогда как из (CXXVII) под действием Ac_2O или ТФУА получены диацилоксисульфиды (CXXVIII) [80, 81]. Превращение сульфоксидов (CXXIX) [82] и (CXXXII) [83] в соответствующие бициклические производные (CXXXI) и (CXXXIV) может служить примером внутримолекулярной стабилизации ППИ типа (CXVIII) через стадии промежуточных ионов (CXXX) и (CXXXIII).

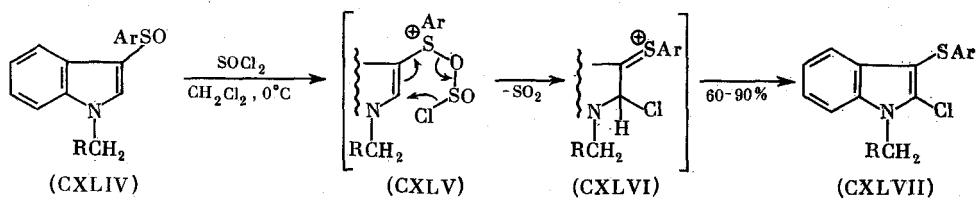
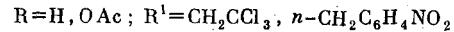
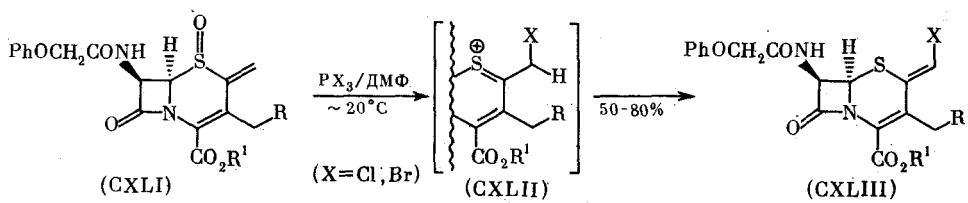
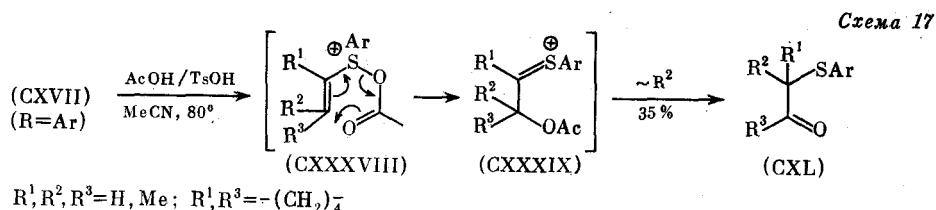
Схема 16



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



С точки зрения возможного механизма РП, один из не учитываемых схемой 15 путей стабилизации катионоидного ПИ (СXIX), 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 (СXVII) в кетосульфиды (СXL), инициируемую TsOH в кипящем MeCN и протекающую, предположительно, через стадии (СXXXVIII), (СXXXIX)

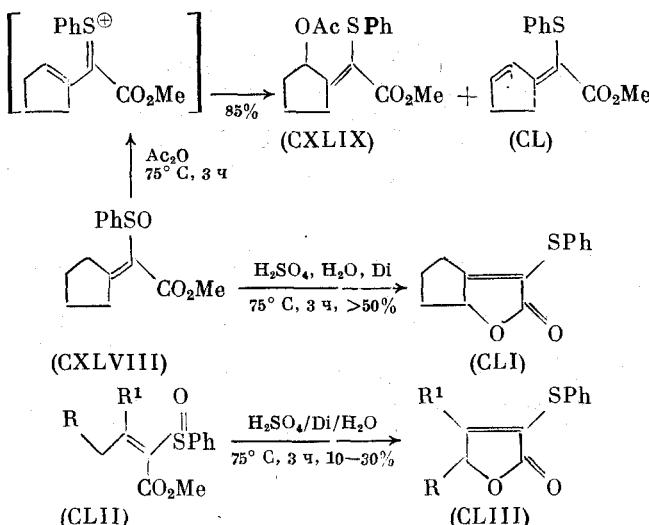


R=Me, Ph, CO₂Me, CN, Bz

[91] (схема 17). Частным случаем можно считать получение из цефалоспириновых сульфоксидов (CXLI) 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.

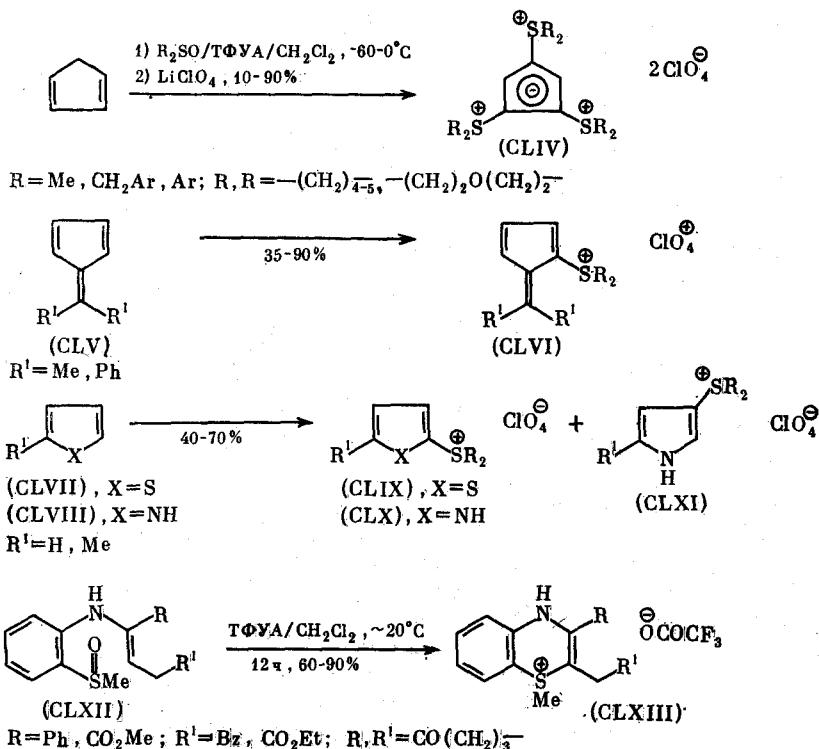
VII. ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕДИАТОВ РЕАКЦИИ ПУММЕРЕРА

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.

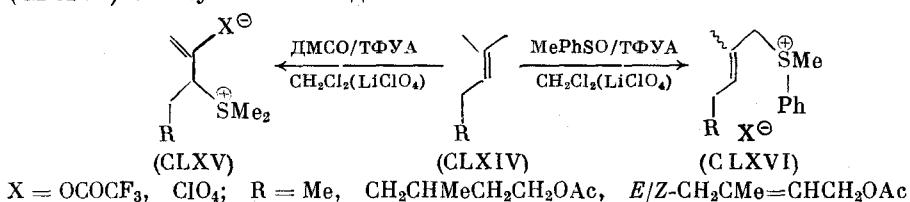
Большой интерес с этой точки зрения представляет найденный недавно метод синтеза устойчивых перхлоратов сульфониевых солей из циклопентадиена и (бензо)фульвенов [95—98] (схема 19). Так, низкотемпературная обработка первым из них либо фульвенами (CLV) «активированных» ТФУА сульфоксидов дает с выходом до 90% *tris*-(CLIV) или моносульфоневые (CLVI) соли, соответственно, возникающие, очевидно, путем атаки указанными C-нуклеофилами ПИ 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 эквилибруемую 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 енаминосульфоксидов (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.

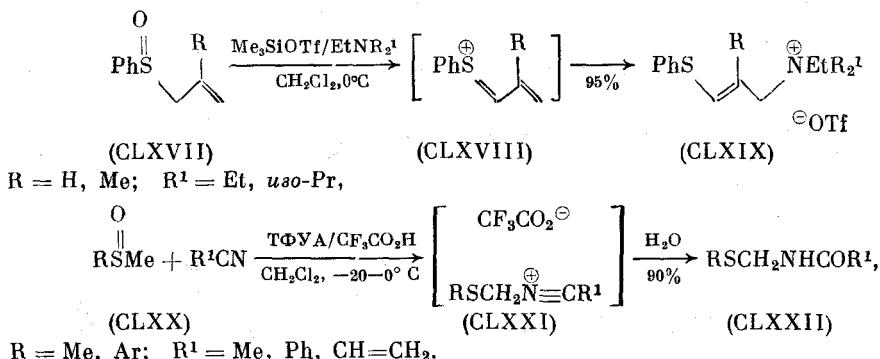


Результаты синтетического использования электрофильных свойств интермедиатов РИ оказываются в настоящее время существенно плодотворнее применительно к ПИ (IV), чем к, очевидно, значительно более стабильным ППИ (II). При этом меж- и внутримолекулярная стабилизация вероятных катионоидных частиц (IV) нуклеофилами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

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

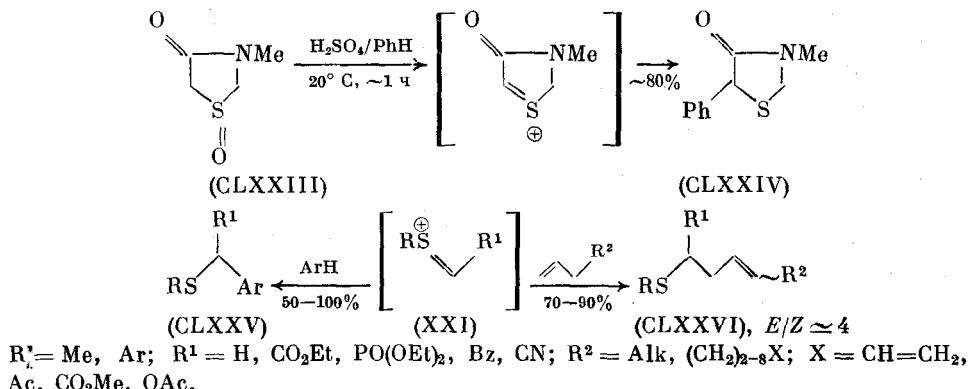
Уникальным примером подобного межмолекулярного взаимодействия служит инициируемое Me_3SiOTf образование из аллилсульфоксидов (CLXVII) аммониевых солей (CLXIX) в присутствии третичных аминов, включая основание Хюнгера, оказывающих единственные внешними нуклеофилами, способными стабилизировать ПИ (CLXVIII) [106, 107], а также превращение по Риттеру сульфоксидов (CLXX) в амиды (CLXXII), протекающее, очевидно, через стадию нитрилиевых 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 (ХХ) ПИ (ХХI), 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 (ХХI) и функционализированных терминальных алканов β -винилсульфидов (CLXXVI), успешно использованных на ключевых стадиях синтеза ряда природных объектов [116—122].

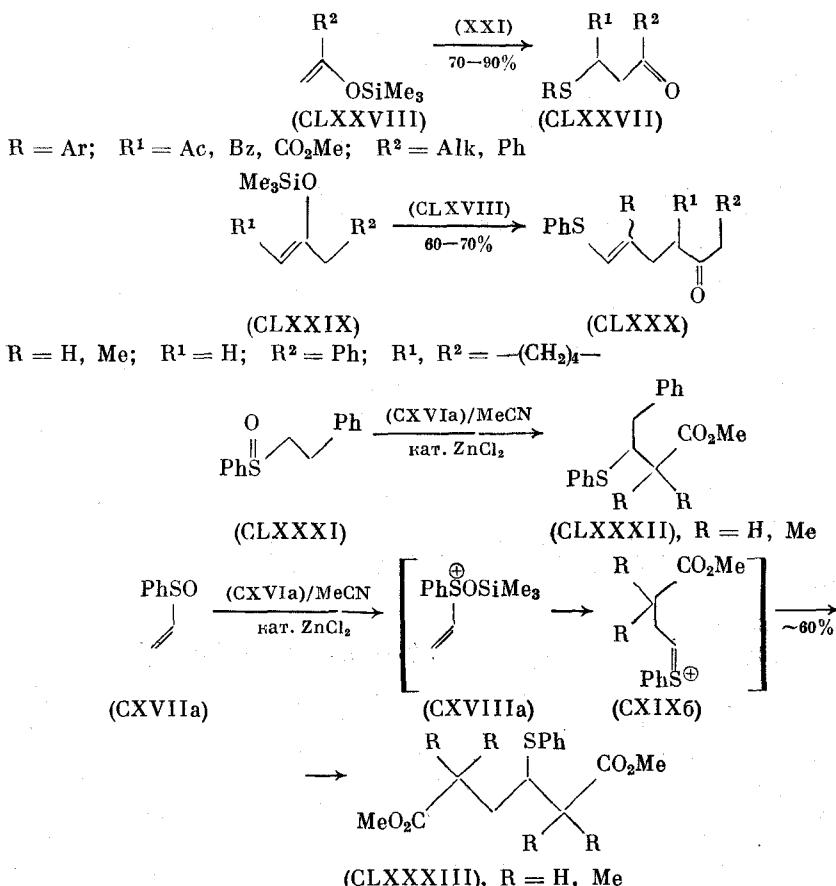
Sхема 21



Среди С-нуклеофилов, пригодных для межмолекулярного сочетания с ПИ типа (VI), особое значение начинают приобретать сейчас силилоксии-олефины, например (CLXXXVIII) и (CLXXXIX) (схема 22), широко приме-

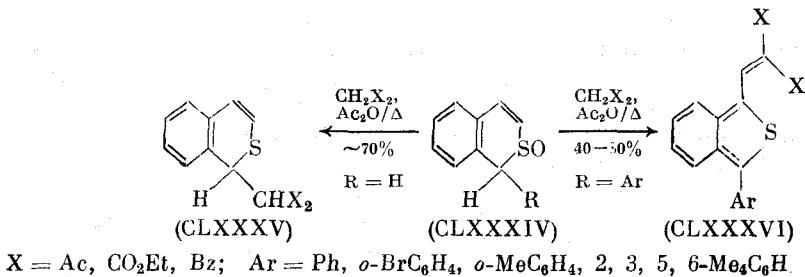
няемые в современной практике создания связи С—С методом направленной альдольной конденсации [63, 123]. В согласии с таким подходом, низкотемпературное генерирование ПИ (ХХI) или (CLXVIII), выполняемое обычно с привлечением реагентов-«активаторов» вроде $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ или Me_3SiOTf в присутствии основания Хюнига, бис-ТМС-(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 кетенаацетала (CXVIa) — «активатора» и С-нуклеофила одновременно — сульфоксид (CLXXXI) гладко превращается в сульфид (CLXXXII) [77], очевидно, в результате атаки ПИ типа (ХХI) карбанионами метилацетата или метилизобутират (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



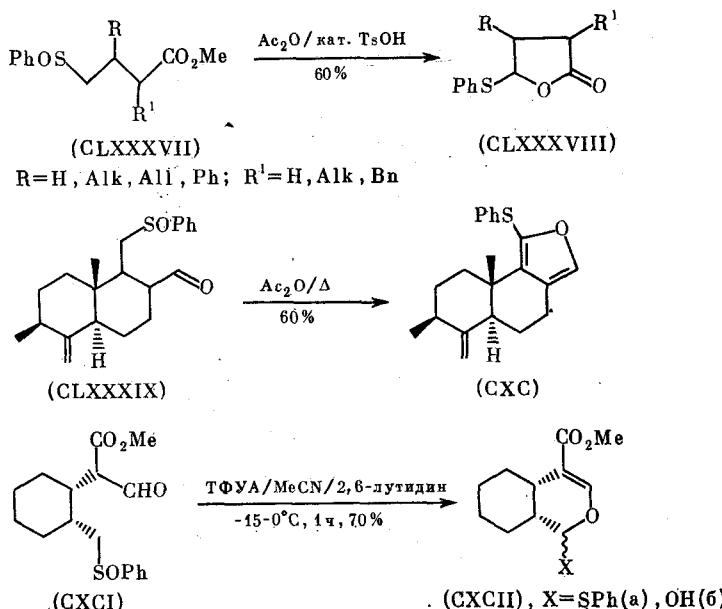
Хорошо известный способ генерирования S-илидов из сульфоксидов и С—Н-кислот [11] в случае производных бензоциапиранов (CLXXXIV) приводит к продуктам их α -С-алкилирования (CLXXXV) либо сужения цикла — бензоциофенам (CLXXXVI) [127].

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-



сих 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 (CXCIa)/(CXCIb) $\approx 1:4$, использованную далее в синтезе иридоидного агликона сверозида [130].

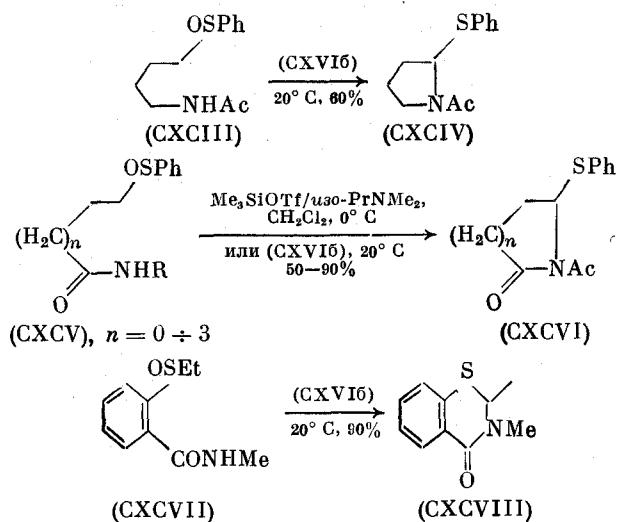
Схема 23



Среди N-нуклеофильных функциональных групп, способных внутримолекулярно реагировать с ПИ, единственно известной к настоящему моменту является амидная [131—135]. К примеру (схема 24), аминосульфоксид (CXCVIII) в присутствии кетенацетала (CXVIb) легко дает производное пирролидина (CXClV) [134], тогда как сульфиниламиды (CXCV) в мягких условиях гладко превращаются в гетероциклические сульфины (CXCVI), причем обработка оптически активного сульфоксида (CXCV) ($n = 0, \text{R} = \text{H}$) Me_3SiOTf приводит к отвечающему ему хиральному лактаму (CXCVI) с э.ч. 70% [132]. Применение в случае (CXCVII) кетенацеталей (CXVIb) позволяет синтезировать бензотиазин (CXCVIII) [134], недоступный при использовании традиционных «активаторов» типа Ac_2O [133].

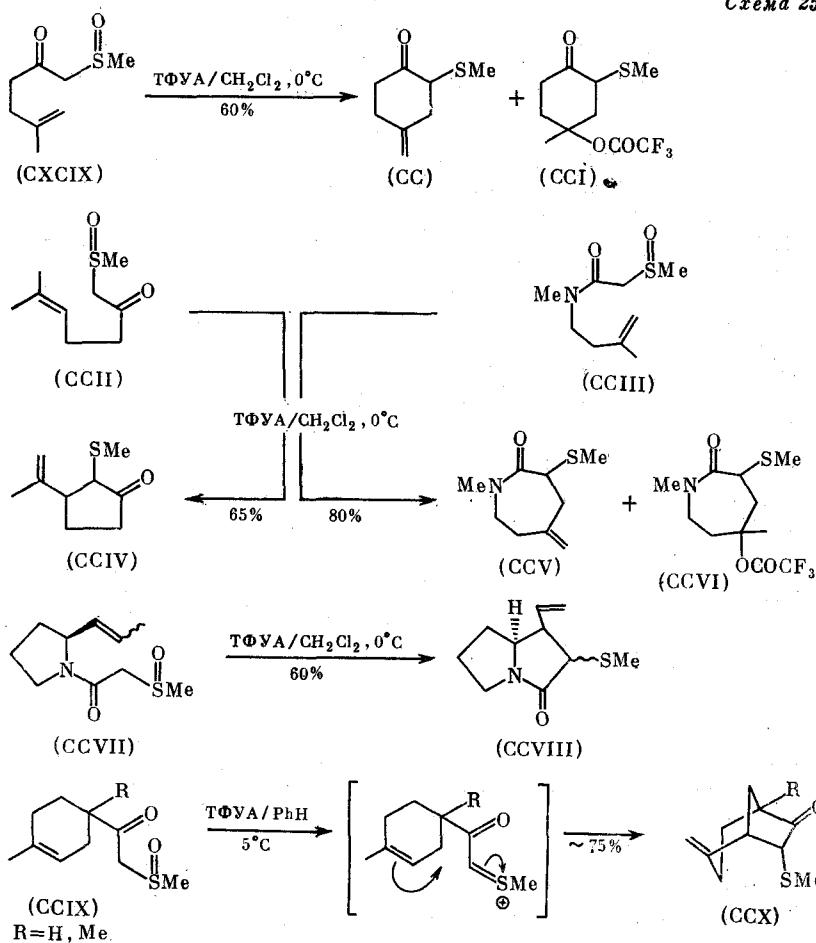
Неактивированная связь $\text{C}=\text{C}$ внутри молекул ненасыщенных сульфоксидов также может служить и служит нуклеофильным фрагментом, участвующим в стабилизации соответствующих ПИ, причем во всех известных случаях данный вариант проведения РП требует β -кетосульфи-

Схема 24



нильных субстратов [136—141]. Так (схема 25), кетопроизводное (CXCIIX) можно легко перевести в смесь циклогексановых α -кетосульфидов (CC),

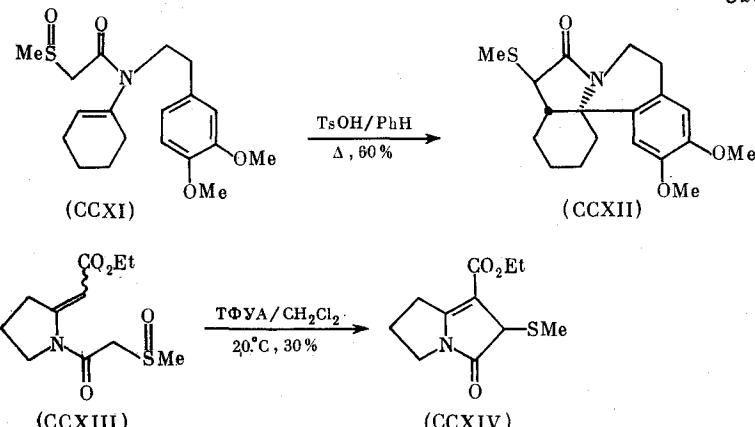
Схема 25



(CCI) [138]. Тем же способом из сульфоксидов (CCII) и (CCIII) получены пяти- (CCIV) (*цик* / *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.

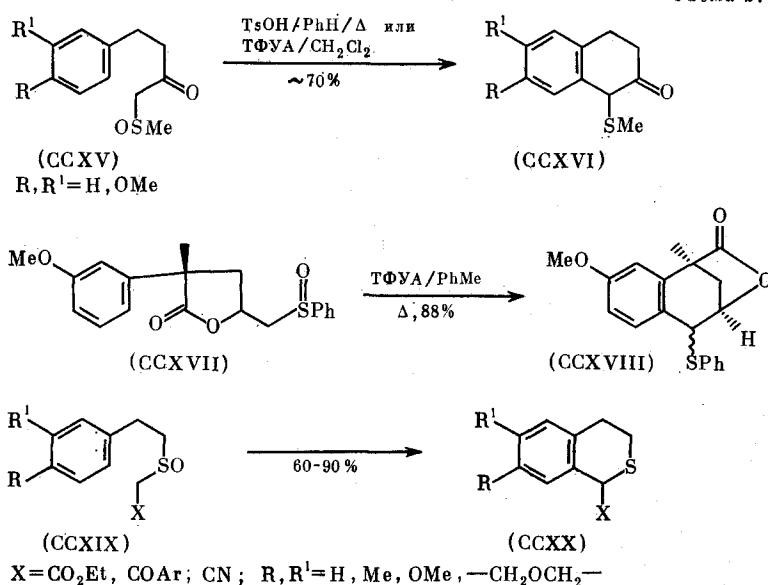
Результаты циклизации сульфинильных производных енамидов по Пуммереру, например, (CCXI) [142—145] и (CCXIII) [146] в эритринан (CCXII) и пирролизидин (CCXIV), соответственно, указывает на то, что увеличение нуклеофильной способности внутренней связи C=C не всегда сопровождается повышением эффективности 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 тетralоны (CCXVI) (схема 27) сейчас

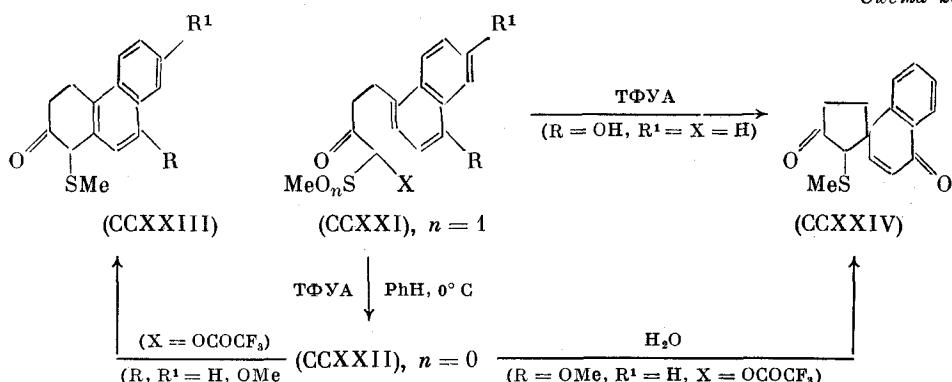
Схема 27



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 (CCXVII) в трициклический лактон (CCXVIII) [153]. Подобным же образом, из сульфоксидов (CCXIX) и ряда некоторых из производных приготовлена серия бензотиопиранов (CCXX) [154—158].

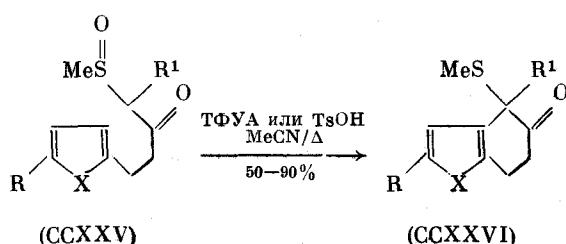
В принципе, инициируемая ангидридами карбоновых кислот циклизация рассмотренных выше кетосульфоксидов может протекать, благодаря равновесию (4) (схема 1), с участием *гем*-ацилоксисульфидов типа (V) ($Z = OCOR$) как кинетически независимых частиц, что достаточно широко используется (ср. гл. III) для формирования связи C—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 (CCXXI) ($X = H$)/ТФУА методом спектроскопии ЯМР указывает на быстрое образование сульфида (CCXXII) ($X = OCOCF_3$), медленно превращающегося далее в трициклические продукты (CCXXIII). Примечательно, что обработка реакционной смеси на этой стадии 1 мол-экв. H_2O , равно как и (CCXXI) ($R = OH$, $R^1 = X = H$) ТФУА в бензоле, приводит к спиродикетону (CCXXIV).

Схема 28

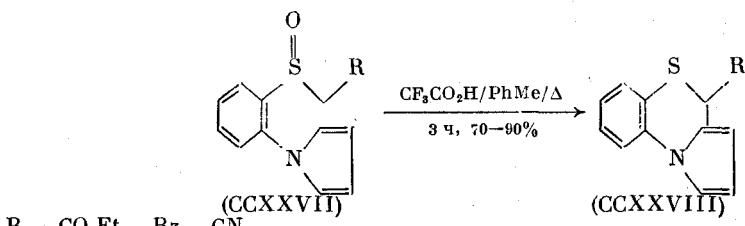


Приложение рассматриваемого подхода к синтезу конденсированных производных пиррола и тиофена демонстрируется (схема 29) циклизацией предшественников (CCXXV) в кетосульфиды (CCXXVI) под действием различных «активирующих» реагентов [161]. Аналогично, нагревание сульфоксидов (CCXXVII) с CF_3CO_2H в толуоле приводит с высокими выходами к трициклическим сульфидам (CCXXVIII) [162].

Схема 29



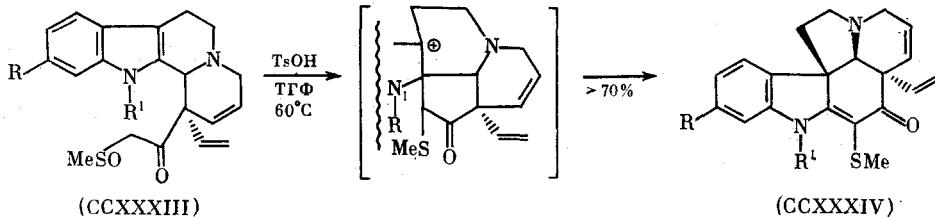
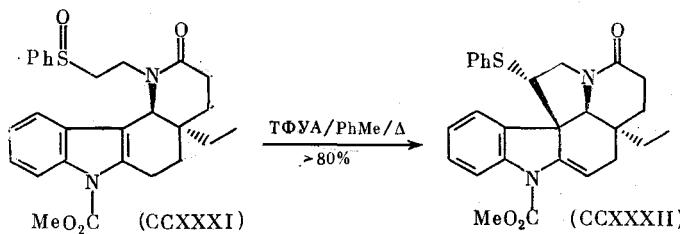
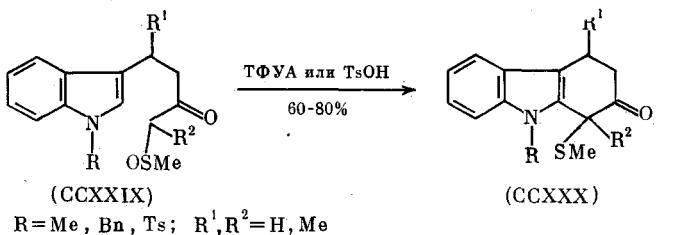
$X = NH, S; R = H, Ph; R^1 = H, CONHPh,$



$R = CO_2Et, Bz, CN.$

Исключительно продуктивным оказалось использование РП для стереоселективного построения таких полигетероциклических структур, как индолиновые 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 оливацина и эллиптицина [161, 163], (\pm)-8-оксотаберсонина [164], виндзорозина и виндолина [165, 166]. Такие же превращения положены в основу разработанной недавно стратегии полного синтеза других пентациклических индолиновых алкалоидов [167—171].

Схема 30



Таким образом, в условиях РП сульфоксиды могут быть с успехом использованы для внутри- и межмолекулярного варианта формирования С-S-C-N-C-O-C-S-тринуклеотидного пучка из молекул

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.

ЛИТЕРАТУРА

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. Thyagarajan 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. Wasserman. 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. Bunzel, 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., Викторова Е. А. // Химия гетероциклических соединений. 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. // Tetrahedron. 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. Communs. 1985. N 10. P. 678.
28. Lange H. G., Shreeve J. M. // J. Fluorine Chem. 1985. V. 28. N 2. P. 219.
29. Akkerman 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. Communs. 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. Communs. 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. 1968. N 16. P. 1925.
45. Ager D. J. // Umpoled 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. Communns. 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. Communns. 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. Communns. 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. Bushwell 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. Communns. 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., Asirvatham 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. Communns. 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., Ксанжек Н. С., Беленький Л. И. // Химия гетероциклических 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. 3343.
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. Communns. 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. Communns 1989. V. 19. N 5/6. P. 857.
123. Mukayama T. // Organic Reactions/Ed. W. G. Dauben. N.-Y.: John Wiley, 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. Communns. 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. Communns. 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. Communns. 1971. N 41. 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. Communns. 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. 2943.
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. 4118.
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. Communns. 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