

Стереохимические аспекты эпексидирования замещенных норборненов и сопровождающие эту реакцию внутримолекулярные превращения

Л.И.Касьян

Днепропетровский государственный университет

320625 Днепропетровск, пер.Научный, 13, Украина, факс (056)268–3613

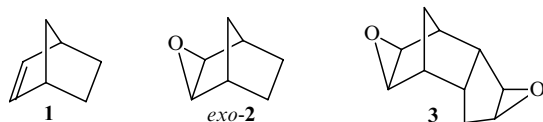
Описаны традиционные и новые методов проведения реакции эпексидирования замещенных норборненов, проанализированы ее стереохимические особенности, а также влияние заместителей на реакционную способность субстрата. Рассмотрены молекулярные перегруппировки и случаи гетероциклизации, сопровождающие эпексидирование, приведены примеры селективной атаки окислителей по одной из двойных связей норборненов, имеющих неопределенный заместитель, а также по кратной связи некоторых полициклических ди- и триеновых систем. Библиография — 252 ссылки.

Оглавление

I. Введение	299
II. Методы синтеза эпексинорборнанов	299
III. Механизм реакции	301
IV. Стереохимия эпексидирования замещенных норборненов пероксикислотами	303
V. Влияние заместителей в бициклической системе норборнена на реакционную способность двойной связи в реакциях с пероксикислотами	305
VI. Молекулярные перегруппировки при эпексидировании норборненов	307
VII. Внутримолекулярная циклизация в реакциях замещенных норборненов с пероксикислотами	308
VIII. Эпексидирование диеновых систем, включающих норборненовый и родственные ему фрагменты	309
IX. Заключение	313

I. Введение

Исследованию норборнена (1), эпексинорборнана (2) и их производных посвящено большое число работ. Это связано в первую очередь с ценными техническими свойствами продуктов переработки эпексидов на основе норборнена, а также с доступностью этих соединений, получаемых из циклопентадиена — многотоннажного отхода коксохимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Так, диэпексид дициклопентадиена (3) уже в 70-х годах нашел промышленное применение при создании различных полимерных композиций.



Особое место норборнена и его производных в синтезе эпексидов определяется высокой реакционной способностью напряженной двойной связи, стереоселектив-

ностью атаки окислителей, высокой устойчивостью образующихся эпексидов в нейтральных и щелочных средах и ярко выраженной способностью к скелетным перегруппировкам в присутствии кислот. Специальные обзоры по эпексидированию замещенных норборненов в литературе отсутствуют, хотя отдельные сведения по этому вопросу содержатся в обзорах общего характера.^{1–10} Интерес к использованию разнообразных эпексидирующих агентов при получении соединений указанной группы тем более значителен, что известны неудачные попытки применения галогенгидринного метода в синтезе некоторых эпексинорборнанов. На примере стереоизомерных *экзо*- и *эндо*-бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-5-карбонитрилов показано, что реакция бромгидратации протекает с перегруппировкой Вагнера–Мервейна и образованием аддуктов с невинциальным расположением атома брома и гидроксильной группы, препятствующим их трансформации в эпексиды в присутствии оснований.¹¹

II. Методы синтеза эпексинорборнанов

Эпексинорборнан (2,3-эпексидбицикло[2.2.1]гептан, 3-оксатрицикло[3.2.1.0^{2,4}]октан) был впервые получен в 1954 г. независимо двумя группами ученых действием пероксикислот на норборнен.^{12, 13} Позднее норборнен стал удобной моделью для изучения механизма эпексидирования олефинов.^{1, 4, 5, 14–17} Это связано с тем, что в ряду циклоолефинов норборнен проявляет наибольшую активность в реакциях окисления независимо от выбора окислителя. Высокую

Л.И.Касьян. Доктор химических наук, профессор ДГУ.

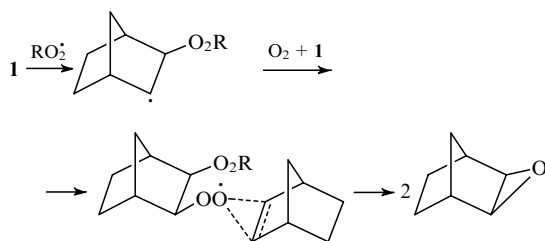
Телефон: (056)246–3143.

Область научных интересов: химия каркасных соединений, эпексидирование, стереохимия.

Дата поступления 28 февраля 1997 г.

активность норборнена объясняют его напряженностью, вызванной непланарностью двойной связи, которая обнаружена рядом расчетных и экспериментальных методов¹⁸ (напряженность норборнена проявляется также в спектральных и химических характеристиках молекулы^{18–22}). В качестве окислителей в реакции эпексидирования норборнена использовали, в частности, органические пероксикислоты^{23–29} (в том числе на полимерных подложках³⁰), алкилгидропероксиды,^{2,6,31–33} пероксиимидокислоты в двухфазных системах,³⁴ α -гидропероксидазены,³⁵ α -азогидропероксиды.³⁶ Весьма перспективными окислителями являются кислота Каро,³⁷ пероксисерные интермедиаты на основе аниона супероксида (O_2^-),³⁸ а также новый обширный класс диоксиранов, генерируемых из солей кислоты Каро и ацетона.³⁹ Мюрреем с сотр.³⁹ была продемонстрирована возможность получения лабильного моно- и не известного ранее диоксида норборнадиена с помощью диметилдиоксирана. Это позволяет дать высшую оценку данному экспериментальному методу (известны его разновидности, в частности, эпексидирование норборнена и других олефинов через соли оксазиринидина⁴⁰). Весьма перспективным представляется использование в качестве окислителя пербората натрия.⁴¹

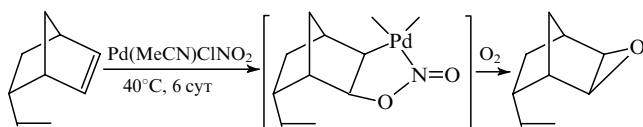
Кислород используется как при спонтанном оксигенировании производных норборнена (что связано с высокой напряженностью олефинов этого ряда),⁴² так и при инициированном окислении.^{43–45} Изучение последней реакции показало, что она протекает как стереоспецифическое *экзо*-присоединение пероксирадикала к напряженной π -связи субстрата:



В качестве катализаторов реакции окисления норборнена кислородом использовали серебряный катализатор,^{46,47} а также специально полученный силикат титана.⁴⁸ Изучено также фотоокисление норборнена под действием различных катализаторов,⁴⁹ в том числе диоксида серы.⁵⁰ Сообщается об эпексидировании норборнена и других циклоалкенов с использованием в качестве окислителя кислорода воды в присутствии комплексов платины.⁵¹

В ряде работ описано окисление производных норборнена синглетным кислородом.^{52,53} При совместном использовании синглетного кислорода и фосфитов предполагается образование *in situ* фосфадииоксирановых интермедиатов.⁵⁴

Предложен удобный метод эпексидирования норборнена и его производных действием кислорода в присутствии нитропалладиевых комплексов.^{55–58} Напряженная двойная связь норборнена, винил- и метилнорборнена обеспечивает образование устойчивого пятичленного циклического переходного состояния; выход эпексида достигает 50%.

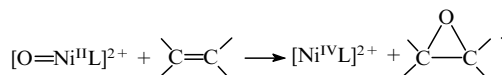
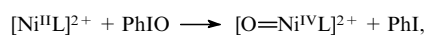


Этот способ был применен также для окисления ряда терминальных олефинов и замещенных циклогексенов: первые трансформируются в кетоны, вторые не реагируют или образуют смесь эпексидов, кетонов, енолов и других продуктов.⁵⁵

На реакционную способность промежуточно образующегося комплекса влияет добавление хлорида меди(II), в присутствии которого термодеструкция, ведущая к эпексиду, полностью подавляется и наблюдается перегруппировка субстрата.⁵⁶

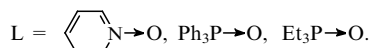
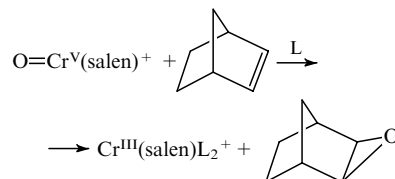
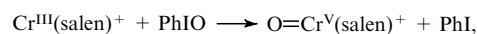
Такаи с сотр.^{59,60} обнаружил, что норборнен и его производные легко трансформируются в эпексиды под действием кислорода (окислителя), а также вторичных и первичных спиртов (восстановителей) в присутствии каталитических количеств 1,3-дикетонатооксованадиевых(IV) комплексов. Позднее подобное превращение было достигнуто при катализе комплексами никеля⁶¹ и железа⁶² в присутствии альдегидов. Процесс осуществляли при атмосферном давлении и умеренной температуре, причем были достигнуты высокие (вплоть до количественных) выходы эпексидов.⁶³ В работе⁶⁴ в качестве катализаторов предложено использовать гетерополисоединения типа $(NH_4)_5H_4PV_6W_6O_{40}$.

В химии производных норборнена важное место занимает изучение закономерностей каталитических жидкофазных реакций окисления, в которых активными промежуточными продуктами являются пероксиды переходных металлов (меди, никеля, кобальта, хрома, молибдена, ванадия, рения и марганца).^{31,65–77} Исследованы также комплексы никеля(II) с тетраазамакроциклами, шиффовыми основаниями и бидентатными фосфинами.^{31,68} Так, при окислении норборнена иодозилбензолом в присутствии комплекса никеля последний активируется, восстанавливая иодозилбензол до иодбензола. Образующийся оксо-никелевый(IV) интермедиат в процессе передачи кислорода испытывает существенное воздействие различных факторов: природы растворителя, концентрации реагентов, температуры. В частности, при использовании $H_2^{18}O$ меченый атом кислорода оказывается включенным в эпексид (80%).



Данный метод не пригоден для эпексидирования циклоалкенов. Так, циклогексен трансформируется в смесь эпексида, циклогекс-2-енола и соответствующего кетона (выходы составляют 36, 49 и 15% соответственно).⁶⁸

Использование салицилальдиминовых комплексов хрома ($salen$)Cr^{III} имеет ряд преимуществ по сравнению с описанным выше методом (до 85% увеличивается выход эпексинорборнена, появляется возможность использовать метод при эпексидировании ряда циклоалкенов). В этой реакции каталитически активными частицами являются оксокомплексы хрома(V), образующиеся при взаимодействии исходных комплексов ($salen$)Cr^{III} с иодозилбензолом. При использовании в качестве лигандов L оксидов пиридина, трифенил- и триэтилфосфина активность комплекса повышается на несколько порядков.⁷¹



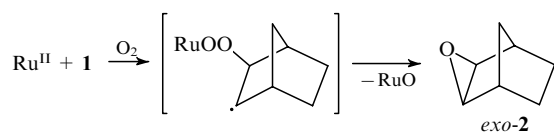
Использование цианпиридинийхлорхромата в качестве окислителя норборнена и других циклоалкенов приводит к иным продуктам, а именно, к хлоркетонам.⁷⁸

Агарвал с сотр. исследовал окисление циклоалкенов, катализируемое комплексами Fe(III),⁷⁹ Cr(III),⁸⁰ Mn(III)^{81,82}

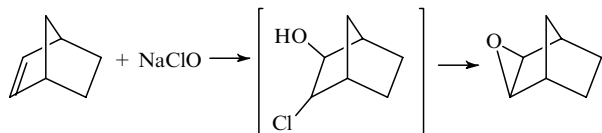
и Ru(III)⁸³ с основаниями Шиффа. Позднее в качестве катализаторов были исследованы комплексы марганца с основаниями Манниха.⁸⁴ В ряду изученных циклоалкенов норборнен оказался самым активным и, что особенно важно, для него достигнута наивысшая селективность эпексидирования.⁷⁹

Для эпексидирования олефинов водными растворами пероксида водорода применяют гетерополивольфрамовые комплексы переходных металлов (хрома, железа), поскольку они стабильны по отношению к сольволизу,^{85,86} а также комплексы на основе Ru(III) и Ru(II).^{87–90}

Успешное эпексидирование норборнена проведено Драго с сотр.⁹⁰ с использованием кислорода и стерически затрудненных рутениевых комплексов (селективность образования эпексида — 94%). При этом экспериментально подтвержден гомолитический механизм реакции

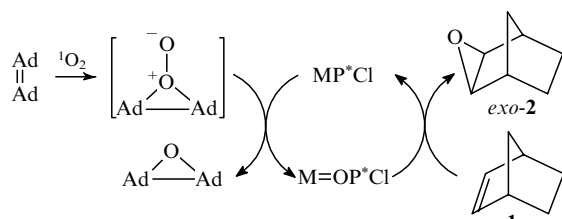


В настоящее время большое внимание уделяется таким катализаторам эпексидирования, как металлопорфирины, поскольку процесс окисления с их участием весьма схож с ферментативным эпексидированием и гидроксильрованием, катализируемым цитохромом P-450⁹¹ или цитохромом P-420.⁹² В области катализа с использованием металлопорфиринов достигнуты значительные успехи: разработаны методы асимметрического эпексидирования,⁹¹ созданы биомиметические электрохимические системы окисления углеводов, в частности норборнена, с использованием молекулярного кислорода в качестве окислителя⁹³ (обычно для окисления применяют иодозилбензол, пероксикислоты, алкилгидропероксиды).⁹⁴ В специальном исследовании⁹⁵ приведены стереохимические аргументы против возможного образования хлоргидринового интермедиата в реакции окисления норборнена гипохлоритом натрия.



Изучено фотокаталитическое окисление норборнена молекулярным кислородом в присутствии тетраарилпорфиринов железа.⁹² В то время как циклогексен и циклопентен дают смесь продуктов окисления, содержащую лишь 20–35% эпексида, норборнен **1** в этих условиях полностью превращается в эпексинорборнан **2**.

Необычная схема получения соединения **2** разработана Андо с сотр.⁹⁶ при совместном окислении норборнена **1** и адамантилиденадамантана в присутствии порфиринов железа. Кинетические исследования позволяют предположить, что на первой стадии происходит окисление адамантилиденадамантана, затем имеет место перенос кислородного атома с образующегося перэпексидного интермедиата на металлопорфирин и дальнейшее окисление норборнена:

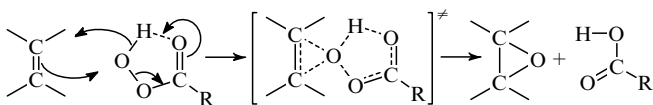


Ad — адамантиден, P* — порфириновый лиганд.

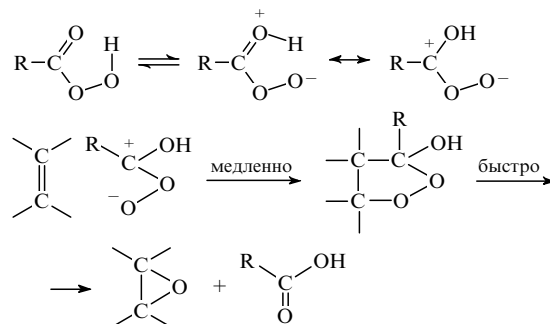
Интересные данные получены при использовании в качестве катализаторов рутенийпорфириновых комплексов.^{97,98} Так, окислением тетраметилпорфирината рутения *m*-хлорпероксибензойной кислотой (*m*-ХПБК) получен стабильный кристаллический дигидроксорутений(IV)тетраметилпорфиринат, с помощью которого проведено аэробное эпексидирование норборнена.⁹⁸

III. Механизм реакции

Норборнен является удобной моделью для изучения механизма эпексидирования. Наибольшее распространение получила схема, предложенная в работе Линча и Пойзакера,¹⁷ где эпексидирование олефинов пероксикислотами авторы трактуют как синхронный процесс, включающий образование трехчленного циклического переходного состояния.

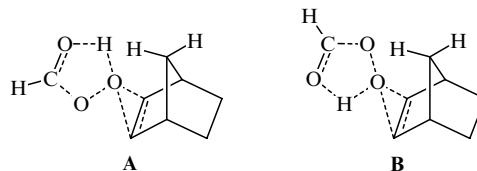


Поскольку приведенная выше простейшая схема пригодна для описания процесса лишь в слабо полярных растворителях, Куорт и Гофман^{99,100} предложили иной механизм, согласно которому реакция рассматривается как дипольное 1,3-циклоприсоединение, что подтверждается расчетным путем.¹⁷



Характер образующегося циклического переходного состояния (трех- или пятичленного) обсуждался на основании изучения кинетических параметров реакции эпексидирования, при этом в качестве модельного соединения был выбран норборнен. Было показано, что отношение констант скоростей эпексидирования норборнена и циклогексена пероксилауриновой кислотой, равное 1,2, сильно отличается от такового для реакции этих соединений с фенилазидом ($6.5 \cdot 10^3$) и пикрилизидом ($8.0 \cdot 10^3$).¹⁰¹ Эти данные свидетельствуют против образования 5-членного переходного состояния при эпексидировании. Действительно, напряженность трехчленного циклического переходного состояния должна нивелировать различия, проявляющиеся при эпексидировании олефинов различных типов. Подобные кинетические расчеты позднее послужили ключом при установлении механизма окисления олефинов озоном,¹⁰² триоксидом ксенона,¹⁰³ тетраоксидом осмия,¹⁰² хромовой кислотой.¹⁰⁴

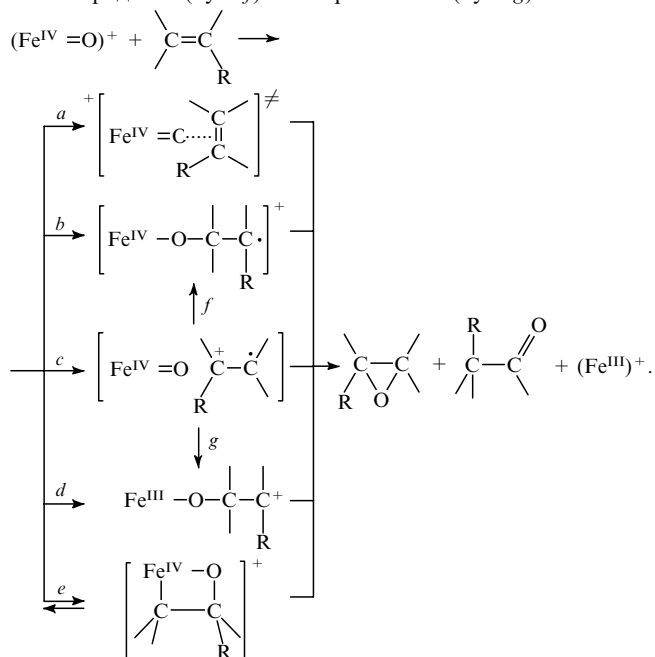
В работе¹⁰⁵ изучено эпексидирование норборнена и его производных пероксимуравьиной кислотой. Возможны два варианта (**A** и **B**) первичной ориентации норборнена относительно плоскости атомов пероксикарбонильной группы.



Согласно расчету, оба переходных состояния являются седловыми точками первого порядка, однако в первом случае значение энthalпии активации ($\Delta H^\ddagger$) на 4.27 кДж·моль⁻¹ ниже.

Механизм реакции эпексидирования в случае порфиринов железа¹⁰⁶ включает образование высоковалентного металлопорфиринового катион-радикала, например $(\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O})^+$, который является непосредственным окисляющим агентом, однако характер ключевой стадии может быть различным.

Так, возможны прямая передача кислородного атома (путь *a*), гомолитическое присоединение с последующим быстрым замыканием эпексидного цикла (путь *b*), электрофильное присоединение и последующая циклизация (путь *d*), обратимое образование металлооксетана с последующей рециклизацией и образованием эпексиды (путь *e*), а также перенос электрона (путь *c*) с последующей трансформацией в катион-радикал (путь *f*) или карбокатион (путь *g*).¹⁰⁴

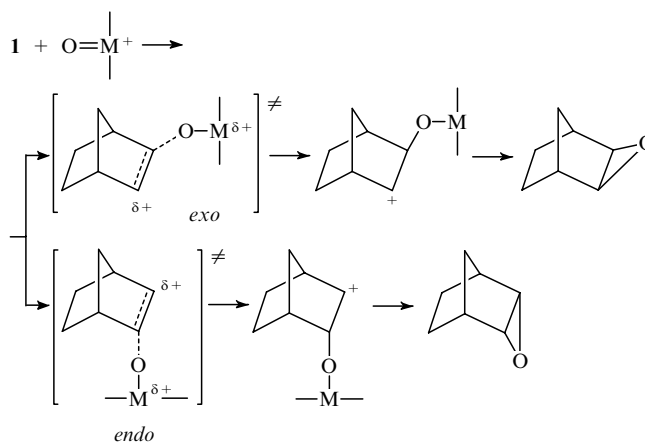


В отличие от традиционного механизма эпексидирования пероксикислотами для этой реакции предложен также механизм (путь *f*), согласно которому интермедиатом является катион-радикал.¹⁰⁷ Это подтверждается составом продуктов реакции и кинетическими данными по эпексидированию различных алкенов. Обнаружена линейная корреляция между логарифмами констант скоростей эпексидирования и значениями ионизационных потенциалов алкенов.

Механизм реакции разработан с учетом стереохимических данных, полученных при эпексидировании норборнена.^{107, 108} Трейлором с сотр.¹⁰⁹ показано, что характерная для норборнена *экзо*-стереоселективность процесса эпексидирования в присутствии металлопорфиринов не соблюдается и отношение выходов *экзо*- и *эндо*-эпексинорборнанов существенно меняется в зависимости от характера металла в порфириновом ядре и характера заместителей в фенильных кольцах замещенных тетрафенилпорфиринов.¹⁰⁹ Так, отношение *экзо*- и *эндо*-эпексинорборнанов составляет ~1000 для электроположительных комплексов Cr и ~6 — для электроотрицательных комплексов Fe(III), при этом уменьшается количество продуктов перегруппировок эпексиды. При окислении норборнена иодилпентафторбензолом в присутствии тетра(4-метилфенил)- или тетра(2,6-дихлорфенил)-порфиринов железа выход эпексиды составляет 45 или 82%, а отношение *экзо*- и *эндо*-стереоизомеров — 71 или 9% соответственно (в случае окисления пероксикислотами оно

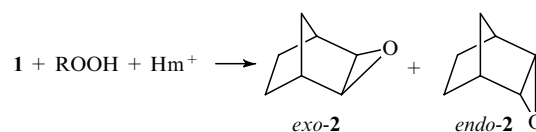
равно 600–700). Более того, обнаружена корреляционная зависимость между логарифмом отношения *экзо*/*эндо* и σ -константами Гаммета заместителя в бензольном кольце порфирина.¹⁰⁹

Это может быть объяснено изменением механизма реакции: вместо электронного переноса (путь *f*) происходит электрофильная атака (путь *d*), в результате которой образуется переходное состояние, представляющее собой олефин, слабо связанный с атакующим реагентом.



Электронная плотность на центральном атоме металла в металлопорфинах возрастает в следующем ряду: производные железа(III) < марганца(III) < хрома(III). В том же ряду усиливается связывание олефина с атакующим реагентом в переходном состоянии и уменьшается расстояние C---O, при этом возрастает роль пространственных препятствий и повышается *экзо*-селективность.¹⁰⁹

Трейлором с сотр.¹⁰⁹ при изучении реакции окисления норборнена пероксидом водорода и *трет*-бутилгидропероксидом, катализируемой порфирином железа с фторированными бензольными ядрами, получено то же соотношение изомеров *экзо*:*эндо* (22:1), которое наблюдалось при использовании в качестве окислителя иодозилпентафторбензола.¹⁰⁹ При взаимодействии последнего с порфирином, как было показано ранее, образуется катион-радикал железа(IV) (оксен). Авторам работы¹¹⁰ удалось доказать, что в условиях катализа порфиринами железа, в том числе геминном (Hm^+), пероксид водорода и *трет*-бутилгидропероксид подвергаются гетеролитическому распаду, приводящему к оксену.

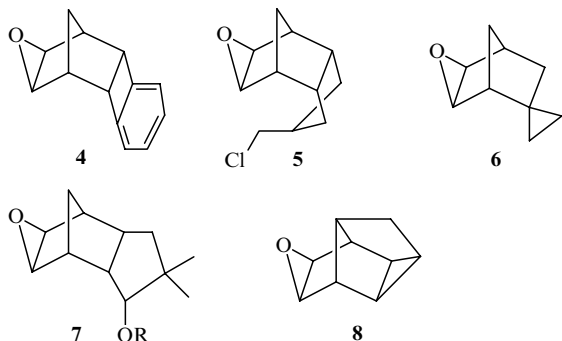


Предложенный выше подход к механизму окисления норборнена был подтвержден при изучении этой реакции с использованием новых порфириновых катализаторов¹¹¹ и новых окислителей.¹¹² В работе¹¹³ при совместном окислении α -метилстирола и норборнена с помощью *м*-ХПБК или ее *орто*-изомера в присутствии порфиринов железа(III) обнаружены кардинальные изменения селективности эпексидирования под влиянием растворителя. Показано, что образование оксоферрилпорфиринового катион-радикала не является предпочтительным процессом.

Известны случаи, когда тонкие особенности структуры лиганда оказывают существенное влияние на стереохимию эпексидирования норборнена.¹¹⁴ В частности, использование изомерных лигандов, включающих 3- и 4-пиридинильные фрагменты, приводит к различным результатам: в первом случае образуется смесь стереоизомерных эпексидов, во втором —

только *экзо*-изомер. Агарвал с сотр.¹¹⁴ объяснили эти различия особенностями координации атомов азота в пиридиновых лигандах с атомом марганца.

При использовании в качестве окислителя *m*-ХПКБ были получены разнообразные полициклические структуры (например, **4–8**), включающие эпоксинорборнанный или родственные ему фрагменты.^{115–120}



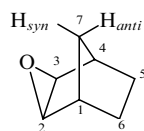
IV. Стереохимия эпексидирования замещенных норборненов пероксикислотами

Стереохимическая направленность эпексидирования замещенных норборненов пероксикислотами, а именно, образование *экзо*-ориентированного эпексидного цикла, является частным случаем известного правила Альдера.¹²¹ Она подробно обсуждалась в ряде работ.^{122–125} Ранее конфигурацию эпексидов исследовали, превращая их в известные норборнаны; при этом оказалось, что в образующемся эпексинорборнате содержится небольшое количество *эндо*-эпексида (6%,¹²⁶ 0.5%¹²⁷). Браун¹²⁷ связывал *экзо*-атаку с преобладающим стерическим экранированием *эндо*-области норборненового фрагмента. В качестве модельных соединений им были выбраны норборнен (**1**), *цис*-бицикло[3.3.0]октен и *эндо*-5,6-триметилнорборнен (**10**). Увеличение *экзо*-стереоселективности фиксировали по росту стерического экранирования *эндо*-области цикла.¹²⁷

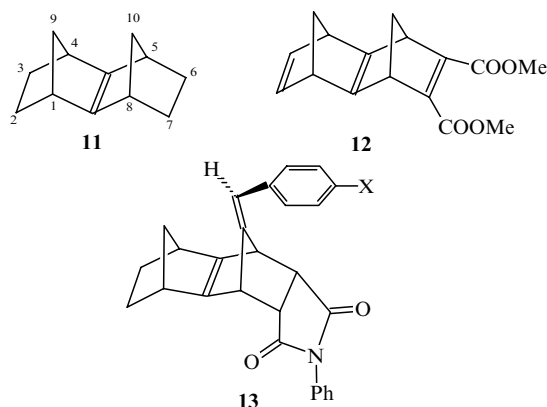
Соединение			
Соотношение эпексидов <i>экзо</i> : <i>эндо</i>	87 : 13	99.5 : 0.5	99.9 : 0.1

Позднее селективность атаки и высокая реакционная способность норборнена были объяснены действием эффекта гиперконъюгации и внеплоскостной деформации. Теоретические исследования показали, что, в отличие от циклогексена и бицикло[2.2.2]октена, норборнен характеризуется отклонением связей $=C-H$ в *эндо*-область на 2–5°. При образовании переходного состояния *эндо*-изгиб обеспечивает как *экзо*-стереоселективность атаки электрофильного реагента, так и ее высокую скорость. Причину *эндо*-изгиба связывают с эффектом отталкивания между π -орбиталью и занятыми орбиталями метиленового мостика.

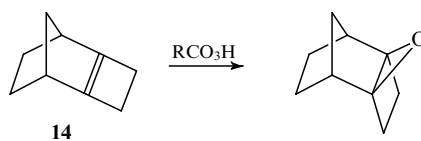
Действительно, подавляющее большинство известных эпексинорборнанов имеют *экзо*-конфигурацию; последняя обуславливает существенную неэквивалентность протонов мостика $C(7)H_2$, один из которых располагается непосредственно над плоскостью эпексидного фрагмента и претерпевает значительное парамагнитное экранирование.



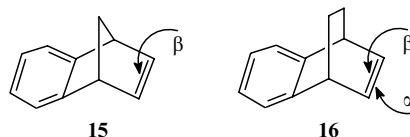
Неэквивалентность мостиковых протонов в спектре ЯМР 1H , а также необычное экранирование атома $C(7)$ в спектре ЯМР ^{13}C — это два критерия для установления стереохимии эпексинорборнаноого фрагмента.^{125, 128} *экзо*-Конфигурация подтверждена данными рентгеноструктурного анализа.^{129, 130} *экзо*-Стереоселективность эпексидирования имеет место и в случае 7-окса-аналогов норборнена,¹³¹ а также в случае родственных норборнену, но существенно более сложных полициклических соединений, таких как *син*-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-1,4:5,8-диметанафталин (**11**) и его производные **12** и **13**.



Здесь *эндо*-экранирование еще более значительно — расстояние между внутренними атомами водорода $H(9)$, $H(10)$ и $H(3)$, $H(6)$ составляет 3.416 и 2.728 Å¹³² соответственно, а поскольку переход $sp^2 \rightarrow sp^3$ уменьшает напряжение, то эпексидирование этих алкенов и полиенов протекает очень легко.^{133, 134} Наличие фульвеновой группировки в соединении **13** не изменяет стереоселективность атаки окислителей (пероксикислот, кислорода) в направлении напряженной двойной связи.¹³⁵ *экзо*-Атака характерна также для напряженной системы **14** с циклобутеновым фрагментом.¹³⁶

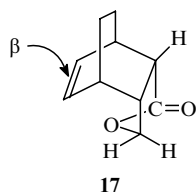


Указанная стереохимическая направленность перестает быть доминирующей при уменьшении напряженности цикла и(или) выравнивании экранирования двух направлений атаки: так, бицикло[2.2.2]октен (**16**) в отличие от бензонорборнена (**15**) эпексидируется нестереоспецифично с образованием *экзо*(β)- и *эндо*(α)-эпексидов.^{13, 137}

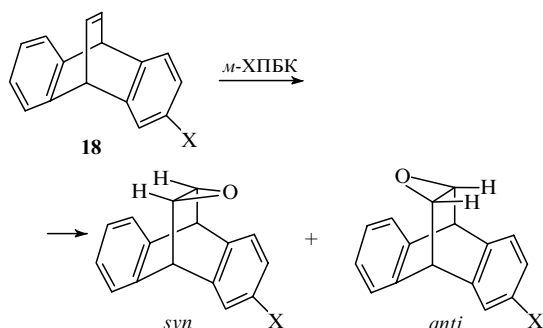


Стереохимия эпексидирования трифторпероксиуксусной кислотой ангидрида и эфиров *эндо*-бицикло[2.2.2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты также проходит нестереоспеци-

фично — реакционная смесь содержит оба эпоксида и продукты лактонизации, — в то время как для непредельного лактона **17** из-за стерических взаимодействий с участием внутреннего атома водорода метиленовой группы осуществляется только β -атака.¹³⁸



В работах^{139,140} с использованием методов квантовой химии и ФЭС изучено взаимодействие через пространство двойной связи и ароматического фрагмента в бензобимикло[2.2.2]октадиенах¹³⁹ и дибензобимикло[2.2.2]октатриенах.¹⁴⁰ В табл. 1 приведены результаты влияния заместителей в бензольном кольце дибензобимикло[2.2.2]октатриенов (**18**) на стереоселективность эпексидирования.¹⁴⁰



Найдено, что электроноакцепторные заместители (NO_2 , F) способствуют *син*-атаке, в то время как электронодонорные не оказывают такого влияния.

Гандольфи с сотр.¹⁴¹ установили, что 80–96%-ная *син*-стереоселективность атаки *м*-ХПБК по двойной связи *экзо*,*экзо*-5,6-дизамещенных бимикло[2.2.2]окт-2-енов (заместители — OAc, CN и т. д.) контролируется сверхсопряжением σ^* -орбиталей формирующихся связей с антиперипланарными σ -связями аллильных фрагментов.

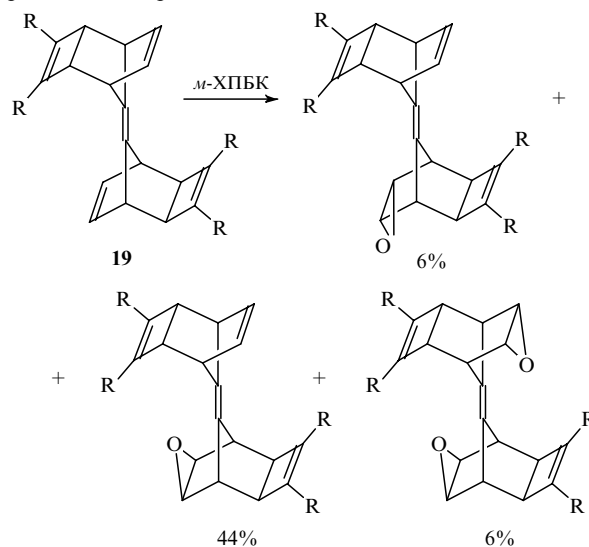
В работах^{142–145} при изучении эпексидирования ангидридов, нитрилов, эфиров ряда норборненов установлено, что эти соединения претерпевают лишь *экзо*-атаку пероксикислот. Приведенные в работе⁶ сведения об образовании *эндо*-эпексидов при действии *O*-бензилоксимонепероксикарбоновой кислоты на 5-замещенные норборнены вызывают сомнения; по-видимому, здесь также осуществляется *экзо*-эпексидирование.¹⁴⁶

экзо-Стереоселективность эпексидирования характерна также для 7-окса-аналогов замещенных норборненов,^{147–150}

Таблица 1. Соотношение *син*- и *анти*-изомеров в продуктах электрофильного окисления 2-замещенных дибензобимикло[2.2.2]октатриенов **18**.

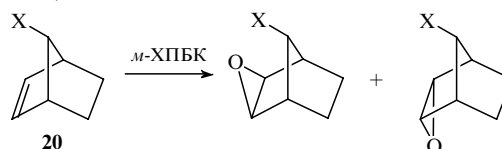
Окислитель	Заместитель X	Выход, %	Соотношение <i>син</i> : <i>анти</i>
<i>м</i> -ХПБК	H	88	50 : 50
	NO_2	46	77 : 23
	OMe	63	48 : 52
	F	86	58 : 42
OsO_4	H	90	50 : 50
	NO_2	67	85 : 15
	OMe	96	48 : 52
KMnO_4	F	96	68 : 32
	H	58	50 : 50
	NO_2	48	88 : 12

для сходных по структуре бициклических азотсодержащих систем¹⁵¹ и для широкого ряда бисаддуктов цикlopentадина с различными диенофилами.¹⁵² *экзо*-Стереоселективность реакции Прилежаева строго соблюдается в родственных норборнену непредельных пропелланах. Для сложных полиенов (например, для соединения **19**) наряду с хемоселективностью атаки по норборненовой двойной связи сохраняется и стереоселективность.¹⁵³



В соответствии с известной схемой Бартлетта, Линча и Пойзакера¹⁷ можно предположить, что при образовании переходного состояния в реакции эпексидирования замещенных норборненов будут возникать затруднения, если в *экзо*-области норборненового фрагмента размещаются объемные группы, принадлежащие любой из двух реагирующих молекул. Осуществлен количественный учет влияния метильных групп в различных положениях норборненового фрагмента на стереохимию эпексидирования *м*-ХПБК (табл. 2).^{30,154,155} Как видно из табл. 2, только *син*-Me-группа в положении 7 препятствует атаке. Приведенные данные согласуются с более ранними, полученными при эпексидировании борнилена. Так, образование смеси изоборнеола и борнеола, эпиизоборнеола и эпиборнеола^{156,157} при восстановлении эпексида борнилена явилось убедительным доказательством наличия смеси стереоизомеров, а количественный состав спиртов свидетельствовал о преимущественной *эндо*-атаке в реакции эпексидирования.

Для оценки влияния объема различных групп на стереохимию эпексидирования проведено эпексидирование *син*-7-замещенных норборненов действием *м*-ХПБК^{158,159} (табл. 3).



X = H, Cl, SnMe_3 , Br, Me, Bu^t .

Таблица 2. Влияние положения метильных групп на стереохимию эпексидирования замещенных норборненов.

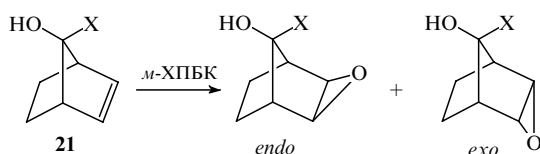
Соединение	Выход эпексида, %	Содержание <i>экзо</i> -изомера, %
Норборнен	87	99.0
7,7-Диметилнорборнен	87	6.0
1-Метилнорборнен	88	99.0
2-Метилнорборнен	100	99.5
1,7,7-Триметилнорборнен	80	5.0

Таблица 3. Влияние характера заместителя на стереохимию эпексидирования замещенных норборненов **20**.

Заместитель X	Содержание <i>экзо</i> -изомера, %	<i>экзо</i> : <i>эндо</i>	Длина связи C—X, Å	Ван-дер-ваальсов радиус заместителя, Å
H	99.0–99.5	100	1.10	1.20
Cl	62.0	1.6	1.77	1.80
SnMe ₃	55.0	1.2	(2.18)	—
Br	45.0	0.8	1.94	1.95
Me	6.0–14.0	0.1	1.54	2.00
Bu ¹	0.0	0.0	(1.54)	—

Из табл. 3 видно, что ни ван-дер-ваальсов радиус, ни длина связи C—X не определяют эффективности *экзо*-атаки. Найденное соотношение *экзо* : *эндо* качественно коррелирует с вычисленной Девисом и соавт.¹⁵⁹ по методике Уилкокса¹⁶⁰ величиной «открытого пространства» между двойной связью и заместителем. Влияние полярного фактора исключено, поскольку результаты реакции эпексидирования и гидробромирования одинаковы.

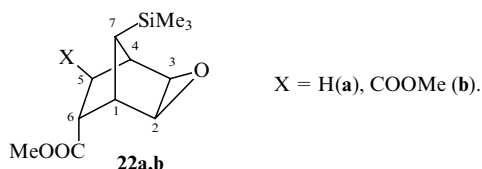
Гассманом с сотр.¹⁶¹ показано, что воздействие метильной и нитрильной групп на эпексидируемую двойную связь в молекулах замещенных *анти*-бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-7-олов (**21**) различно.



X = Me (*экзо* : *эндо* = 22 : 78), CN (*экзо* : *эндо* = 45 : 55).

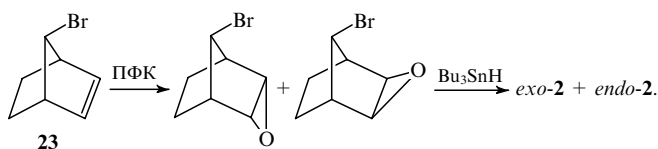
Приблизительно равные соотношения изомеров получены в случае эпексидирования 7,7-дибромметилнорборнена.¹⁶²

Данные работ^{161, 162} опровергают данные работы¹⁶³, в которой продуктам эпексидирования **22a, b** замещенных норборненов с *син*-7-триметилсилильной группой приписана *экзо*-ориентация эпексидного цикла.



В свете имеющихся литературных данных *экзо*-атака пероксикислоты представляется маловероятной. Более того, из приведенных в работе¹⁶³ параметров спектров ЯМР ¹H однозначно вытекает *эндо*-конфигурация эпексидного цикла. Так, протонам H(2) и H(3) отвечают химические сдвиги 3.63 и 3.53 (соединение **22a**) и 3.62 м. д. (**22b**). Значения химических сдвигов аналогичных протонов в *син*-7-бром(хлор или триметилстаннил)-*экзо*-2,3-эпексидбицикло[2.2.1]гептанах составляют 3.24, 3.26 и 2.97 м. д., а для соответствующих *эндо*-эпексидов — 3.67, 3.70 и 3.45 м. д.^{158, 159}

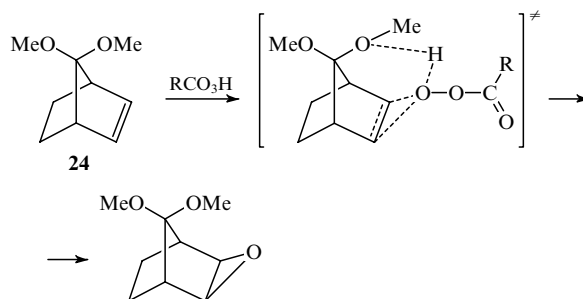
Авторы работы²⁵ изучали влияние стерических препятствий на эпексидирование *син*-7-бромбицикло[2.2.1]гепт-2-ена (**23**) пероксифталевой кислотой (ПФК). Образующиеся при этом стереоизомерные бромэпексиды (преимущественно *эндо*-изомер (1.8 : 1)) были восстановлены далее трибутилоловогидридом при 140°C.



Полученный в результате восстановления *эндо*-2,3-эпексинорборнан (**2**) был изучен с помощью спектральных и кинетических методов.

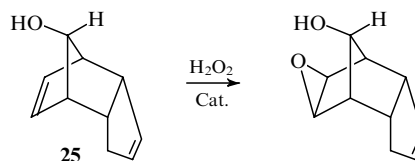
Пространственно приближенные к двойной связи *син*-заместители в положении 7 должны, вне всякого сомнения, влиять не только на направление, но и на скорость реакций эпексидирования. Наиболее объемная *трет*-бутильная группа снижает скорость реакций *анти*-7-*трет*-бутилбицикло[2.2.1]гепт-2-ена с диимидом, водородом, ацетатом ртути и *м*-ХПБК соответственно в 1.55, 3.77, 5.49 и 5.16 раза¹⁶⁴ по сравнению с норборненом. К сожалению, в работе¹⁶⁴ нет сведений об эпексидировании соответствующего *трет*-бутилзамещенного *син*-изомера, но комплексобразование с Ag⁺, реакции с диимидом, ацетатом ртути и фенилмеркаптаном для него не проходят даже в *эндо*-направлении. Возможно, это связано с «отталкиванием» этиленового фрагмента от *трет*-бутильной группы, приводящим к искажению геометрии молекулы и затруднению *эндо*-атаки.

Однако известны и такие случаи, когда заместители в мостике способствуют *экзо*-атаке. Она возможна, когда полярный фактор превалирует над пространственным напряжением, например, в случае 7,7-диметоксинорборнена (**24**).¹⁶⁵



Причина *экзо*-присоединения, по мнению авторов,¹⁶⁵ состоит в образовании водородной связи между атакующей пероксикислотой и кислородом 7-метоксигруппы.

Участие гидроксильной группы в эпексидировании имеет, по-видимому, общий характер. Так, оно приводит к четкой хемо- и стереоселективности в случае окисления гидроксилсодержащего производного **25** в присутствии молибденового катализатора,¹⁶⁶ а также в других реакциях.¹⁶⁷



V. Влияние заместителей в бициклической системе норборнена на реакционную способность двойной связи в реакциях с пероксикислотами

Число специальных кинетических исследований эпексидирования замещенных норборненов ограничено. Так, Браун и сотр.¹⁶⁸ показали, что стерический эффект 7,7-диметильной группировки заключается в изменении ориентации атаки окислителя (*м*-ХПБК) и снижении скорости реакции по сравнению с норборненом в 100 раз, при этом *экзо*-эпексидирование замедляется более, чем на три порядка.

Известен пример кинетического исследования эпексидирования пероксибензойной кислотой (ПБК) 5,6-дизамещенных (Cl, Br, COOMe) производных норборнена.¹⁶⁹ Константы скорости реакции, коррелирующие с константами Гаммета, незначительно повышаются в ряду изомеров: 5,6-*экзо*-*цис* < 5,6-*транс* < 5,6-*эндо*-*цис*. По мнению авторов,

заместители оказывают в основном полярное влияние, причем эффект *экзо*-заместителей проявляется сильнее.

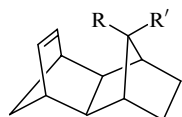
Определяющая роль индуктивного эффекта обнаружена в реакции эпексидирования стереоизомерных норборн-2-ен-5-карбоновых кислот и их эфиров.^{1, 142, 144, 145} Согласно кинетическим исследованиям Берти с соотр.,¹⁴⁴ возможность влияния карбоксильной группы на стадии, определяющей скорость реакции, исключена, поскольку соотношения скоростей реакций для *эндо*-кислоты и ее эфира оказались аналогичными полученным для *о*-стильбенкарбоновых кислот и их эфиров. Ситуация кардинально меняется, если заместитель оказывает содействие ходу реакции, как это имеет место при эпексидировании замещенных норборненов с *эндо*-5-гидрокси-метильной и *эндо*-карбоксамидной группами.^{1, 144, 145, 170, 171} В обоих случаях происходит циклизация за счет внутримолекулярной тыловой атаки нуклеофильной группы по электрофильному центру в промежуточном комплексе олефин-пероксикислота. Соответствующие *экзо*-стереоизомеры эпексидируются нормально^{172–174} (см. также раздел VII).

Влияние сольватационных и специфических взаимодействий наглядно продемонстрировано на примере эпексидирования пероксиуксусной кислотой ряда стереоизомерных нитрилов, кислот, эфиров, амидов, спиртов, а также *эндо*-стереоизомерных нитро- и бромметильных производных норборнена.¹⁵⁴ При наличии функциональных групп, обладающих явно выраженными протонодонорными и протоноакцепторными свойствами, индуктивное влияние заместителя маскируется сольватационными эффектами, что отражается на корреляции констант скоростей с индуктивными постоянными Тафта заместителей. Влияние карбоксильной и карбоксамидной групп на процесс эпексидирования существенно зависит от их ориентации; в *экзо*-изомерах эти группы «открыты» для образования межмолекулярных водородных связей, а в *эндо*-изомерах экранированы углеродным скелетом молекулы.

Квантово-химический расчет по методу РМЗ ряда переходных состояний, образующихся при эпексидировании замещенных норборненов пероксимуравьиной кислотой, и сопоставление расчетных параметров с данными кинетических исследований позволили обнаружить корреляцию величин логарифма констант скорости ($\lg k$) с расчетными значениями энтальпий активации ($\Delta H^\ddagger$).¹⁰⁵

Сравнение результатов корреляционного анализа замещенных норборненов и пропеннов (ρ -константы данных реакционных серий при 40°C равны -0.446 и -1.31 соответственно) позволяет сделать вывод, что эпексидирование бициклических олефинов менее чувствительно к индуктивному эффекту заместителей, поскольку бициклическая система оказывает на него нивелирующее действие.¹⁷⁵

В ряде работ приведены кинетические данные о взаимодействии π -связи с пространственно приближенными группировками в родственных норборнену полициклических системах. Взаимодействие через пространство изучено на примере эпексидирования замещенных пропелланов **26a–f**.

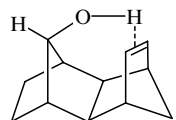


26a–f

- a: R = R' = H;
b: R = H, R' = OH;
c: R + R' = O;
d: R = OH, R' = H;
e: R = OMe, R' = H;
f: R = H, R' = OMe.

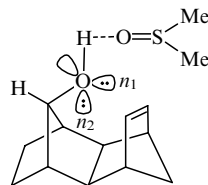
Во всех случаях реакции *экзо*-стереоселективны; реакционная способность кратной связи снижается в ряду **26e** (13.20) > **26a** (1.00) > **26f** (0.36) > **26c** (0.04) (в скобках приведена относительная скорость эпексидирования).^{176, 177}

Анализ ИК-спектров, снятых в слабополярных растворителях, доказывает существование прочной внутримолекулярной водородной связи в соединении **26d**



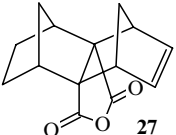
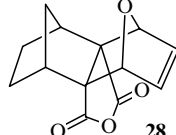
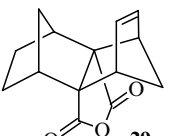
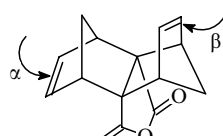
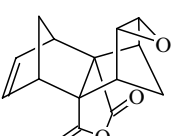
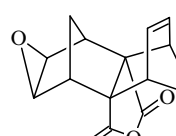
26d

которая дезактивирует двойную связь. В апротонных биполярных растворителях ОН-группа участвует в образовании межмолекулярной Н-связи с молекулой растворителя.



Возникающее в этом случае орбитальное $n_1 - \pi$ -взаимодействие через пространство повышает нуклеофильные свойства двойной связи. То же можно сказать и о *син*-метоксигруппе в соединении **26e**. Реакционная способность эфира **26e** в 340 раз превышает реакционную способность кетона **26c**, в котором подобное взаимодействие не реализуется.

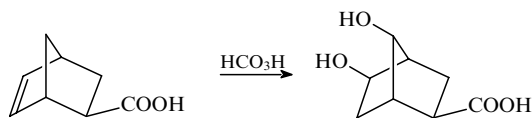
Сравнение относительных скоростей эпексидирования с помощью *м*-ХПБК двойных связей в 1,4,5,8-диметано-1,4,4а,5,6,7,8,8а-октагидронафталинах (**27–32**), включающих ангидридную группировку, свидетельствует о том, что ее *син*-расположение значительно пассивирует двойную связь. Сравнение скоростей эпексидирования соединения **27** и его кислородного аналога **28** говорит о дополнительном снижении нуклеофильности двойной связи в присутствии кислородного мостика.¹³⁰

Соединение		
Относительная скорость эпексидирования	1.00	0.58
Соединение		
Относительная скорость эпексидирования	19.00	1.20(α), 9.00(β)
Соединение		
Относительная скорость эпексидирования	0.40	8.30

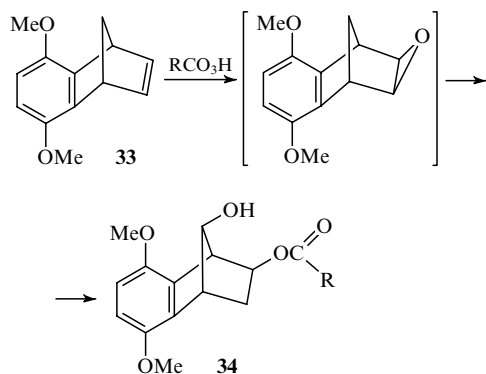
VI. Молекулярные перегруппировки при эпексидировании норборненов

Особенности эпексидирования производных норборнена проявляются в образовании различных изомерных продуктов, среди которых присутствуют соединения, возникающие в результате перегруппировки Вагнера – Меервейна и гидридных сдвигов.¹⁷⁸

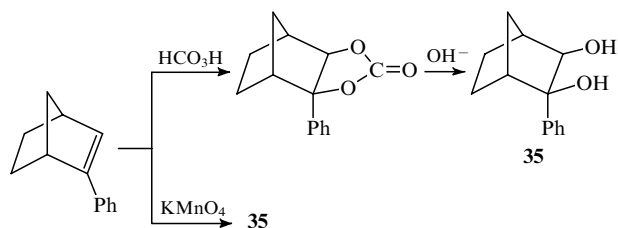
Электронакцепторные группы в положениях 5 и 6 молекулы норборн-2-ена препятствуют «участию» σ -связей C(1)–C(6) и C(4)–C(5) в делокализации заряда у атомов C(2) и C(3), понижая роль нуклеофильного содействия, следствием чего является уменьшение количества перегруппированных продуктов. Так, действие пероксимуравьиной кислоты на *экзо*-бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-5,6-дикарбоновую кислоту¹⁷⁹ и ее 7-окса-аналог¹⁸⁰ приводит к соответствующим *экзо*-эпокси-кислотам. В качестве окислителя можно использовать также трифторпероксуксусную кислоту. При наличии только одной *экзо*-карбоксильной группы реакция с пероксимуравьиной кислотой *in situ* сопровождается перегруппировкой Вагнера – Меервейна.¹⁴⁴



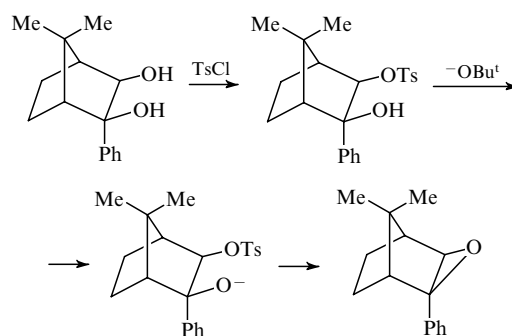
Наличие в положениях 5 и 6 электронодонорных групп увеличивает вероятность перегруппировки при эпексидировании — она реализуется даже в тех случаях, когда можно ожидать «нормального» хода реакции. Так, в отличие от бензонорборнена, который обычным путем эпексидируется различными пероксикислотами, его диметоксипроизводное **33** при действии трифторперокси- и пероксуксусной кислот образует продукты перегруппировки **34**.



Введение в пероксуксусную кислоту ацетата натрия позволяет частично сохранить эпексид, а при действии ПБК эпексид является единственным продуктом реакции.^{181, 182} Определенные сложности возникают в тех случаях, когда при двойной связи находятся группы, способные к стабилизации карбокатионного центра. Такие группы увеличивают возможность молекулярных перегруппировок. Так, перегруппировка Вагнера – Меервейна наблюдается при эпексидировании 2-фенилнорборнена *м*-ХПБК,^{183, 184} 2-(*n*-анилил)норборнена пероксуксусной кислотой даже в присутствии буферной добавки. При действии на 2-фенилнорборнен пероксимуравьиной кислоты за счет возникновения фенольного иона образуется карбонат, при гидролизе которого получен *цис*-1,2-диол **35**. Последний может быть получен из того же алкена по методу Вагнера.¹⁸⁵



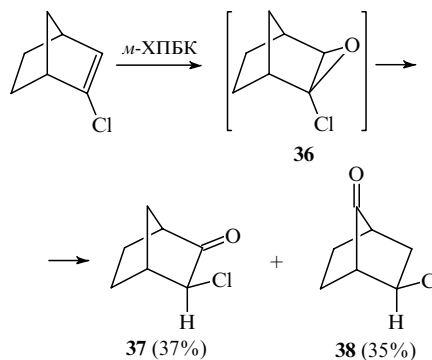
Арилсодержащие эпексиды все же удалось получить, используя в качестве окислителя пероксибензиминовую кислоту и проводя реакцию в слабощелочной среде.¹⁸⁶ Оказалось также возможным синтезировать *экзо*- и *эндо*-2,3-эпокси-2-фенилнорборнаны, исходя из соответствующих *цис*-*экзо*- и *цис*-*эндо*-диолов.¹⁸⁵



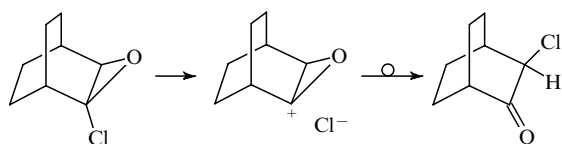
Аналогично были получены стереоизомерные 2-метокси-2,3-эпокси-норборнаны.¹⁵⁸

Позднее диарилзамещенные окисланы ряда норборнена были синтезированы из соответствующих диолов под действием трифенилфосфина и других агентов.¹⁸⁷

Атомы хлора, примыкающие к олефиновому фрагменту норборнена, оказывают аналогичное влияние. Эпексидирование 2-хлор- и 2,3-дихлорнорборн-2-ена действием *м*-ХПБК приводит к крайне неустойчивым эпексидам.^{188–190} Так, эпексид **36** экзотермически разлагается при комнатной температуре с образованием смеси девяти бициклических соединений, основными из которых являются кетоны **37** и **38**.



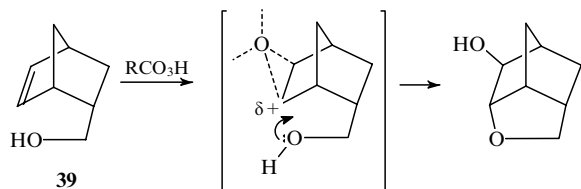
Окисление оптически активного (–)-(*R*)-2-хлорнорборнена позволило доказать, что в ходе перегруппировки происходит сдвиг хлорид-аниона, а не гидридный сдвиг, а изомеризация имеет внутримолекулярный характер. В отличие от эпексида **36** 2,3-эпокси-2-хлорбицикло[2.2.2]октан лишь при 100°C в запаянной трубке изомеризуется в 3-хлорбицикло[2.2.2]октан-2-он без примесей продуктов перегруппировки Вагнера – Меервейна.⁷³



Аналогично ведут себя алифатические и алициклические α -хлорэпоксиды.

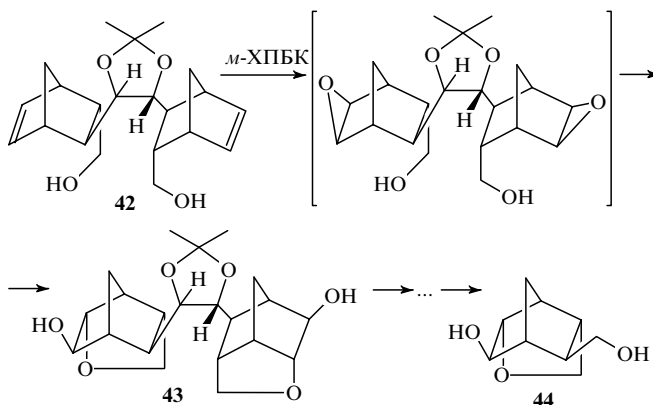
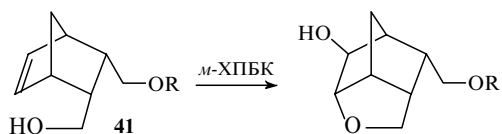
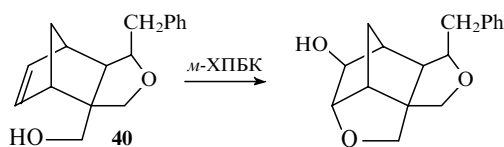
VII. Внутримолекулярная циклизация в реакциях замещенных норборненов с пероксикислотами

Реакции электрофильной внутримолекулярной циклизации олефинов широко известны.¹⁹¹ И если для ациклических олефинов циклизация при эпексидировании встречается редко, то для замещенных норборненов подобные реакции — явление обычное.⁴ Наличие в тыловой *эндо*-области цикла нуклеофильных групп, например гидроксильной, часто обуславливает их участие в эпексидировании, в результате чего образуются продукты циклизации.^{145, 192, 193}



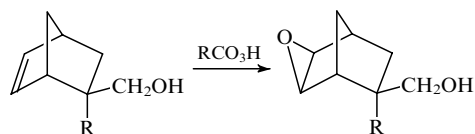
Это объясняется благоприятным расположением нуклеофила в области разрыхляющей π^* -молекулярной орбитали формирующегося эпексидного цикла. В соответствии с принципом Кертена–Гаммета здесь особенно важна возможность реализации конформации молекул, удобных для формирования активированных комплексов.

Следует отметить, что спирт **39** реагирует с пероксисбензойной кислотой в 40 раз быстрее, чем соответствующий ацетат.¹⁴⁴ Аналогично протекают реакции окисления норборненов **40–42**.^{194–197}

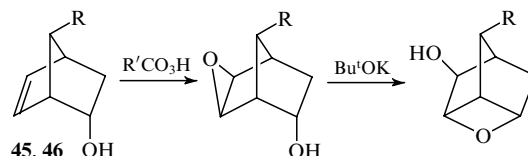


Бисэфир **43** является промежуточным продуктом в синтезе природного логанина **44**.¹⁹⁸

Эпексидирование *экзо*-гидроксиметилзамещенных стереоизомеров протекает обычным путем.¹⁴⁵

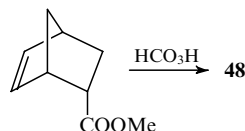
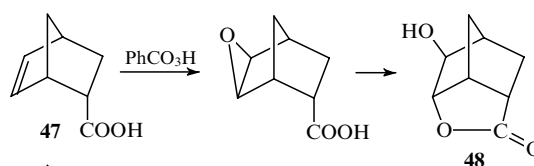


Гидроксильная группа *эндо*-5-гидроксинорборн-2-енов **45a,b** не участвует в циклизации.¹⁴⁵ Шибазакис с сотр.,¹⁹⁹ а позднее Холтон и Кеннеди²⁰⁰ получили из спиртов **45a,b** устойчивые эпексикарбинолы, которые далее были превращены в различные продукты циклизации и перегруппировки под действием *трет*-бутилата калия в тетрагидрофуране.

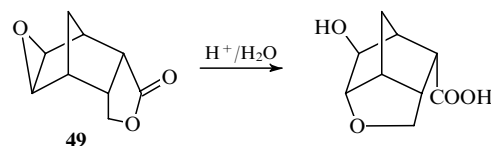


R = H (**45**), OCH₂Ph (**46**).

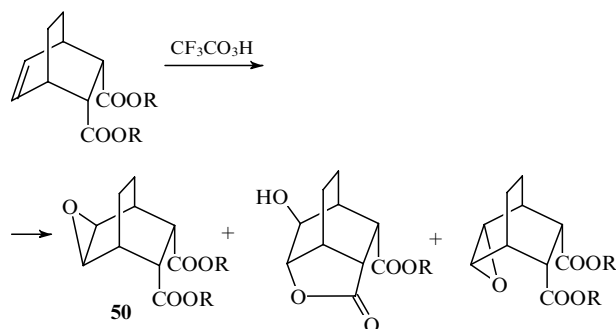
Эпексидирование кислот норборненового ряда отличается от реакций карбинолов относительной устойчивостью образующихся эпексидных интермедиатов. Так, с помощью ИК-спектроскопии показано, что при окислении кислоты **47** пероксисбензойной кислотой первоначальным продуктом реакции является эпексикислота, которая быстро изомеризуется в гидроксилактон **48**.¹⁴⁴



Лактон **48** может быть получен также из метилового эфира 5-норборненкарбоновой кислоты при обработке последнего пероксимуроксиновой кислотой. Действие других пероксикислот приводит к нормальной трансформации этого эфира в эпексид.^{1,6} Различная реакционная способность гидроксиметильной и карбоксильной групп в процессе размыкания окисанового фрагмента находит отражение в направлении реакции гидролиза эпексилактона **49**.²⁰¹

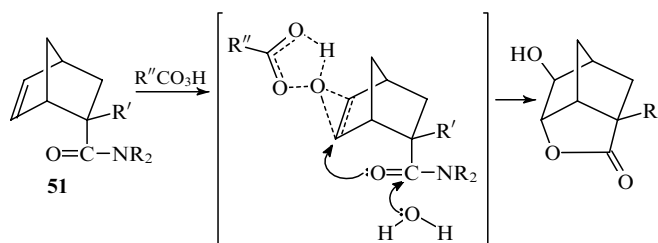


В работах^{142, 202} показано, что при эпексидировании дикарбоновых кислот норборненового ряда имеет место лактонизация, если хотя бы одна из карбоксильных групп находится в *эндо*-положении. В отличие от замещенных норборненов *эндо*-кислоты и эфиры ряда бицикло-[2.2.2]октена образуют в аналогичных условиях смеси *экзо*- и *эндо*-эпексидов и лактонов; последние получают, судя по результатам специального исследования,¹³⁸ только из *экзо*-эпексидов **50**.



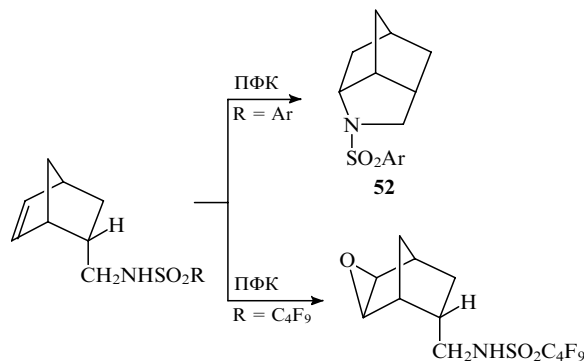
Сравнение поведения двух родственных бициклических систем позволяет отметить два существенных отличия бицикло[2.2.2]октенов от замещенных норборненов: отсутствие *экзо*-стереоспецифичности атаки пероксикислоты и уменьшение способности к лактонизации. Это связано, вероятно, с различным уровнем напряженности и конформационными особенностями этих систем.

Имеются сведения и об участии в циклизации амидной группировки.^{170, 171}

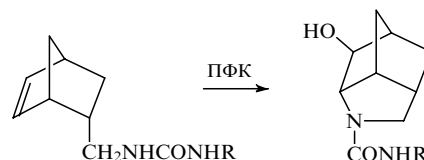


эндо-Карбоксамиды **51** ($R = \text{Alk}, \text{Ar}, \text{H}; R' = \text{Me}_3\text{N}$), видимо, подвергаются лактонизации за счет внутримолекулярной тыловой атаки кислорода карбонильной группы по электрофильному центру в промежуточном комплексе олефин – пероксикислота или интермедиате. Соответствующие *экзо*-стереоизомеры легко превращаются в эпоксиды.^{173, 174}

Образование аналогичных гетероциклов с другими гетероатомами изучено мало. В работе²⁰³ показано образование эпоксида из неопределенного сульфона. Попытка получения азотсодержащих продуктов циклизации на основе норборнендикарбоксимидов была неудачна.²⁰⁴ В 1994 г. при действии пероксифталевой кислоты на *эндо*-*N*-арилсульфонил-бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-5-илметиламины были получены замещенные 4-азатрицикло[4.2.1.0^{3,7}]нонаны (**52**) (азабренданы).^{205, 206} Строение полициклического каркаса азабрэнданов подтверждено рентгеноструктурным анализом.



Позднее было показано, что уменьшение основности атома азота при замене арилсульфонамидной группы на перфторалкилсульфонамидную препятствует внутримолекулярной циклизации.²⁰⁷ Однако в случае *эндо*-мочевин в аналогичных реакциях выделены замещенные азабрэнданы.²⁰⁸

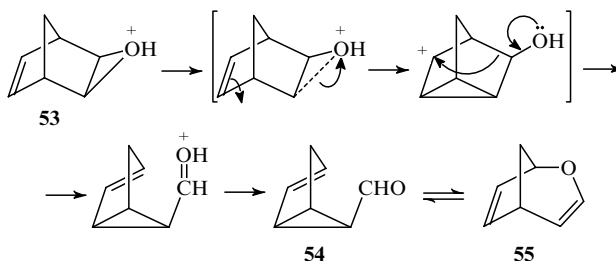


экзо-Стереоизомерные производные в аналогичных условиях легко образуют эпоксиды.^{205–210}

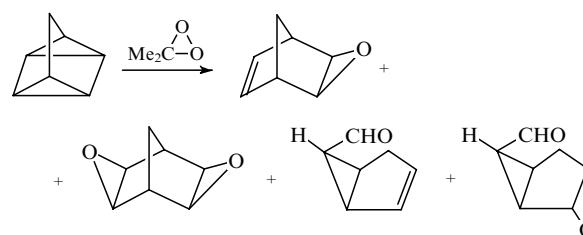
VIII. Эпоксидирование диеновых систем, включающих норборненовый и родственные ему фрагменты

В молекуле бициклического диена при удобном пространственном расположении кратных связей вместо обычного для превращений норборнена участия в эпоксидировании σ -связей может иметь место участие π -связей, при этом должна возрастать вероятность *эндо*-атаки пероксикислоты. Действительно, в продуктах окисления норборнадиена пероксибензойной, монопероксифталевой, пероксиацетимидовой кислотами обнаружено 13% *эндо*-эпоксинорборнена.²¹¹ Стереоизомерные *эндо*-эпоксиды, полученные из 7-метилнорборнадиена, стабильны при кипячении в бензоле, содержащем следы *p*-толуолсульфокислоты.²¹² При окислении 7-фенилнорборнадиена *эндо*-эпоксид не образуется, возможно, это связано с координацией пероксикислоты с электронодонорным фенильным кольцом.²¹²

Однако главным продуктом окисления норборнадиена является *экзо*-2,3-эпоксинорборн-5-ен; участие π -связи в превращениях исключает традиционные перегруппировки (Вагнера – Меервейна, гидридные сдвиги) и приводит к образованию *эндо*-бицикло[3.1.0]гекс-3-ен-6-карбоксальдегида (**54**), находящегося в равновесии с циклическим эфиром **55**.^{213, 214} Обнаруженная перегруппировка носит имя Майнвальда. Различие в поведении стереоизомерных *экзо*- и *эндо*-эпоксидов иллюстрирует важность благоприятного геометрического расположения граничных орбиталей для осуществления донорно-акцепторных взаимодействий. Подобные $\pi-\pi^*$ -взаимодействия отражают общую тенденцию поведения норборнадиена в электрофильных реакциях.

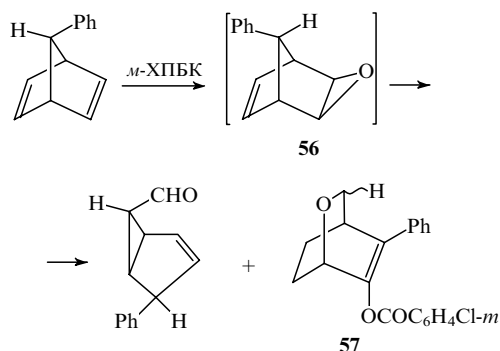


Следует отметить образование моно- и диэпоксида при окислении норборнадиена диметилдиоксираном;²¹⁵ исходный норборнадиен получен *in situ* изомеризацией квадрициклена.

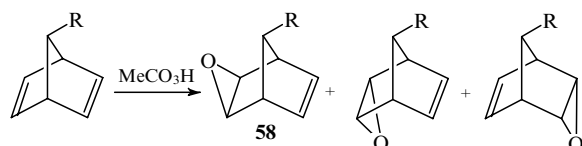


Перегруппировка в бициклические альдегиды под действием пероксикислот характерна также для *экзо*-эпоксидов, образующихся из 7-метил- и 7-фенилнорборнадиена;²¹² в

последнем случае из главного продукта **56** в результате эпексидирования, раскрытия эпексидного цикла с перегруппировкой и последующей циклизации получен побочный продукт **57**.

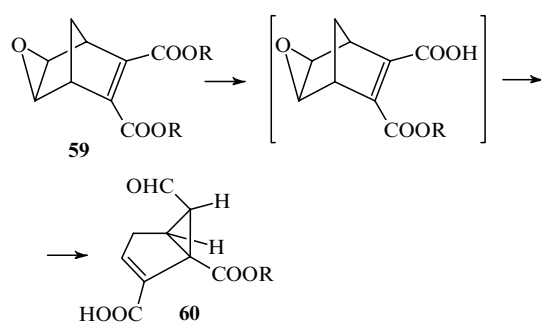


Данная перегруппировка была использована для получения промежуточного продукта в синтезе простагландинов. Так, *экзо*-эпексид **58** (80%), образующийся при окислении 7-алкенилнорборнадиена, был использован в дальнейших превращениях.²¹⁶



$R = \text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{OSiMe}_2\text{Bu}^t)(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{H}$

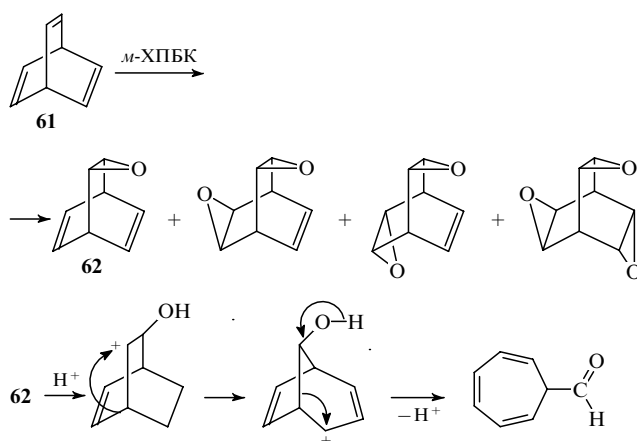
Кроме описанных выше лабильных эпексидов с алкильными заместителями известны их достаточно устойчивые аналоги **59** с электроноакцепторными сложноэфирными группами при двойной связи.²¹⁷ Однако кислые эфиры, полученные *in situ* при ферментативном гидролизе симметричных диэфиров, немедленно претерпевают перегруппировку Майнвальда и с количественным выходом трансформируются в производные бицикло[3.1.0]гекс-2-ена **60**.²¹⁷



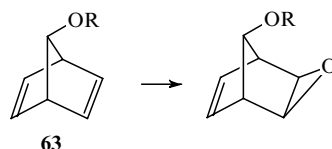
$R = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n$.

Стабильность эпексидов может быть повышена введением в систему дополнительных электроноакцепторных фрагментов. Действительно, 7-окса-аналог эпексидов **59** получен с количественным выходом и успешно использован далее в синтезе нуклеозидного антибиотика кордицепина.²¹⁸

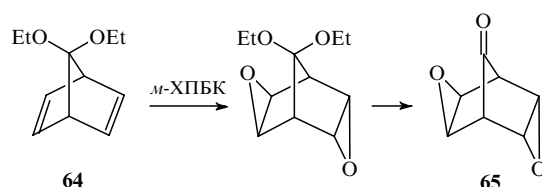
В противоположность норборнадиенам, менее напряженный бицикло[2.2.2]октадиен при обработке пероксисбензойной кислотой присоединяет лишь один ее эквивалент с наиболее богатой электронами и наименее экранированной *эндо*-стороны.²¹⁹ В условиях избытка пероксикислоты получен устойчивый диэпексид. На основе баррелена **61** получены моно-, ди- и триэпексиды.²²⁰ Они могут быть выделены, но легко трансформируются в кислых средах. Так, моноэпексид **62** легко превращается в циклогептатриен-7-карбоксальдегид.²²⁰



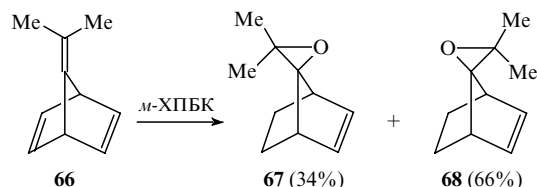
При окислении 7-алкоксинорборнадиенов **63** наблюдается *экзо*-атака пероксикислоты. Даже в случае 7-*трет*-бутоксизамещенного производного, несмотря на явные стерические препятствия, в реакцию вступает *син*-двойная связь.¹²²



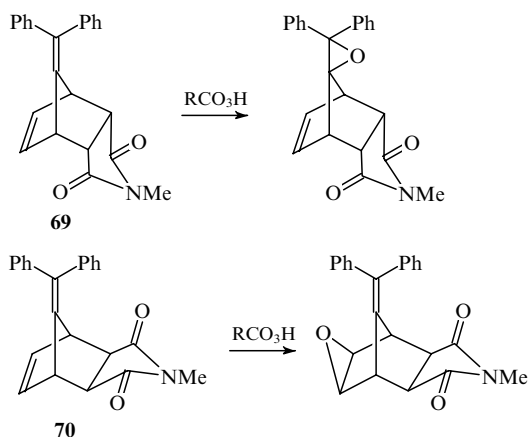
Однако известна работа, ставящая под сомнение поразительное электронное влияние *трет*-бутоксигруппы.²²¹ Так, показано, что в случае 7,7-диэтоксинорборнадиена **64** эпексидируются обе кратные связи. Строение диэпексикетона **65** убедительно доказано методом ЯМР, однако последовательность введения эпексидных фрагментов в работе не исследована.²²²



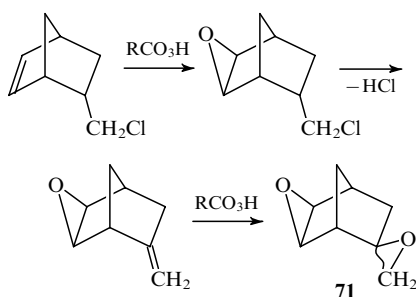
В последние годы большое внимание уделяется вопросам эпексидирования диенов ряда норборнена, содержащих внециклические двойные связи. Показано, что при взаимодействии эквивалентных количеств 7-изопропилиденнорборнена **66** и *м*-ХПБК избирательно эпексидируется внециклическая двойная связь, причем за счет преимущественной *анти*-атаки, соотношение продуктов **67** : **68** составляет 34 : 66.^{139, 223}



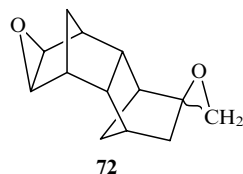
Аналогичная картина наблюдается и в случае 9-изопропилиденбензонорборненов; введение атомов хлора или фтора в ароматическое кольцо повышает вероятность образования *син*-продукта. Эпексидирование стереоизомерных 7,7-дифенилметил-*N*-метилнорборнен-2,3-дикарбоксимидов **69**, **70** обнаружило определяющее влияние стереохимии дикарбоксимидной группировки на направленность процесса.²²⁴



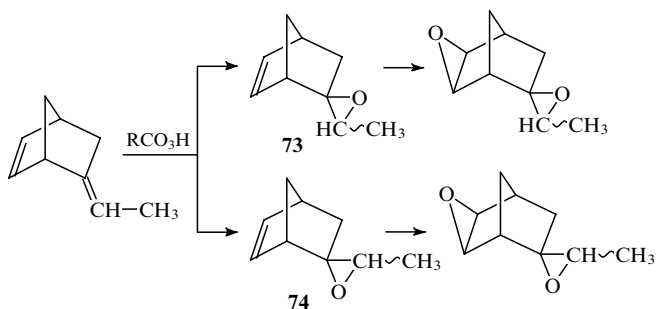
Эпоксидирование 5-хлорметилнорборн-2-ена до диэпоксида **71** описано в патенте.²²⁵



Позднее продукт **71** и его тетрациклический аналог **72** были получены на основе аддуктов цикlopentадиена с хлористым (бромистым) аллилом.²²⁶



В последние годы особое внимание обращено на эпоксидирование доступных винил- и этилиденнорборненов, а также димера цикlopentадиена. Для окисления винил- и этилиденнорборненов использовались пероксиуксусная, пероксифталевая, *m*-хлор- и *n*-нитропероксисбензойные кислоты, а также пероксиимидовые кислоты. Ранее упоминалась возможность окисления винилнорборнена до моноэпоксида кислородом в присутствии нитропалладиевых комплексов.^{126, 227, 228} При эпоксидировании этилиденнорборнена пероксиуксусной кислотой соотношение продуктов окисления по внутри- и внециклической двойной связи, установленное с помощью метода ЯМР ¹H, составляет 1:6.²²⁸ При эквимолекулярном соотношении реагентов образуются моноэпоксиды **73** и **74**, включающие норборненовый фрагмент.²²⁷

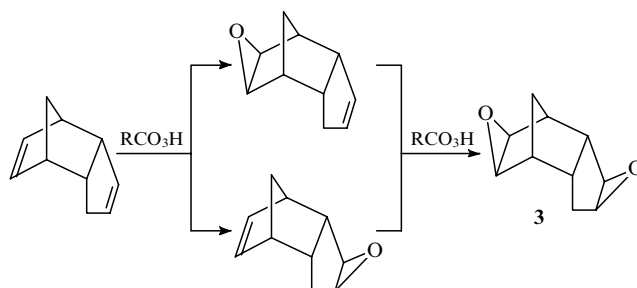


При использовании пероксифталевой кислоты наблюдается изомеризация моноэпоксида **73** в *эндо*-5-ацетилбицикло[2.2.1]гепт-2-ен. О различном поведении изомеров свидетельствует разное соотношение моноэпоксидов, образующихся при окислении диена названными пероксикислотами. Дальнейшее эпоксидирование моноэпоксидов **73** и **74** приводит к стереоизомерным диэпоксидам.²²⁷

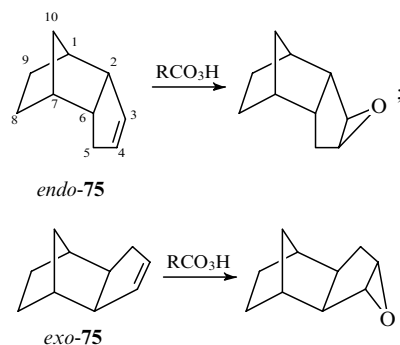
При удалении двойной связи от норборненового фрагмента их взаимное влияние становится менее существенным, при этом кратная связь в цикле оказывается более реакционноспособной. Вороненковым и др.²²⁹ установлена корреляционная зависимость между значениями логарифмов констант скоростей эпоксидирования и величинами первого вертикального потенциала ионизации для широкого ряда подобных диенов.

Большое число работ посвящено эпоксидированию димера цикlopentадиена (ДЦПД), содержащего двойные связи в норборненовом фрагменте и пятичленном цикле. Внимание, проявляемое к этому объекту, объясняется как его доступностью, так и ценными свойствами разнообразных полимерных материалов на основе эпоксидных производных ДЦПД.²³⁰ В качестве окислителей обычно используют пероксиуксусную,^{231, 232} пероксифталевую,^{230, 233–235} монопероксималеиновую^{236, 237} кислоты (применяются как свободные пероксикислоты, так и кислоты, получаемые *in situ* из соответствующих ангидридов и пероксида водорода).^{233, 236}

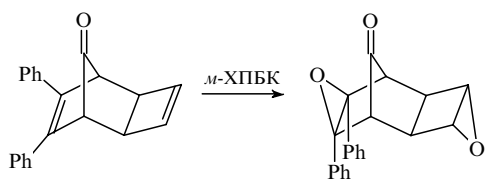
Высокая чувствительность к стерическим эффектам норборненовой системы в переходном состоянии приводит к тому, что из четырех возможных стереоизомерных диэпоксидов ДЦПД получается лишь один продукт **3**, характеризующийся *экзо*-расположением обоих эпоксидных фрагментов. При недостатке окислителя образуется смесь моноэпоксидов с преимущественным содержанием замещенного эпоксиноборнана.^{238, 239} Соотношение моноэпоксидов существенно зависит от характера окислителя.⁶⁴



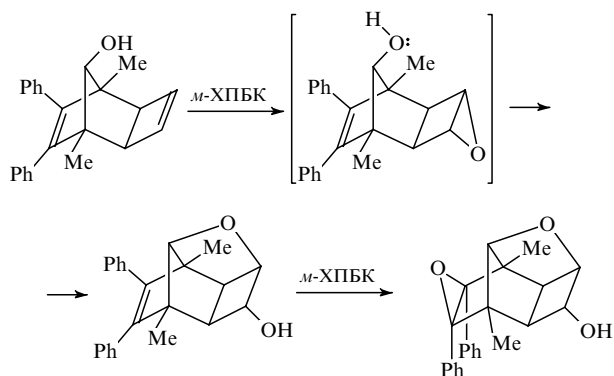
Интересно отметить, что при эпоксидировании *эндо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]деп-3-ена (**75**) атака происходит со стороны метиленового мостика, а в случае *экзо*-изомера — в обратном направлении.²³⁸



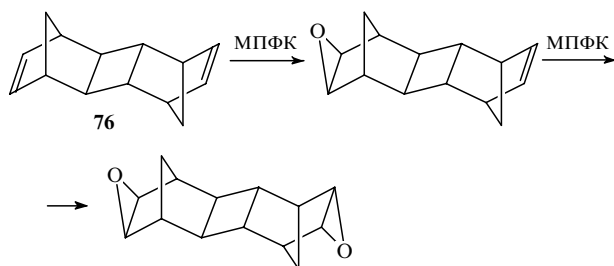
Атака пероксикислотой из *эндо*-области наблюдается также для полициклических систем с цикlobутеновым фрагментом.²⁴⁰



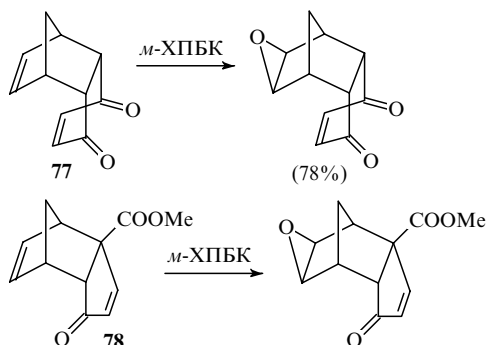
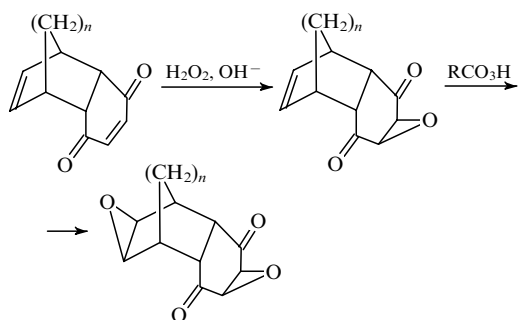
Окисление соответствующего карбинола протекает хемоселективно по циклобутеновому фрагменту и сопровождается внутримолекулярной циклизацией.



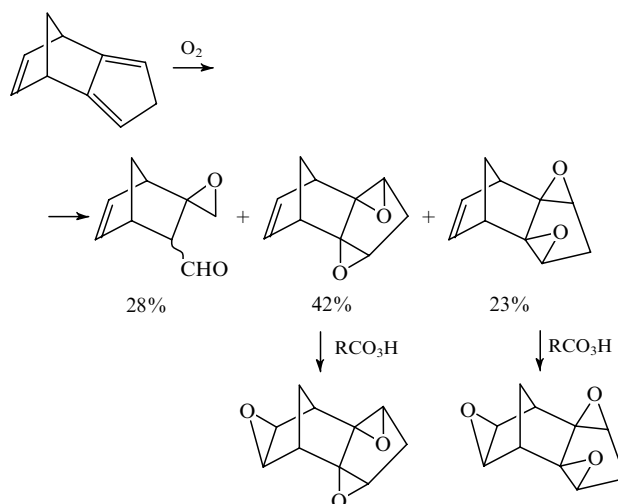
Осуществлено моно- и диэпoxidирование димера норборнадина **76**.¹²⁹



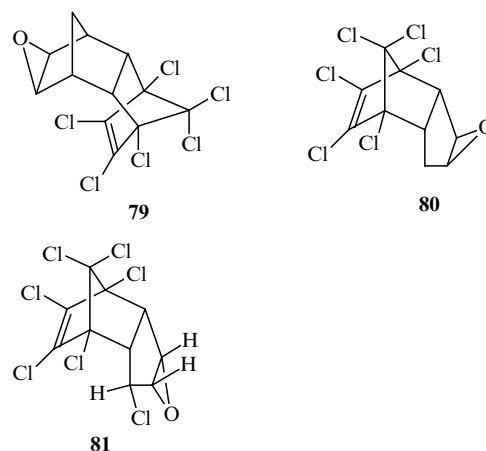
Возможно последовательное или избирательное эпoxidирование двойных связей, что, в частности, наблюдается для аддуктов циклических диенов с бензохиноном и их аналогов ($n = 1, 2$).²⁴¹



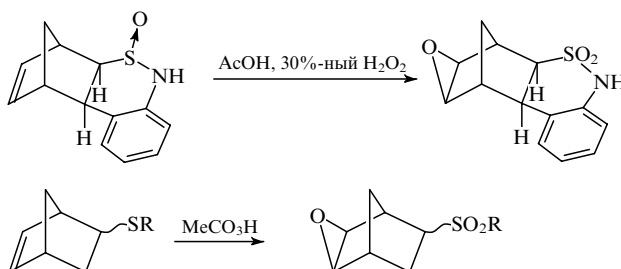
Воздействие на диен **77** пероксикислот на первой стадии осложнено побочными процессами,²⁴² тогда как для диена **78** электрофильное эпoxidирование осуществляется гладко.²⁴³ В работе²⁴⁴ описано последовательное окисление триеновой системы.



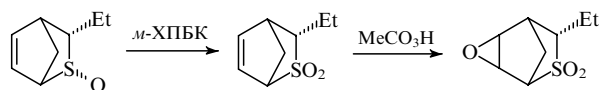
Электроноакцепторные заместители понижают нуклеофильность двойной связи в бициклопентеновом фрагменте в димерах норборнена и циклопентадиена, что приводит к селективному эпoxidированию кратных связей в диеновом фрагменте. Характерными примерами могут служить синтезы эпoxidов дильдрина (**79**), эндрина (**80**) и др.^{194, 245, 246} В случае гептахлорпроизводного **81** наблюдается *эндо*-ориентация окисанового фрагмента.²⁴⁷



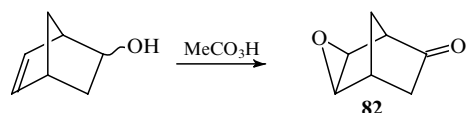
Особый интерес представляют случаи отсутствия хемоселективности, когда одновременно с двойной связью происходит окисление других фрагментов молекулы.^{248–250}



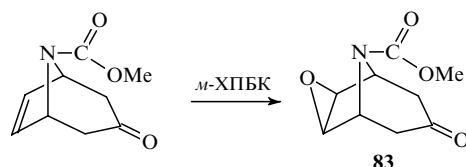
Однако при правильном выборе пероксикислот и условий процесса можно достичь высокого уровня селективности окисления.²⁵¹



Следует отметить, что полученный из гидроксинорборнена эпоксид **82** не может быть синтезирован эпексидированием соответствующего непредельного кетона из-за дезактивации двойной связи электроакцепторной карбонильной группой и селективной атаки по ней пероксикислоты.²⁵²



Удаление карбонильной группы от двойной связи позволяет получать устойчивые эпексикетоны, в частности кетон **83**, являющийся предшественником алкалоидов тропанового ряда.¹⁵¹



В большинстве случаев при эпексидировании кетонов и спиртов используют защиту карбонильных или спиртовых групп, ввиду особой лабильности эпексидных производных замещенных норборненов в присутствии кислот.^{218, 251}

IX. Заключение

В приведенном обзоре описаны известные способы эпексидирования замещенных норборненов и диенов, включающих норборненовый фрагмент, и отражены многообразные превращения, сопровождающие эпексидирование, в частности, молекулярные перегруппировки, которые часто завершаются образованием новых гетероциклических систем. Представленный материал свидетельствует об особом положении норборнена и его производных в химии эпексидирования циклоолефинов: оно определяется структурными особенностями и напряженностью углеродного каркаса, что предопределяет возможность хемо- и стереоселективных превращений в реакциях окисления этих соединений.

Литература

- Е.Н.Прилежаева. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. Наука, Москва, 1974
- Г.А.Толстиков. Реакции гидроперекисного окисления. Наука, Москва, 1976
- Т.В.Филиппова, Э.А.Блюмберг. Успехи химии, **51**, 1017 (1982)
- G. Berti. *Top. Stereochem.*, **7**, 93 (1974)
- В.Г.Дрюк. Успехи химии, **54**, 1674 (1985)
- Е.А.Лазурин, В.В.Вороненков, Ю.Г.Осокин. Успехи химии, **46**, 1739 (1977)
- A.A.Gorman, M.A.I.Rogers. *Chem. Soc. Rev.*, **10**, 205 (1982)
- R.W.Murray. *Chem. Rev.*, **89**, 1187 (1989)
- T.Mason. *J. Educ. Chem.*, **20**, 170 (1983)
- Л.И.Касьян, М.Ф.Сеферова, С.И.Оковитый. Аликциклические эпексидные соединения. Методы синтеза. Изд-во ДГУ, Днепропетровск, 1996
- Л.И.Касьян, Н.С.Зефирова, Н.Д.Хмелевская, Л.Ю.Гнеденков, М.С.Малиновский, Ш.С.Бикеев, А.Б.Брускин. Журн. орг. химии, **14**, 2297 (1978)
- N.Kwart, W.G.Vosburgh. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5400 (1954)
- N.M.Walborsky, D.F.Loncrini. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5396 (1954)

- В.Н.Кокорев, Н.Н.Вышинский, В.П.Масленников, И.А.Абронин, Г.М.Жидомиров, Ю.А.Александров. Журн. структ. химии, **23** (6), 13 (1982)
- A.Azman, B.Borstnik, B.Plesnicar. *J. Org. Chem.*, **34**, 971 (1969)
- B.Plesnicar, M.Tasevski, A.Azman. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 743 (1978)
- Л.И.Касьян. Особенности электрофильного присоединения в ряду замещенных норборненов. Днепропетровск, 1988; Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ № 970 (1988)
- Н.С.Зефирова, В.И.Соколов. Успехи химии, **36**, 243 (1967)
- Л.И.Касьян, Л.Г.Горб, Н.В.Степанова, Н.С.Зефирова. Журн. орг. химии, **22**, 893 (1986)
- Л.И.Касьян, Н.В.Степанова, М.В.Быков, М.С.Малиновский. Укр. хим. журн., **50**, 633 (1984)
- F.Freeman. *Chem. Rev.*, **75**, 439 (1975)
- Л.И.Касьян, М.Ф.Бомбушкарь, С.Б.Насонова, М.С.Малиновский, Н.С.Зефирова. Вopr. химии и хим. технологии, **53**, 10 (1978)
- М.С.Малиновский, Л.И.Касьян, Д.С.Крамская. Журн. орг. химии, **5**, 626 (1969)
- М.С.Малиновский, Л.И.Касьян, В.Д.Овсяник, О.В.Ивченко, В.С.Ткаченко. Журн. орг. химии, **8**, 982 (1972)
- М.С.Малиновский, Л.И.Касьян, В.Д.Овсяник, Т.Д.Непокрытая, П.Б.Терентьев, В.А.Замуренко. Вopr. стереохимии, **4**, 71 (1974)
- М.С.Малиновский, Л.И.Касьян, Н.Д.Хмелевская, М.Ф.Бомбушкарь. Вopr. химии и хим. технологии, **46**, 20 (1977)
- F.Claret, P.-A.Carrupt, P.Vogel. *Helv. Chim. Acta*, **70**, 1886 (1987)
- F.Claret, P.Vogel. *Organometallics*, **9**, 2785 (1990)
- Реакции на полимерных подложках в органической химии. (Под ред. П.Ходжа, Д.Шерингтона). Мир, Москва, 1983
- J.D.Koola, J.K.Kochi. *J. Org. Chem.*, **52**, 4545 (1987)
- D.D.Agarwal, R.Rastogi, P.K.Sangha. *Indian J. Chem.*, **34B**, 254 (1995)
- T.Hutter, T.Mallat. *J. Catal.*, **153**, 177 (1995)
- L.A.Arias, S.Adkins, C.J.Nagel, R.D.Bach. *J. Org. Chem.*, **48**, 888 (1983)
- E.Y.Osei-Twum, J.Warkentin. *J. Org. Chem.*, **50**, 4725 (1985)
- T.Tezuka, M.Iwaki. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2507 (1984)
- R.Bloch, J.Abecassis, D.Hassan. *J. Org. Chem.*, **50**, 1544 (1985)
- Y.-H.Kim, B.-C.Chung. *J. Org. Chem.*, **48**, 1562 (1983)
- R.W.Murray, R.Jeyaraman. *J. Org. Chem.*, **50**, 2847 (1985)
- G.Hanguet, X.Lusinch, P.Milliet. *C. R. Acad. Sci., Ser. 2*, **313**, 625 (1991)
- G.Xie, L.Xu, J.Hu, S.Ma, W.Hou, F.Tao. *Tetrahedron Lett.*, 2967 (1988)
- P.D.Bartlett, R.Bandvali. *J. Org. Chem.*, **56**, 6043 (1991)
- C.Duscheck, W.Grimm, M.Hampel, R.Jauch, W.Pritzkow, R.Rosner. *J. Prakt. Chem.*, **317**, 1027 (1975)
- П.И.Валов, Э.А.Блюмберг, С.Л.Княжанский, Л.И.Касьян. Докл. АН СССР, **186**, 120 (1969)
- Т.В.Филиппова, Э.А.Блюмберг, Л.И.Касьян, Я.А.Летучий, Л.А.Сильченко. Докл. АН СССР, **210**, 644 (1973)
- J.T.Roberts, R.Madix. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8540 (1988)
- N.W.Cant, E.M.Kennedy, N.J.Ossipoff. *Catal. Lett.*, **9**, 133 (1991)
- A.Corma, M.T.Navarro, P.J.Peres. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 147 (1994)
- W.Adam, L.Pasquato. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 311 (1987)
- T.Sasaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3882 (1981)
- K.Matsumoto, K.Mizuno, T.Abe, J.Kinoshita, H.Shimura. *Chem. Lett.*, 1325 (1994)
- C.W.Jefford, A.F.Boschung. *Helv. Chim. Acta*, **57**, 2257 (1974)
- C.W.Jefford, A.F.Boschung, C.G.Rimbault. *Helv. Chim. Acta*, **59**, 2542 (1976)
- T.Akasaka, I.Kita, M.Haranaka, W.Ando. *Quim. Nova*, **16**, 325 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 30812 (1994)
- M.A.Andrews, C.-W.Cheng. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4268 (1982)
- F.Chauvet, A.Heumann, B.Waegell. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4393 (1984)
- F.Chauvet, A.Heumann, B.Waegell. *J. Org. Chem.*, **52**, 1916 (1987)
- A.Heumann, F.Chauvet, B.Waegell. *Tetrahedron Lett.*, 2767 (1982)
- T.Mukaiyama, T.Takai, T.Yamada, O.Rhode. *Chem. Lett.*, 1661 (1990)
- T.Takai, T.Yamada, T.Mukaiyama. *Chem. Lett.*, **34**, 1657 (1990)

60. T.Yamada, T.Takai, O.Rhode, T.Mukaiyama. *Chem. Lett.*, 1 (1991)
61. R.W.Saalfrank, S.Reihs, M.Hug. *Tetrahedron Lett.*, 6033 (1993)
62. K.Kaneda, S.Haruna, T.Imanaka, M.Hamamoto, Y.Nishiyama, Y.Ishii. *Tetrahedron Lett.*, 6827 (1992)
63. M.Hamamoto, K.Nakayama, Y.Nishiyama, Y.Ishii. *J. Org. Chem.*, **58**, 6421 (1993)
64. C.-M.Che, W.-K.Cheng. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1443 (1986)
65. A.Fan Tai, L.D.Margerum, J.S.Valentine. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5006 (1986)
66. Y.Ishii, K.Yamawaki, T.Yoshida, T.Ura, M.Ogawa. *J. Org. Chem.*, **52**, 1868 (1987)
67. J.D.Koola, J.K.Kochi. *Inorg. Chem.*, **26**, 908 (1987)
68. H.Mimoun, M.Mignard, P.Brechot, L.Saussine. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3711 (1986)
69. H.Mimoun, L.Saussine, E.Daire, M.Postel, J.Fischer, R.Weiss. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3101 (1983)
70. E.G.Samsel, K.Srinivasan, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7606 (1985)
71. K.Srinivasan, P.Michaud, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2309 (1986)
72. R.N.McDonald, R.N.Steppel. *J. Org. Chem.*, **35**, 1250 (1970)
73. T.Hirao, T.Moriuchi, S.Mikami, I.Ikeda, Y.Ohshiro. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 1031 (1993)
74. C.W.Chan, C.M.Che, S.M.Peng. *Polyhedron*, **12**, 2169 (1993)
75. K.P.Gable, T.N.Phan. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 833 (1994)
76. D.D.Agarwal. *Indian J. Chem.*, **34B**, 728 (1995)
77. A.F.Guerrero, H.Kim, M.F.Schlecht. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6707 (1988)
78. D.D.Agarwal, R.P.Bhatnagar, R.Tain, S.Srivastava. *J. Mol. Catal.*, **59**, 385 (1990)
79. D.D.Agarwal, H.S.Goswami, D.Raina, S.C.Agarwal. *Indian J. Chem.*, **34B**, 357 (1995)
80. D.D.Agarwal, R.P.Bhatnagar, R.Tain, S.Srivastava. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 989 (1990)
81. D.D.Agarwal, R.Rastogi, L.Sharma. *Indian J. Chem.*, **31A**, 128 (1992)
82. D.D.Agarwal, D.Rastogi. *Indian J. Chem.*, **33B**, 787 (1994); *Chem. Abstr.*, **121**, 280110 (1994)
83. P.B.Samnani, P.K.Bhattacharya, P.A.Ganeshpure, S.Satish. *Indian J. Chem.*, **33A**, 904 (1994)
84. A.M.Khenkin, C.L.Hill. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8178 (1993)
85. A.M.Khenkin, C.L.Hill. *Mendeleev Commun.*, 140 (1993)
86. W.C.Cheng, W.Y.Yu, K.K.Cheung, C.M.Che. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 57 (1994)
87. C.M.Che, C.K.Li, W.T.Tang, Y.W.Yu. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3153 (1992)
88. M.J.Upadhyay, P.K.Bhattacharya, P.A.Ganeshpure, S.Satish. *J. Mol. Catal.*, **88**, 287 (1994)
89. A.S.Goldstein, R.H.Beer, R.S.Drago. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2424 (1994)
90. Y.Ohkatsu, M.Wakita. *Chem. Ind. (Jpn.)*, **42**, 626 (1991)
91. L.Weber, R.Hommel, J.Behling, G.Haufe, H.Hennig. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2400 (1994)
92. P.Leduc, P.Battioni, J.F.Bartoli, D.Mansuy. *Tetrahedron Lett.*, 205 (1988)
93. D.D.Agarwal. *Indian J. Chem.*, **31B**, 517 (1992)
94. M.-E.de Carvalho, B.Meunier. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3621 (1983)
95. T.Akasaka, M.Haranaka, W.Ando. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7005 (1993)
96. Y.Tokita, K.Yamaguchi, Y.Watanabe, I.Morishima. *Inorg. Chem.*, **32**, 329 (1993)
97. W.H.Leung, C.M.Che, C.H.Yeung, C.K.Poon. *Polyhedron*, **12**, 2331 (1993)
98. H.Kwart, D.M.Hoffmann. *J. Org. Chem.*, **31**, 419 (1966)
99. H.Kwart, P.S.Starcher, S.W.Tinsley. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 335 (1967)
100. K.D.Bingham, G.D.Meakins, G.H.Whitham. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 445 (1966)
101. R.E.Erickson, R.L.Clark. *Tetrahedron Lett.*, 3997 (1969)
102. S.A.Shackelford, G.U.Yuen. *J. Org. Chem.*, **40**, 1869 (1975)
103. A.K.Awasthy, J.Roczek. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 991 (1969)
104. L.I.Kasyan, S.I.Okovity. In *The 35th IUPAC Congress. (Abstracts of Reports)*. Istanbul, 1995. P.567
105. T.G.Traylor, T.Nakano, B.E.Dunlap, P.S.Traylor, D.Dolphin. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2782 (1986)
106. T.G.Traylor, F.Xu. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1953 (1988)
107. P.S.Traylor, D.Dolphin, T.G.Traylor. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 279 (1984)
108. T.G.Traylor, A.R.Mikszta. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7443 (1989)
109. T.G.Traylor, S.Tsuchiya, Y.-S.Byun, C.Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2775 (1993)
110. H.Ogoshi, Y.Suzuki, Y.Kuroda. *Chem. Lett.*, 1547 (1991)
111. T.G.Traylor, W.-P.Fann, D.Bandyopadhyay. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8009 (1989)
112. K.Takehira, M.Shimizu, T.Hayakawa, H.Orita, Y.Watanabe, K.Yamaguchi, J.Morishima. *Inorg. Chem.*, **30**, 2581 (1991)
113. D.D.Agarwal, R.Jain, R.Rastogi, V.Agarwal. *Indian J. Chem.*, **32B**, 303 (1993)
114. R.Baker, D.E.Halliday. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 208 (1974)
115. J.Rothberg, L.Schneider, S.Kirsch, R.O'Fee. *J. Org. Chem.*, **47**, 2675 (1982)
116. W.Adam, N.Carballeira, E.Cramer, E.-M.Peters, K.Peters, H.G.von Schnering. *Chem. Ber.*, **120**, 521 (1987)
117. S.E.McWhorter, N.E.Schore. *J. Org. Chem.*, **56**, 338 (1991)
118. J.Lee, J.Oh, S.Jin, J.-R.Choi, J.L.Atwood, J.K.Cha. *J. Org. Chem.*, **59**, 6955 (1994)
119. M.Lautens, C.M.Crudden. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 4803 (1989)
120. K.Alder, G.Stein. *Liebigs Ann. Chem.*, **515**, 185 (1935)
121. G.W.Klump, A.H.Veefkind, W.L.de Graaf, F.Bickelhaupt. *Liebigs Ann. Chem.*, **706**, 47 (1967)
122. S.B.Soloway, S.J.Cristol. *J. Org. Chem.*, **25**, 327 (1960)
123. A.Tenaglia, E.Terranova, B.Waegell. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 1169 (1991)
124. N.S.Zefirov, L.I.Kasyan, L.Y.Gnedenkov, A.S.Shashkov, E.G.Cherepanova. *Tetrahedron Lett.*, 949 (1979)
125. Л.И.Касьян, М.Ф.Бомбушкар, М.С.Малиновский, П.Б.Терентьев, В.А.Шморгунов. *Укр. хим. журн.*, **44**, 956 (1978)
126. H.C.Brown, W.J.Hammar, J.H.Kawakami, J.Rothberg, D.L.Vander Jagt. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 6381 (1967)
127. M.Christl, H.Leininger, E.Brunn. *J. Org. Chem.*, **47**, 661 (1982)
128. Л.И.Касьян, С.И.Оковитый, А.О.Касьян, Ю.Т.Стручков, К.А.Потехин. *Журн. орг. химии*, **31**, 535 (1995)
129. P.D.Bartlett, G.L.Combs, Le Ai-Xwan Shi, W.H.Watson, J.Gallo, M.Kimura. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3131 (1982)
130. S.Alleman, P.Vogel. *Synlett*, 801 (1993)
131. H.Kwart, T.Takeshita. *J. Org. Chem.*, **28**, 670 (1963)
132. L.A.Paquette, P.V.Carr. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7553 (1980)
133. Б.М.Лерман. *Успехи химии*, **64**, 3 (1995)
134. M.Guqelchuk, L.A.Paquette. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 246 (1991)
135. D.H.Aue, R.N.Reynolds. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2027 (1973)
136. K.Kitahonoki, Y.Takano. *Tetrahedron Lett.*, 1597 (1963)
137. L.H.Zalkow, S.K.Gabriel. *J. Org. Chem.*, **34**, 218 (1969)
138. L.A.Paquette, F.Bellamy, G.J.Wells, M.C.Bohm, R.Gleiter. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7122 (1981)
139. T.Ohwada, I.Okamoto, N.Haga, K.Shudo. *J. Org. Chem.*, **59**, 3975 (1994)
140. R.Gandolfi, M.Sarzi Amade, A.Bastelli, M.Bagatti. In *The EUCHEM Conference «Cycloadditions and Related Reactions: Theory and Practice»*. (Abstracts of Reports). Messina, 1995. P.116
141. И.Н.Назаров, В.Ф.Кучеров, Б.Г.Бухаров. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 192 (1958)
142. А.С.Шашков, Е.Г.Черепанова, Л.И.Касьян, Л.Ю.Гнedenков, М.Ф.Бомбушкар. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 564 (1980)
143. G.Berti, F.Bottari, B.Macchia. *Gazz. Chim. Ital.*, **90**, 1763 (1960)
144. H.B.Henbest, B.Nicholls. *J. Chem. Soc.*, 221 (1959)
145. R.M.Coates, J.W.Williams. *J. Org. Chem.*, **39**, 3054 (1974)
146. C.Le Drian, P.Vogel. *Helv. Chim. Acta*, **70**, 1703 (1987)
147. C.Le Drian, P.Vogel. *Helv. Chim. Acta*, **71**, 1399 (1988)
148. C.Le Drian, P.Vogel. *J. Org. Chem.*, **58**, 2328 (1993)
149. M.E.Jung, L.J.Street. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 3639 (1985)
150. J.Mann, L.-C.de Almeida Barbosa. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 787 (1992)
151. J.K.Stille, P.R.Kasper, D.R.Witherell. *J. Org. Chem.*, **28**, 682 (1963)

152. K.-H. Lehr, J. Werp, H. Bingmann, C. Cruger, H. Prinzbach. *Chem. Ber.*, **115**, 1835 (1982)
153. В.Г.Дрюк, С.П.Шамровская, Л.И.Касьян, М.Ф.Бомбушкар, О.В.Кизима. *Кинетика эпексидирования ряда замещенных норборненов*. Днепропетровск, 1979; деп. в ОНИИТЭХИМ № 2526
154. H.C.Brown, K.-T.Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7335 (1971)
155. L.Borowiecki, Y.Chretien-Bessiere. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2364 (1967)
156. A.Suzuki, M.Miki, M.Itoh. *Tetrahedron*, **23**, 3621 (1967)
157. D.D.Davis, H.T.Johnson. *J. Organomet. Chem.*, **86**, 75 (1975)
158. D.D.Davis, A.J.Surmatis, G.L.Robertson. *J. Organomet. Chem.*, **46**, 9 (1972)
159. C.F.Wilcox. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 414 (1960)
160. P.G.Gassman, J.G.Schaffhausen, P.W.Raynolds. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6408 (1982)
161. R.W.Hoffmann, N.Haue, B.Landmann. *Chem. Ber.*, **116**, 389 (1983)
162. J.F.Fleming, J.P.Michael. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1549 (1981)
163. W.C.Baird, J.H.Surridge. *J. Org. Chem.*, **37**, 1182 (1972)
164. P.G.Gassman, J.L.Marshall. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2822 (1966)
165. Y.Matoba, H.Inoue, J.Akagi, T.Okabayashi, Y.Ishii, M.Ogawa. *Synth. Commun.*, **14**, 865 (1984)
166. H.G.Richey, L.M.Moses, J.J.Hangeland. *Organometallics*, **2**, 1545 (1983)
167. H.C.Brown, J.H.Kawakami, S.Ikegami. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6914 (1970)
168. Y.Yanagida, M.Shigesato, M.Nomura, S.Kikkawa. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 657 (1975)
169. М.С.Малиновский, Л.И.Касьян, В.Д.Овсяник, Ю.Ю.Самитов, П.Б.Терентьев, А.Б.Беликов. *Журн. орг. химии*, **10**, 1173 (1974)
170. М.С.Малиновский, Л.И.Касьян, В.Д.Овсяник, Ю.Ю.Самитов, П.Б.Терентьев, О.Жук. *Химия гетероцикл. соединений*, 29 (1974)
171. М.С.Малиновский, Л.И.Касьян, С.Л.Княжанский. *Укр. хим. журн.*, **36**, 1048 (1970)
172. М.С.Малиновский, Л.И.Касьян, В.Д.Овсяник. *Журн. орг. химии*, **7**, 2139 (1971)
173. М.С.Малиновский, Л.И.Касьян, В.Д.Овсяник, Н.И.Станкевич, В.И.Авраменко. *Укр. хим. журн.*, **38**, 1040 (1972)
174. В.Г.Дрюк, С.А.Васильченко, М.С.Малиновский, О.М.Войцеховская. *Кинетика и катализ*, **15**, 1187 (1974)
175. M.N.Paddon-Row, H.K.Patney, R.N.Warrener. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 296 (1978)
176. M.N.Paddon-Row, H.K.Patney, R.N.Warrener. *J. Org. Chem.*, **44**, 3908 (1979)
177. J.K.Crandall. *J. Org. Chem.*, **29**, 2830 (1964)
178. V.Gergely, Z.Akhavin, P.Vogel. *Helv. Chim. Acta*, **58**, 871 (1975)
179. Ю.К.Юрьев, Н.С.Зефирова. *Журн. общ. химии*, **31**, 840 (1961)
180. P.D.Bartlett, W.P.Giddings. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1240 (1960)
181. J.Meinwald, G.A.Wiley. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3667 (1958)
182. J.M.Coxon, M.P.Hartshorn, A.J.Lewis. *Aust. J. Chem.*, **24**, 1009 (1971)
183. J.M.Coxon, M.P.Hartshorn, A.J.Lewis. *Aust. J. Chem.*, **24**, 1017 (1971)
184. D.C.Kleinfelter, P.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2329 (1961)
185. T.J.Gerteisen, D.C.Kleinfelter, G.C.Brophy, S.Sternhell. *Tetrahedron*, **27**, 3013 (1971)
186. E.Palomino, A.P.Schaap, M.J.Heeg. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6797 (1989)
187. R.N.McDonald, R.N.Steppel. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 782 (1969)
188. R.N.McDonald, T.E.Tabor. *J. Org. Chem.*, **33**, 2934 (1968)
189. G.Nagendrappa, K.Griesbaum. *Chem. and Ind.*, 902 (1973)
190. Ю.И.Геваза, В.И.Станинец, Н.С.Зефирова. *Электрофильная внутримолекулярная циклизация олефинов*. Наукова думка, Киев, 1990
191. М.С.Малиновский, Л.И.Касьян, Н.Д.Хмельевская, В.Д.Овсяник. *Вопр. стереохимии*, **4**, 78 (1974)
192. P.Korpp, P.Worsham, R.Davidson, T.Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3972 (1982)
193. J.W.ApSimon, K.Yamasaki, A.Fruchier, A.S.Chau, C.P.Huber. *Can. J. Chem.*, **60**, 501 (1982)
194. D.D.De Keukeleire, S.-L.He. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 418 (1992)
195. N.Rehnberg, A.Sundin, G.Magnusson. *J. Org. Chem.*, **55**, 5477 (1990)
196. M.Vandewalle, J.Van der Eycken, W.Oppolzer, C.Vulliod. *Tetrahedron*, **42**, 4035 (1986)
197. S.Takano, A.Kurotaki, K.Ogasawara. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 3991 (1987)
198. M.Shibasaki, A.Nishida, S.Ikegami. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3061 (1980)
199. R.A.Holton, R.M.Kennedy. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4455 (1984)
200. A.Edelsbacher, E.Urban, W.Weidenauer. *Monatsh. Chem.*, **123**, 741 (1992)
201. И.Н.Назаров, В.Ф.Кучеров, В.Г.Бухаров. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 328 (1958)
202. V.Lucchini, G.Modena, L.Pasquato. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 293 (1992)
203. A.P.Gray, D.E.Heitmeier. *J. Org. Chem.*, **34**, 3253 (1969)
204. A.O.Kasyan, V.I.Markov, S.I.Okovity, L.I.Kasyan. In *The 16th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur. (Abstracts of Reports)*. Merseburg, 1994. P.184
205. А.О.Касьян. *Дис. канд. хим. наук*. УХТУ, Днепропетровск, 1993
206. А.О.Касьян, И.И.Малетина, Л.М.Ягупольский, В.И.Марков, Л.И.Касьян. *Журн. орг. химии*, **31**, 357 (1995)
207. Л.И.Касьян, О.Ю.Красновская, А.О.Касьян. *Журн. орг. химии*, **32**, 1106 (1996)
208. В.И.Марков, А.О.Касьян, О.Б.Селютин. *Укр. хим. журн.*, **60**, 576 (1994)
209. Л.И.Касьян, А.О.Касьян, Л.Г.Горб, Б.М.Клебанов. *Журн. орг. химии*, **31**, 678 (1995)
210. J.T.Lumb, C.H.Whitham. *J. Chem. Soc.*, 1189 (1964)
211. A.Gagneux, C.A.Grob. *Helv. Chim. Acta*, **42**, 2006 (1959)
212. J.Meinwald, S.S.Labana, M.S.Chadha. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 582 (1963)
213. J.Meinwald, S.S.Labana, L.L.Labana, C.H.Wahl. *Tetrahedron Lett.*, 1785 (1965)
214. R.W.Murray, M.K.Pillay, R.Jeyaraman. *J. Org. Chem.*, **53**, 3007 (1988)
215. A.D.Baxter, S.M.Roberts, F.Scheinman, B.J.Wakefield, R.F.Newton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 932 (1983)
216. S.Niwayama, S.Kobayashi, M.Ohno. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6313 (1988)
217. M.Ohno, Y.Ito, M.Arita, T.Shibata, K.Adachi, H.Sawai. *Tetrahedron*, **40**, 145 (1984)
218. A.Padwa, W.Koehn. *J. Org. Chem.*, **38**, 4007 (1973)
219. C.Weitemeyer, T.Preuß, A.de Meijere. *Chem. Ber.*, **118**, 3993 (1985)
220. H.Klein, W.Kursawa, W.Grimme. *Angew. Chem.*, **85**, 624 (1973)
221. H.Klein, W.Grimme. *Angew. Chem.*, **86**, 742 (1974)
222. L.A.Paquette, L.W.Hertel, R.Gleiter, M.C.Bohm, M.A.Beno, G.G.Christoph. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7106 (1981)
223. G.I.Poos, J.D.Rosenau. *J. Org. Chem.*, **28**, 665 (1963)
224. Пат.3238227 США; *Chem. Abstr.*, **64**, 19557 (1966)
225. Л.И.Касьян, М.Ф.Бомбушкар, Н.С.Зефирова, М.С.Малиновский. *Вопр. химии и хим. технологии*, **53**, 14 (1978)
226. Л.И.Касьян, М.Ф.Галафеева, В.В.Коваленко, В.Г.Дрюк. *Укр. хим. журн.*, **53**, 960 (1987)
227. T.C.Shields. *Can. J. Chem.*, **49**, 1142 (1971)
228. В.В.Вороненков, В.Н.Байдин, В.А.Мачтин, Е.М.Плисс, И.В.Уткин. *Журн. орг. химии*, **21**, 302 (1985)
229. Л.И.Касьян, Л.В.Порублева, М.Ф.Сеферова, Р.Г.Гапонова. *Методы синтеза и реакционная способность диэпоксида дициклопентадиена*. Днепропетровск, 1991; деп. в ОНИИТЭХИМ № 772 (1992)
230. С.А.Либина, И.М.Гурман, Н.Ф.Миронова, В.В.Климкина. *Пластмассы*, 15 (1965)
231. H.Jahn, H.Raubach, G.Rodekirch, W.Teige. *J. Prakt. Chem.*, **37**, 113 (1968)
232. В.Н.Орехов. *Кинетические закономерности процесса эпексидирования дициклопентадиена*. Харьков, 1986; деп. в ОНИИТЭХИМ № 316 (1986)
233. М.Ф.Сорокин, Э.А.Гершанова, Е.И.Стратонова, З.А.Михитарова, Н.А.Трубникова, В.Г.Колосов, М.М.Лерман. *Лакокрасоч. материалы и их применение*, 8 (1976)
234. М.Ф.Сорокин, Э.А.Гершанова, И.Е.Стратонова, А.Н.Ратов, З.А.Михитарова, Н.А.Трубникова. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **20**, 553 (1977)

235. В.Н.Орехов, Б.М.Руденко. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **22**, 727 (1979)
236. Б.М.Руденко, В.Н.Орехов, И.А.Зеленская, Н.Е.Корнильева. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **21**, 113 (1978)
237. М.Ф.Сорокин, Э.А.Гершанова, Ю.В.Стукалов, Е.И.Стратонова. *Тр. МХТИ*, 84 (1980)
238. R.R.Paulson, A.S.Murray, F.J.Fornoret. *J. Org. Chem.*, **43**, 2010 (1978)
239. M.G.Hyman, M.N.Paddon-Row, R.N.Warrener. *Synth. Commun.*, **5**, 107 (1975)
240. D.F.O'Brien, J.W.Gates. *J. Org. Chem.*, **30**, 2593 (1965)
241. A.P.Marchand, G.M.Reddy, W.H.Watson, R.Kashyap. *Tetrahedron*, **46**, 3409 (1990)
242. T.Toda, K.Tanaka, D.Marks, J.Goldberg. *J. Org. Chem.*, **56**, 7332 (1991)
243. L.A.Paquette, R.Carr, E.Arnold, J.Clardy. *J. Org. Chem.*, **45**, 4907 (1980)
244. С.Д.Володкевич, Л.Г.Вольфсон, К.В.Кузнецова, Н.Н.Мельников. *Журн. орг. химии*, **29**, 2837 (1959)
245. Г.А.Тарасова, А.Ф.Платэ, Н.Н.Мельников. *Нефтехимия*, **1**, 65 (1961)
246. W.P.Cockrane, M.A.Forbes. *Can. J. Chem.*, **49**, 3569 (1971)
247. М.Ф.Шостаковский, А.В.Богданова, Т.М.Ушакова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2217 (1961)
248. J.A.Cella, J.A.Kelley, E.F.Kenehan. *J. Org. Chem.*, **40**, 1860 (1975)
249. A.Macaluso, J.Hamer. *J. Org. Chem.*, **32**, 506 (1967)
250. J.Meinwald, M.C.Seidel, B.C.Cadoff. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6303 (1958)
251. E.Block, A.Wall. *J. Org. Chem.*, **52**, 809 (1987)

EPOXIDATION OF SUBSTITUTED NORBORNENES. STEREOCHEMICAL ASPECTS ACCOMPANYING INTRAMOLECULAR TRANSFORMATIONS

L.I.Kasyan

Dnepropetrovsk State University

13, Nauchnyi per., 320625 Dnepropetrovsk, Ukraine, Fax +7(056)268-3613

Traditional and modern methods of the epoxidation of substituted norbornenes are described; the stereochemical aspects and the influence of substituents on the reactivity of substituted norbornenes in epoxidation reactions are analysed. Molecular rearrangements and cases of heterocyclization, which accompany epoxidation are considered. Examples of selective attack of oxidants at one of double bonds in dienes containing a norbornene fragment or at a multiple bond in some polycyclic di- and trienes are given.

Bibliography — 251 references.

Received 28th February 1997