

1,6-Электроциклические реакции

В.А.Бакулев

Уральский государственный технический университет
620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19, факс (3432)44–0458

Обобщены новые данные о термических и фотохимических превращениях между 1,3,5-гексатриенами и циклогексадиенами, а также их гетероаналогами.

Библиография — 283 ссылки.

Оглавление

I. Введение	107
II. Теоретические исследования	107
III. Стереохимические особенности 1,6-электроциклических реакций	108
IV. Термодинамические и кинетические исследования	108
V. Термические процессы	109
VI. Фотохимические процессы	113
VII. 1,6-Электроциклические реакции в гетероатомных системах	117

I. Введение

К электроциклическим реакциям относятся перегруппировки линейных алкенов, с сопряженной системой π -связей, сопровождающиеся образованием новой σ -связи и замыканием цикла, а также обратные перегруппировки с разрывом σ -связи в циклическом неопределенном соединении и образованием соединений с сопряженной системой π -связей. Изучение таких реакций началось еще в начале этого столетия.^{1–3} Среди них важное место занимают 1,6-электроциклические реакции (1,6-ЭР) — шестиэлектронные электроциклические процессы. К ним относятся реакции циклизации гексатриена, его производных и гетероаналогов и раскрытие цикла в циклогексадиене. Впервые циклизация гексатриена в циклогексадиен была осуществлена в 1964 г.

После того, как была разработана теория перициклических процессов^{1–3} эти исследования начали интенсивно развиваться. Изучены детали механизма циклизации гексатриена, появилось множество теоретических работ, посвященных исследованию 1,6-электроциклических реакций с использованием квантовохимических расчетов.

В настоящее время опубликовано свыше 800 работ по 1,6-ЭР, причем половина из них появилась за последнее десятилетие, среди них ряд обзоров, посвященных отдельным вопросам 1,6-ЭР или проблемам, связанным с этими реакциями. В 1980 г. издана книга Марвелла,⁴ в которой обобщена литература по термическим ЭР, опубликованная до 1979 г. К сожалению, в нее не вошли фотохимические электроциклические реакции, представляющие огромный

интерес для понимания закономерностей электроциклических процессов.

Из последних достижений в этой области следует отметить разработку нового подхода к синтезу циклических систем: тандема электроциклических и других перициклических реакций, позволивших получить целую серию высокоэффективных антибиотиков; цикл исследований, показавших, что 1,6-ЭР триенов является одной из стадий механизма действия ряда высокоактивных противоопухолевых препаратов; а также разработку на основе ЭР гетероаналогов гексатриена новых фотохромных систем.

Настоящий обзор является продолжением наших работ,^{5,6} и содержит данные о термических и фотохимических 1,6-ЭР.

II. Теоретические исследования

Теоретическим исследованиям циклизации 1,3,5-гексатриенов и их гетероаналогов посвящено относительно небольшое число работ. Левис и Стейнер⁷ провели расчет активационных параметров этой реакции с использованием метода Эванса и Полани.⁸ Марвелл⁹ использовал модифицированный метод Хендрикса для определения влияния заместителей на скорость реакции.

Были предприняты попытки прогнозирования и объяснения реакционной способности 1,3,5-гексатриенов с использованием метода Хюккеля¹⁰ и различных полуэмпирических методов: ППП,¹¹ MINDO/2,¹² MINDO/3,^{13–16} MNDO,¹⁷ CNDO/2S,¹⁸ AM1,¹⁹ а также методов *ab initio* с базисными наборами 3-21G, 6-31G и 6-31G + MP2.²⁰

Определенные по методам MINDO/2 и MINDO/3 энергии активации термической циклизации 1,3,5-гексатриена составляют 24.6 (см.¹²) и 33.2 ккал·моль^{–1} (см.¹⁶), что близко к экспериментальному значению (29.4 ккал·моль^{–1}).^{1–3}

Показано, что как «разрешенному», так и «запрещенному» пути термической реакции соответствуют истинные переходные состояния (ПС).¹⁶ Однако ПС, отвечающее конротаторному пути, — асимметрично.¹⁶ Авторы работы¹⁶ показали, что атомы водорода у атомов C(2) и C(5) гексатриеновой системы, расположенные по одну сторону от

В.А.Бакулев. Доктор химических наук, главный научный сотрудник проблемной лаборатории физиологически активных соединений, профессор кафедры технологии органического синтеза. Область научных интересов: перициклические реакции, химия гетероциклических соединений.
Телефон (3432) 44–8818

Дата поступления 7 июня 1994 г.

плоскости молекулы, свидетельствуют о дисротаторном переходном состоянии, а расположение по две стороны — о конротаторном.¹⁶

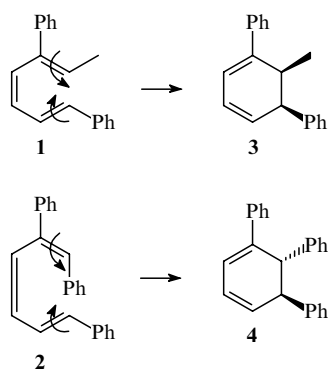
В работе²¹ для исследования реакции циклических систем использована топологическая теория молекулярных структур. Балдвин и соавт.²² с помощью неэмпирических расчетов в базисе 6-31G провели расчет кинетического изотопного эффекта циклизации 1,3,5-гексатриена. Полученные значения оказались близки к экспериментальным.²²

В работе²³ приведены данные о взаимопревращении бензолоксида и оксепина — оксааналогов циклогексадиена и 1,3,5-гексатриена. Расчеты осуществлены с применением методов AM1 и *ab initio* в базисах 6-21G, 6-31G, и 6-31G+MP3.²³ Авторы показали, что наилучшее согласие расчетных и экспериментальных данных достигается при проведении расчетов с применением теории возмущения третьего порядка.²³

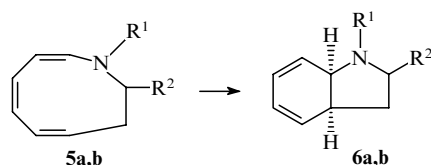
Проведены расчеты фотохимической изомеризации циклогексадиена в гексатриен с использованием MRDCI метода.²⁴

III. Стереохимические особенности 1,6-электроциклических реакций

В соответствии с правилами сохранения орбитальной симметрии циклизация 1,3,5-гексатриенов должна осуществляться дисротаторно в основном состоянии и конротаторно — в возбужденном.^{1–3} Данный вывод подтверждается большим числом теоретических и экспериментальных работ.^{1–3} Согласно расчетам MINDO/3 дисротаторный путь циклизации 1,3,5-гексатриена на 14.5 ккал·моль^{–1} предпочтительнее конротаторного.¹³ Падва и соавт.²⁵ показали, что триены **1** и **2** при нагревании в толуоле циклизуются дисротаторно в циклогексадиены **3** и **4**. При этом продуктов конротаторной циклизации обнаружено не было.



При исследовании термолита *цис*-5,6-диметилциклогексадиена и 1-фенил-1,3,5-гептатриена показано, что продукты конротаторной циклизации составляют менее 0.5% (см.⁴). Циклические триены **5** образуют бициклы **6** с *цис*-расположенными заместителями у мостиковых атомов углерода, что также свидетельствует о дисротаторном процессе.^{26, 27}



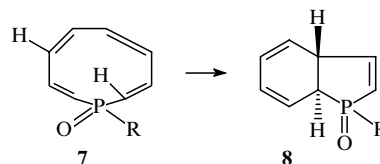
$R^1 = \text{CO}_2\text{Me}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ (**a**);

$R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ (**b**);

Однако необходимо отметить, что эксперименты, свидетельствующие о дисротаторном способе циклизации соеди-

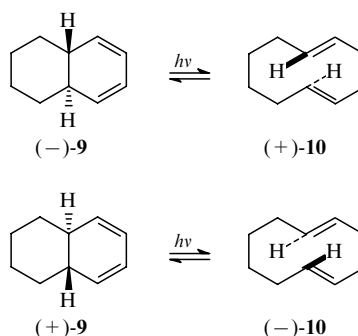
нений **5**, не очень убедительны, так как бициклы **6** образуются из исходных соединений с определенной геометрией.

В связи с этим особенно интересен эксперимент Квина с соавт.²⁸, которые показали, что тетраен **7**, геометрия которого должна способствовать конротаторной циклизации, циклизуется в бициклический продукт **8** с *транс*-расположенными атомами водорода у мостиковых углеродов.²⁸



Наиболее яркими примерами, подтверждающими конротаторный механизм фотоциклизации циклоаля-1,3,5-триенов,²¹ являются эксперименты с оптически активными диенами **9**.

При облучении диенов **9** происходит раскрытие цикла с сохранением хиральности, фотоциклизация образующихся триенов **10** приводит к образованию исключительно исходных энантиомеров.²⁹



IV. Термодинамические и кинетические исследования

Теплота активации образования 1,3-циклогексадиена из *цис*-1,3,5-гексатриена составляет 29 ккал·моль^{–1} (см.⁴). Определенные термохимически теплоты образования 1,3-циклогексадиена и *цис*-1,3,5-гексатриена (25.38 и 40.58 ккал·моль^{–1}) позволяют рассчитать теплоту образования переходного состояния этой реакции (69.6 ккал·моль^{–1}) и теплоту активации раскрытия кольца 1,3-циклогексадиена (44.2 ккал·моль^{–1}).⁴

Разница между разрешенным дисротаторным и запрещенным конротаторным путями составляет 5 ккал·моль^{–1} по оценке авторов⁴ и 14.5 ккал·моль^{–1} согласно расчетам по методу MINDO/3 (см.¹³).

Проведены кинетические исследования циклизации ациклических⁴ и циклических^{4, 29–39} гексатриенов, а также их гетероаналогов.^{37–39}

Недавно были опубликованы кинетические данные для фотохимических 1,6-ЭР.^{40, 41} Наиболее полный подбор активационных параметров для 1,6-ЭР приведен в монографии⁴. Обработка экспериментальных данных с помощью программ CAMEO† позволила сделать некоторые обобщения:⁴²

1. При включении триеновой системы в цикл энергия активации уменьшается на 2 ккал·моль^{–1}.

2. *цис*-Заместители в концевых положениях сопряженной системы повышают энергию активации процесса, по-видимому, за счет вывода из плоскости на 2 ккал·моль^{–1}.

† CAMEO — Computer-assisted mechanistic evaluation of organic reaction.

3. Энергия активации циклизации триенов, в которых терминальный атом является частью кумуленовой системы, снижена на 10 ккал·моль⁻¹.

4. Энергия активации ЭР для циклических π -систем должна быть значительно ниже, чем для ациклических аналогов. Если триен является частью цикла с числом атомов более шести, то величина E_a понижается на 10 ккал·моль⁻¹.

5. Если в результате циклизации триенов происходит образование трех- или четырехчленного цикла, то E_a повышается на 10 ккал·моль⁻¹.

6. Если циклизация нарушает или генерирует ароматичность, E_a повышается или понижается на 8 ккал·моль⁻¹.

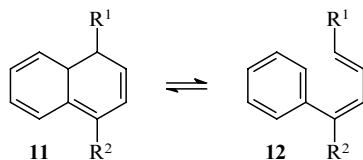
К сожалению, в объем обрабатываемой информации авторы⁴² включили не все литературные данные, известные к тому времени, в результате чего за пределами их оценки оказался хорошо установленный факт ускорения циклизации 1,3,5-триенов при введении заместителей в положение 2 или 5 (см.⁴). Марвелл⁴ объяснил такое влияние уменьшением стерических взаимодействий заместителя с триеновой системой в переходном состоянии, имеющем *цис-Z-цис*-конформацию, по сравнению с исходным соединением, существующим преимущественно в *цис-Z-транс*-форме.⁴

V. Термические процессы

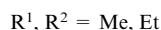
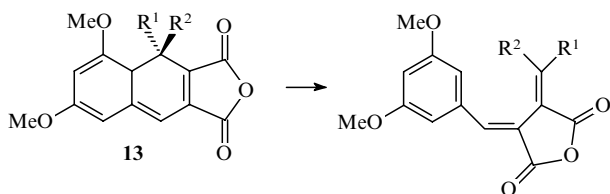
1. Реакции ациклических соединений

Уже отмечалось, что циклогексадиены более устойчивы, чем гексатриены, однако если в результате раскрытия циклогексадиенового цикла образуется ароматический цикл, то это может изменить и облегчить протекание процесса.

Ламбертс с соавт.⁴³⁻⁴⁵ с помощью дейтериевых меток показали, что при флэш-термолизе дигидронафталинов **11** происходит размыкание 1,3-циклогексадиенового кольца и образуются производные бутадиена **12**. Авторы⁴⁵ установили, что в реакцию вступают только соединения, рециклизация которых приводит к образованию ароматического цикла.



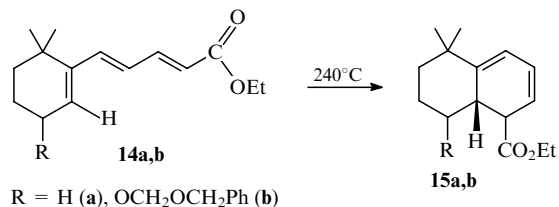
Образование ароматического кольца является причиной легкого протекания процесса раскрытия циклогексадиенового цикла в трициклическом соединении **13**. Реакция осуществляется уже при 28°C (см.⁴⁶).



Циклизация триенов в гексадиены протекает, как правило, при повышенных температурах.⁴ Это связано с высоким энергетическим барьером изомерных превращений между *цис*- и *транс*-изомерными формами гексатриенов. Так, соединения **14** циклизуются лишь при температуре выше 240°C (см.⁴⁷).

Авторы работы⁴⁷ показали, что в результате циклизации соединения **14b** образуется только один диастереомер **15b**,

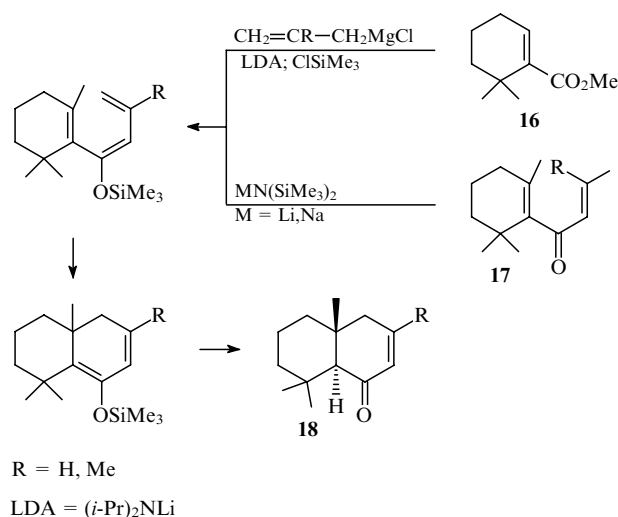
что свидетельствует об эффективном стереоконтроле, со стороны группы OCH_2OCH_2Ph . Это означает возможность проведения асимметрического синтеза соединений **15**, являющихся исходными продуктами в получении форсколина, — кислородсодержащего дитерпена, проявляющего широкий спектр физиологической активности.⁴⁷



Введение в положения 2 и 5 гексатриеновой системы электроноакцепторных карбамойльных групп значительно облегчает циклизацию, и процесс гладко протекает уже при 200°C (см.⁴).

Для получения триенов в *цис-Z-цис*-конфигурации часто используют фотохимическую реакцию раскрытия циклогексадиенового цикла.⁴

Интересный метод генерирования триенов реакцией Гриньяра из метил- β -циклогераната **16** или депротонированием енона **17** описан в работе⁴⁸.



Этот процесс с последующей электроциклизацией представляет собой новый путь синтеза циклического енона **18**.

В работе⁴⁹ показано, что источниками гексатриенов могут быть инамин **19** и тиозфир **20**. Умеренный термолиз этих соединений приводит к образованию производных бензола **21** (схема 1).

Замещение одной или обеих терминальных двойных связей в 1,3,5-гексатриене на тройные не препятствует циклизации.⁴

Термическая циклизация осуществляется при высоких температурах (~300°C), но в присутствии сильных оснований возможно проведение этой реакции при 80°C. По-видимому, лимитирующей стадией является миграция водорода, но показано, что мигрировать могут и другие группы.⁵⁰

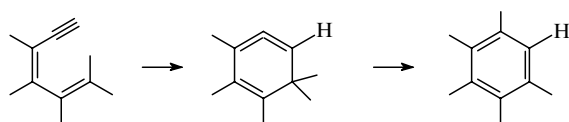
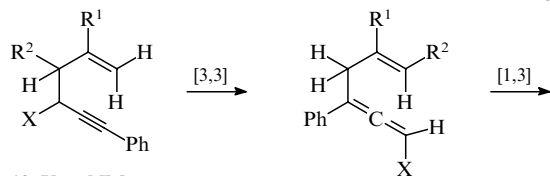
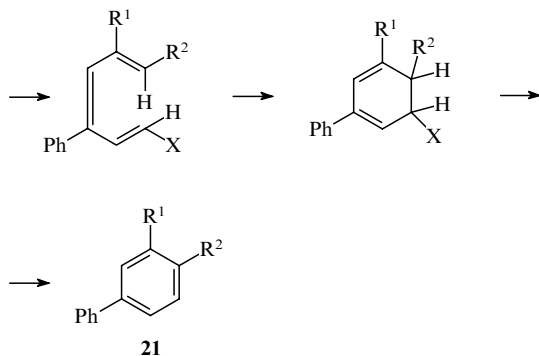


Схема 1

19, X = NMe₂

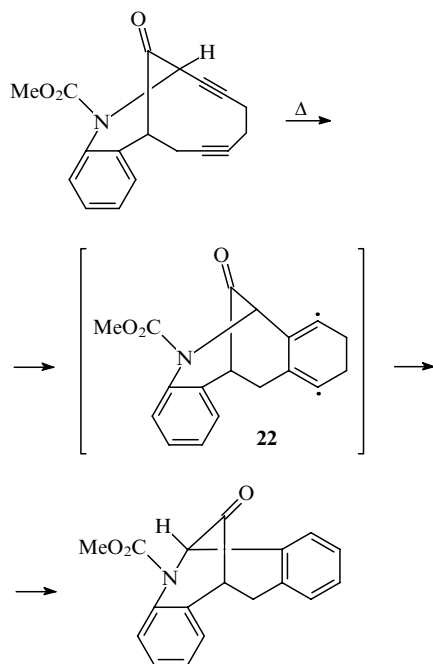
20, X = SMe



21

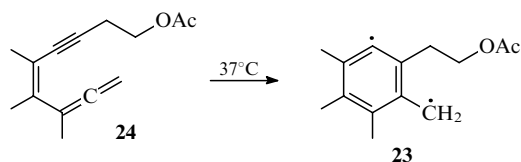
Системы сопряженных кратных связей входят в состав молекул даиномицина, неокарциностатина и эсперамицина — антибиотиков, обладающих высокой противоопухолевой активностью.^{51–55}

Авторы работ^{53, 54} предполагают, что механизм биологического действия этих соединений связан с образованием трициклического бирадикала **22**, который может отщеплять водород у ДНК и таким образом нарушать ее спираль. Кинетическими исследованиями показано, что скорость циклизации подобных систем возрастает при уменьшении расстояния между терминальными атомами π -сопряженной системы.^{51, 52}



22

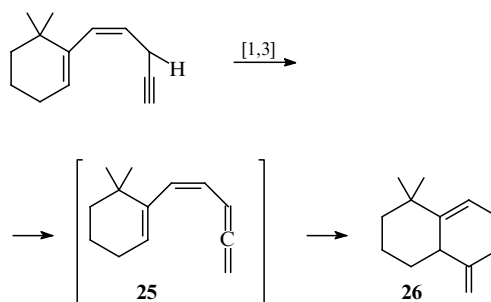
Этинилдиены, в которых концевая π -связь является частью алленовой группы, имеют также важное биологическое значение. Они являются частью молекул антибиотиков эндиинового ряда.^{56, 57} Предполагается, что электроциклизация типа Бергмана этих соединений, приводящая к бирадикалам **23**, играет важную роль в процессе расщепления спирали ДНК антибиотиками эндиинового ряда.⁵⁶



23

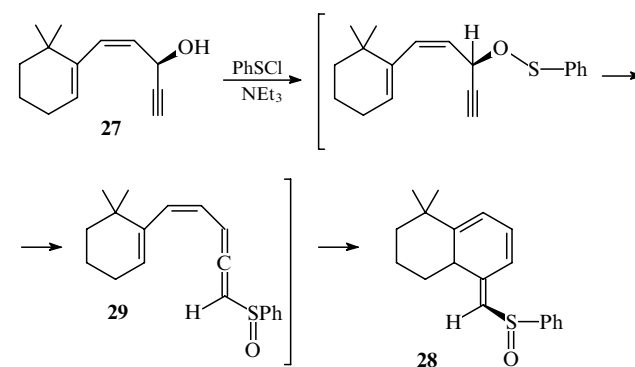
Авторы⁵⁶ определили значения E_a для циклизации ряда соединений типа **24** и показали, что стерические факторы влияют на ее скорость в большей степени, чем электронные.

Триены **25**, в которых одна π -связь входит в состав алленовой группы, неустойчивы и легко трансформируются в соединения **26** (см.⁵⁸).



Авторы работы⁵⁸ показали, что электроциклическая реакция протекает с более низкой E_a , чем 1,3-сигматропный сдвиг водорода.

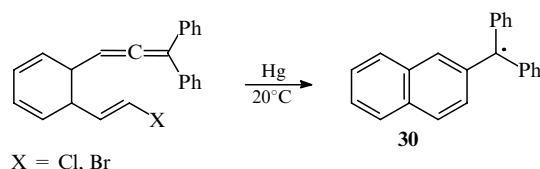
Взаимодействие оптически активного *цис*-пропаргилового спирта **27** с фенилсульфенилхлоридом приводит исключительно к диастереомеру **28** (см.⁵⁸). Авторы⁵⁸ утверждают, что это превращение является стереоспецифическим тандем-ом центр–ось–центр, а циклизация соединений **29** осуществляется по дисротаторному механизму.



29

28

Интересно отметить, что циклизация бутаденилалленов в присутствии элементарной ртути приводит к стабильным триарилметильным радикалам **30**.

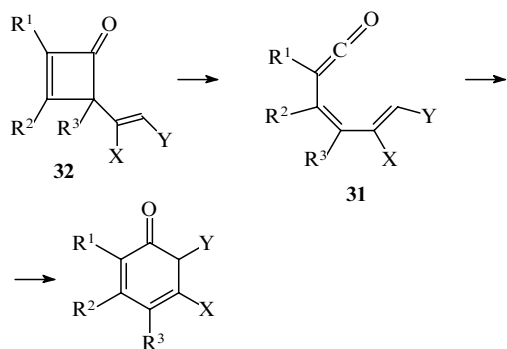


X = Cl, Br

30

Когда одна двойная связь 1,3,5-триеновой системы является частью кетеновой группы, скорость электроциклизации значительно увеличивается.⁴

Бутаденилкетены **31** могут быть генерированы при вакуумном флэш-термолизе 5-(индолил-3-метилен)-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона⁶⁰ и при раскрытии циклобутенов **32**, имеющих в положении 3 винильную группу,^{60–67} в том числе входящую в состав бензольной^{65, 66} или гетероциклической системы.^{65, 67}



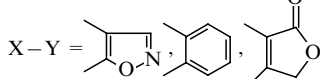
$R^1 = \text{Alk, Ar, алкинил};$

$X = \text{H, Me}_3\text{Si};$

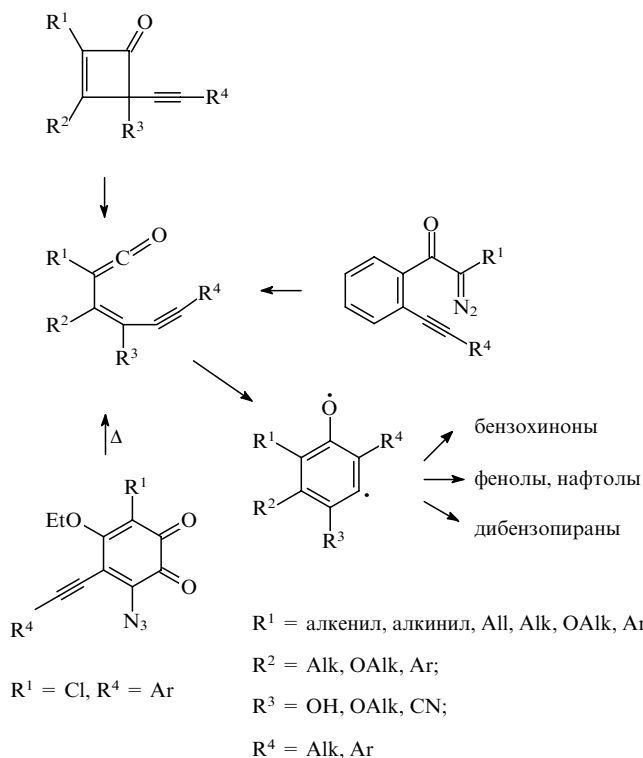
$R^2 = \text{OAlk};$

$Y = \text{OMe, H};$

$R^3 = \text{H, Cl, OAlk, OH, SPh};$



Замена винильной группы на этинильную не препятствует циклизации.^{61, 65, 68–73}



$R^1 = \text{алкинил, алкил, All, Alk, OAlk, Ar};$

$R^2 = \text{Alk, OAlk, Ar};$

$R^3 = \text{OH, OAlk, CN};$

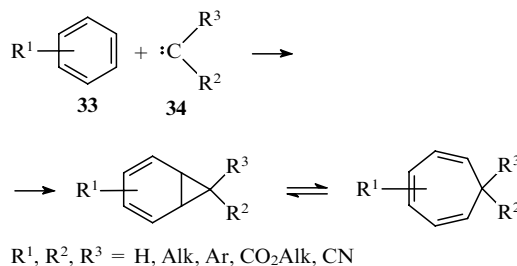
$R^4 = \text{Alk, Ar}$

Описанные превращения цикlobутонов — это общие и гибкие методы получения бензохинонов, фенолов, нафтолов и родственных соединений, являющихся составной частью многих важных в биологическом отношении веществ. Так, данные методы были использованы в синтезе нестероидного противовоспалительного средства — $(\pm)$ -напроксена.⁷⁴

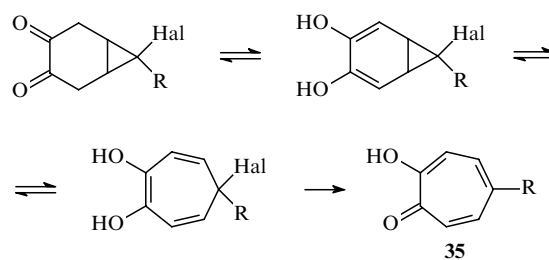
2. Реакции циклических соединений

В общем случае ЭР в циклических системах облегчены по сравнению с ациклическими. Вследствие высокой энергии напряжения трехчленного цикла особое место в этой серии занимают взаимопревращения между циклогептатриенами (ЦГТ) и норкарадиенами (НК). Раскрытие НК является

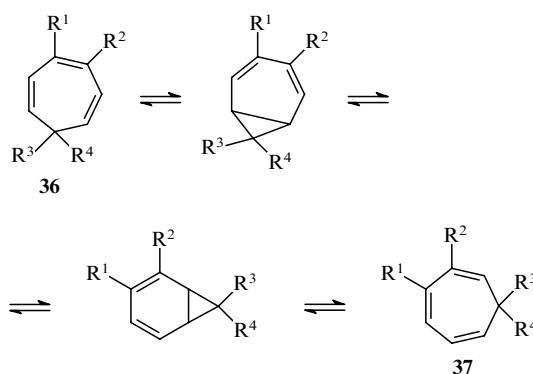
одной из стадий в синтезе ЦГТ из производных бензола **33** и карбенов **34**,^{4, 75, 76} в получении гидрокситриенов **35**,⁷⁷ а также в перегруппировках циклогептатриенов **36** и **37**.^{78, 79}



$R^1, R^2, R^3 = \text{H, Alk, Ar, CO}_2\text{Alk, CN}$

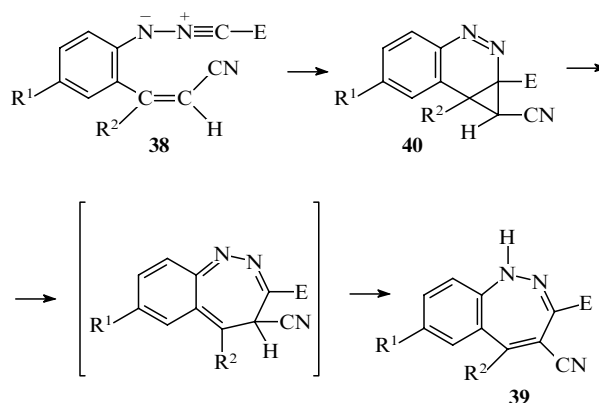


$\text{Hal} = \text{Cl, Br}; R = \text{Hal, H, Me}_3\text{Si}$



$R^1 = \text{CO}_2\text{Me}; R^2 = \text{H, D}; R^3 = \text{Me}, R^4 = \text{CH}_2\text{OMe}$

Перегруппировка нитрилиминов **38** в бензодиазепины **39** также включает 1,6-ЭР раскрытия норкарадиена.⁸⁰ Образующийся в этой реакции 2,3-дизаноркарадиен **40** стабилен; он превращается в бензодиазепин **39** полностью лишь при кипячении в бензоле.⁸⁰



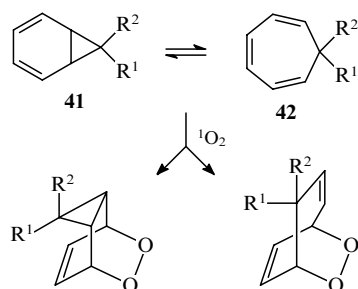
$R^1 = \text{H}, R^2 = \text{H};$

$R^1 = \text{Cl}, R^2 = \text{Ph}$

E — электроноакцепторная группа

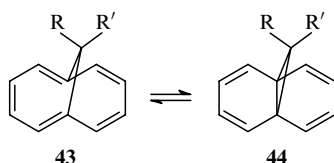
Равновесие между НК и ЦГТ, как правило, значительно смещено в сторону последних, и концентрация НК[†] в смеси мала. Поэтому для определения влияния заместителей на равновесие в этой системе необходим очень чувствительный метод.

Авторы работы⁸² отмечают ограниченность применения метода спектроскопии ЯМР для этих целей. Вместе с тем, предложенный ими метод определения равновесия между НК **41** и ЦГТ **42** с использованием реакции циклоприсоединения к синглетному кислороду не применим для определения констант равновесия. По существу, он является вариантом метода конкурентных реакций и позволяет определять влияние заместителей на относительную реакционную способность циклоприсоединения НК и ЦГТ.^{83, 84}



Проведены кинетические исследования и квантовохимические расчеты активационных параметров этой реакции.^{85, 86} Согласно кинетическим данным энергия активации составляет всего 7.7 ккал·моль⁻¹ (см.⁸³). Расчеты *ab initio* в базисе 4-31G дают для циклизации аннуленов **43** в НК **44** значения 7.3 и 2.3 ккал·моль⁻¹ для прямой и обратной реакций соответственно.⁸⁶

Превращения соединений **43** в соединения **44** представляют большой теоретический интерес в связи с проявлением аннуленами **43**, содержащими 10 π-электронов, ароматических свойств.

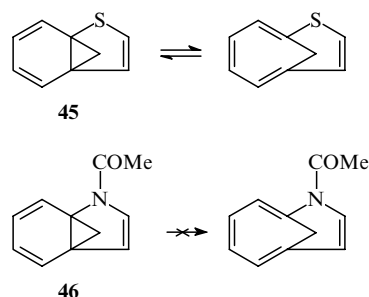


Авторы²¹ применили топологический подход к исследованию свойств 11-R,11-R'-1,6-метано(10)аннуленов.²¹

Наличие связевой критической точки в 11,11-дицианопроизводном соединения **44** и в β-фазе кристаллов 11-метил-11-цианопроизводного аннулена **44** указывает на трициклическую структуру этих веществ. Авторы²¹ показали, что кристаллы составлены из двух молекул; одна имеет норкарадиеновое строение **44**, но с низким порядком связи, другая — аннуленовую структуру **43**. Интересно отметить, что связи циклопропанового кольца в соединениях **44** и мостиковые — в **43** имеют значительный π-характер и сопряжены с π-системой.⁹⁵

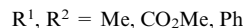
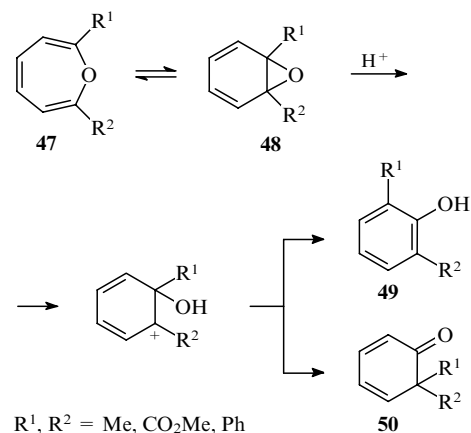
Данные о влиянии заместителей на положение равновесия между ЦГТ и НК суммированы в работе⁴ и последующих работах.^{87–92} Введение электроноакцепторных заместителей в положение 7, включение π-связей норкарадиеновой структуры в ароматические циклы, введение объемных заместите-

лей в положения 3 и 5 — все эти факторы стабилизируют структуру НК. Показано, что наведение еще одного мостика между положениями 1 и 6 увеличивает стабильность норкарадиеновой формы.^{4, 93–96} Особенно наглядно иллюстрируют эту закономерность гетероатомные системы **45** и **46**, включающие атомы серы и азота.^{95, 96} Так, содержание в равновесной смеси трицикла **45** составляет 84%, а соединения **46** — 100%.

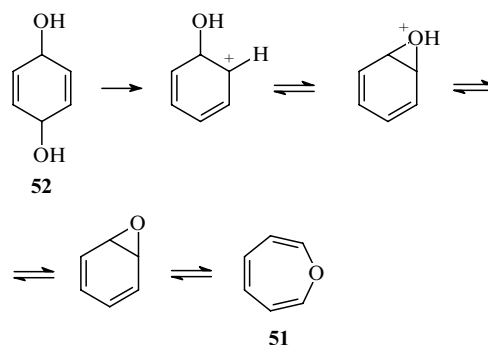


Описаны взаимопревращения гетероаналогов НК и ЦГТ, имеющих вместо метиленовой группы атомы азота,⁹⁷ кислорода,^{98–100} серы,¹⁰¹ фосфора¹⁰² и бора¹⁰³. Наиболее изучены реакции кислородсодержащих аналогов. Показано, что ареноксиды являются продуктами метаболизма моно- и полициклических ароматических соединений у растений, животных и микроорганизмов,^{104, 105} а обратное раскрытие в оксепины связано с их канцерогенным действием.^{104, 105}

Превращение оксепинов **47** в ареноксиды **48** является первой стадией перегруппировки оксепинов **47** в фенолы **49** и циклогексадиеноны **50**,^{106, 107} а также в превращениях азааналогов этих соединений.¹⁰⁷



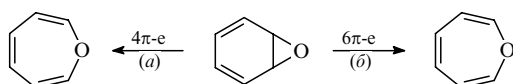
И, наоборот, ретро-ЭР ареноксидов в оксепины является последней стадией в синтезе соединений типа **51** из **52**.¹⁰⁸



[†] Существование НК подтверждено спектроскопией ЯМР при низких температурах⁸¹ и рентгеноструктурным анализом ксильных соединений этого ряда.⁹³

Впервые бензолоксид синтезировали Фогель с соавт.¹⁰⁹ около тридцати лет назад. Показано, что бензолоксид

немного более устойчив, чем оксепин. На положение равновесия ареноксид–оксепин влияют различные факторы: температура, сопряжение с ароматическим циклом, характер заместителей, протонирование или комплексообразование. В основном прослеживается аналогия с превращениями НК и ЦГТ. Подробно влияние различных факторов на равновесие ареноксидов и оксепинов рассмотрено в работах^{97,110–112}. В работе¹⁰⁶ показаны два возможных механизма превращения ароматических ареноксидов в оксепины — конротаторное раскрытие (а) оксиранового цикла и дисротаторное (b) — циклогексадиенового.

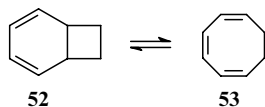


Выбор в пользу дисротаторной 1,6-ЭР сделан на основании определенной из кинетических исследований положительной энтропии активации процесса и более низкой энергии активации, чем для раскрытия оксиранов[†] в карбонилилиды.^{110–112} Кинетические исследования 1,6-ЭР ареноксидов и оксепинов проведены лишь для нескольких соединений. Это, в основном, связано с трудностью определения скорости быстрых реакций. В связи с этим большим достижением является предложенный в работе¹¹² метод определения скоростей изомеризации ареноксидов и оксепинов с помощью исследования вырожденной рацемизации хиральных ареноксидов при низких температурах.

Проведены расчеты относительной энергии стабилизации ареноксидов и оксепинов с применением теории возмущений, которые объясняют различия в скорости рацемизации оптически активных полиядерных ареноксидов.¹¹³

Совсем недавно появились расчеты ареноксидов и оксепинов, выполненные с помощью метода АМ-1 и методов *ab initio* с различными базисными наборами и показано, что лишь расчеты *ab initio* в базисе 6-31G с использованием теории возмущений третьего порядка дают удовлетворительные данные о теплотах образования бензолоксида и оксепина.²³

Из-за меньшей энергии напряжения циклобутанового кольца по сравнению с циклопропановым бициклооктадиены гораздо более устойчивы, чем бициклогептадиены. На равновесие между бициклооктадиенами **52** и октатриенами **53** и на скорость ЭР оказывают влияние различные факторы: электронные^{4–35} и стерические свойства заместителей,¹¹⁴ энергия напряжения диенов и триенов с цисоидными двойными связями, сопряжение двойных связей с π-ароматическими системами³² и др.



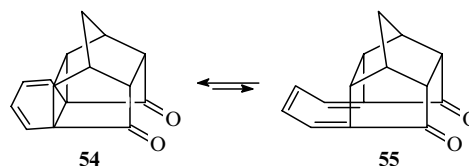
Помимо теоретического интереса 1,6-ЭР циклических триенов имеют и большое практическое значение. Так, они были использованы в синтезе витамина А¹¹⁵ и эндиандровых кислот.^{116,117}

Увеличение размера цикла, аннелированного к циклогексадиену, приводит к большей устойчивости бициклической формы по сравнению с моноциклической,⁴ что способствует циклизации изомерных триенов. Так, циклизация соединения **5a** осуществляется при 75°C (см.²⁶), а соединения **5b** — при комнатной температуре.^{27,28}

[†] Изомеризация оптически активного *транс*-2-фенил-3-(*n*-толил)-оксирана (конротаторное раскрытие оксиранового цикла) осуществляется при высоких температурах (180–247°C) и имеет $E_a = 35.9–41.1$ ккал·моль^{–1} и $\Delta S = -2 \div +2$ кал·моль^{–1}·град.

Еще легче (при температурах –55°C) протекает циклизация трансоидных триенов **10**.

В заключение раздела отметим, что в более поздней работе¹¹⁸ авторам удалось наблюдать 1,6-ЭР в пропелланных системах **54** и **55**.



VI. Фотохимические процессы

На большом количестве примеров показано, что взаимопревращения между циклогекса-1,3-диенами и гекса-1,3,5-триенами фотохимически осуществляются конротаторно.⁴ Однако авторы работы¹⁶ утверждают, что в процессе циклизации не происходит сохранения оси симметрии C₂. Переходное состояние на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в основном состоянии и состоянии, соответствующее минимуму на ППЭ возбужденного состояния, — асимметричны.

Показано, что эти процессы протекают через ππ*-возбужденное состояние и являются синглетными фотохимическими реакциями.^{1–3,14,40,41} Проведенные кинетические^{40,41} и квантовохимические исследования^{14,41} позволили сделать вывод о том, что фотораскрытие циклогексадиенов осуществляется не адиабатически, а более сложным образом. На первой стадии происходит фотовозмущение и переход из основного состояния (1 A₁) в возбужденное (1 B₂), на второй происходит переход (с небольшим энергетическим барьером) в следующее возбужденное состояние (2 A₁), далее — неадиабатический переход на потенциальную поверхность конротаторной реакции, и на последней стадии — образование триена в основном состоянии (рис. 1).

Фотохимические реакции простых циклогексадиенов и гексатриенов, описанные в работах Хавинга с соавт.^{119–121}, а также их последователей,^{122–124} явились предметом ряда обзоров,^{4,124–126} поэтому подробно нами рассматриваться не будут.

При описании 1,6-термических ЭР было отмечено, что процессы, протекающие с нарушением ароматичности циклов, в состав которых входят двойные связи триеновой или гексадиеновой системы, затруднены. В отличие от термических реакций, раскрытие циклогексадиенов и замыкание гексатриенов легко осуществляются фотохимически и в том

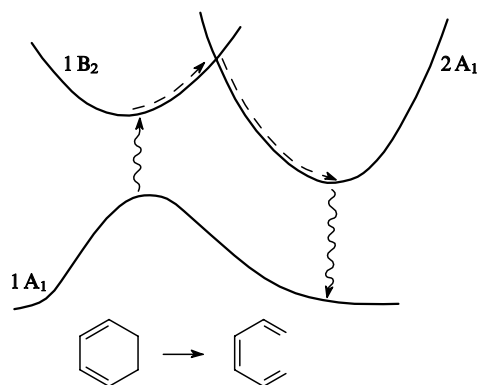
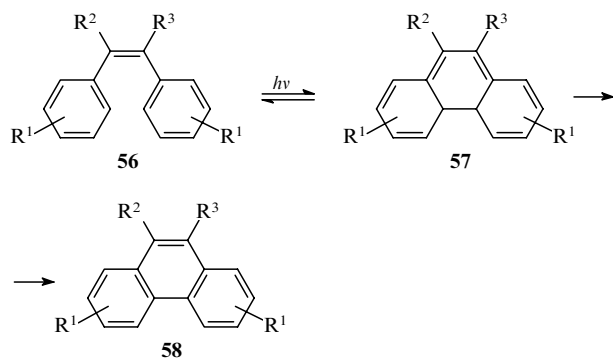


Рис. 1. Механизм фотораскрытия циклогексадиенов. Приведены потенциальные поверхности состояний 1 A₁, 2 A₁ и 1 B₂

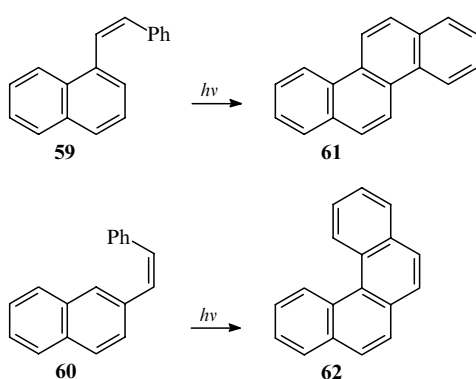
случае, если одна из двойных связей входит в состав ароматической циклической системы.¹⁷

Хорошо изучена и широко применяется в органическом синтезе фотоциклизация замещенных *цис*-стильбенов **56** в 4*a*,4*b*-дигидрофенантрены **57**, которые являются нестабильными и в присутствии атмосферного кислорода или иода превращаются в полиядерные арены **58**.⁴



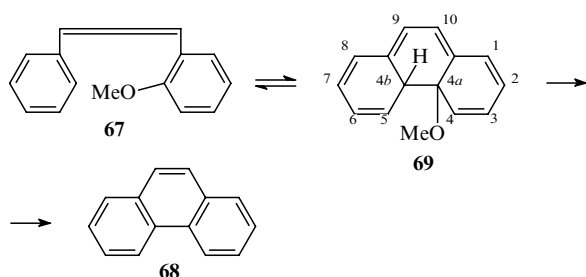
$R^1, R^2, R^3 = H, \text{Alk}, \text{Ar}, \text{OAlk}$ и др.

Эта реакция распространена и на другие арилсодержащие гексатриены. Так, циклизация α - или β -(фенилвинил)нафталинов **59** и **60** приводит к образованию хризена **61** и бензо[*c*]-фенантрена **62**.



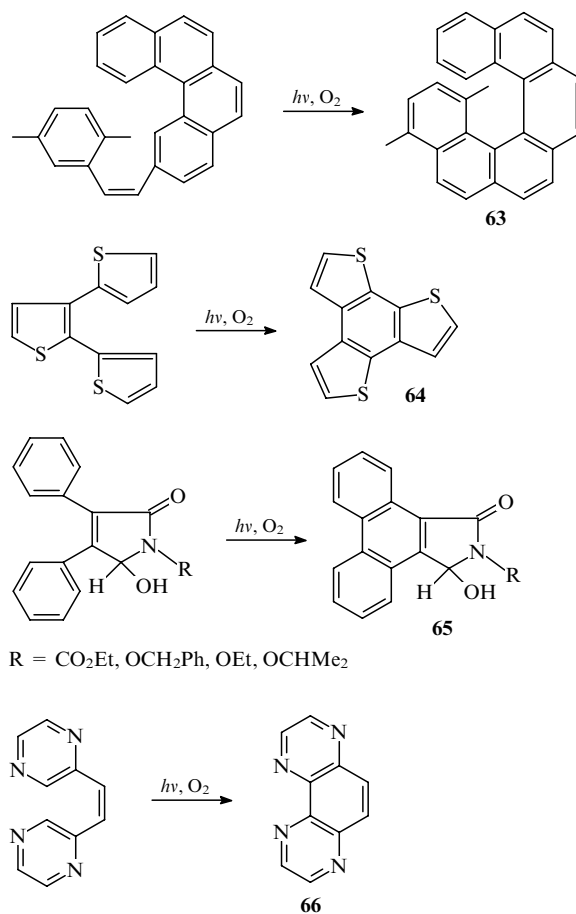
Фотоциклизацию применяют для получения хелиценов **63** (в том числе оптически активного),¹²⁷ гетероциклического соединения бензотритиофена **64**,¹²⁸ фенантропирролинов **65**, а также 1,4,5,8-тетраазафенантрена **66** (схема 2).^{129, 130}

Меллори и соавт.¹³¹ отмечают, что мета-замещенные стильбены дают смеси изомеров, которые трудно поддаются разделению на компоненты. Они показали, что введение метоксигруппы приводит к региоселективной циклизации соединения **67** с участием замещенного атома; последующее отщепление метанола, которое облегчается добавлением раствора серной кислоты в *трет*-бутаноле, дает индивидуальный фенантрен **68**.



При использовании аминов в отсутствие кислорода получают дигидроароматические соединения типа **69**.¹³² Показано, что амин выступает в роли основания и взаимодей-

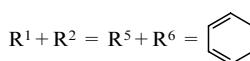
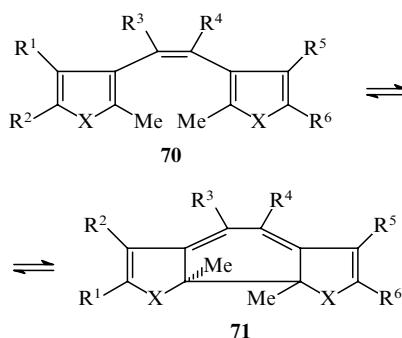
Схема 2



$R = \text{CO}_2\text{Et}, \text{OCH}_2\text{Ph}, \text{OEt}, \text{OCHMe}_2$

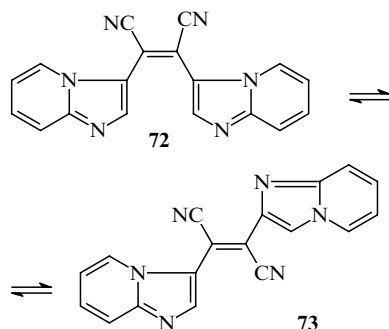
ствует с первоначально образующимся 4*a*,4*b*-дигидрофенантrenom, способствуя переносу протона от атома C(4*a*) к C(4). Пропилтиолят способствует переносу протона в положение 9, а метилат натрия — в 2, 4 и 9, что приводит в конечном итоге к образованию 1,4- и 9,10-дигидрофенантренов.¹³³

В связи с обнаружением фотохромных свойств 1,2-дигетерилэтиленов проведен цикл работ по синтезу самых разнообразных соединений этого ряда.^{16, 134–137} Было показано, что 1,2-дигетерилэтилены **70** претерпевают фотоиндуцируемую термически обратимую циклизацию в окрашенные соединения **71**. Интересно отметить, что цикл окрашивание–обесцвечивание может быть повторен более чем 10 000 раз без значительной потери эффективности процесса.¹¹⁶



$R^3, R^4 = \text{CN}, \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$

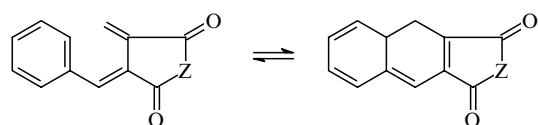
В отличие от других представителей этого ряда соединения **71** ($X = \text{NMe}$; $R^1, R^2 = -(\text{CH}=\text{CH})_2-$; $R^3 = R^4 = \text{CN}$; $R^5 = R^6 = \text{Me}$), как и дигидрофенантрены,⁴ не обладают термостабильностью, а соединения типа **72**, содержащие имидазо[1,2-*a*]пиридиновые остатки, не циклизуются, а претерпевают фотоиндуцируемую *Z*–*E*-изомеризацию (**73**)¹³⁵ и поэтому не представляют интереса как фотохромные материалы этого типа.



Замена одного имидазопиридинового фрагмента в соединении **72** на тиофеновый облегчает 1,6-электроциклическую реакцию.¹³⁵

Накамура и Ирие¹⁷ проанализировали данные полуэмпирических расчетов в приближении MNDO, проведенных для 1,2-ди-(3-фурил)-, 1,2-ди-(3-тиенил)-, 1,2-ди-(3-пирролил)- и 1,2-дифенилэтена, и показали, что энергетический барьер реакции раскрытия цикла коррелирует с разностью в энергиях основного состояния циклической и раскрытой форм; чем меньше эта разница, тем барьер выше.¹⁷ В свою очередь, разность в энергиях циклической и раскрытой форм коррелирует с ароматической стабилизационной энергией циклических заместителей. Таким образом, большая термическая стабильность 1,2-дигетерилэтенон по сравнению с 1,2-диарилэтенами объясняется меньшей ароматичностью гетероциклических соединений по сравнению с бензолом.¹⁷

Явление фотохромизма у фульгидов **74** и фульгимидов **75** также обусловлено 1,6-ЭР гексатриенов.



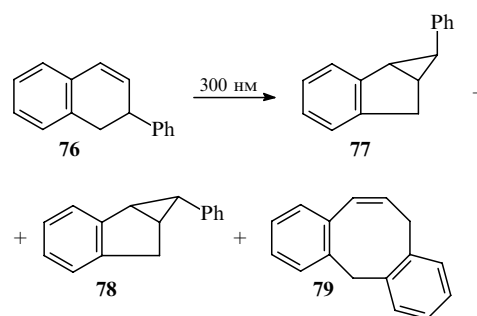
74, $Z = \text{O}$

75, $Z = \text{NR}$ ($R = \text{Ph, Bz, Alk}$)

Превращения этого типа описаны в обзоре¹³⁸, а гетероаналогов фульгидов и фульгимидов — в работах^{139–144} и поэтому здесь не рассматриваются.

Реакция раскрытия циклогексадиенов, протекающая при УФ-облучении, используется для синтеза триенов в *цис*-*Z*-*цис*-конформации.⁴ Обычно процесс раскрытия цикла сопровождается побочными процессами — *Z*–*E*-изомеризацией, сигматропными сдвигами водородов, а также 1,4- и 1,6-циклизацией.¹²²

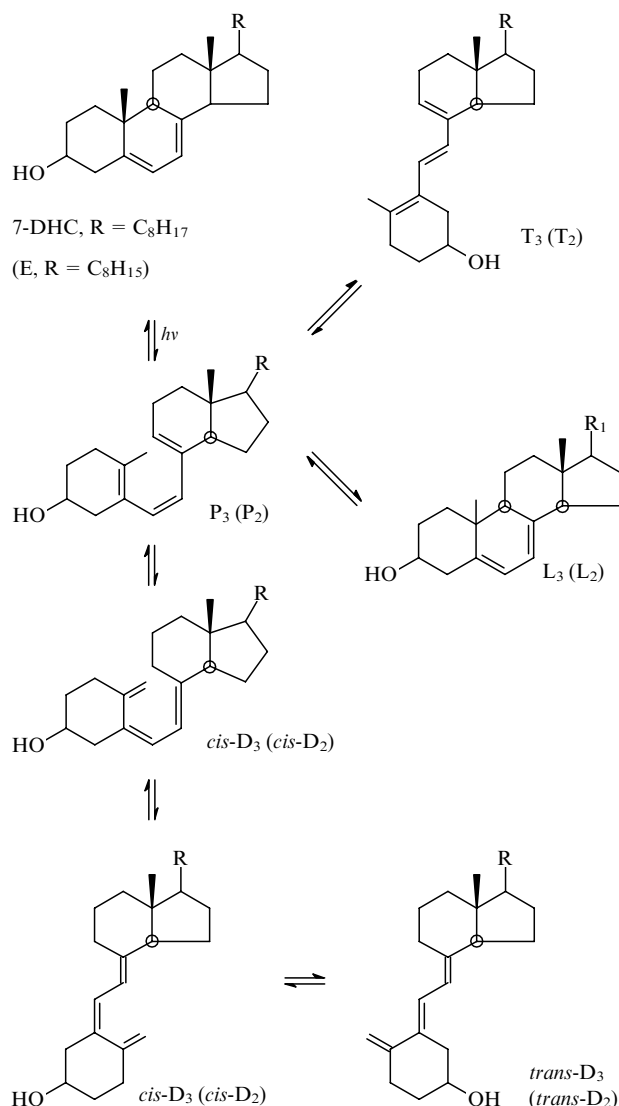
Так, облучение 2-фенил-1,2-дигидронафталина **76** УФ светом с длиной волны 300 нм приводит к трем первичным фотопродуктам: *эндо*- и *экзо*-6-фенилбензобикло[3.1.0]-гекс-2-енам (**77**, **78**) и 7,12-дигидродибензо[*a,b*]циклооктатетраену (**79**).⁴⁴



Экспериментами с мечеными образцами **76** (3,4- d_2) авторы⁴⁴ показали, что оба изомера (**77** и **78**) образуются двумя путями — по механизму ди- π -метановой перегруппировки и в результате электроциклического раскрытия с последующей фотоциклизацией.

Сложная фотохимия 7-дигидрохолестерола (7-DHC) и эргостерола (E) стала понятна благодаря исследованиям.^{119, 120}

Наряду с электроциклическим раскрытием и образованием *Z*-триенов P_2 и P_3 происходит *Z*–*E*-изомеризация, 1,4-ЭР, димеризация и сигматропные превращения. Соотношение образующихся продуктов зависит от температуры, концентрации диена и длины волны облучающего света. Представление о фотохимизме процесса (при температуре ниже 0°C) дает следующая схема:



Показано, что синглетные и триплетные превращения 7-ДНС приводят к различным продуктам.¹¹⁹ Фотолиз в области 271–310 нм дает относительно высокие выходы P_3 (провитамина D); облучение более короткими длинами волн приводит к преобладанию тахистерона (T_3), а облучение более длинными — к соединению L_3 (см.^{145, 147}).

Обычно при получении витамина D фотореакцию оставляют при 50%-ной конверсии 7-ДНС, с помощью фракционной кристаллизации выделяют провитамин D (P_3), который далее реакцией 1,7-сигматропного сдвига превращают в целевой продукт.

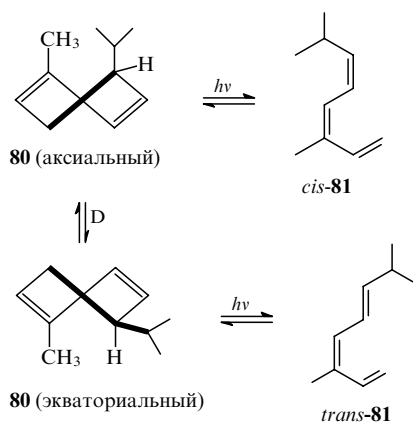
В работах^{145, 148} отмечается, что при использовании техники лазерного фотолиза с последовательным облучением светом с длинами волн 248 и 473 нм; 248 и 353 нм; 254(300) и более 330 нм образуется преимущественно $P_3(P_2)$.

Фотохимия витамина D стимулировала исследования фотореакций простых 1,3,5-гексатриенов и родственных систем. В результате этих исследований был разработан принцип Non Equilibria of Excited State Rotamers (NEESR),^{119, 149, 150} согласно которому за время жизни синглетного состояния не успевает произойти изомеризация различных конформеров, поэтому каждый тип конформеров дает свой ассортимент продуктов.

Таким образом соотношение и состав веществ, образующихся при фотолизе гексатриенов, определяется изомерным составом конформеров исходного соединения в основном состоянии.¹¹⁹

Позднее принцип NEESR был распространен на простые гексатриены. Было показано, что увеличение объема заместителей в положениях 2 и 5 триеновой системы приводит к увеличению доли изомера *цис-Z-цис* и поэтому способствует циклизации.¹⁵¹

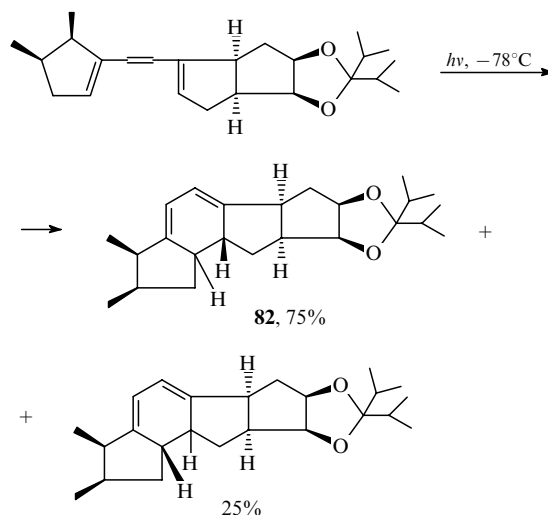
Авторы работы¹⁵², исследуя влияние конформационного контроля на соотношение продуктов, образующихся при фотолизе α -феландрена **80**, показали применимость принципа NEESR для ретро-ЭР.¹⁵² Они продемонстрировали, что при уменьшении температуры реакции возрастает доля изомера с аксиальной изопропильной группой и, как следствие, увеличивается доля *цис*-изомера **81**.



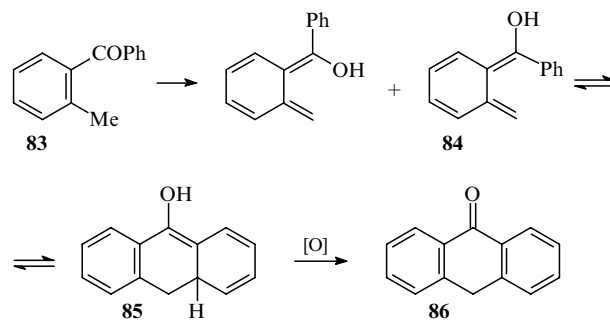
Необходимо отметить, что в соответствии с правилами сохранения орбитальной симметрии из аксиального изомера **80** разрешено образование как *цис*-, так и *транс*-**81**. Преимущественное образование *цис*-**81** из аксиального **80**, а *транс*-**81** изомера из экваториального послужило основанием для формулирования Бэлдином¹⁵² принципа соответствия направления реакции конформации диена в основном состоянии. При образовании триена по «соответствующему» пути (*цис*-**81** из аксиального **80**) возникающие *p*-орбитали начинают перекрываться с существующей π -системой на ранних стадиях реакции, в то время как при реализации «несоответствующего» пути (*транс*-**81** из аксиального **80**) они должны пройти через узел плоскости π -системы. Поня-

тия, введенные Бэлдином, очень тесно перекликаются с термином «torquoselectivity», введенным Хоуком при исследовании термического раскрытия циклобутенов.^{7–9}

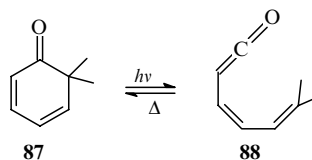
Используя принцип соответствия, авторы работы¹⁵⁰ осуществили стереоселективный синтез основного фрагмента икарагумина (**82**).



Гексатриены, содержащие гидроксильную группу в положении 5, неустойчивы из-за перехода их в кетонную форму. Однако при облучении 2-метилбензофенона (**83**), авторам работы¹⁵³ удалось генерировать соединение **84**, которое при поглощении второго фотона циклизуется в соединение **85**, окисляющегося до антрона (**86**).¹⁵³



При фотохимическом раскрытии циклогекса-2,4-диенона **87** образуется триен **88**, содержащий кетеновую группу.^{154, 155}

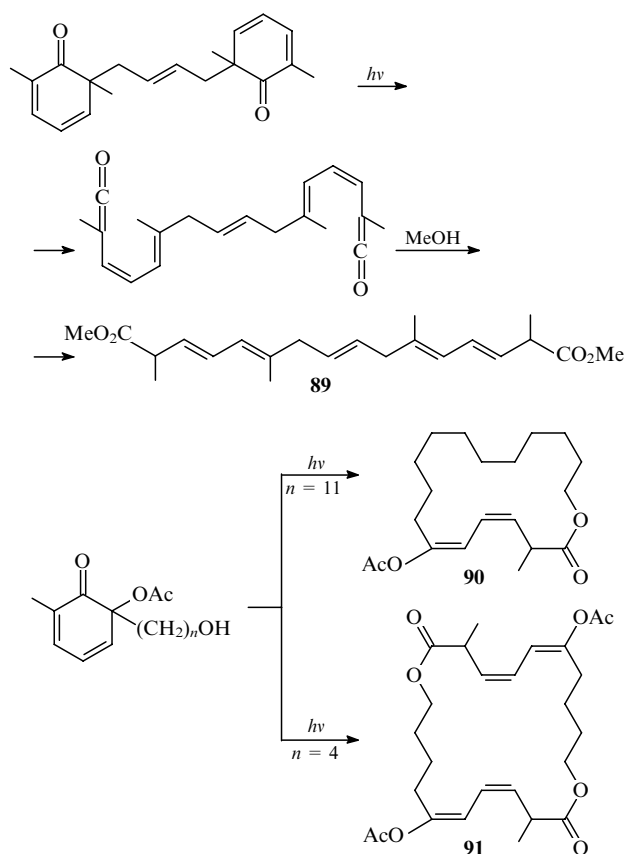


Реакция происходит через из n, π^* -синглетное возбужденное состояние. Кетен **88** термически не устойчив и превращается в исходное соединение,¹⁵⁶ но может быть «перехвачен» различными нуклеофильными реагентами.

Так как исходные циклогексадиеноны **87** — доступные вещества, эта реакция представляет собой ценный синтетический метод получения разнообразных органических соединений необычной структуры.¹⁵⁷

Наиболее яркими примерами, иллюстрирующими эффективность данного метода, являются синтезы диметилпропеллина (**89**), пигмента шафрана¹⁵⁸ и макроциклических лактонов **90** и **91**.¹⁵⁹

Схема 3



VII. 1,6-Электроциклические реакции в гетероатомных системах

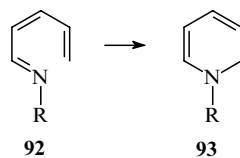
Введение гетероатомов внутрь π -сопряженной системы практически не изменяет симметрию и механизм циклизации. Замещение концевой метиленовой группы гетероатомом приводит к уменьшению экзотермичности реакции и снижению барьера циклизации.^{4,16} Отмечено, что введение гетероатомов в концевые положения триеновой системы приводит к уменьшению разницы в энергиях активации процессов, протекающих по разрешенному и запрещенному путям.¹⁶ При введении двух гетероатомов в концевые положения происходит сильная дестабилизация циклической формы, и раскрытая структура становится более устойчивой.^{4,16} Анализ корреляционных диаграмм электронных состояний циклической и открытой форм приводит к заключению, что реакция циклизации 1,6-диоксатриенов запрещена в основном состоянии обоими, — дисротаторным и конротаторным, — способами.¹⁶⁰ Материал об 1,6-ЭР гетероатомных систем условно разбит на подразделы в зависимости от типа (азот, кислород, сера) и числа гетероатомов.

1. Реакции азотсодержащих соединений

Атом азота может быть введен в любое положение 1,3,5-гексатриена без существенного изменения π -системы. В литературе описаны ЭР для всех изомерных моноазотриенов.⁴

1-Азагексатриены **92** в общем случае менее стабильны, чем их циклические изомеры, — 2-дигидропириды **93** (схема 3).⁴

Хорошо изученные реакции раскрытия пиридиниевых солей под действием нуклеофильных реагентов,⁴ циклизация солей Когина,¹⁶¹ перегруппировки типа Димрота¹⁶² и Коста-Сагитуллина,¹⁶³ трансформация оксазинов в пиридин,¹⁶⁴ нуклеофильное замещение в гетероароматическом ряду, протекающее по механизму ANRORC¹⁶⁵ — все эти

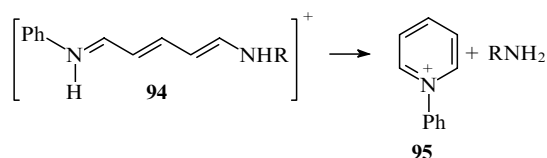


$R = H, \text{Alk}, \text{Ar}$

превращения включают, по меньшей мере, одну 1,6-ЭР 1-азагексатриенов.

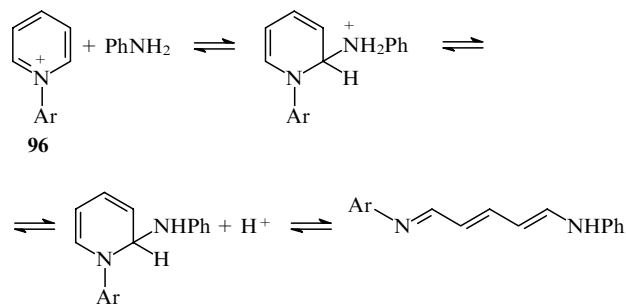
Показано, что циклизация солей Когина **94** в пиридиниевые соли **95** катализируется как основаниями, так и кислотами.⁴

cis-trans-Изомеризация соединений **94** осуществляется очень легко; E_a составляет всего 6 ккал·моль⁻¹ (см.⁴). К сожалению, все атомы в соединениях **94** и **95** лежат в одной плоскости и поэтому их строение не дает информации о стереохимии процесса.



Исследованию реакций раскрытия пиридиниевых циклов под действием нуклеофильных реагентов посвящены многочисленные работы, которые обобщены в книге⁴.

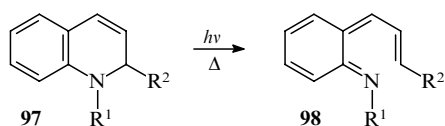
Кинетические исследования указывают на ускорение реакции при введении в пара-положение фенила электроакцепторных заместителей. Так, раскрытие динитрофенилпиридиния (**96**) под действием гидроксида натрия осуществляется в 10^6 раз быстрее, чем незамещенного фенилпиридиния.⁴ Авторы работы¹⁶⁶ отмечают, что механизм реакции может измениться при изменении pH среды. По-видимому, реакция раскрытия протекает быстро и не является лимитирующей стадией суммарного процесса.



$\text{Ar} = 2,4-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$

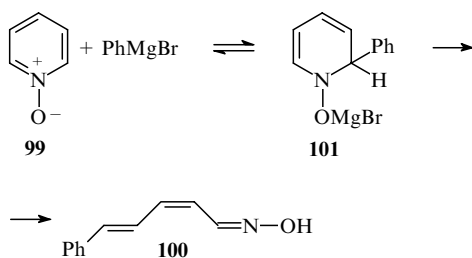
Обнаружено, что основания Шиффа аналогов ретиналя чрезвычайно легко циклизуются в производные дигидропиридина.¹⁶⁷ Авторы¹⁶⁷ показали, что на скорость процесса влияют стерические и конформационные факторы. В этой же статье проанализированы данные об использовании азометинов ретиналя в качестве моделей, имитирующих спектроскопические и химические свойства некоторых пигментов галобактерий, особенно бактериородопсина.¹⁶⁷

При облучении УФ-светом при 196°С дигидрохинолинов **97** происходит образование моноциклических соединений **98**, которые медленно циклизуются в исходные соединения при комнатной температуре.⁴

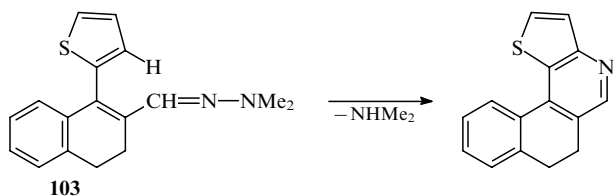
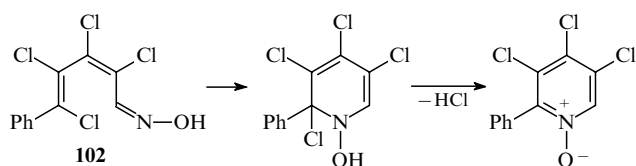


$R^1 = \text{COOEt}, \text{CN}; R^2 = \text{CN}, \text{OH}$

Пиридин-*N*-оксид (**99**) при взаимодействии с реактивом Гриньяра дает диеноксим **100**.⁴ Последняя стадия этого процесса — электроциклическое раскрытие промежуточного дигидропиридина **101**.

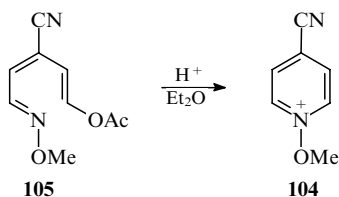


Диеноксимы **102**, как и гидразоны **103**, имеющие двойные связи в *цис*-положении, способны превращаться в дигидропиридины. Стабилизация последних может осуществляться отщеплением молекулы воды, хлористого водорода,⁴ а в случае гидразона **103** — диметиламина.^{168, 169}

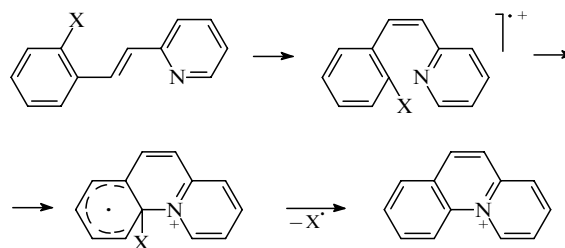


По-видимому, реакция циклизации триенов **102**, **103** осуществляется с небольшой E_a , а скорость процесса в целом лимитируется другими стадиями.

Образование пиридиновых солей **104**, обладающих дополнительной устойчивостью вследствие их ароматических свойств, является движущей силой циклизации соединений **105** в кислых средах.¹⁷⁰

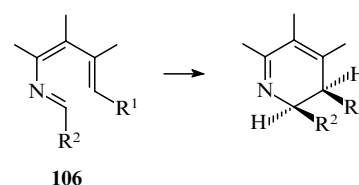


Опубликована единственная работа¹⁷¹, в которой проведено исследование 1,6-ЭР с участием радикальных частиц, содержащих 1-азагексатриеновую систему.



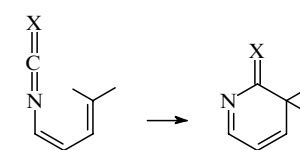
$X = \text{H}, \text{Me}, \text{F}, \text{Cl}$

Введение атома азота в положения 2 и 3 гексатриеновой системы «возмущает» орбитали незначительно и не должно изменять механизм циклизации. Данные расчетов и эксперимента⁴ подтверждают этот вывод и свидетельствуют о дисротаторном механизме циклизации 2-аза-1,3,5-гексатриенов **106**.



$R^1, R^2 = \text{Alk}$

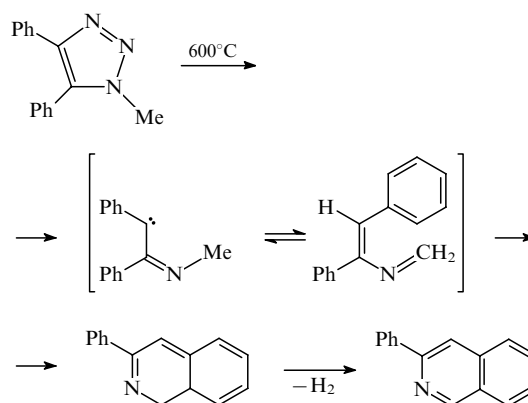
Циклизация диенилизоцианата **107**¹⁷² и карбодиимида **108**^{173, 174} по аналогии с 1,4-ЭР иминокетенов⁵ может осуществляться без вращения относительно связи $\text{N}=\text{C}$.



107, $X = \text{O}$

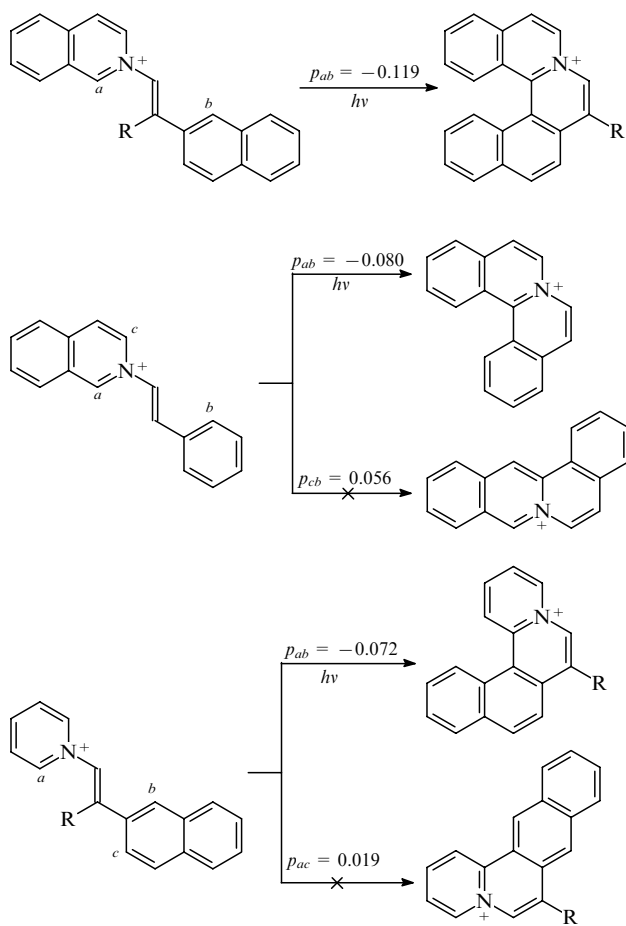
108, $X = \text{NPh}$

Термическое превращение 1-метил-4,5-дифенил-1,2,3-триазолов в 3-фенилизохинолины, по-видимому, также включает 1,6-электроциклическое замыкание 2-азатриенильной системы.^{175, 176}

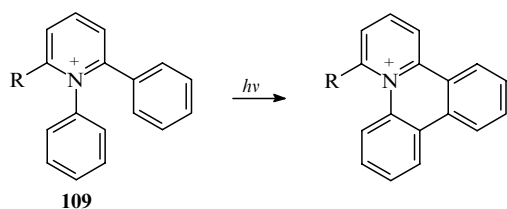


Имеются примеры циклизации 2-азатриенов, содержащих в молекуле четвертичный атом азота.^{4, 177, 178} Авторы работ^{177, 178} показали, что для осуществления циклизации порядок связи (p) между соединяющимися атомами (C_a , C_b и C_c) должен быть отрицательным.

Схема 4



Фотоциклизация соединений **109**, содержащих азоний-1,3,5-гексатриеновую систему, подробно изучена Дорофеевко с соавт.¹⁷⁹ и их последователями¹⁸⁰ и представляет собой еще один пример 1,6-ЭР.

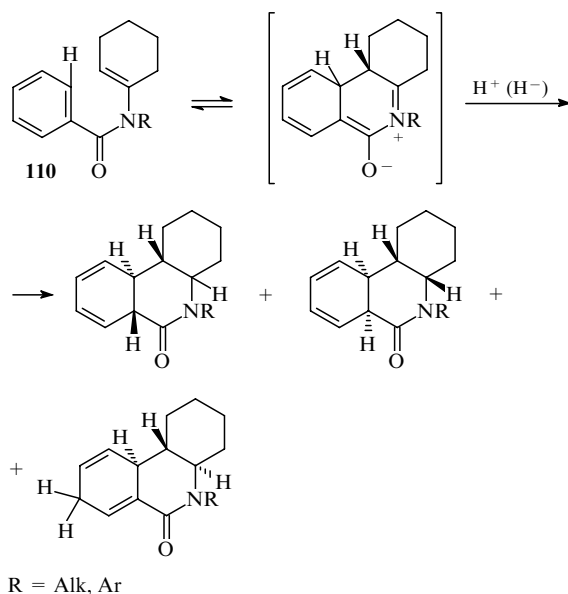


R = Me, COOH, Ph

Имеется единственная работа,¹⁸¹ на основании которой можно сделать вывод о механизме циклизации 3-азагексатриенов. Авторы¹⁸¹ показали, что восстановительная фотоциклизация енамидов **110** осуществляется конротаторно, в соответствии с правилами сохранения орбитальной симметрии (схема 4).¹⁻³

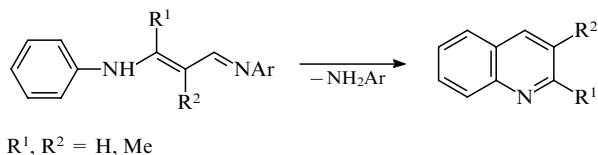
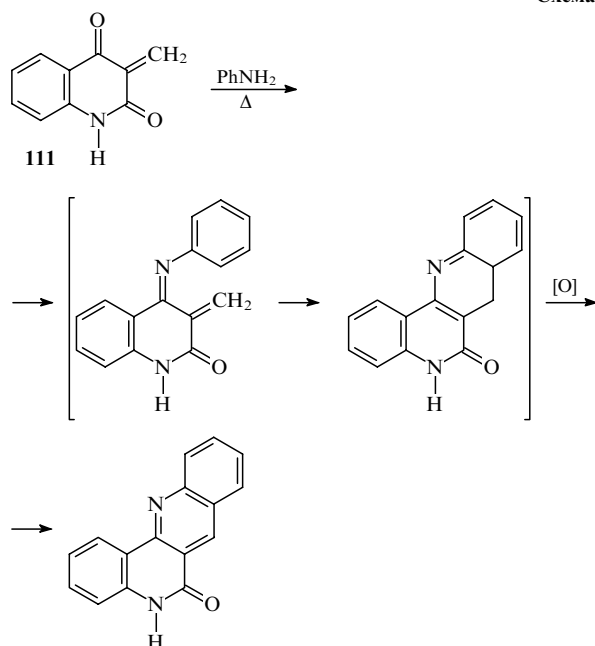
Фотоциклизация енамидов¹⁸² была использована этими же авторами для синтеза алкалоида *Naucleficine*.

Дигидропиридины **111**, образующиеся при термической циклизации 3-азагексатриенов, превращаются в ароматические соединения в результате окисления или отщепления

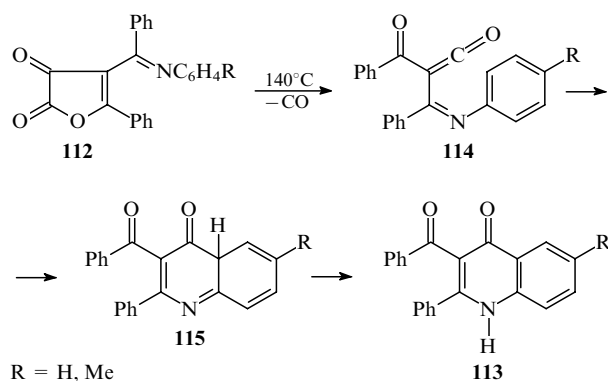


низкомолекулярных продуктов, что затрудняет исследование стереохимии этой реакции (схема 5).^{4, 183}

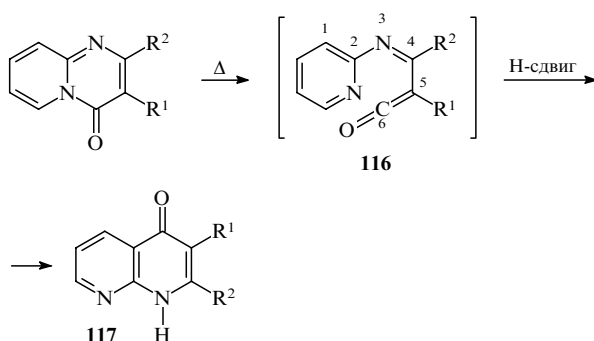
Схема 5



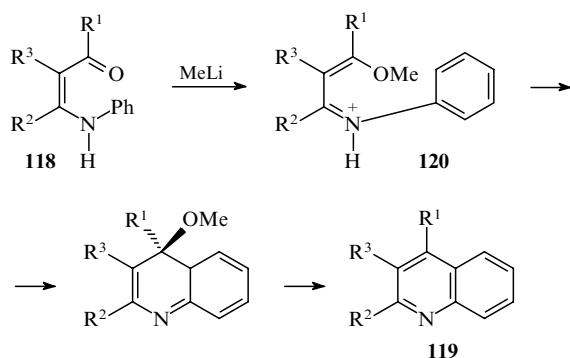
Трансформация фурандиона **112** в хинолон **113**, по-видимому, включает циклизацию иминокетенов **114** в гидропиридин **115**. Стабилизация последнего происходит в результате 1,3-сигматропного сдвига водорода.¹⁸⁴



Образование и 1,6-ЭР иминокетенов **116** лежат в основе перегруппировки пиридо[1,2-*b*]пиримидинов в пиридопиридоны **117**.¹⁸⁵



В работе¹⁸⁶ показано, что метилирование кетосаминов **118** диметилсульфатом приводит к хинолинам **119**.



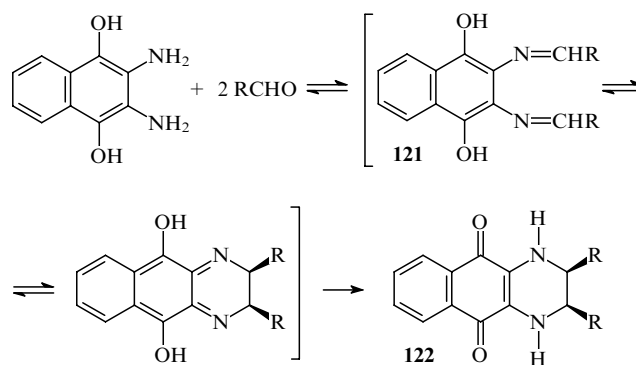
Авторы работы¹⁸⁶ предполагают, что реакция осуществляется через промежуточный катион **120**. С учетом этого можно сделать вывод, что циклизация 3-азонийгексатриенов может осуществляться не только фотохимически, но и термически.

С помощью квантовохимических расчетов показано, что замещение двух СН-групп в положениях 2 и 4, а также 2 и 5 гексатриеновой системы не должно изменять механизм циклизации.¹⁷¹ Экспериментальные данные полностью подтверждают эти выводы (схема 6).⁴

Авторы работы¹⁸⁷ показали, что азометинимины **121** циклизуются дисротаторно с образованием в конечном итоге хинонов **122**.

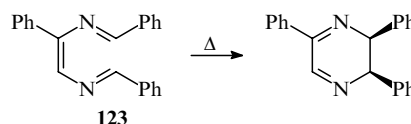
Фриман и Ким показали возможность осуществления данной реакции для нециклических 2,5-диаза-1,3,5-триенов.¹⁸⁸

Схема 6

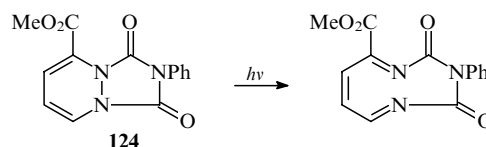


R = 2-HOC₆H₄, 2-OH-3-MeOC₆H₃,
2-OH-4-MeOC₆H₃, 2-OH-5-MeOC₆H₃,
4-MeC₆H₄, 4-NH₂C₆H₄

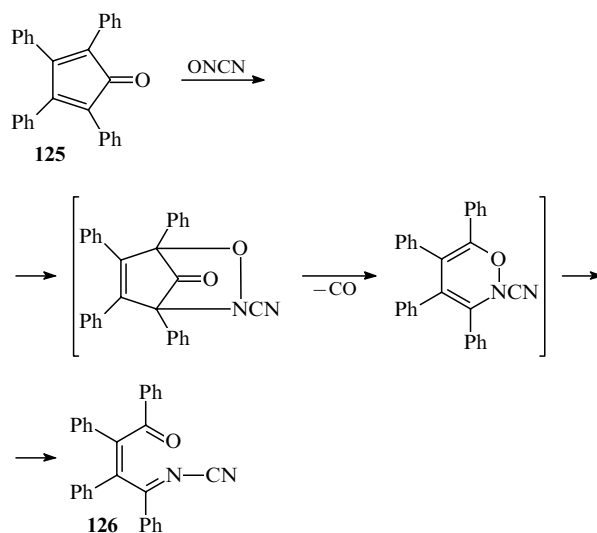
Более строгое доказательство дисротаторного механизма циклизации было дано Падвой и соавт.¹⁸⁹ при изучении циклизации триена **123**.



Примером реакции, в которую вовлечена 1,6-диазагексатриеновая система, является фотохимическое раскрытие дигидропиридазина **124**.¹⁹⁰

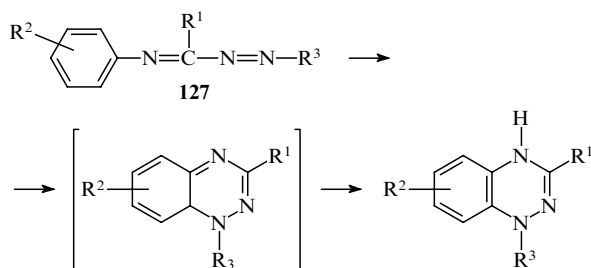


1,6-Диаза-1,3,5-гексатриены более устойчивы, чем их циклические изомеры. По-видимому, это относится и к системам, содержащим в терминальных положениях другие гетероатомы с неподеленными электронными парами. Так, в реакции циклопентадиена **125** с нитрозоцианом чисто и с высоким выходом образуется 1-окса-6-аза-1,3,5-гексатриен **126**.¹⁹¹

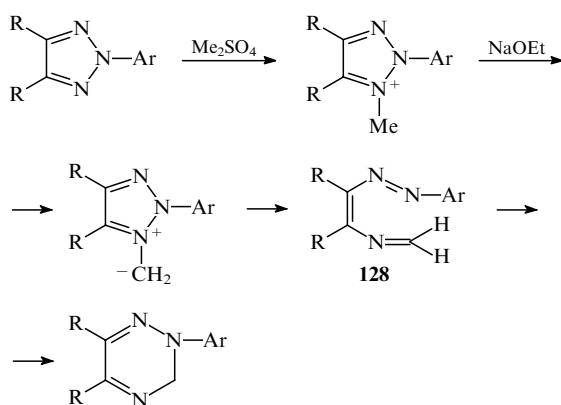


Нуклеофильное замещение в ряду пиримидинов, протекающее по механизму ANRORC, открытое и детально изученное Вандерплазом и соавт.^{192,165}, включает в качестве одной из стадий 1,6-ЭР 1,5-диазагексатриенов.

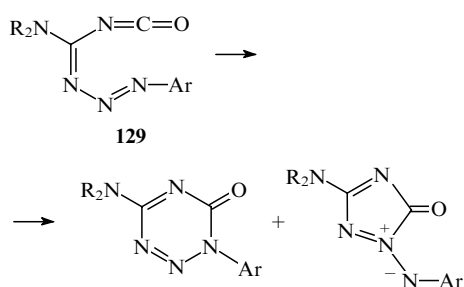
К 1,6-ЭР триеновых систем с тремя атомами азота относятся реакции циклизации 1,4-диарил-1,2,4-триаза-1,3-диенов **127**,¹⁹³ 1-арил-1,2,5-триазадиенов **128**,^{175,176} а также ароматических и гетероароматических солей диазония, которые будут рассмотрены в следующем разделе.



$R^1, R^2, R^3 = H, Me, Ar, COMe, CPh, CO_2Alk$



Циклизация изоцианатов **129** представляет собой пример ЭР триенов с четырьмя атомами азота.¹⁹⁴



2. Циклизация гетероциклических диазосоединений и солей диазония

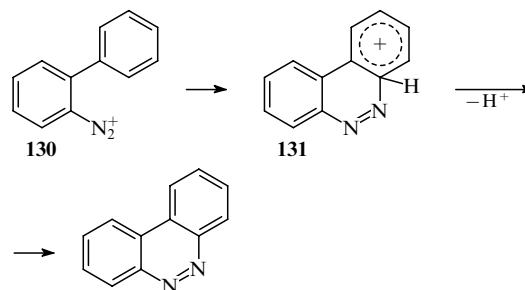
Одним из возможных механизмов циклизации ароматических солей диазония и гетероциклических диазосоединений, в молекулах которых в орто-положении имеются группы, содержащие кратные связи, является монороторная 1,6-электроциклическая реакция.

Эта реакция широко применяется в синтезе разнообразных шестичленных гетероциклических соединений, таких как пиазины, ν-триазины и тиадазины.

Поскольку эти процессы имеют много общих черт, их описание приводится в отдельном разделе.

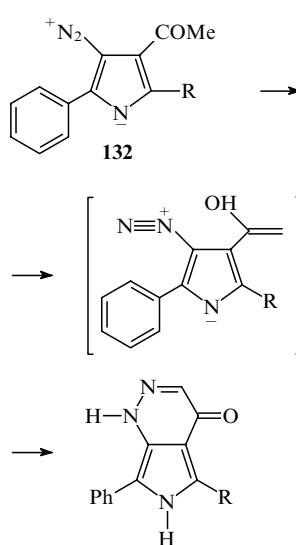
а. Образование связи N—C

Циклизация солей диазония и гетероциклических диазосоединений, содержащих в β-положении винильную группу (реакция Видмана—Штермера), для арилпроизводных **130** трактуется как внутримолекулярное азосочетание.^{195–198}



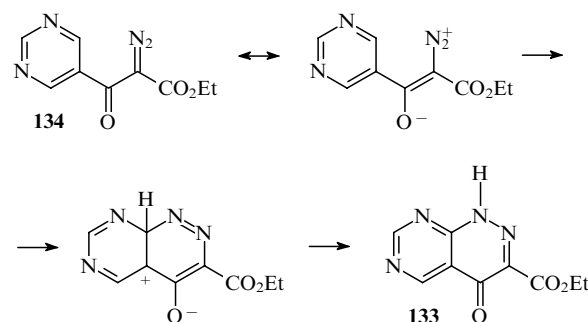
К сожалению, в литературе не представлены экспериментальные и теоретические исследования механизма этой реакции; промежуточные комплексы **131** не охарактеризованы, не выяснено влияние π-системы на энергетику циклизации, не проведены кинетические исследования.

Можно предположить, что по сходному механизму происходит циклизация диазокетонов **132**. Интересно отметить, что в реакции участвует не ароматический цикл, а метилкетонная группа, предположительно, в енольной форме.¹⁹⁹



$R = H, Me$

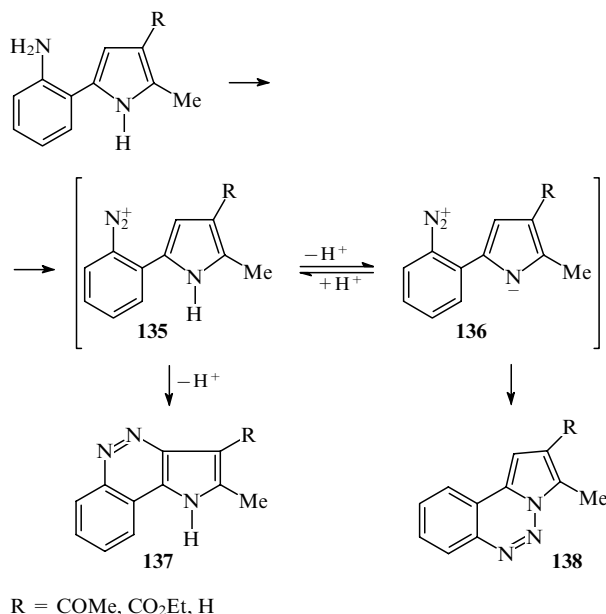
Для осуществления этой реакции требуется присутствие серной кислоты. Так, при нагревании в ДМФА исходное соединение **132** остается неизменным.¹⁹⁹



Конденсированные пиридазины **133** образуются также при циклизации пиримидиндиазокетонов **134**.^{200, 201}

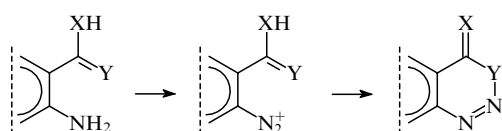
Если в молекуле диазосоединения в орто-положении к диазониевой группе расположен пиррольный цикл, реакция, в зависимости от pH среды, может осуществляться по двум направлениям, с образованием связи C—N или N—N.^{202, 203}

Авторы работы²⁰³ объясняют полученные данные существованием кислотно-основного равновесия между диазосоединениями **135** и **136**, каждое из которых дает свой продукт циклизации — **137** и **138** соответственно.

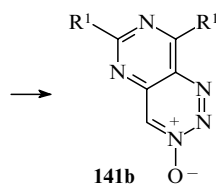
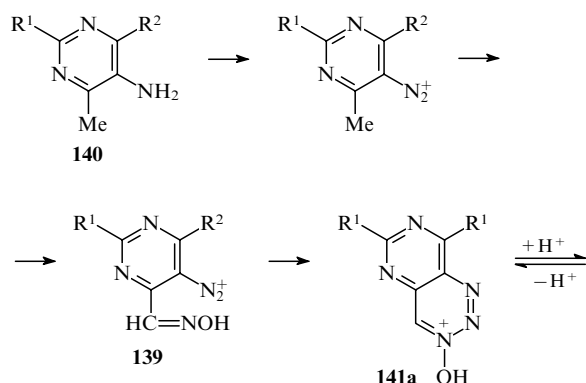


б. Образование связей N—N и N—S

Диазотирование гетероциклических и ароматических аминов, имеющих в орто-положении амидную, амидиновую и тиаомидную группу, приводит, через промежуточные диазосоединения, к образованию конденсированных 1,2,3-триазинов и тиадiazинов.

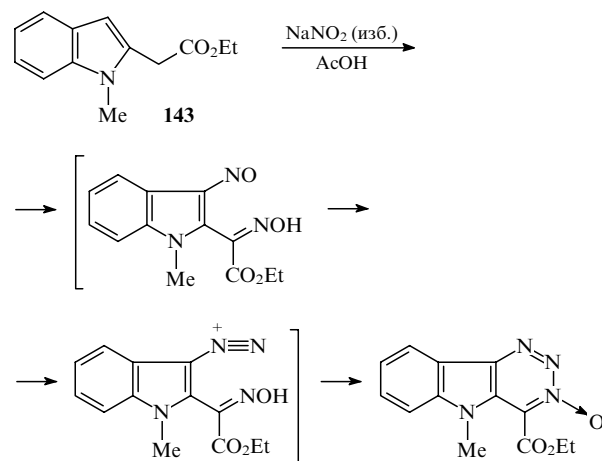
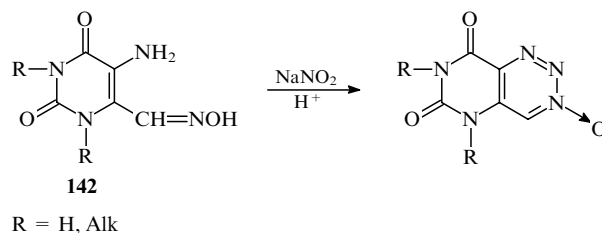


X, Y = O, S, NR



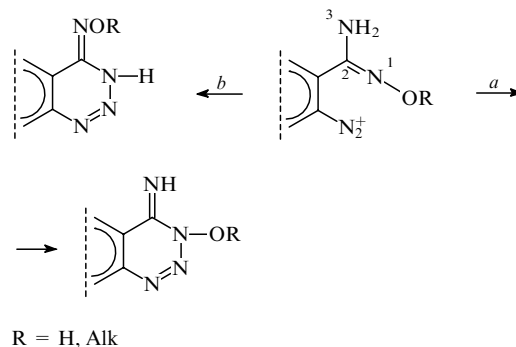
Так, диазооксимы **139**, образующиеся из аминов **140** в результате реакций диазотирования и нитрозирования, циклизуется в пиримидо[4,5-*d*]-1,2,3-триазины **141**.^{196, 204}

Взаимодействие с азотистой кислотой аминов **142**¹⁹⁶ и индолов **143**²⁰⁵ дает аналогичные результаты.

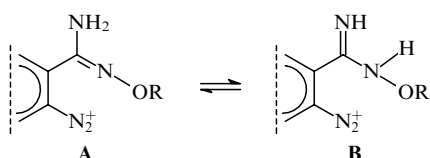


Диазосоединения, содержащие амидиноксимную группу, в принципе, могут циклизоваться по двум направлениям — с участием атомов N(1) и N(3).

Однако, как показано в работах^{196, 206}, в этой реакции происходит образование связи N—N с атомом N(1), связанным с атомом кислорода (путь *a*).



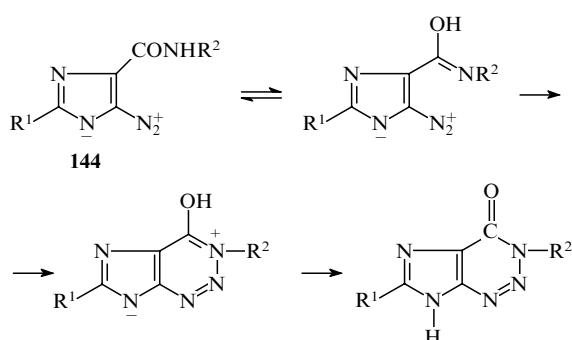
Более высокая реакционная способность атома азота, связанного с атомом кислорода, может быть объяснена или α -эффектом неподеленной электронной пары атома кислорода, или существованием амидиноксимов полностью в таутомерной форме **A** и высокого энергетического барьера для превращения формы **A** в форму **B**.



R = H, Alk

Подтверждением данных о более высокой реакционной способности амидного атома азота, связанного с гетероатомом с неподеленной электронной парой, является цикл работ Мокрушина и соавт.^{192–195} по циклизации гетероциклических диазосоединений, содержащих в орто-положении амидную,[†] гидроксиламидную и гидразидную группы.^{207–210}

Авторы работ^{207–210} показали, что диазосоединения **144** ($R^2 = \text{H, Alk, Ar}$), несмотря на их склонность к циклизации, могут быть выделены и охарактеризованы спектрально. Но это не относится к соединениям **144** с $R^2 = \text{OH, NH}_2$ и $\text{N} = \text{CHAr}$.

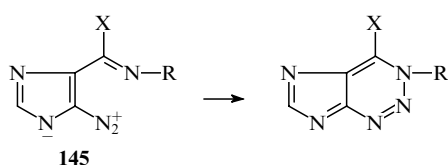


$R^1 = \text{H, SMe, SAR, SHet, SH, Ph}$;

$R^2 = \text{H, Alk, Ph, OH, NH}_2, \text{NCH}_2\text{Ar}$

Они циклизуются уже в процессе получения, что свидетельствует об их более высокой реакционной способности по сравнению с другими представителями этого ряда.

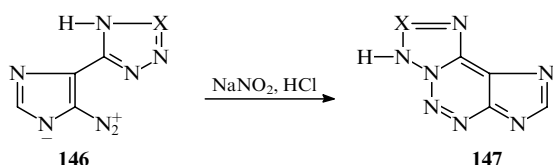
Гетероциклические диазосоединения **145**, содержащие амидиновую и имидатную группы, также циклизуются в триазины в условиях синтеза.¹⁹⁶



X = OAlk, NH_2 , SMe

Тем не менее, Мокрушину и соавт.²¹⁶ удалось выделить и охарактеризовать спектрально диазосоединения **145** (X = SMe).

Циклизация диазосоединений **146**, в которых амидиновая группа представлена триазольным или тетразольным цик-



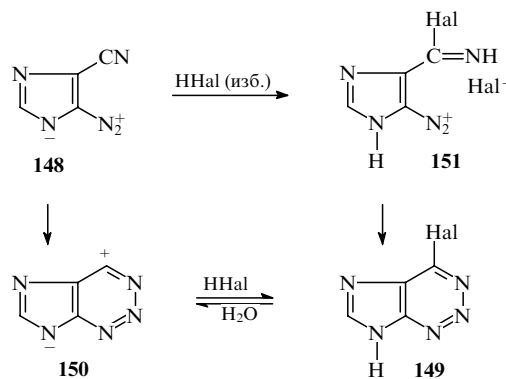
X = CH, N

[†] Циклизация диазосоединений с *o*-амидной группой как способ получения конденсированных триазинов представлена в многочисленных публикациях.^{207–215}

лом, приводит к образованию трициклических соединений **147**.^{217–219}

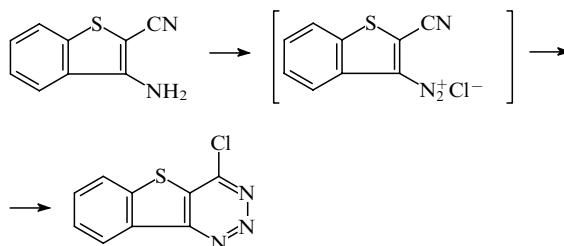
Диазосоединения **148**, содержащие цианогруппу в орто-положении, под действием хлористого или бромистого водорода превращаются в имидзотриазины **149**.^{220, 221} В водных средах реакция протекает в обратном направлении.

Авторы^{220, 221} предположили, что эта реакция осуществляется через промежуточное соединение **150**. Однако, по нашему мнению, более вероятен механизм, включающий в качестве промежуточного соединения диазоимин **151**.

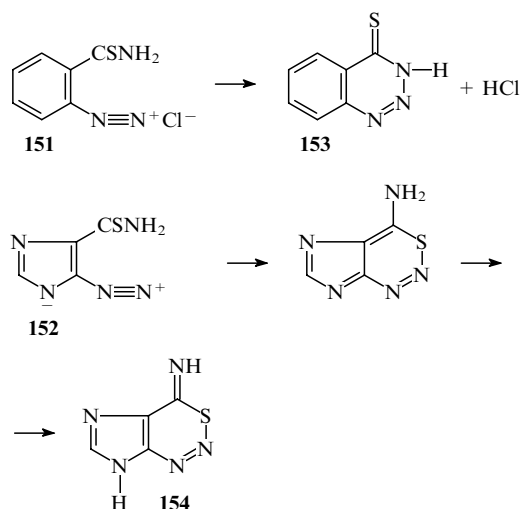


Hal = Cl, Br

Аналогичную реакцию, но в других системах наблюдали Бек и Яхнер.²²²

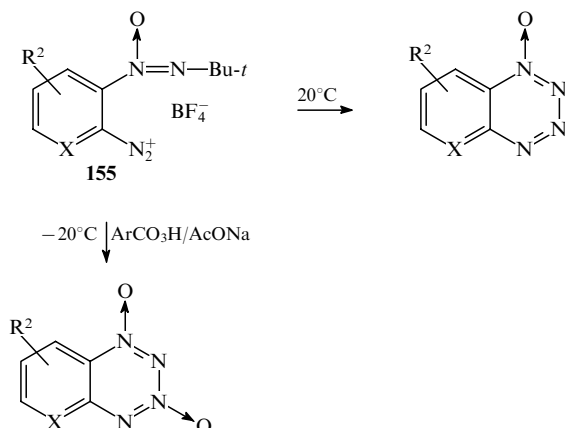


Интересно отметить, что циклизация ароматических солей диазония **151** и гетероциклических диазосоединений **152**, имеющих в молекуле тиокарбамоильную группу, осуществляется по различным направлениям с образованием 1,2,3-триазинтионов **153**^{223, 224} и тиадизинов **154**.^{225, 226}



Непонятно, связано ли это с различной реакционной способностью диазо- и диазониевой групп или с различной термодинамической устойчивостью имидazo- и бензтиади-азинов.

Циклизация солей диазония **155**, содержащих в орто-положении азоксигруппу, приводит к *N*-оксидам гетероциклов с четырьмя атомами азота — тетразинам.^{227, 228}



3. Реакции кислородсодержащих соединений

а. Соединения с одним атомом кислорода

К этому типу процессов относится чрезвычайно интересная с точки зрения теоретических исследований и практического использования обратимая 1,6-ЭР диенонов в пираны. Она лежит в основе проявления фотохромных и термохромных

свойств спиропиранами,²²⁹ хроменами^{230, 231} и спирооксази-нами²³² и является одной из стадий разнообразных химических превращений, например пропаргиловых эфиров **156** в бензопираны **157**,⁴ пирилевых солей **158** в соли пиридиния **159**^{233, 234} (под действием алифатических и ароматических аминов) и соединений **160** в производные бензола **161** (под действием фосфоранов²³⁵ и енаминов²³⁶), а также изоксазолиевых солей **162** в 1,3-оксазины **163** (схема 7).²³⁷

Показано, что дитиоацеталь **164** при нагревании с этилацетиленидикарбоксилатом образует тиапиранон **165**. Это превращение иллюстрирует tandem перидических реакций: циклоприсоединение (ЦП), 1,4- и 1,6-ЭР и сигматропные перегруппировки (схема 8).²³⁸

Авторы²³⁸ показали, что 1,6-электроциклизация **166** в **167** имеет аналогию с масс-спектральным распадом соединения **168**.

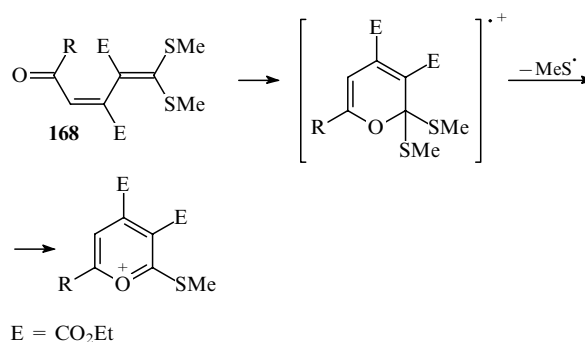
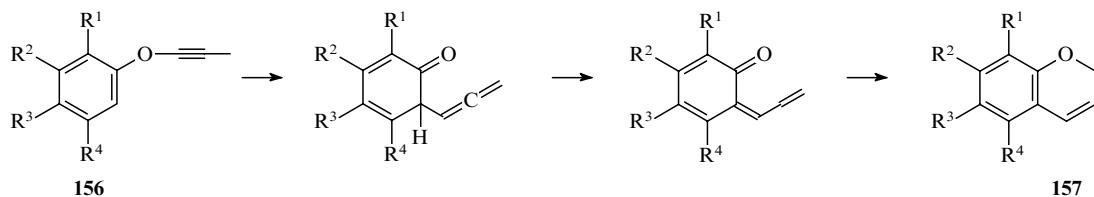
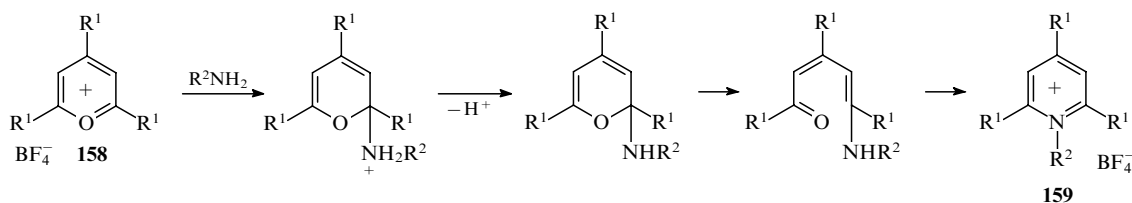


Схема 7

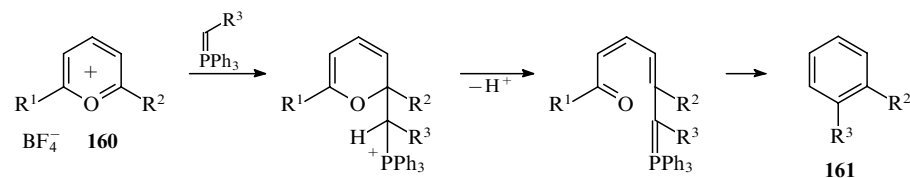


$R^1, R^2, R^3, R^4 = H, Me, Cl, OMe$

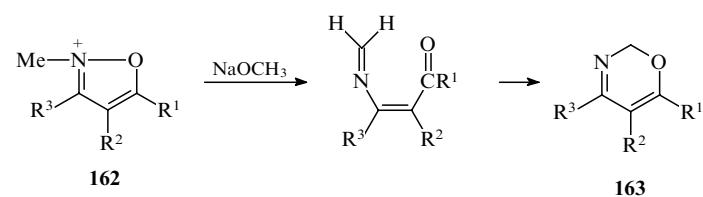


$R^1 = Ph, 4-FC_6H_4$

$R^2 = Bu, Bz, C_6H_{11}, Ph$

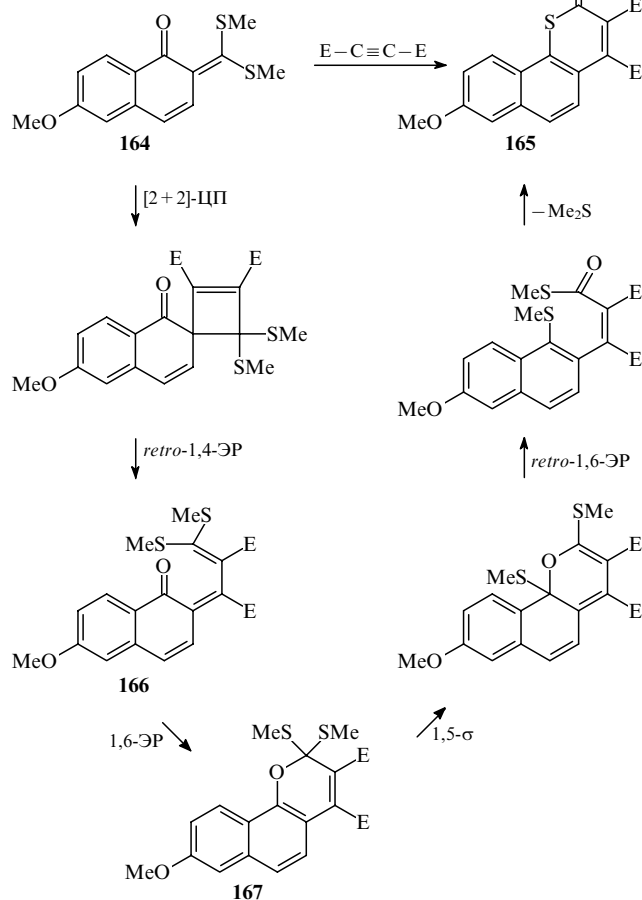


$R^1, R^2 = Me, OMe; R^3 = CO_2Et$

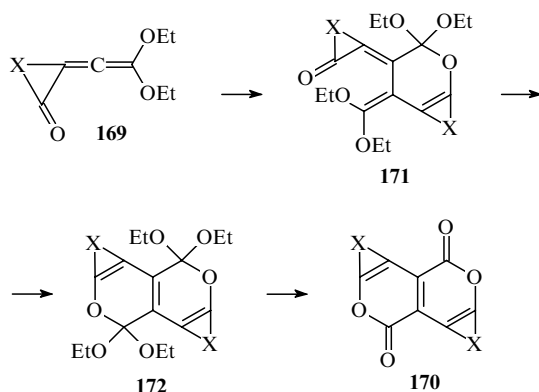


$R^1, R^2, R^3 = H, Ph$

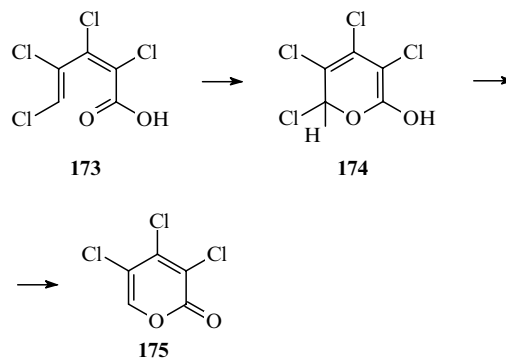
Схема 8

E = CO₂Et

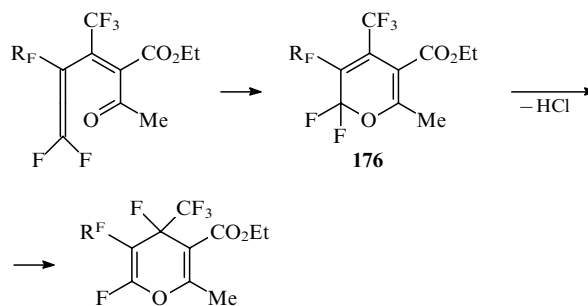
Саалфранк и соавт.²³⁹ показали, что соединение **169**, устойчивое при умеренных температурах, при термоллизе дает пиранон **170**, вероятно, в результате последовательных реакций [4+2]-ЦП, 1,6-ЭП промежуточного диенона **171** и гидролиза диацетала **172**.

X = (CH=CH)₂

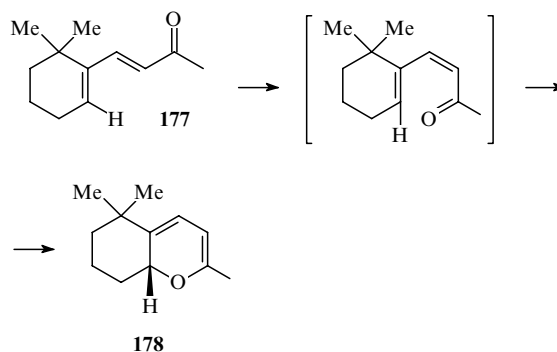
Циклизация полигалогендиенона **173** не останавливается на стадии ЭП. Образующийся 2Н-пиран **174** стабилизируется в результате отщепления молекулы галогеноводорода и превращается в пиран-2-он **175**.^{240, 241}



Стабилизация полифторированных пиранов **176** осуществляется путем 1,3-сигматропного сдвига атома фтора.²⁴²

R_F = (C₂F₅)₂CCF₃, C(CF₃)₃, C₂F₅, F

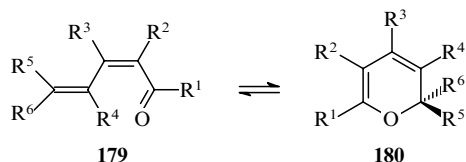
При исследовании продуктов облучения *транс*-диенона **177** (которому первоначально было приписано строение пирана **178**) с помощью спектроскопии ПМР показано, что при 55°C продукты на 18.8% состоят из диенона **177** и на 82.2% из 2Н-пирана **178**.⁴



Показано, что замыкание цикла в *цис*-β-иононе — быстрая мономолекулярная реакция, которая мало чувствительна к растворителю.⁴ Энтальпия и энтропия активации этого процесса составляют 20 ккал·моль⁻¹ и -5 отн. ед., в то время как для циклизации *цис,цис*-1-циклогексенил-1,3-пентадиена эти величины составляют 34 ккал·моль⁻¹ и -5 отн. ед. соответственно. Таким образом, замещение концевой метиленовой группы на атом кислорода снижает энергию активации на 14 ккал·моль⁻¹. В книге Марвелла⁴ предложено несколько причин, объясняющих этот феномен.

Имеющиеся в литературе данные не позволяют сделать выводы о влиянии электронодонорных и электроноакцепторных свойств заместителей на скорость этой 1,6-ЭП.

По данным Бенсона (см.⁴), разность энтальпий образования *цис*-пентадиенов и α-пиранов составляет -0.1 ккал·моль⁻¹. Поэтому в отсутствие других сильных взаимодействий равновесие между диенонами и пиранами будет определяться энтропийными факторами.



R¹–R⁶ = H, Alk, OAlk, NHAlk, COOAlk, COAlk, CN, Ar

Систематическое и детальное исследование влияния структуры на равновесие между диенами и изомерными им 2Н-пиранами проведено Красной с соавт.^{243–248} Они показали, что увеличение стерических взаимодействий между заместителями в α- и γ-положениях, а также введение в β-положение диметиламиногруппы смещает равновесие в сторону пирановой формы, а с увеличением способности растворителя к специфической сольватации возрастает доля диеновой формы. Среди соединений, содержащих бром или этоксигруппу (179, R⁴ = Br, OEt), сольватохромия выражена в наибольшей степени. В гексане или тетрахлорэтилене они находятся в виде 2Н-пиранов, а в воде или в смеси воды и метанола — в виде диенона.

Интересно отметить, что содержание валентных изомеров может зависеть от агрегатного состояния вещества. Так, соединение 179 (R¹, R² = –(CH₂)₄–, R⁴ = OEt) в кристаллическом состоянии существует как диенон 179, а в растворе или расплаве — в виде двух изомеров, диенона 179 и пирана 180.

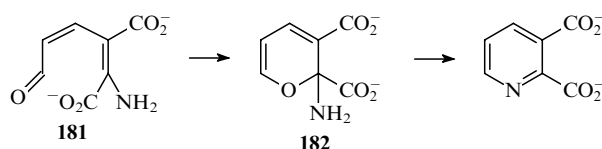
Авторы^{242–249} объясняют обнаруженные ими закономерности тем, что при увеличении стерических препятствий между заместителями R⁵ и R³, а также R⁴ и СО равновесие смещается в сторону благоприятной для циклизации *цис*-формы диенона. Их объяснения аналогичны использованным в работе²⁵⁰, где показано, что стерические взаимодействия между R³ и R⁵, а также R⁴ и СО могут иметь важное значение для реакции циклизации, а группы R⁴ и R⁶, которые сопряжены с π-системой, смещают равновесие в сторону диенона.

В связи с проявлением хроменами и спиропиранами фотохромных свойств выполнен ряд теоретических и экспериментальных работ по изучению фотохимических превращений этих соединений.^{251–260} В работе²⁵⁸ показано, что определяющим в этом процессе является синглетное состояние ¹(ππ*) спиропирана, но в фотохимической реакции происходит пересечение типа ¹(ππ*)–³(ππ*) или ¹(ππ*)–³(ππ*).

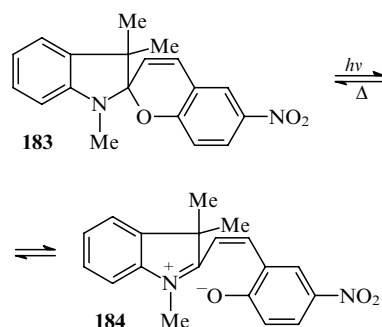
Однако Холманский и соавт.²⁵⁹ считают, что эти процессы не полностью объясняют природу первичного фотохимического акта в спиропиранах.

Быстрые превращения диенонов и 2Н-пиранов являются причиной легкой изомеризации ретиналя относительно двойных связей.^{261, 262} Показано, что восстановление пиранов осуществляется через первоначально образующиеся диены.^{263, 264}

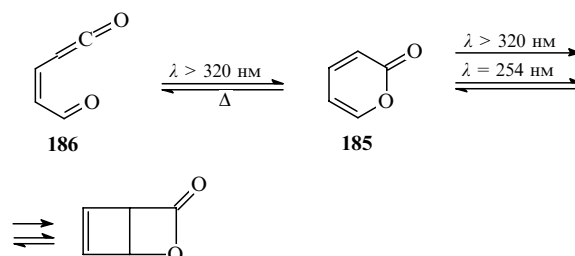
В связи с высокой чувствительностью равновесия между диенами и 2Н-пиранами к влиянию pH среды, температуры и облучению светом, в работе¹⁸ высказано предположение о важной роли этой ЭР в биохимических процессах живых организмов. Работа²⁶⁵ является подтверждением этой гипотезы. В ней показано, что в биосинтезе пиридин-2,3-дикарбоксилата у животных одной из ключевых стадий является циклизация 2-амино-β-карбоксимуконат-ε-семиальдегида 181 в пиран 182.



В связи с этим следует отметить также, что система 183 ↔ 184 работает как переносчик аминокислот через липосомы.²⁶⁶

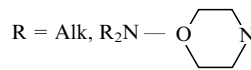
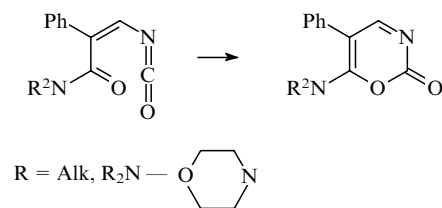


Замена концевой двойной связи кетеновой группой в диенонах приводит к смещению равновесия в сторону циклической формы.⁴ Низкотемпературный фотолиз пиранона 185 позволяет идентифицировать кетен 186, который необратимо превращается в исходное соединение после прекращения УФ-облучения.^{267–269}

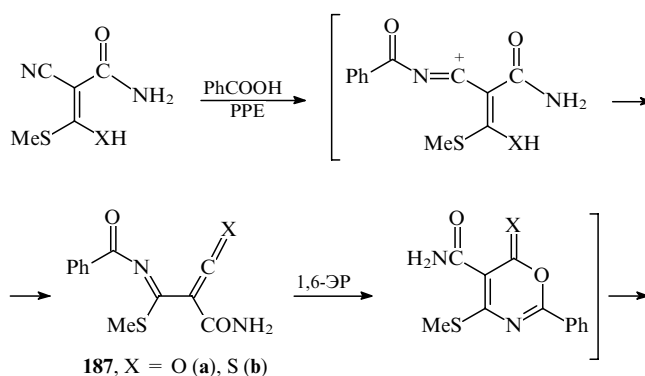


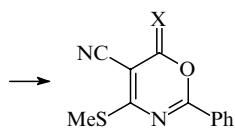
Этот факт позволил провести кинетическое исследование циклизации кетена 186. Энергия активации кетена равна 9.4 ккал·моль^{–1}, а его время жизни при 26.5°C составляет всего 2.4 мкс.

Изоцианаты, содержащие 2-азадиеновую систему, также легко циклизуются в оксазины.^{270–272}



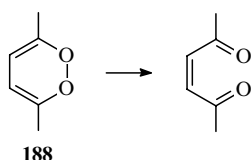
Показано, что 1,6-ЭР азааналогов соединения 186 — кетенов 187a и тиокетенов 187b — является одной из стадий O,N- и N,N-двойных перегруппировок.^{273, 274}



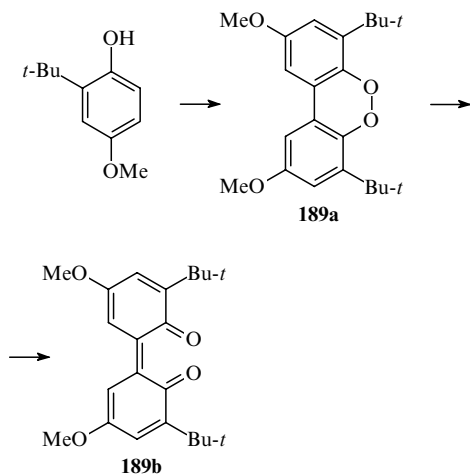


б. Соединения с двумя атомами кислорода

Реакция раскрытия потенциального 1,2-диоксина **188** согласно работе⁴ должна иметь низкую энергию активации и быть в большой степени экзотермичной.



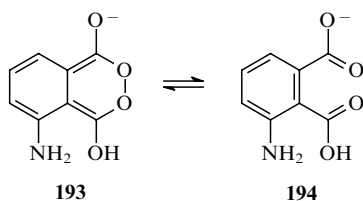
Тем не менее, авторам²⁷⁵ удалось получить его производное — диоксин **189a** — при окислении 2-*tert*-бутил-4-метоксифенола. Бесцветное соединение **189a** окрашивается в глубокий синий цвет при растворении в неполярных растворителях, по-видимому, за счет превращения в дикетон **189b**.



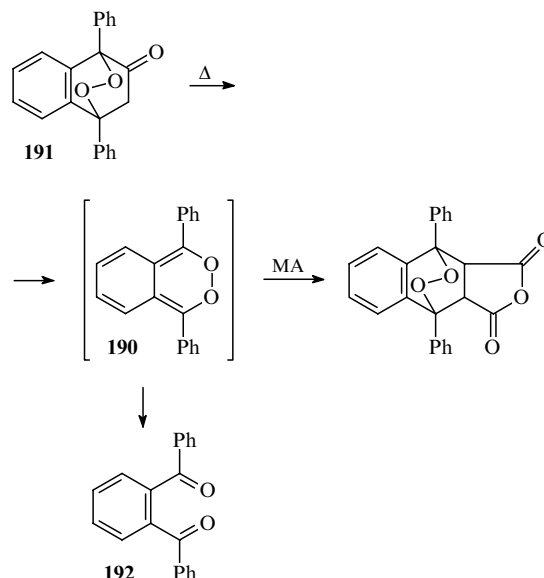
Доказательство существования *o*-ксилиленпероксида **190** как интермедиата при разложении соединения **191** было получено химическим методом при реакции его с малеиновым ангидридом (МА). В отсутствие малеинового ангидрида происходит электроциклическое раскрытие диоксинового цикла и образование *o*-дифенилбензола **192** (схема 9).²⁷⁶

При получении соединения **192** наблюдается хемилюминесценция, что свидетельствует о его существовании в возбужденном состоянии.

В дискуссии о хемилюминесценции Мичл²⁷⁷ предположил, что эндопероксид **193** является прямым предшественником люминесцирующего фталат-иона **194** и представил качественные аргументы, объясняющие, почему разрыв связи O—O приводит к химическому возбуждению.



Модель Мичла наиболее ясно демонстрируется качественной корреляционной диаграммой МО (рис. 2).



В эндопероксиде **193**: $a+b$ — связывающая, $a-b$ — анти-связывающая орбитали. При увеличении расстояния O—O энергии двух орбиталей приближаются друг к другу. В быстрой неадиабатической реакции электроны не имеют достаточно времени для перехода на орбиталь другой симметрии. Это приведет к незаполнению $a-b$ -орбитали, в то время как НСМО будет дважды занята; т.е. мы приходим к дважды возбужденному состоянию, переход из которого в основное сопровождается хемилюминесценцией.

Качественная модель Мичла была развита и уточнена квантовохимическими расчетами в приближении НАМ (Hydrogen Atom in Molecule).¹⁶⁰

Авторы¹⁶⁰ показали, что для проявления феномена хемилюминесценции важны два пересечения на корреляционных диаграммах МО.

Энергия активации раскрытия эндопероксидного цикла **193** составляет всего 6 ккал·моль⁻¹. Шустер и соавт.²⁷⁸ продемонстрировали неожиданную стабильность *o*-ксилиленпероксида **195**.

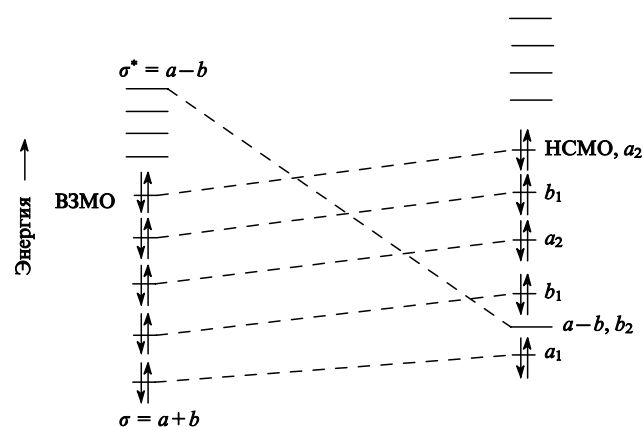
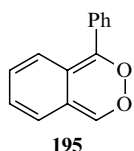


Рис. 2. Качественная корреляционная диаграмма МО соединений **193** и **194**

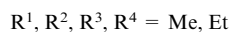
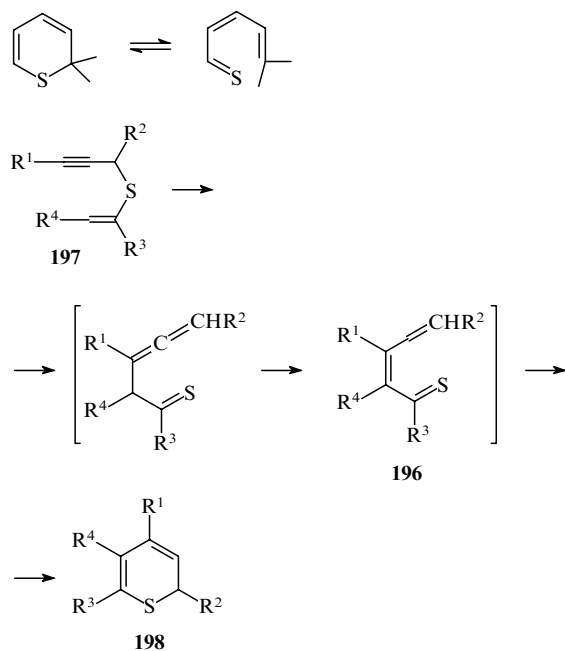


Расчеты в приближении НАМ объясняют такую зависимость следующим образом: замена фенила на ОН-группу приводит к увеличению энергии ВЗМО и снижению НСМО, что уменьшает энергетическую щель и способствует неадиабатическому переходу, снижая тем самым энергию активации раскрытия цикла.¹⁶⁰

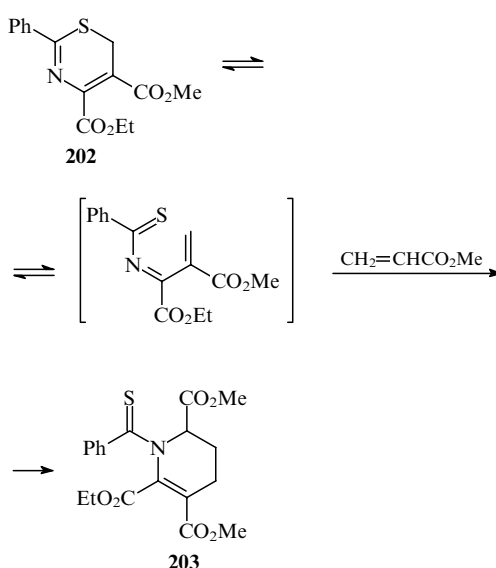
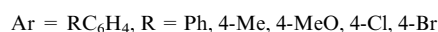
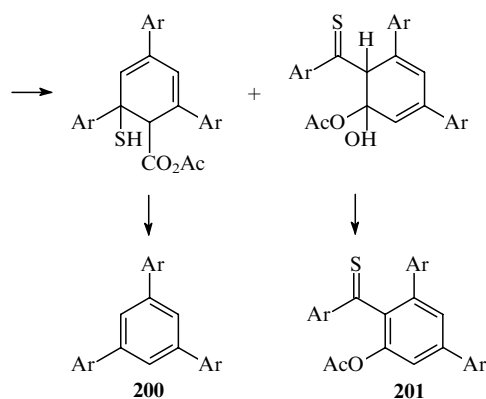
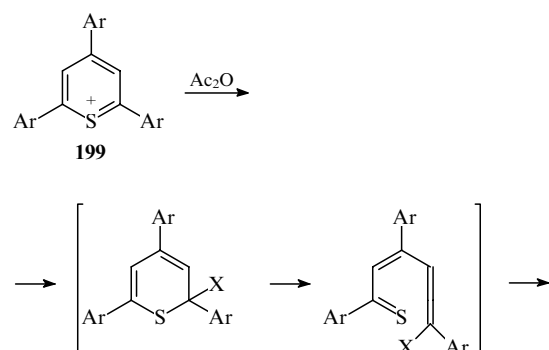
Пичко¹³⁸ на основании расчетов реакции перехода бутен-1,4-диола в 1,2-диоксациклогексадиен в приближении MINDO/3 делает вывод о «дисротаторном» механизме циклизации этого соединения.

4. Реакции серосодержащих соединений

Расчетами по MINDO/3 показано, что тиопираны значительно стабильнее их цепных изомеров.²⁵⁴ Экспериментальные данные полностью согласуются с расчетными. Так, 1-тиагексатриен **196**, образующийся из сульфида **197**, циклизуется в тиопиран **198** в условиях его получения.⁴

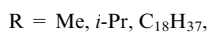
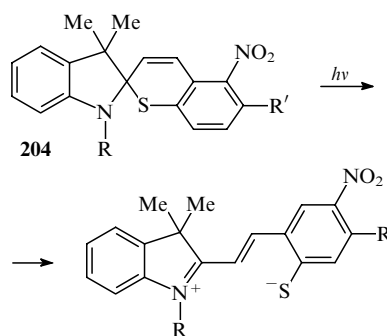


Тем не менее, описанные в работе²⁷⁹ трансформации тиопирилевых солей **199** в соединения **200** и **201** под действием уксусного ангидрида,²⁷⁹ и тиазина **202** в пиридин **203** в



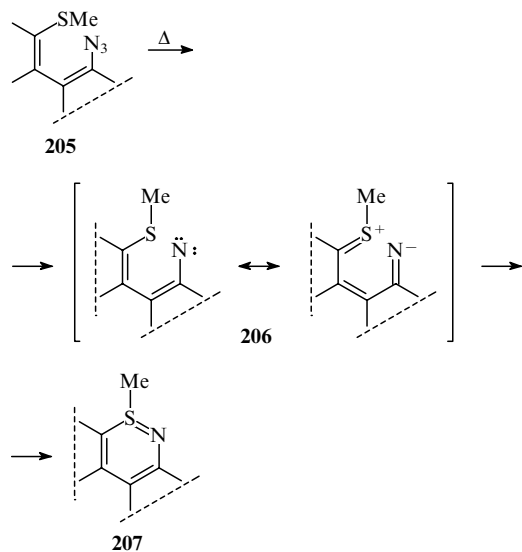
присутствии диенофила²⁸⁰ подтверждают возможность осуществления электроциклического раскрытия тиопиранового цикла.

Опубликованы данные о проявлении фотохромных свойств спиро-тиопиранами **204** — структурными аналогами спиро-тиранов **183**.²⁸¹ Авторы²⁸¹ предполагают, что фотохромизм этих соединений связан с электроциклическим раскрытием тиопиранового цикла.



Теоретические и экспериментальные исследования²⁸² показали, что 1,2-дитиины, также как и тиопираны, более стабильны, чем изомерные им 1,6-дитиагексатриены.

При термоллизе арил-, гетероарил- и винилазидов **205**, содержащих тиозфирную группу, первоначально образуются нитрены **206**, циклизующиеся затем в тиазины **207**.²⁸³



Циклизация соединений **206** может осуществляться по электроциклическому механизму или за счет взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота и вакантной орбитали, локализованной на атоме азота, т.е. по гетероэлектроциклическому механизму.⁵ К сожалению, теоретические исследования этой реакции не проводились.

* * *

Наряду с поразительными успехами в применении 1,6-электроциклических реакций для синтеза целого ряда различных практически важных веществ и в приложении ее для понимания процессов, проходящих в живой природе, имеется лишь небольшое число публикаций, в которых исследуется тонкий механизм 1,6-ЭР с использованием расчетных методов.

До настоящего времени не ясно, чем обусловлена низкая энергия активации в реакциях 1,3,5-гексатриенов, двойная связь которых входит в алленовую и гетероалленовую группы, не выявлены причины аномальной устойчивости гетероаналогов норкарadiens и роль π-системы при циклизации ароматических солей диазония, содержащих в орто-положении винильную и азометиновую группу.

Несомненно, решение этих проблем приведет к более полному пониманию закономерностей электроциклических реакций.

Литература

1. Р.Вудворд, Р.Гофман. *Сохранение орбитальной симметрии*. Мир, Москва, 1971
2. К.Фукуи. *Acc. Chem. Res.*, **4**, 57 (1971)
3. Н.С. Longuet-Higgins, E.W. Abrahamson. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2045 (1965)
4. E.N. Marvell. *Thermal Electrocyclic Reactions*. Interscience, New York, 1980
5. В.А. Бакулев, В.Г. Карцев, В.С. Мокрушин. *Химия гетероцикл. соединений*, 1443 (1989)
6. В.А. Бакулев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1155 (1993)
7. К.Е. Lewis, H. Steiner. *J. Chem. Soc.*, 3080 (1964)
8. M.G. Evans, M. Polanyi. *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 11 (1938)
9. E.N. Marvell. *Tetrahedron*, **29**, 3791 (1973)
10. В.К. Carpenter. *Tetrahedron*, **34**, 1877 (1978)
11. Б.Я. Симкин, В.М. Минкин, Л.Е. Новорождин. *Химия гетероцикл. соединений*, 76 (1974); 1186 (1978)
12. А. Komornicki, J.W. McIver. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5798 (1974)
13. N.A. Pichko, B. Ya. Simkin, V.I. Minkin. *TEOCHEM*, **188**, 129 (1989)
14. Н.А. Пичко, Б.Я. Симкин, В.И. Минкин. *Докл. АН СССР*, **292**, 916 (1987)
15. Н.А. Пичко, Б.Я. Симкин, В.И. Минкин. *Журн. орг. химии*, **27**, 1585 (1991)
16. V.A. Pichko, B. Ya. Simkin, V.I. Minkin. *J. Org. Chem.*, **57**, 7087 (1992)
17. S. Nakamura, M. Irie. *J. Org. Chem.*, **53**, 6136 (1988)
18. M. Barta. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 3339 (1978)
19. S. Nakamura, K. Uchida, A. Marakami, M. Irie. *J. Org. Chem.*, **58**, 5543 (1993)
20. I.J. Turchi, J.B. Press, J.J. McNally, M.P. Bonner, K.L. Sorgi. *J. Org. Chem.*, **58**, 4629 (1993)
21. G. Gatti, M. Barzaghi, M. Simonetta. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 878 (1985)
22. J.E. Baldwin, V.P. Reddi, B.A. Hess, L.J. Schaad. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8555 (1988)
23. C.W. Bock, P. Georg, J.J. Stezowski, J.P. Glusker. *Struct. Chem.*, **1**, 33 (1990)
24. P.E. Share, K.L. Kompa, S.D. Peyerimhoff, M.C. van Hemert. *Chem. Phys.*, **120**, 411 (1988)
25. A. Padwa, L. Brodsky, S. Clough. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6767 (1972)
26. W. Eberbach, J.C. Carre. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1145 (1980)
27. G. Boche, F. Heidenhain, B. Staudigl. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 4201 (1979)
28. L.D. Quin, N.S. Rao, R.J. Topping, A.T. McPhail. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4519 (1986)
29. B. Matuszewski, A.W. Burgstahler, R.S. Givens. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6874 (1982)
30. C.N. Bamford, C.F.H. Tipper. In *Comprehensive Chemical Kinetics*. V.9. Elsevier, Amsterdam, 1973
31. M.R. Wilkott, R.L. Carqil, B.A. Sears. *Prog. Phys. Org. Chem.*, **9**, 25 (1972)
32. L.A. Paquette, Y. Hanzawa, G.J. Heffernon, I.F. Blount. *J. Org. Chem.*, **47**, 265 (1982)
33. W. Grimme, J. Lex, T. Schmidt. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **12**, 1268 (1987)
34. M.M. Rahman, B.A. Secor, K.M. Morgan, P.R. Shafer, D.M. Lemal. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5986 (1990)
35. W. Bauer, J. Daub, G. Maas, M. Michna, K.M. Rapp, J.J. Stezowski. *Chem. Ber.*, **115**, 99 (1982)
36. G. Boche, R. Eiben. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1289 (1985)
37. W.B. Jennings, M. Rutherford, D.R. Boyd, S.K. Agarwal, N.D. Sharma. *Tetrahedron*, **44**, 7551 (1988)
38. D.R. Boyd, M.E. Stubbs. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2554 (1983)
39. Ж.А. Красная, Т.С. Стыщенко, В.С. Богданов, А.С. Дворников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1323 (1989)
40. P.J. Reid, S.J. Doiq, R.A. Mathies. *Chem. Phys. Lett.*, **156**, 163 (1989)
41. P.J. Reid, S.J. Doiq, S.D. Wickham, R.A. Mathies. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4754 (1993)
42. J.S. Burnier, W.L. Jorgensen. *J. Org. Chem.*, **49**, 3001 (1984)
43. J.J.M. Lamberts, T.J.H.M. Cuppen, W.H. Laarhoven. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1819 (1985)
44. J.J.M. Lamberts, W.H. Laarhoven. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1736 (1984)
45. J.J.M. Lamberts, W.H. Laarhoven. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **103**, 131 (1984)
46. H. Heimgartner, H.-J. Hansen, H. Schmid. *Helv. Chim. Acta*, **55**, 1385 (1972)
47. H. Venkataraman, J.K. Cha. *J. Org. Chem.*, **54**, 2505 (1989)
48. C. Fehr, J. Galindo, O. Guntern. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4021 (1990)
49. T. Laird, W.D. Ollis, I.O. Sutherland. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1473 (1980)
50. M. Hanack, R. Rieth. *Chem. Ber.*, **120**, 1659 (1987)
51. P. Magnus, T. Pitterna. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 541 (1991)
52. P. Magnus, S.M. Fortt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 544 (1991)
53. A.G. Myers, P.J. Proteau, T.M. Handel. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7212 (1988)
54. S. Yasuhiro, B. Yuri, S. Kozo, S. Masayuki. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 957 (1992)
55. D.R. Langley, J. Golik, B. Krishnan, T.W. Dayle, D.L. Beveridge. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 15 (1994)

56. R.Nagata, H.Yamanaka, E.Murahashi, I.Saito. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 2907 (1990)
57. Y.W.Andelmichael, Yu.G.Gu, K.K.Wang. *J. Org. Chem.*, **57**, 794 (1992)
58. W.H.Okamura, R.Peter, W.Reischl. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1034 (1985)
59. N.A.Porter, D.J.Hogenkamp, F.F.Khouri. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2402 (1990)
60. D.W.N.Benzies, P.M.Fresneda, R.A.Jones, H.McNab. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1651 (1986)
61. A.Enhsen, K.Karabelas, J.M.Heerding, H.W.Moore. *J. Org. Chem.*, **55**, 1177 (1990)
62. R.L.Danheiser, D.D.Cha. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1527 (1990)
63. D.J.Krysan, A.Gurski, L.S.Liebeskind. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1412 (1992)
64. L.Capuano, C.Wamprecht, A.Willmes. *Chem. Ber.*, **115**, 3904 (1982)
65. S.T.Perri, H.W.Moore. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1897 (1990)
66. S.L.Xu, H.W.Moore. *J. Org. Chem.*, **54**, 4024 (1989)
67. R.L.Danheiser, S.K.Gee, J.J.Perez. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 806 (1986)
68. S.T.Perri, H.J.Dyke, H.W.Moore. *J. Org. Chem.*, **54**, 2032 (1989)
69. K.Chow, N.V.Nguyen, H.W.Moore. *J. Org. Chem.*, **55**, 3876 (1990)
70. L.D.Foland, J.O.Karlson, S.T.Perri, R.Schwabe, S.L.Xu, S.Patil, H.W.Moore. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 975 (1989)
71. S.T.Perri, L.D.Foland, O.H.W.Decker, H.W.Moore. *J. Org. Chem.*, **51**, 3067 (1986)
72. N.V.Nguyen, K.Chow, J.O.Karlson, R.Doedens, H.W.Moore. *J. Org. Chem.*, **51**, 419 (1986)
73. A.Padwa, U.Chiccio, D.J.Fairfax, J.M.Kassir, A.Litrico, M.A.Semones, S.L.Xu. *J. Org. Chem.*, **58**, 6429 (1993)
74. K.Shishido, A.Yamashita, K.Hiroya, K.Fukumoto, T.Kametani. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 469 (1990)
75. K.Takeuchi. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **43**, 40 (1985)
76. E.Cyganek. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 652 (1965); **93**, 2207 (1971)
77. M.G.Banwell, R.Ourust. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4543 (1985)
78. J.E.Baldwin, B.M.Broline. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2857 (1982)
79. J.E.Baldwin, B.M.Broline. *J. Org. Chem.*, **47**, 1385 (1982)
80. L.Bruche, L.Garanti, G.Zecchi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 539 (1983)
81. A.Saba. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4657 (1990)
82. W.Adam, F.Adamsky, F.G.Klarner, E.M.Peters, K.Peters, H.Rebello, W.Rungeler, H.G.Schnering. *Chem. Ber.*, **116**, 1848 (1983)
83. U.Gockel, U.Hartmannsgruber, A.Steigel, J.Sauer. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 599 (1980)
84. G.Welt, E.Wolf, P.Fischer, B.Fohlsch. *Chem. Ber.*, **115**, 3427 (1982)
85. M.B.Rubin. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7781 (1981)
86. D.Cremer, B.Dick. *Angew. Chem.*, **94**, 877 (1987)
87. K.Takeuchi, M.Arima, K.Okamoto. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 3081 (1981)
88. E.Vogel. In *Current Trends in Organic Synthesis*. New York, 1983. P. 379
89. W.Bauer, J.Daub, G.Maas, M.Michna, K.M.Rapp, J.J.Stezowski. *Chem. Ber.*, **115**, 99 (1982)
90. И.В.Шевченко, В.П.Кухарь. *Журн. орг. хим.*, **60**, 1730 (1990)
91. K.Takeuchi, T.Kitagawa, A.Ueda, Y.Senzaki, K.Okamoto. *Tetrahedron*, **41**, 5455 (1985)
92. H.S.Rzepa, P.Molina, M.Alajarin, A.Fidel, M.Balci. *Turk. J. Chem.*, **16**, 42 (1992)
93. E.Vogel, T.Scholl, J.Ley, G.Holmicher. *Angew. Chem.*, **94**, 878 (1982)
94. N.Tokitoh, R.Okazaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1856 (1987)
95. R.Ikazaki, T.Hasegawa, Y.Shishida. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5271 (1984)
96. M.G.Banwell, B.Halton, T.W.Hambley, N.K.Ireland, C.Papamihal, S.G.G.Russell, M.R.Snow. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 715 (1992)
97. W.Lauge, W.Tuckmantel. *Chem. Ber.*, **122**, 1765 (1989)
98. D.R.Boyd. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, V5. (Eds A.R.Katritsky, C.W.Rees). Pergamon Press, Oxford, 1984
99. D.R.Boyd, D.M.Jerina. In *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*. (Eds A.Weissberger, E.C.Taylor). *Small Ring Heterocycles. V. 42, Part 3*. (Ed. A.Hassner). Wiley-Interscience, New York, 1985. P. 187
100. G.S.Shirwalker, M.V.Bhat. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **37**, 67 (1984)
101. K.Kobayashi, K.Mutai, M.Kobayashi. *Tetrahedron Lett.*, 5003 (1979)
102. G.Markl, K.Hokenwarter, M.L.Ziegler, B.Nuber. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4849 (1990)
103. J.D.Wilkey, G.B.Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2149 (1991)
104. J.M.Daly, D.M.Jerina, B.Witkop. *Experientia*, **28**, 1129 (1972)
105. D.R.Boyd, M.G.Burnett, R.M.E.Greene. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 595 (1983)
106. M.J.McManus, G.A.Berchtold, D.R.Boyd, D.A.Kennedy, J.F.Malone. *J. Org. Chem.*, **51**, 2781 (1986)
107. T.Kobayashi, M.Nitta. *Heterocycles*, **29**, 1399 (1985)
108. A.Rieker, S.Berger, D.Mootz, M.Steffen, M.Wunderlich. *Chem. Ber.*, **115**, 385 (1982)
109. E.Vogel, R.Schubart, W.A.Boll. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **3**, 510 (1984)
110. N.E.Takenaka, R.Hamlin, D.H.Lemal. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6715 (1990)
111. W.Tochtermann, M.Haase. *Chem. Ber.*, **117**, 2293 (1984)
112. W.B.Jennings, M.Rutherford, D.R.Boyd, S.K.Agarwal, N.D.Sharma. *Tetrahedron*, **44**, 7551 (1988)
113. D.R.Boyd, M.E.Stubbs. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2554 (1983)
114. L.A.Paquette, G.J.Hefferon, R.Samodral, Y.Hanzawa. *J. Org. Chem.*, **48**, 1262 (1983)
115. R.A.S.Chandraratna, W.H.Okamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6114 (1982)
116. K.C.Nicolou, N.A.Petasis, R.E.Zipkin, J.Nenishi. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5555 (1982)
117. K.C.Nicolou, R.E.Zipkin, N.A.Petasis. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5558 (1982)
118. G.Mehta, V.Singh, K.S.Rao. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1369 (1980)
119. H.J.C.Jacobs, E.Havinga. *Adv. Photochem.*, **11**, 305 (1979)
120. J.W.J.Grielen, E.Havinga. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4013 (1981)
121. P.J.Vroegop, J.Lugtenburg, E.Havinga. *Tetrahedron*, **29**, 1393 (1973)
122. K.L.Platt, F.Setiabudi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2005 (1992)
123. W.G.Dauben E.L.McInnis, D.M.Michno. In *Rearrangements in Ground and Excited States. V.3*. (Ed. P. de Mayo). Academic Press, New York, 1980. P. 91
124. W.H.Laarhoven. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 185,241 (1983)
125. F.B.Mallory, C.W.Mallory. *Org. React.*, **30**, 1 (1984)
126. A.Gilbert. In *Photochemistry in Organic Chemistry*. (Ed. J.D.Coyle). Academic Press, New York, 1986. P.158
127. A.Gilbert. *Spec. Publ. R. Soc. Chem.*, **57**, 141 (1986)
128. N.Jaysuriya, J.Kagan, J.E.Owens, E.P.Kornak, D.M.Perrine. *J. Org. Chem.*, **54**, 4203 (1989)
129. K.Yakushijin, M.Kozuka, H.Furukawa. *Chem. Farm. Bull.*, **28**, 2178 (1980)
130. S.C.Shim, S.K.Lee. *Synthesis*, 116 (1980)
131. F.B.Mallory, M.J.Rudolph, S.M.Oh. *J. Org. Chem.*, **54**, 4619 (1989)
132. R.Laponyade, A.Veyres, N.Hanati, A.Goutre, A.Lablache-Combier. *J. Org. Chem.*, **47**, 1361 (1982)
133. J.B.M.Somers, A.Couture, A.Lablache-Combier, W.H.Laarhoven. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1387 (1985)
134. Y.Nakayama, K.Hayashi, M.Irie. *J. Org. Chem.*, **55**, 2592 (1990)
135. Y.Nakayama, K.Hayashi, M.Irie. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 202, 789 (1991)
136. M.Hanazawa, R.Sumiya, Y.Horikawa, M.Irie. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 206 (1992)
137. S.Iwata, Yu.Ishihara, C.-P.Qian, K.Tanaka. *J. Org. Chem.*, **57**, 3726 (1992)
138. В.А.Пичко. Дис. канд. хим. наук, ИФОХ, Ростов-на-Дону, 1990
139. H.G.Heller, S.Oliver. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 197 (1981)
140. P.J.Darcy, H.G.Heller, P.J.Strydom, J.Whittall. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 202 (1981)
141. P.J.Darcy, H.G.Heller, S.Patharakorin, R.D.Piggott, J.Whittall. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 315 (1981)
142. Y.Yokayama, T.Tanaka, Y.Kurita. *Chem. Lett.*, 1125 (1991)
143. S.L.Bowden, S.A.Harris, H.G.Heller, M.J.E.Hewlins. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 725 (1992)

144. Б.Я.Симкин, В.А.Пичко, В.И.Минский. *Журн. орг. химии*, **21**, 2025 (1985)
145. V.Malatesta, C.Willis, P.A.Hackett. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6781 (1981)
146. H.J.C.Jacobs, J.W.J.Gielen, E.Havinga. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 4013 (1981)
147. А.М.Орлов, Н.П.Михайлова, А.А.Косарев, К.А.Вьюнков. *Хим.-фармацевт. журн.*, **11**, 60 (1991)
148. W.G.Dauben, R.B.Phillips. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 355 (1982)
149. E.Havinga. *Chimia*, **16**, 145 (1962)
150. J.K.Whitecell, M.A.Minton, V.D.Tran. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1473 (1989)
151. W.G.Dauben, J. Rabiowitz, N.D.Vietmeyer, P.H.Wendschuh. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4285 (1972)
152. J.E.Baldwin, S.M.Krueger. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6444 (1969)
153. R.M.Wilson, K.Hanemann, K.Peters, E.-M.Peters. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 4741 (1987)
154. G.Quinpert. *Pure Appl. Chem.*, **39**, 285 (1973)
155. B.R.Arnold, C.E.Brown, J.Luszyk. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1576 (1993)
156. H.A.J.Carlese. In *Photochemistry in Organic Synthesis. Ch. 7*. Cambridge, 1986.
157. C.O.Bender, D.Dolman, N.Tu. *J. Org. Chem.*, **56**, 5015 (1991)
158. G.Quinpert, K.D.Schneider, G.Durner, K.Hacke, A.Steyk, D.H.R.Barton. *Chem. Ber.*, **110**, 3582 (1977)
159. G.Quinpert, G.Fischer, U.-M.Billhardt, J.Glennebery, U.Kertz, G.Durner, E.F.Parlas, J.M.Bats. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 446 (1984)
160. S.Ljungren, G.Merenyi, J.Lind. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7662 (1983)
161. J.Konig. *J. Prakt. Chem.*, **69**, 105 (1904)
162. G.Labbe. *J. Heterocycl. Chem.*, **21**, 627 (1984)
163. Р.С.Сагитуллин, С.П.Громов, А.Н.Кост. *Докл. АН СССР*, **236**, 634 (1977)
164. T.L.Gilchrist, D.Hughes, W.Stretch, E.J.T.Chrystal. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2505 (1987)
165. В.Н.Чарушин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (4), 65 (1990)
166. J.Kavalek, V.Sterba. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 3506 (1973)
167. A.R.de Lera, W.Reischl, W.H.Okamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4051 (1989)
168. T.L.Gilchrist, M.A.M.Healy. *Tetrahedron*, **49**, 2543 (1993)
169. T.L.Gilchrist, M.A.M.Healy. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 749 (1992)
170. J.Schnekenburger, D.Heber. *Chem. Ber.*, **107**, 3408 (1974)
171. R.Schubert, D.V.Ramana, H.F.Grutzmacher. *Chem. Ber.*, **113**, 3758 (1980)
172. A.E.Baydar, G.V.Boud. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2871 (1981)
173. H.S.Rzepa, P.Molina, M.Alajarin, A.Vidal. *Tetrahedron*, **48**, 7425 (1992)
174. P.Molina, M.Alajarin, A.Vidal, P.Sanchez-Andrada. *J. Org. Chem.*, **57**, 929 (1992)
175. R.N.Butler, J.P.Duffy, D.Cunningham, P.McArdle, L.A.Burke. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 882 (1990)
176. R.N.Butler, J.P.Duffy, D.Cunningham, P.McArdle, L.A.Burke. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 147 (1992)
177. S.Arai, T.Takenchi, M.Ishikawa, T.Takenchi, M.Yamazaki, M.Hida. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 481 (1987)
178. S.Arai, N.Nakamura, H.Yamaguchi, M.Okazaki, M.Hida. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1996 (1991)
179. Я.Р.Тымянский, М.И.Княжинский, Ю.П.Андрейчиков, Г.Е.Трухан, Г.Н.Дорофеев. *Журн. орг. хим.*, **12**, 1126 (1976)
180. К.В.Сорока, J.A.Soroka. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 4631 (1980)
181. T.Naito, I.Ninomiya, M.Doi, M.Inone. *Heterocycles*, **23**, 1215 (1985)
182. T.Naito, M.Doi, O.Miyata, I.Ninomiya. *Heterocycles*, **24**, 903 (1986)
183. H.McNab, H.E.A.Murray. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1565 (1984); 1569 (1984)
184. G.Kollenz, G.Penn, G.Dolenz, Y.Akcamur, K.Peters, E.-M.Peters, H.G.von Schnering. *Chem. Ber.*, **117**, 1299 (1984); 1310 (1984)
185. L.Vasvar-Debrezy, I.Hermecz, Z.Meszaros, P.Dvortsak, G.Toth. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 227 (1980)
186. R.Knorr, A.Weiss. *Chem. Ber.*, **114**, 2104 (1981)
187. J.Haug, K.Scheffler, H.B.Stegmann, S.Vonwirth, J.E.Weiss, W.Conzelmann, W.Hiller. *Chem. Ber.*, **120**, 1125 (1987)
188. F.Freeman, D.S.H.L.Kim. *J. Org. Chem.*, **57**, 550 (1992)
189. A.Padwa, M.Dharan, J.Smolano, S.I.Wetmore. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1954 (1973)
190. T.Sheradsky, R.Moshenberg. *J. Org. Chem.*, **49**, 587 (1984)
191. P.Horsewood, G.W.Kirby, R.P.Sharma, J.G.Sweeny. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1802 (1981)
192. H.C. van der Plas. *Acc. Chem. Res.*, **11**, 462 (1978)
193. R.Trave, L.Garanti, G.Zecchi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1533 (1987)
194. A.E.Baydar, G.V.Boyd, P.F.Lindley, A.R.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 415 (1985)
195. К.В.Вацуро, Г.Л.Мищенко. *Именные реакции в органической химии*. Химия, Москва, 1976.
196. М.Тишлер, В.Становник. *Химия гетероцикл. соединений*, 579 (1980)
197. J.W.Barton, N.D.Pearson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1541 (1987)
198. J.W.Barton, D.J.Lapham, D.J.Rowe. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 131 (1985)
199. G.Daltolo, G.Cirincione, A.M.Almorico, E.Aiello. *Heterocycles*, **21**, 255 (1983)
200. T.Miyamoto, Y.Kimura, J.Matsamoto, S.Minami. *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 14 (1978)
201. Y.Kimura, T.Miyamoto, J.Matsamoto, S.Mirami. *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 2637 (1976)
202. G.Cirincione, G.Daltolo, A.M.Almerico, E.Aiello. *Heterocycles*, **23**, 2635 (1985)
203. G.Cirincione, G.Daltolo, A.M.Almerico, E.Aiello. *Heterocycles*, **19**, 681 (1982)
204. J.Clark, G.Varvounis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1475 (1984)
205. A.Morge, J.A.Palop, J.I.Recalde, E.Fernandez-Alvarez. *J. Chem. Res. (S)*, 344 (1988)
206. T.Saito, Y.Asahi, S.Nakajima, T.Fujii. *Heterocycles*, **30**, 329 (1990)
207. В.И.Нифонтов, И.С.Селезнева, В.С.Мокрушин, З.В.Пушкарева, В.А.Трофимов. *Химия гетероцикл. соединений*, 984 (1979)
208. В.С.Мокрушин, И.С.Селезнева, В.И.Нифонтов, З.В.Пушкарева. *Химия гетероцикл. соединений*, 1536 (1980)
209. В.С.Мокрушин, В.И.Офицеров, Т.В.Рапакова, А.Г.Цаур, З.В.Пушкарева. *Химия гетероцикл. соединений*, 556 (1976)
210. В.С.Мокрушин. Дис. д-ра хим. наук, ЛГТИ, Ленинград, 1985
211. A.Monge, I.Aldana, J.A.Arraras, E.Fernandez-Alvarez. *J. Heterocycl. Chem.*, **28**, 557 (1991)
212. P.G.Baraldi, A.Casolari, M.Guarneri, S.Manfredini, G.P.Pollini, D.Simoni, V.Zanirato. *Synthesis*, 78 (1988)
213. Пат. 4.563.210 США; *Chem. Abstr.*, **108**, 173089x (1986)
214. N.P.Peet. *J. Heterocycl. Chem.*, **23**, 193 (1986)
215. H.Neunhoeffer. In *Comprehensive Heterocycl.* Pergamon Press, Oxford. 1984. P.369
216. А.с. 981317 СССР; *Бюл. изобрет.*, **46**, 55 (1982)
217. M.A.Stevens, H.W.Smith, G.B.Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3189 (1960)
218. J.A.Montgomery, H.J.Thomas. *J. Med. Chem.*, **15**, 182 (1972)
219. W.Ried, S.Becker. *Liebigs. Ann. Chem.*, 83 (1989)
220. А.с. 944305 СССР; *Бюл. изобрет.*, **45**, 64 (1981)
221. В.И.Офицеров, В.С.Мокрушин, З.В.Пушкарева, Т.В.Рапакова. *Химия гетероцикл. соединений*, 428 (1974)
222. J.R.Beck, J.A.Yahner. *J. Org. Chem.*, **41**, 1733 (1976)
223. B.Stanovnik, M.Tisler. *J. Heterocycl. Chem.*, **8**, 785 (1971)
224. C.Grundmann, H.Ulrich. *J. Org. Chem.*, **24**, 272 (1959)
225. В.И.Офицеров, В.С.Мокрушин, З.В.Пушкарева, К.В.Аглицкая. *Химия гетероцикл. соединений*, 1292 (1975)
226. В.Пушкарева, В.И.Офицеров, В.С.Мокрушин, К.В.Аглицкая. *Химия гетероцикл. соединений*, 1141 (1975)
227. А.М.Чураков, О.Ю.Смирнов, Ю.А.Стреленко, С.Л.Иoffe, V.A.Tartakovskii, Yu.I.Struchkov, F.M.Dolgushin, A.I.Yanovsky. *Mendeleev Commun.*, 122 (1994)
228. А.М.Чураков, С.Л.Иoffe, V.A.Tartakovskii. *Mendeleev Commun.*, 101 (1991)
229. R.Guglielmetti. In *Photochromism — Molecules and Systems*. (Eds H.Durr, H.Bonas-Laurent). Elsevier, Amsterdam, 1990. P.314
230. R.S.Becker, J.Michl. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5931 (1966)

231. S.L.Bowden, S.A.Harris, H.G.Heller, M.J.E.Hewlins. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.*, 725 (1992)
232. N.Y.C.Chu. In *Photochromism — Molecules and Systems*. (Eds H.Durr, H.Bouas-Laurent). Elsevier, Amsterdam, 1990. P.493
233. A.R.Katritzky, R.T.C.Brownlee, G.Musumarra. *Tetrahedron*, **36**, 1643 (1980)
234. В.Г.Лучина, И.Я.Сычев, В.С.Маревцев, Т.Я.Власенко, Ю.Д.Хамчуков, М.И.Черкашин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2718 (1992)
235. D.A.Griffin, F.J.Leeper, J.Staunton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1035 (1984)
236. T.Zimmermann, G.W.Fischer. *J. Prakt. Chem.*, **327**, 775 (1985)
237. C.Kashima, Y.Tsuda, S.Imada, T.Nishio. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1866, (1980)
238. J.N.Vishwakarma, H.Ila, H.Junappa. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1099 (1983)
239. R.W.Saalfrank, W.Paul, P.Schierling. *Chem. Ber.*, **113**, 3477 (1980)
240. A.Roedig, H.Göpfert. *Chem. Ber.*, **114**, 3625 (1981)
241. A.Roedig, K.Fleischmann. *Chem. Ber.*, **114**, 2921 (1981)
242. R.D.Chambers, J.R.Kirk, R.L.Powel. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1239 (1983)
243. А.С.Дворников, Т.А.Красная, Я.М.Малкин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 390 (1981)
244. Т.А.Красная, Т.С.Сыщенко, В.С.Богданов, А.С.Дворников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1326 (1989)
245. Е.П.Прокофьев, Т.А.Красная, К.М.Литвак. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 766 (1979)
246. Ж.А.Красная, Т.С.Сыщенко, В.С.Богданов, А.С.Дворников. *Химия гетероцикл. соединений*, 1325 (1988)
247. Ж.А.Красная, Т.С.Сыщенко, В.С.Богданов, Е.Д.Даева, А.С.Дворников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1075 (1985)
248. Ж.А.Красная, Т.С.Сыщенко, В.С.Богданов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 636 (1989)
249. Н.М.Пошнявская, Л.И.Коньков, Л.Н.Курковская, В.Ф.Мандшиков. *Химия гетероцикл. соединений*, 1346 (1987)
250. A.Duperrier, J.Dreux. *Tetrahedron Lett.*, 3127 (1970)
251. C.-G.Huang, D.Shukla, P.Wan. *J. Org. Chem.*, **56**, 5437 (1991)
252. I.Willner, S.Rubin, Y.Cohen. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4937 (1993)
253. S.Aramaki, G.N.Atkinson. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 438 (1992)
254. Б.Я.Симкин, С.П.Макаров, В.И.Минкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 1028 (1982)
255. Б.Я.Симкин, В.И.Минкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 177 (1980)
256. A.Le Beuze, A.Botrel, P.Appriou, R.Guglielmetti. *Tetrahedron*, **35**, 31 (1979)
257. WO P. 9216531; *Chem. Abstr.*, **118**, 233901q (1993)
258. Б.Я.Симкин, С.П.Макаров, Р.Г.Фурманова, К.М.Караев, В.И.Минкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 747 (1984)
259. А.С.Холманский, К.М.Дюмаев. *Успехи химии*, **56**, 241 (1987)
260. J.Sunamoto, K.Iwamoto, M.Akutagawa, M.Nagase, H.Kondo. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4904 (1982)
261. R.A.S.Chandraratna, W.H.Okamura. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1003 (1984)
262. Y.Zhu, S.Ganapathy, R.S.H.Liu. *J. Org. Chem.*, **57**, 1110 (1992)
263. A.Alberola, A.G.Ortega, R.Pedrosa, J.L.P.Bragado, M.Vicente. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1259 (1984)
264. A.Alberola, C.Andres, A.G.Ortega, R.Pedrosa, M.Vicente. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2125 (1987)
265. L.D.Keys, G.A.Hamilton. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2156 (1987)
266. J.Sunamoto, K.Iwamoto, Y.Mohri, T.Kominato. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5502 (1982)
267. G.Maier, H.P.Reisenauer. *Chem. Ber.*, 3916 (1981)
268. G.Maier, H.P.Reisenauer. *Chem. Ber.*, 3959 (1981)
269. L.Capuano, S.Drescher, V.Huch. *J. Liebig's Ann. Chem.*, 331 (1991)
270. A.E.Baydar, G.V.Boyd. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2871 (1981)
271. A.E.Baydar, G.V.Boyd, P.F.Lindley, F.Watson, P.W.Manley, R.C.Storr. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2878 (1981)
272. T.K.Au, A.E.Boyd, G.V.Boyd. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2884 (1981)
273. M.Yokoyama, M.Kodera, T.Imamoto. *J. Org. Chem.*, **49**, 74 (1984)
274. M.Yokoyama, H.Hatanaka, A.Sasaki, T.Shiraishi, K.Kumata, K.Sakamoto, K.Ogata. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1187 (1986)
275. J.Baltes, F.Volbert. *Fette Seifen Anstrichm.*, **57**, 660 (1955)
276. J.P.Smith, G.B.Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2564 (1978)
277. J.Michl. *Photochem. Photobiol.*, **25**, 141 (1977)
278. J.P.Smith, A.K.Schrock, G.B.Schuster. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1041 (1982)
279. I.Zimmermann, G.W.Fischer. *J. Prakt. Chem.*, **330**, 35 (1988)
280. C.T.Gokou, J.-P.Pradere, H.Quinou, L.Toupet. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1875 (1985)
281. M.Hirano, A.Miyashita, H.Nohira. *Chem. Lett.*, 209 (1991)
282. J.Fabian, P.Birner. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **53**, 2096 (1988)
283. R.S.Gairns, R.D.Grant, C.J.Moody, C.W.Rees. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 483 (1987)

1,6-ELECTROCYCLIC REACTIONS

V.A.Bakulev

Ural State Technical University

19, Ul. Mira, 620002 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(3432)44-0458

The new results of the studies on the thermal and photochemical electrocyclic processes between 1,3,5-hexatrienes and cyclohexadienes and their heteroanalogs are reviewed.

Bibliography — 283 references.

Received 7th June 1994