

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.31+547.361.3+547.32+547.33

РЕАКЦИИ АЛЛИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ\*. II

Н. М. МОРЛЯН, Г. Р. МХИТАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН  
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 I 1985

II. Реакции замещения-перегруппировки

Реакции замещения-перегруппировки аллильных систем по настоящее время являются предметом пристального внимания исследователей и многочисленных споров и дискуссий [168]. Для их лучшего понимания остановимся вкратце и на нормальном нуклеофильном замещении.

1. Нормальное бимолекулярное нуклеофильное замещение

Известно, что аллилгалогениды по сравнению с предельными аналогами в реакциях нуклеофильного замещения проявляют значительно большую активность [169, 170], что объясняется стабилизирующим влиянием двойной связи в переходном состоянии, приводящим к понижению энергии активации [1, 2, 169, 171]. В литературе имеется достаточное количество работ, посвященных изучению факторов, влияющих на скорость  $S_N2$  реакций. В частности, выявлена роль субстрата, конфигурации и электронного строения входящих и уходящих групп, их электроотрицательности, полярности, положения, растворителя и многих других параметров [1, 36, 169, 172—175].

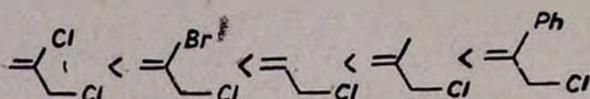
В ряду  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -замещенных аллильных систем  $\alpha$ -системы имеют более жесткое строение по сравнению с предельными аналогами, а заместитель в  $\alpha$ -положении создает наибольшие пространственные препятствия в реакциях замещения, поэтому  $\alpha$ -хлораллилхлорид и  $\alpha$ -метилаллилхлорид менее активны, чем аллилхлорид [1]. Замечено также, что при наличии двух заместителей у  $\alpha$ -углеродного атома замещение по  $S_N2$  механизму не протекает [1—3].

Согласно имеющимся представлениям, в  $S_N2$  аллильных реакциях в переходном состоянии с наименьшей энергией уходящая группа,  $\alpha$ -углерод и входящая группа находятся на прямой, перпендикулярной плоскости, образованной  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -углеродными атомами [172, 174].

Реакции  $\beta$ - и  $\gamma$ -монозамещенных аллилхлоридов с йодистым калием показали, что независимо от электронных эффектов заместители в  $\gamma$ -положении способствуют замещению, в то время как в  $\beta$ -положении действуют избирательно [176—184]. Установлено также, что реакцион-

\* Продолжение. Начало см. Арм. хим. 38, 483 (1985).

ная способность аллилгалогенидов возрастает в следующей последовательности [169, 172—174]:



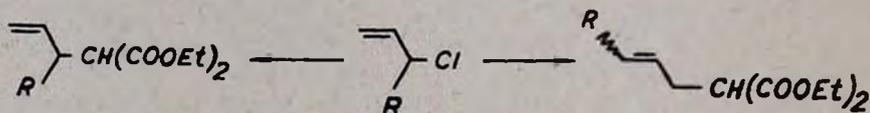
Относительно влияния уходящих групп имеется много данных [1—3]. Так, например, было показано, что скорость взаимодействия бромистого аллила с йодистым калием в ацетоне в 800 раз превышает скорость аналогичной реакции хлористого аллила [185], в то время как алкилбромиды по  $S_N2$  механизму реагируют всего лишь в 30—40 раз быстрее соответствующих хлоридов [36].

Ингольд [36] считает, что скорость замещения галогена анионным реагентом с увеличением полярности среды должна понизиться. Однако, по данным некоторых авторов [186, 187], скорость щелочного гидролиза хлористого аллила в водном растворе диоксана, вопреки теории, возрастает по мере увеличения количества воды. Тем не менее добавление нитрометана к ацетонному раствору хлористого аллила понижает скорость обмена хлора, причем в случае хлористого аллила это влияние меньше, чем в случае нормального хлористого пропила [165]. Шмитц [188] установил, что скорость гидролиза аллил- и  $\beta$ -метилаллилхлоридов возрастает при добавлении азотнокислого натрия или поваренной соли. В работе [189] сообщается, что сольволиз аллилбромида в диоксане протекает по  $S_N2$  механизму, для применяемых же реагентов по их нуклеофильности выведен следующий ряд относительной реакционной способности:  $^-\text{OEt} > ^-\text{OMe} > \text{OH}^-$ .

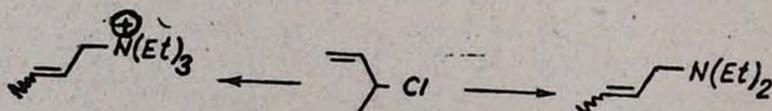
## 2. Аномальное бимолекулярное нуклеофильное замещение

Уже в 20-х годах было показано, что при сольволизе аллильных галогенидов получают изомерные продукты [1, 2, 102, 168], образование которых было объяснено позже  $S_N2'$  механизмом [190, 191].

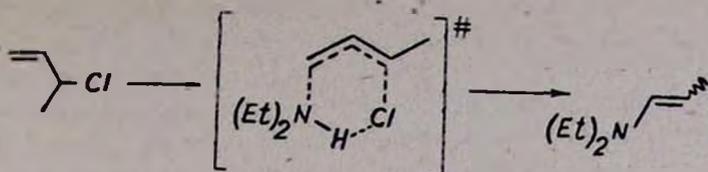
Янг и др. [192, 193] сообщили, что  $\alpha$ -метилаллил- и  $\alpha$ -этилаллилхлориды реагируют с малонатом натрия с образованием и продуктов аномального замещения.



Было показано, что  $\alpha$ -метилаллилхлорид образует с диэтил- или триэтиламинами исключительно продукты  $S_N2'$  реакции [194].



Интересно, что в случае вторичных аминов скорость реакции оказалась намного выше, что можно было объяснить [192, 194] содействием водорода, находящегося у азота по схеме:



Ингленд, Хьюз [161] и Ингольд [36] предложили классифицировать подобные реакции как протекающие не по  $S_N2'$  механизму, а по  $S_N1'$ . Согласно другим авторам, предварительное образование водородной связи в реакциях аллилгалогенидов с аминами не является необходимым условием для  $S_N2'$  механизма [195, 196].

Сообщается о замещении по  $S_N2'$  механизму в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -метилаллилбромиды [161]. При этом установлено, что в реакции замещения легко вступают также пространственно затрудненные аллилхлориды [197—201]. Далее Мейзенгеймер и Линк [202] показали, что при обработке  $\alpha$ -этилаллилхлорида диэтил- или диметиламином получается продукт аномального замещения, который в свою очередь образуется также из  $\gamma$ -этилаллилхлорида.

Образование аномальных продуктов было зафиксировано впоследствии Джонсоном, Ласи и Смитом [203] в реакциях этинилаллильных галогенидов с диэтиламином. В аналогичных условиях анилин с этими галогенидами дает смесь продуктов нормального и аномального замещения [192, 204], в то время как 2-хлор-3-пентен-1-ол образует аномальный продукт только при нагревании с этиламином [205].

Янг с сотрудниками показали, что, помимо аминов, продукты аномального замещения с аллильными галогенидами образуют также тиомочевина и ее производные [95, 196, 206, 207]. Они пришли к заключению, что водород первичных и вторичных аминов способствует лишь ускорению реакции. Позднее исследованием изотопных эффектов  $^{12}C/^{14}C$  при  $\alpha, \beta, \gamma$ -углеродах, а также положительных изотопных эффектов  $^{35}Cl/^{37}Cl$  в аллильных системах выяснено, что замещение является согласованным процессом, и что атака амина на  $\gamma$ -углерод происходит синхронно с миграцией  $\pi$ -связи и разрывом  $\alpha$ -углерод-галоген связи [208]. Естественно, что при использовании дейтерированных аминов картина не меняется [209, 210]. Это послужило основанием для предположения, что в переходном состоянии не возникают водородные связи. Частично доказанным можно считать и то, что  $\alpha$ -заместители (в особенности галоген) способствуют аномальному замещению [31, 171, 198—200, 207, 211, 212]. Считается, что благодаря своей электроотрицательности атом галогена облегчает атаку на  $\gamma$ -углеродный атом аллильной системы [158, 198—200, 213]. В противоположность сказанному  $\gamma$ -заместители обычно способствуют реакции нормального замещения [36, 143, 169, 172—174].

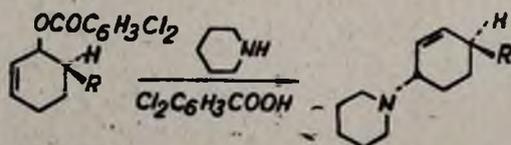
В литературе имеется ряд работ, посвященных исследованию влияния характера нуклеофила [31, 194, 211] и растворителя [214] на направление бимолекулярного нуклеофильного замещения в аллильных системах. При применении первичных и вторичных аминов в качестве нуклеофилов преобладает аномальное замещение, а в случае триметил-

амина имеет место исключительно  $S_N2'$  реакция [194—196, 206]. На примере  $S_N2$  реакции *транс*-бензоилфенилаллилгалогенидов с различными аминами установлен следующий ряд уменьшения нуклеофильности [215]: пиперидин > морфолин > N-метилциклогексиламин ~ циклогексиламин > *трет*-бутиламин > триэтилкарбониламин. Было выяснено также, что при взаимодействии хлористых  $\alpha$ -хлораллила и  $\alpha,\alpha$ -дихлор- $\beta$ -метилаллила с тиофенолятом наибольшая скорость  $S_N2'$  реакции достигается в системе этанол—вода (75—25%) [214], хотя известно, что использование полярного растворителя в случае несущего заряд нуклеофила должно было привести к обратному результату. Аналогично реакция  $\alpha$ -метилаллилхлорида и диметиламина, протекающая по  $S_N2'$  механизму в бензоле, осуществляется в 10 раз быстрее, чем в менее полярном циклогексане [214].

Изучая  $S_N2'$  реакции аллильных систем, Бордуэлл с сотр. [172] предположили, что они являются синхронными процессами, однако в дальнейшем авторы пришли к мысли, что эти процессы протекают через образование ионной пары (точнее ионного триплета) с последующим возникновением связи у  $\gamma$ -углерода [216—219]. Начиная с этих работ, на смену первоначальным представлениям [220] пришли механизмы с промежуточным образованием ионных пар [221—224]. Однако некоторые авторы по сегодняшний день находят, что поляризация субстрата, предшествующая возникновению ионной пары, происходит вследствие атаки нуклеофила [225, 226].

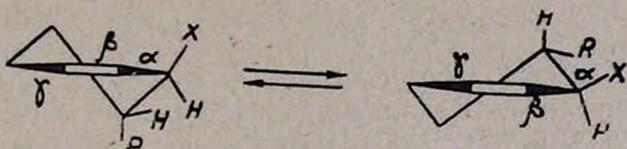
Ряд работ посвящен установлению стереохимии аллильных замещений. Еще десятилетия тому назад считалось, что для перехода из  $sp^3$  состояния в  $sp^2$  наиболее благоприятно *цис*-расположение входящей и уходящей групп [220, 227], способствующее син-атаке нуклеофила. Некоторые авторы [228—230] считают, что син-атака исключительно хорошо объясняет стереохимию  $S_N2'$  реакций в аллильного типа циклических системах. Следует отметить, что теоретические исследования также свидетельствуют в пользу син-атаки [231—241]. Используя Вудворд-Гофмановский метод сигматропных реакций, Ан показал, что синхронные процессы должны протекать по *anti*rafacial, однако в тех случаях, когда замещаемая группа уходит при нуклеофильном содействии, предпочтительным становится *syn*rafacial направление [242]. Впоследствии для  $S_N2'$  реакций предпочтительность син-стереохимии была подтверждена использованием техники оптических смещений [243]. Работы Уатса с сотр. [244, 245] свидетельствуют в пользу того, что атака нейтральных нуклеофилов должна протекать по син-, а анионных — по анти-направлениям.

Исследования стереохимии аллильных замещений на модельных объектах показали, что они протекают и регио-, и стереоспецифично [228, 229].

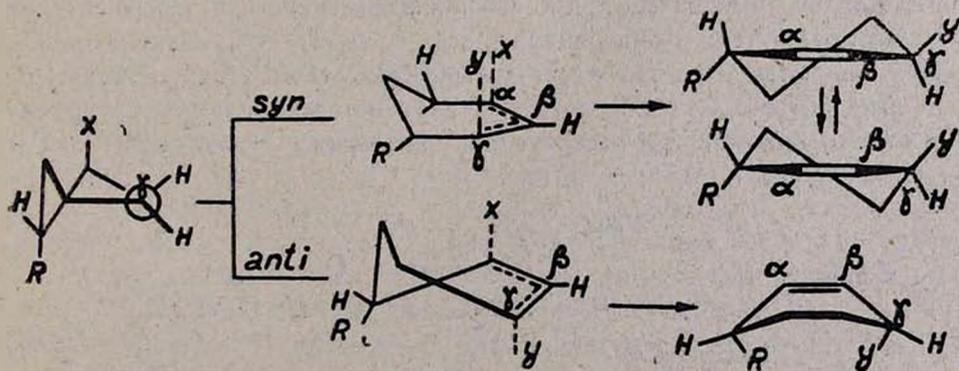


Однако при использовании в аналогичной реакции дибутилмалоната при  $R=CH_3$  (малообъемная группа) в качестве нуклеофила был получен продукт  $S_N2'$  замещения, а в остальных случаях, подобно  $S_N2'$  реакциям с аминами, за некоторыми исключениями [246, 247]—продукты син-замещения.

Для того, чтобы исключить предположения о том, что конечные вещества образуются из предварительно перегруппированных продуктов, были проведены опыты с наиболее легко поддающимися изомеризации аллильными системами. Было установлено, что и здесь при использовании аминов в качестве нуклеофилов, в основном, образуются продукты син-замещения [246]. Применение же ионных нуклеофилов (пропантриолят натрия) и варьирование растворителями привело в некоторых случаях к преобладанию анти-замещения [246]. Была сделана попытка объяснить это исходя из конформационных особенностей замещенных циклогексенов—предпочтительности квази-дизэкваториального состояния по сравнению с квази-диаксиальным [248].

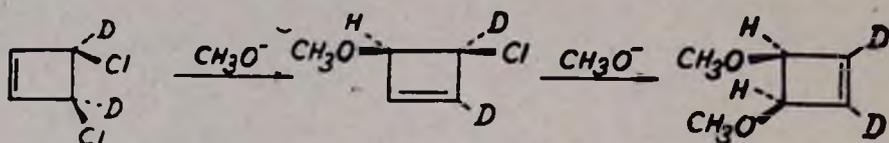


С другой стороны считают, что для замещения квазиаксиальный электроотрицательный заместитель по сравнению с квазиэкваториальным находится в более благоприятных условиях [249, 250], и несмотря на то, что конформация заместителя в квазиэкваториальном состоянии частично предпочтительнее [249, 251],  $S_N2'$  реакция начинается с той конформации, где уходящая группа находится в квазиаксиальном состоянии, поскольку связь  $C_\alpha-X$  почти параллельна оси  $p$ -орбиталей  $C_\beta$  и  $C_\gamma$ . Последнее способствует превращению возникающей орбитали (у  $C_\alpha$ ) в  $\pi$ -систему с орбиталью  $C_\beta$  [249, 252, 253]. Отсюда следует, что из двух возможностей атаки нуклеофила—син (сверху) и анти (снизу)—предпочтение следует отдать первой, ибо при этом получается наиболее устойчивое состояние полукресла, тогда как анти-атака должна привести к конечным продуктам через переходное состояние формы ванны. Понятно, что диаксиальное полукресло, возникшее вследствие син-атаки, перейдет в устойчивую дизэкваториальную форму [254, 255].

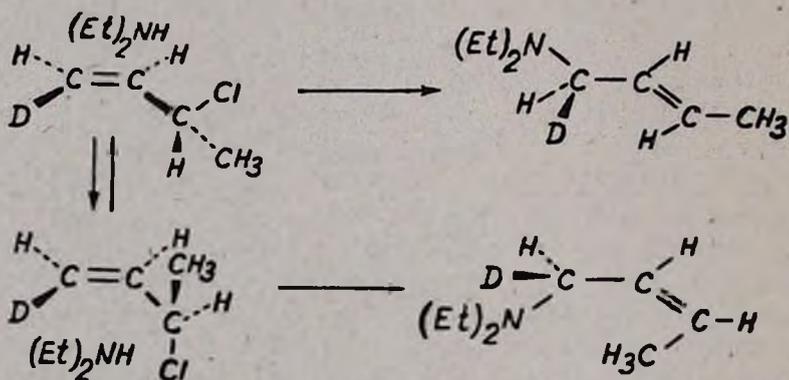


Таким образом, если уходящая группа находится в квази-аксиальном состоянии, должна иметь место син-атака, а в квази-экваториальном—анти-атака [254, 255], что подтверждено также квантово-механическими расчетами [256].

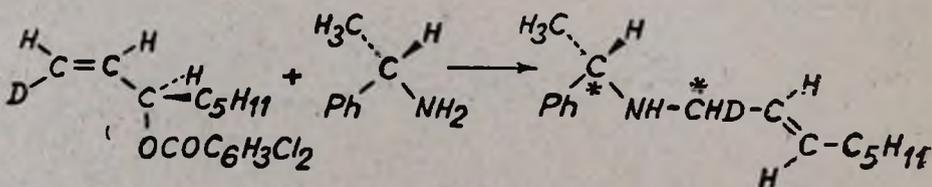
Интересно, что есть случаи, когда квази-аксиально или квази-экваториально фиксированные уходящие группы замещаются легко, и это дает основание предположить, что роль аксиально расположенных уходящих групп в этих процессах переоценивается [229, 230, 257]. Предпочтительность син-атаки наглядно проиллюстрирована на нижеприведенной схеме, где несмотря на определенные пространственные затруднения, вызванные менее реакционноспособными хлором в первом случае и метоксигруппой—во втором, последовательно реализуется син-замещение [258].



Не менее важны также стереохимические исследования реакций замещения аминами в нижеприведенных оптически активных аллилхлоридах [259, 260]. Так, установлено, что оптически активный (R) 3-хлор-1-бутен с диэтиламиноом дает смесь продуктов  $S_N2'$  и  $S_N2$  в соотношении 99 : 1, причем E : Z равно 95 : 5, образующихся по крайней мере на 96% в результате син-стереоспецифического замещения по схеме:



Аналогичные данные получены при взаимодействии (S) энантиомера 3-хлор-1-бутена и пиперидина. Здесь продукты  $S_N2'$  реакции на 95—99% являются следствием син-атаки. Результаты взаимодействия оптически активных эфиров с (R) и (S)  $\alpha$ -метилбензиламинами показывают, что при  $S_N2'$  реакции предпочтение также нужно отдать син-замещению [261].



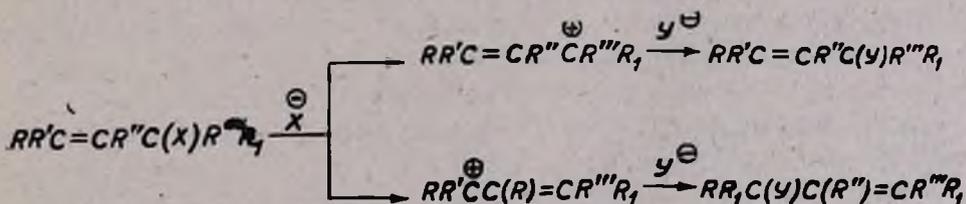
В последних двух реакциях с аминами при переходе от хлорида к эфиру замечается ощутимая разница в соотношении продуктов син- и анти-замещения—хлорид более склонен к син-замещению. Не исключено, что это является следствием различной склонности уходящих групп к перегруппировкам. Еще более значительные изменения в региохимии реакций в зависимости от уходящих групп были замечены в близко стоящих аллильных циклических субстратах [262, 263].

Исследования по внутримолекулярным аллильным  $S_N2'$  реакциям недостаточны для того, чтобы отдать предпочтение син- или анти-замещению. Так, если аллильные системы, содержащие активный метиленовый компонент подвергаются внутримолекулярной син-циклизации [264, 265], то на примерах тиолят-ионов показано, что циклозамещение идет преимущественно с анти-связыванием [266, 267]. Заслуживают внимания работы по циклизации ряда карбоксикислот, протекающей с син-атакой с удалением брома [268], в то время как сопряженное основание лактонового эфира циклизуется с уходом брома—с анти-атакой [269].

Ряд исследований посвящен как регио-, так и стереохимии реакций циклоприсоединения аллильных систем с синхронным отщеплением аллилового фрагмента [251, 252, 254, 256, 270—275]. Следует отметить, что имеются также исключения [270] из правила син-замещения [244, 245, 271, 272]. Примечательно, что были обнаружены также родственные  $S_N2'$ ,  $E2'$  (1,4-элиминирование) процессы [4, 231—243, 276—279].

### 3. Нормальное и аномальное мономолекулярное нуклеофильное замещение

В реакциях нуклеофильного замещения аллильных систем, протекающих по мономолекулярному механизму ( $S_N1$ ,  $S_N1'$ ), образуется мезомерный аллильный катион, и, как и в случае бимолекулярного замещения, возможно образование продуктов изомерного строения по схеме:



Подобно  $S_N2$  реакциям, здесь также при переходе от соответствующих насыщенных систем имеет место повышение скорости реакции [280]. Факторы, определяющие реакционную способность аллильных систем в  $S_N1$  реакциях, в основном, связаны со структурными особенностями субстрата. Известно, что заместители, стабилизирующие промежуточный карбениевый ион, способствуют реакции [171]. Установлено, что электронодонорные заместители у  $\alpha$ - и  $\gamma$ -углеродных атомов аллильной системы, ускоряют реакцию за счет понижения ее энергии активации, причем, независимо от положения заместителей, влияние их

проявляется почти с одинаковой эффективностью [1]. Алкильные группы как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -положениях ускоряют реакцию в 2000—5000 раз, тогда как влияние фенильной группы превышает воздействие одной метильной группы (в  $\alpha$ - или  $\gamma$ -положениях). Это означает, что мезомерный эффект приводит к большей стабилизации промежуточного аллилового катиона, чем электронное смещение по индукционному механизму. Об этом свидетельствует также то, что галоген, в частности хлор, как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -положениях в значительной степени ускоряет реакцию сольволиза аллилгалогенидов. С другой стороны, влияние характера заместителей на направление сольволиза хорошо демонстрируется на примерах  $\gamma, \gamma'$ -дибензил- и  $\gamma, \gamma'$ -диметилаллилбромидов, где при переходе от первого ко второму доля аномального ацетолиза и гидролиза увеличивается почти в 6 раз [143].

Как и ожидалось, мономолекулярное замещение аллильных систем определяется сольватирующими, ионизирующими и нуклеофильными свойствами растворителя [1, 2—4]. Высокое значение ионизирующих и сольватирующих свойств растворителя и увеличение числа донорных заместителей в субстрате определяют  $S_N1$  механизм. Так, сольволиз  $\beta$ -метилаллил- и  $\gamma$ -хлораллилхлоридов в водном этаноле является бимолекулярным процессом и мало зависит от полярности растворителя, в то время как в случае  $\alpha, \alpha$ - и  $\gamma, \gamma$ -диметилаллилхлоридов реакция мономолекулярна и намного быстрее протекает в водном этаноле, чем в абсолютном. С другой стороны, введение в систему более сильного нуклеофила, как и следовало ожидать, не приводит к изменению скорости реакций замещения аллильных систем, протекающих по  $S_N1$  механизму [214, 280, 281].

В реакциях сольволиза, если растворитель хорошо сольватирует уходящую группу и является слабым нуклеофилом, образуется ионная пара, которая до диссоциации в сольватированные ионы может ковалентно связаться с растворителем. Это приведет к продуктам нормального ( $S_N1$ ) замещения, если же ионная пара перегруппировывается в более устойчивую сольватированную внутреннюю ионную пару и после этого вступает в реакцию, то возможно образование аномального ( $S_N1'$ ) продукта [174, 282, 283].

Сообщается, что в этих реакциях продукты замещения имеют в основном конфигурацию, сходную с конфигурацией исходных соединений [220], что объясняется взаимодействием  $\pi$ -орбитали двойной связи с карбониевым центром, препятствующим свободному вращению вокруг ординарной C—C связи [220, 284, 285]. Повышение полярности растворителя, способствующее концентрированию ионного заряда у более замещенного атома углерода, направляет реакцию в сторону образования наименее алкилированного олефина. В этом кроется причина того, что из растворителей—вода, этанол, уксусная кислота, вода способствует образованию названных олефинов в большей степени, чем этанол, а последний—в большей, чем уксусная кислота [286]. Из сказанного вытекает, что чем меньше значение диэлектрической постоянной среды, тем меньше будут отличаться в процессе сольволиза заряженные центры двух аллильных карбкатионов [287]. Поэтому  $\alpha$ -фенил- $\gamma$ -метал-

лиловый эфир *n*-нитробензойной кислоты в 60% водном диоксане образует 16%  $\alpha$ -арильного производного, в то время как в метаноле его содержание достигает 34%.

Интенсивное изучение сольволиза аллилгалогенидов продолжается по настоящее время. В частности, показано, что аллилхлориды при высоких температурах и давлении гидролизуются с образованием соответствующих спиртов [288, 289] и структурно изомерных продуктов [290, 291]. Реакции сольволиза катализировались окисями или солями меди и хрома [289, 292, 293], причем установлено, что реакции катализируемых и некатализируемых процессов имеют первый порядок по аллилхлориду [294, 295]. Интересно, что вода может быть хорошей средой для аминолита аллильных галогенидов в присутствии хлоридов меди [296, 297]. Ускорение сольволиза аллилгалогенидов солями меди и хрома объясняется рядом авторов способностью последних образовывать  $\pi$ -комплексы с аллильными системами [141, 298—301]. Соли меди, в качестве катализаторов, были использованы также в реакциях ацетолита аллилхлоридов, приводящих с высокими выходами к продуктам как нормального, так и аномального замещения [302]. Кочи [303] считает, что сольволиз (ацетолит) аллилгалогенидов, катализируемый солями меди, имеет радикальный характер.

Было показано также, что при щелочном гидролизе аллилхлорида катализирующее влияние оказывает ряд элементов с переменной валентностью, активность которых падает в следующем ряду:  $Rh > Ni \simeq Pd > Pt$  [304]. Сравнение  $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -тетраметилпропилхлорида и соответствующих дейтерозамещенных аллильных и пропаргильных аналогов показало, что проявляется вторичный стерический изотопный эффект, который объясняется тем, что в подобных системах наряду с гиперконъюгацией действует также пространственный фактор [305]. Сообщается, что сольволиз аллилгалогенидов сопровождается также внутримолекулярной аллильной изомеризацией [142, 306]. Изучение каталитического и некаталитического сольволиза аллилхлоридов и фенилсульфонатов аллиловых спиртов показало, что катализируемая реакция—второго порядка, а некатализируемая—первого [307], и, если механизм гидролиза фенилсульфонатов аллиловых спиртов близок к  $S_N1$ , то в случае аллилхлоридов имеет место  $S_N2$  механизм. Было установлено также, что если алкенилсульфиды в водноспиртовой среде в присутствии нитрата серебра гидролизуются с образованием продуктов нормального замещения [308], то сольволиз оптически активного нитробензойного эфира *транс*- $\alpha, \gamma$ -диметилаллилкарбинола [309] протекает в 60 и 90% водном ацетоне в присутствии катализатора. В последнем случае констатированы как рацемизация, так и кислородное меченое и немеченое равновесие, причем последнее достигается через внутренний возврат из промежуточной ионной пары.

#### 4. Внутримолекулярное нуклеофильное нормальное и аномальное замещение

Имеется группа аллильных реакций, которые Ингольдом с сотр. [310] отнесены к процессам, протекающим по  $S_N1^c$  механизму. Первым

типичным примером является взаимодействие алиловых спиртов с хлористым тионилом [31, 310]. При этом были зафиксированы продукты нормального и аномального замещения и сделано предположение, что первоначально образуются аллилхлорсульфинаты, которые затем по типу «внутреннего замещения» превращаются в конечные продукты.

В некоторых случаях, в особенности при наличии арильных заместителей промежуточно образующиеся эфиры были выделены и охарактеризованы [311, 312]. Ожидалось, что в  $S_N1'$  реакциях  $\alpha,\beta$ -двухзамещенные аллилхлорсульфинаты сохранят оптическую активность, и действительно, Янгу с сотр. [213], а также ряду других исследователей [313—315] удалось наблюдать это. Интересно, что реакцию возможно направить в сторону образования аномальных продуктов не только в случае вторичных, но и первичных алиловых спиртов при их взаимодействии с хлористым тионилом [19, 316, 317]. Осуществить такое превращение удастся в очень разбавленных эфирных растворах: при больших концентрациях хлористого тионила образуются два изомерных аллилхлорида [318—320].

Предполагается [321], что  $S_N1'$  реакции могут протекать по одноступенчатому синхронному механизму или с промежуточным образованием карбоний-сульфоний ионной пары. Как полярные растворители, так и  $\alpha$ - и  $\gamma$ -электродонорные заместители ускоряют эти реакции [44]. В системах, содержащих электроноакцепторные заместители, скорость таких реакций резко падает [311, 312]. Было установлено, что если разложение алиловых хлорсульфинатов протекает по  $S_N1'$  механизму, то добавление ионов хлора изменяет характер процесса в сторону  $S_N2$ . Однако, если разложение хлорсульфинатов вторичных спиртов проводить в диоксане или двуокиси серы, т. е. в растворителях, способствующих образованию ионных пар, то получающиеся вторичные хлориды частично сохраняют конфигурацию [322].

Оливер и Янг [322] показали, что при разложении алиловых эфиров хлормуравьиной кислоты аналогично разложению их хлорсульфинатов и независимо от используемого растворителя возникает смесь изомерных хлоридов. Авторы предполагают, что реакция протекает с промежуточным образованием ионных пар и происходит  $S_N1'$  замещение.

Наглядным примером  $S_N1'$  реакций, протекающих по внутримолекулярному циклическому механизму, является «ацетоллиз»  $\alpha,\alpha$ -диметилаллилхлорида [11, 323].

Вышеприведенные, а также другие [324, 325] данные показывают, что, действительно, реакции нуклеофильного замещения алильных систем в зависимости от характера субстрата и нуклеофила могут протекать как по  $S_N1$ ,  $S_N2$ , так и по  $S_N2'$ ,  $S_N1'$  (циклический процесс) механизмам.

### III. Препаративные аспекты алильных реакций

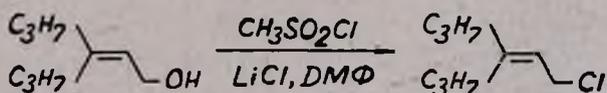
При исследовании реакций алильных систем возникает необходимость выбора условий, создающих возможность для их регио- и стереоспецифического протекания, обеспечивающих высокий оптический вы-

ход при наличии хирального углеродного центра, и, наконец, исключают побочные процессы. Указанные проблемы достаточно трудно разрешимы и специфичны для каждого превращения. Поэтому мы постараемся проиллюстрировать имеющиеся в этой области достижения лишь на примерах превращений алилиловых спиртов в соответствующие галогениды и реакций с образованием углерод-углеродных связей. Выбор этих реакций частично обоснован и тем, что они имеют наибольшее препаративное значение.

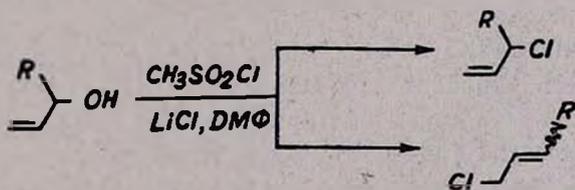
### 1. Реакции с образованием углерод-галоген связи

Янгом с сотрудниками сообщается, что хлористый тионил с  $\alpha$ - или  $\gamma$ -метилаллиловыми спиртами образует продукты замещения-перегруппировки [326]. Показано, что присутствия основных агентов (например, третичных аминов) достаточно, чтобы повысить региоселективность реакции и направить ее в сторону образования продукта  $\alpha$ -атаки. Третичные спирты независимо от условий приводят к смеси изомеров [327]. Установлено также, что  $\gamma$ -атака (в эфире) протекает по син-стереохимическому пути [328]. Эти результаты довольно успешно были использованы в ряде специальных синтезов [329—332].

Другими наиболее употребляемыми реагентами превращений алилиловых спиртов в хлориды являются хлориды фосфора; при этом, лишь в случае первичных алилиловых спиртов процесс протекает стереоспецифично с образованием продуктов перегруппировки-замещения [333—339]. В противоположность этому в реакциях замещения метилсульfoxлоридом только в случае первичных карбинолов процесс протекает региоспецифично (без перегруппировки) [340—342].



Вторичные спирты реагируют, образуя смесь ожидаемых изомерных хлоридов, соотношение которых меняется с увеличением размеров  $\alpha$ -заместителей, при этом повышается количество продукта перегруппировки-замещения [343].

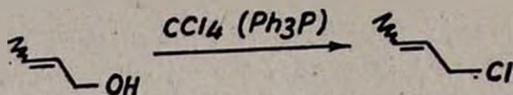


В случае  $\gamma$ -метилаллиловых спиртов реакция стереоспецифична [342].

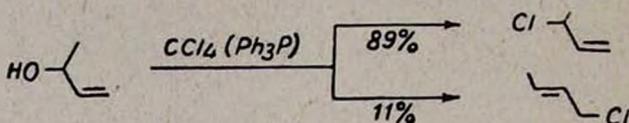
Сообщается, что тозилаты ряда алильных карбинолов превращаются хлористым литием в соответствующие галогениды, причем реакция как регио- так и стереоспецифична [344]. Другие авторы отмечают, что в случае  $\gamma,\gamma$ -дизамещенных карбинолов частично образуется так-

же продукт аномального замещения [345]. Региоспецифично реагируют и толуолсульфонаты аллильных карбинолов, причем процесс протекает с почти полной инверсией [346, 347].

В последнее время разработан ряд других методов регио- и стереоспецифического превращения первичных аллильных карбинолов в соответствующие хлориды [333, 345, 348—351]. Среди них заслуживает наибольшего внимания применение в качестве реагента смеси четыреххлористого углерода и трифенилфосфина, реагирующей с  $\gamma$ -металлиловым спиртом региоспецифично,



а с  $\alpha$ -металлиловым спиртом—региоселективно [352].



Отметим, что в этой реакции четыреххлористый углерод успешно можно заменить четырехбромистым [353—358]. Показано, что в ряду  $\alpha$ -метил-,  $\alpha$ -*n*-бутил-,  $\alpha$ -*изо*-бутилаллиловых спиртов увеличивается выход продуктов аномального замещения. И, наконец, предлагается заменить четыреххлористый углерод [334, 343, 359] гексахлорацетоном [360, 361].

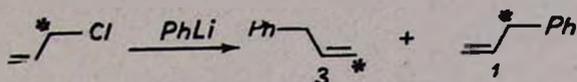
## 2. Реакции с образованием углерод-углеродной связи

Среди реакций замещения аллильных систем наибольший интерес представляют те, в процессе которых возникают новые углерод-углеродные связи, т. к. они являются основой для синтеза природных соединений [362]. В частности, это—превращения металлоорганических соединений на базе аллильных систем и реакции аллильных систем с металлоорганическими соединениями. Из них реакции с магниорганическими соединениями уже подробно обсуждались [7, 18, 19]. Поэтому целесообразно в настоящем обзоре изложить лишь некоторые основные аспекты общей проблемы.

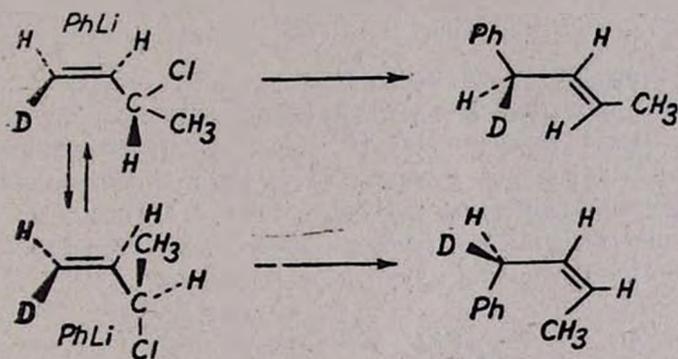
Известно, что аллилхлориды, взаимодействуя с металлоорганическими соединениями, приводят к образованию смеси двух алкенов. Предполагается, что как в случае магниорганических [363], так и литий- и натрийорганических [364—366] соединений процесс протекает через промежуточную ионную пару. Этим объясняется изменение геометрии заместителей у двойной связи в реакциях замещения аллильных систем *цис*- и *транс*-строения [366]. Интересно, что независимо от используемых изомерных хлоридов и металлоорганических соединений, получаются смеси почти одинакового состава, в которых основным является продукт с заместителем у первичного углеродного атома.

Другие авторы считают, что в реакциях аллильных систем с металлоорганическими соединениями в качестве интермедиатов образуются

частицы радикального характера [367, 368]. Имеются факты, исключаящие образование в реакциях аллильных систем с металлоорганическими соединениями стабилизированных резонансом аллильных карбокатионов или радикалов. Так например, взаимодействие аллилхлорида, содержащего меченый  $\alpha$ -углерод с фениллитием приводит к продуктам  $\alpha, \gamma$ -замещения в соотношении 3 : 1 [329, 330].



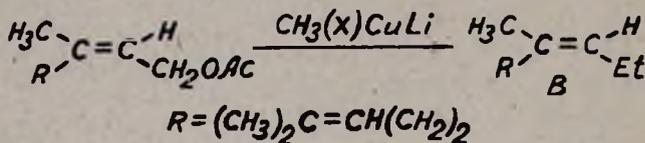
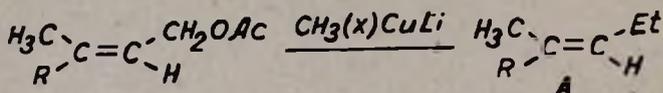
В некоторых случаях выделен преимущественно продукт  $\alpha$ -атаки [336, 369]. Все это свидетельствует о том, что интермедиат не имеет симметричного строения. Более того, сообщается, что в случае  $\gamma$ -металлилхлорида (*цис*- или *транс*-) не происходит изменение конфигурации двойной связи [370, 371]. Приведенные, а также ряд других факторов, по мнению некоторых авторов легко объяснимы с концепцией согласованных (*concerted*) механизмов [370—372]. В пользу последнего говорит син-стереохимия реакции (R) аллильного хлорида с фениллитием [372].



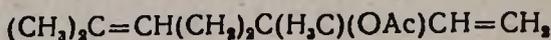
Нерегиоселективность реакций первичных аллилгалогенидов с металлоорганическими соединениями [333, 356, 373—377] явилась помехой для дальнейшего развития работ в этой области. Однако при использовании в качестве реагентов тетраалкилмедьборатов процессы становятся высоко региоселективными и направляются исключительно в сторону аномального замещения [378—380]. Несмотря на то, что указанные реакции не отличаются стереохимической чистотой, использование медных комплексов создает возможность осуществления ряда стереоспецифических синтезов [335, 381, 382]. Имеются и сообщения об изменении региохимии аллильных систем при переходе от солей лития к медным [334, 383—388].

Примечательно, что замена аллильных галогенидов соответствующими ацетатами приводит к повышению региоселективности реакций настолько, что многие из них становятся региоспецифичными [389—390]. Подобное явление замечено и другими авторами [391, 392] в случае применения вицинально замещенных аллильных ацетатов в среде эфира. Однако достаточно заменить эфир тетрагидрофураном, чтобы наряду с продуктами аномального, образовались продукты нормального замеще-

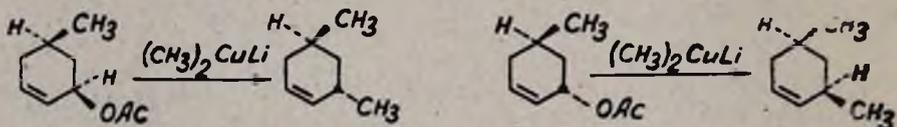
ния. Следует отметить, что при замене ацетатной группы триметилацетатной или тринитробензоатной, изменяются соотношения как E и Z изомеров полученных продуктов, так и продуктов  $\alpha$  и  $\gamma$ -атак. Направление замещения в аллильных ацетатах значительно меняется также в зависимости от изменения природы применяемого медьорганического соединения. Так, если первичные геранил- и нерилацетаты с диметиллитийкупратом дают только продукты нормального замещения без изменения конфигурации двойной связи,



а линалилацетат



приводит к продуктам аномального замещения (A+B) в соотношении A/B 3 : 2, то при применении метилцианлитийкупрата в первых двух случаях получают только продукты аномального замещения—алкены с терминальной винильной группой [393], а при использовании иных купратов процесс становится региоселективным. Выяснилось, что диметиллитийкупрат взаимодействует с циклогексенилацетатом стереоселективно (98%), образуя продукт анти-атаки [394].



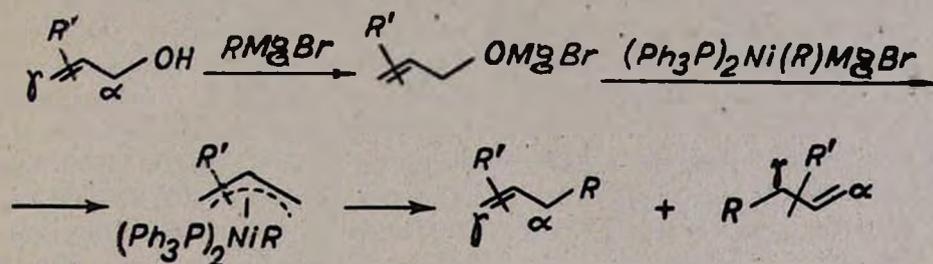
Далее установлено, что соотношение продуктов нормального и аномального замещения равно 1 : 1. Полученные результаты объяснены образованием симметричного аллильного интермедиата (карбокатионного либо радикального характера) [394].

В ряде работ [395—397] сообщается, что в системах, где невозможно образование симметричного интермедиата с комплексами меди, регио- и стереохимия реакций замещения сильно зависит от природы уходящей группы.

Взаимодействие аллильных ацетатов и эфиров с магнийорганическими соединениями в присутствии галогенидов меди в зависимости от природы субстрата протекает либо региоспецифично, либо региоселективно [398—401], однако, оно может протекать и с высокой антистереоселективностью [402]. Сообщается, что в процессе нормального замещения сохраняется стереохимия заместителей у двойной связи и в случае  $\gamma,\gamma$ -дизамещенных аллиловых эфиров реакция становится региоспецифичной—имеет место только  $\alpha$ -атака [403]. Особенно важно то

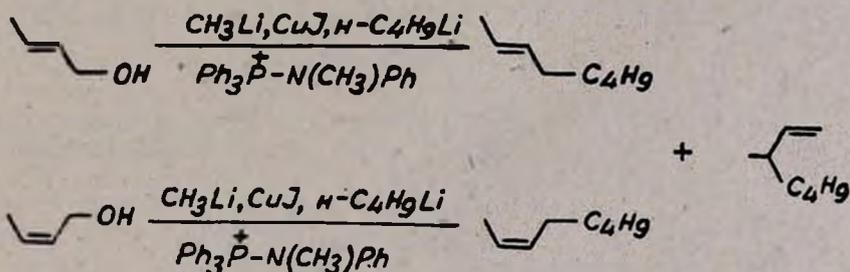
обстоятельство, что в присутствии четыреххлористого титана ацетали кротонового и коричного альдегидов реагируют с алкилмагниорганическими соединениями нормально, а с фенолмагнибромидом аномально [404]. Аналогично последнему протекает процесс, если наряду с реагентом Гриньяра в качестве катализатора используют соли меди [405, 406].

Заслуживает внимания также реакция аллиловых спиртов с магниорганическими соединениями в присутствии комплекса трифенилфосфинникельхлорид в качестве катализатора [407], которая приводит к смеси продуктов нормального и аномального замещения по схеме:



Необходимо отметить, что из  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилаллиловых спиртов, за исключением некоторых случаев, получают смеси с различным соотношением изомеров [407, 408].

При взаимодействии аллиловых спиртов с литийалкилкупратами в присутствии фосфониевых солей получают продукты замещения с высокой регио- и стереоселективностью [409, 410].

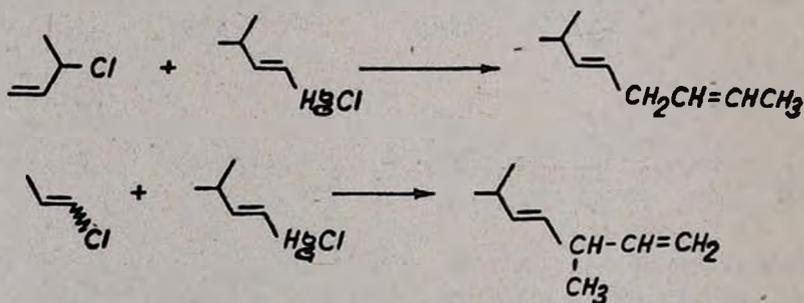


Впоследствии, на примерах производных циклогексена было показано, что процесс, в основном, протекает с анти-атакой [409, 410]. Не менее важно и то обстоятельство, что взаимодействие аллиловых карбинолов с комплексом моноалкилкупрат-фторид бора приводит, в основном, к продуктам аномального замещения [411].

Интересные результаты получены при взаимодействии аммониевых солей, содержащих аллильные группы, с реактивом Гриньяра, показано, что алкилмагнигалогениды реагируют аномально, арилмагнигалогениды—нормально, причем во всех случаях процесс региоспецифичен [412—415]. При использовании же комплекса алкилмагнибромид-тетрахлорэтан в реакциях с аллилацетатами наблюдается противоположная картина [404]. Имеется много аналогичных реакций, протекающих региоселективно [413, 416], причем наличие заместителей (в

случае вторичных и третичных аллиловых спиртов) способствует превращению процесса в аномальный и региоспецифический. Показано, что региоселективность реакций аллиловых тиоэфиров с реагентами Гриньяра сильно зависит от природы используемых растворителей. Так, если замещение проводится в эфире оно, в основном, аномально, в тетрагидрофуране—нормально [417]. Аналогично протекает взаимодействие тозилатов аллиловых спиртов и реагентов Гриньяра в присутствии ацетилацетонатного комплекса меди [418]. Не менее интересно и то обстоятельство, что металлоорганические соединения, в частности, диалкил(диаллил)литийкупраты легко замещают аминную группу в аллилцицинамиламинах, причем процесс региоселективен [419].

В области создания новых углерод-углеродных связей в аллильных системах представляют интерес их реакции с различными нуклеофилами в присутствии комплексов нольвалентного палладия. Несколько лет тому назад эта проблема стала предметом детального обсуждения Троста [420, 421]. Поэтому мы остановимся лишь на ее некоторых общих вопросах. Реакция геранил- и нерилацетатов с карбанионами протекает стереоспецифично, однако она региоселективна [422, 423]. Выяснено, что в определенных условиях процесс может стать региоспецифичным, т. е. протекать только путем аномального замещения [423—425], и, что важно, реакция имеет син-маршрут—в продуктах реакции сохраняется конфигурация исходных ацетатов [426]. При использовании комплексов железа взаимодействие с малонат-ионом приводит к образованию продуктов нормального замещения [427]. Имеются также примеры подобных реакций, где процесс имеет внутримолекулярный характер [428—430]. Наилучшим примером региоспецифичного аномального замещения является взаимодействие аллильных галогенидов с винилртутирхлоридами в присутствии палладийхлорида [431].



Региоспецифично протекает также взаимодействие аллилхлоридов с терминальными ацетиленами, катализируемое также координированными комплексами палладийгалогенидов [432].

Довольно интересны реакции аллильных систем с алкил- или диалкилкупратами [433—442], часто отличающиеся очень высокой стерео- и региоспецифичностью. В этом направлении имеется достаточно большое число работ, которые в последнее время стали предметом особого обсуждения [443].

И наконец, реакции ряда аллильных систем (галогениды, спирты и т. д.) с неорганическими или металлоорганическими реагентами с пе-

реносом гидрид-иона характеризуются интересными регио- и стереохимическими особенностями. Так, часть из них протекает аномально (региоспецифично) с син-атакой [236, 444—448], а часть региоселективно [449, 450]. Не менее важно и то, что ряд реакций региоспецифичного (аномального) восстановления аллиловых эфиров отличается стереоселективностью [451], тогда как в случае соответствующих тозилатов и галогенидов имеет место нормальное региоспецифичное замещение [452—454] со стереоспецифическим ходом. В некоторых случаях замечена и определенная инверсия конфигурации [347]. В литературе имеются также заслуживающие внимания данные относительно реакций аллильных систем с борорганическими соединениями, примечательных стерео- и региохимией [455—457].

\* \* \*

Рассмотрение литературных данных показало, что реакции и реакционная способность аллильных соединений вызывают постоянно возрастающий интерес и трудно переоценить их роль в органической химии. Несомненно, дальнейшие исследования в области химии аллильных систем будут способствовать развитию как синтетической, так и теоретической органической химии. Они не только помогут выявлению интересных теоретических концепций и открытию новых возможностей направленного поиска природных и других ценных соединений, но и останутся удобными моделями для изучения механизмов химических реакций. Мы надеемся, что данный обзор будет стимулировать интерес к химии аллильных систем, следовательно, и способствовать ее дальнейшему развитию.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

168. F. G. Bordwell, Acc. Chem. Res., 3, 281 (1970).
169. C. A. Vernon, J. Chem. Soc., 1954, 4462.
170. J. B. Conant, W. R. Kirner, W. R. Hussey, J. Am. Chem. Soc., 47, 488 (1925).
171. E. D. Hughes, Trans. Faraday Soc., 37, 603 (1941).
172. F. G. Bordwell, P. E. Sokol, J. D. Spainhour, J. Am. Chem. Soc., 82, 2881 (1960).
173. K. Clarke, K. Rothwell, J. Chem. Soc., 1960, 1885.
174. A. Strättwieser, Chem. Rev., 56, 571 (1956).
175. I. D. Webb, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 73, 777 (1951).
176. C. Walling, W. Thaler, J. Am. Chem. Soc., 83, 3877 (1961).
177. L. J. Andrews, R. E. Kepner, J. Am. Chem. Soc., 70, 3456 (1948).
178. L. F. Hatch, H. E. Alexander, J. Am. Chem. Soc., 72, 5643 (1950).
179. L. F. Hatch, H. E. Alexander, J. Am. Chem. Soc., 71, 1037 (1949).
180. L. F. Hatch, L. B. Cordon, J. Am. Chem. Soc., 70, 1093 (1948).
181. L. F. Hatch, K. E. Harwell, J. Am. Chem. Soc., 75, 6002 (1953).
182. L. F. Hatch, T. L. Patton, J. Am. Chem. Soc., 76, 2705 (1954).
183. H. A. Smith, W. H. King, J. Am. Chem. Soc., 72, 95 (1950).
184. A. Kirmann, H. Pourrat, R. Schmitz, E. Saitto, Bull. Soc. Chim., 1952, 502.
185. A. Juvala, Ber., 63B, 1989 (1930).
186. H. Pourrat, R. Schmitz, Bull. Soc. Chim., 1952, 505.
187. L. F. Hatch, L. O. Morgan, W. L. Tweedle, J. Am. Chem. Soc., 74, 1826 (1952).
188. R. Schmitz, Bull. Soc. Chim., 1952, 509.

189. R. J. Anderson, P. Ang, B. D. England, V. H. McCann, R. J. McLennan, Aust. J. Chem., 22, 1427 (1969).
190. E. Bergmann, Helv. Chim. Acta, 20, 590 (1937).
191. E. D. Hughes, Trans. Faraday Soc., 34, 185 (1938).
192. R. E. Keepner, S. Weinstein, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 71, 115 (1949).
193. Пат. США 2654787 (1953); C. A., 48, 10048 (1954).
194. W. G. Young, I. D. Webb, H. L. Goering, J. Am. Chem. Soc., 73, 1076 (1951).
195. W. G. Young, R. A. Clement, Sci., 115, 488 (1952).
196. W. G. Young, R. A. Clement, Shih Chun-Hua, J. Am. Chem. Soc., 77, 3061 (1955).
197. P. B. D. De la Mare, E. D. Hughes, C. A. Vernon, Nature, 169, 672 (1952).
198. P. B. D. De la Mare, C. A. Vernon, J. Chem. Soc., 1952, 3225.
199. P. B. D. De la Mare, C. A. Vernon, J. Chem. Soc., 1952, 3331.
200. P. B. D. De la Mare, C. A. Vernon, J. Chem. Soc., 1952, 3628.
201. P. B. D. De la Mare, C. A. Vernon, J. Chem. Soc., 1953, 3555.
202. J. Melsenhelmer, J. Link, Ann., 479, 211 (1930).
203. E. R. H. Jones, R. N. Lackey, P. Smith, J. Chem. Soc., 1946, 940.
204. A. H. Пудосук, ЖОХ, 21, 1642 (1951).
205. Пат. США, 2533085 (1950); C. A., 79, 4793 (1951).
206. W. G. Young, I. J. Wilk, J. Am. Chem. Soc., 79, 4793 (1957).
207. J. M. Rule, I. J. Wilk, T. I. Wrigley, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 79, 6529 (1957).
208. A. Fry, Pure Appl. Chem., 8, 409 (1964).
209. D. C. Dittmer, A. F. Marcantonio, Chem. Ind., 1960, 1237.
210. D. C. Dittmer, A. F. Marcantonio, J. Am. Chem. Soc., 86, 621 (1964).
211. A. G. Catchpole, E. D. Hughes, J. Am. Chem. Soc., 1947, 4.
212. P. B. D. De la Mare, E. D. Hughes, P. C. Merriman, L. Pichat, C. A. Vernon, J. Chem. Soc., 1958, 2563.
213. J. A. Pegolotti, W. G. Young, J. Am. Chem. Soc., 83, 3258 (1961).
214. P. B. D. De la Mare, C. A. Vernon, J. Chem. Soc., 1954, 3679.
215. A. D. George, E. Dooms, N. H. Gromwell, J. Org. Chem., 36, 3918 (1971).
216. F. G. Bordwell, G. A. Paganl, J. Am. Chem. Soc., 97, 118 (1975).
217. F. G. Bordwell, T. G. Mecca, J. Am. Chem. Soc., 97, 123 (1975).
218. F. G. Bordwell, T. G. Mecca, J. Am. Chem. Soc., 97, 127 (1975).
219. F. G. Bordwell, P. F. Wiley, T. G. Mecca, J. Am. Chem. Soc., 97, 132 (1975).
220. W. G. Young, S. H. Sharman, S. Weinstein, J. Am. Chem. Soc., 82, 1376 (1960).
221. R. A. Sneen, Acc. Chem. Res., 6, 46 (1973).
222. R. A. Sneen, W. A. Bradley, J. Am. Chem. Soc., 94, 6975 (1972).
223. R. A. Sneen, P. S. Kay, J. Am. Chem. Soc., 94, 6983 (1972).
224. R. A. Sneen, J. V. Carter, J. Am. Chem. Soc., 94, 6990 (1972).
225. D. J. McLennan, Acc. Chem. Res., 9, 281 (1976).
226. C. Georgoullis, G. Ville, J. Chem. Res. (S), 1978, 248.
227. W. G. Young, I. D. Webb, H. L. Goering, J. Am. Chem. Soc., 73, 1076 (1951).
228. G. Stork, W. N. White, J. Am. Chem. Soc., 75, 4119 (1953).
229. G. Stork, W. N. White, J. Am. Chem. Soc., 78, 4609 (1956).
230. G. Stork, F. H. Clarke, J. Am. Chem. Soc., 78, 4619 (1956).
231. K. Fukui, H. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Jap., 39, 2116 (1966).
232. K. Fukui, H. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Jap., 40, 2018 (1968).
233. K. Fukui, Fortsch. Chem. Forschung, 15, 85 (1970).
234. K. Fukui, Acc. Chem. Res., 4, 57 (1971).
235. K. Fukui, Springer Verlag, Berlin, 1975, p. 58.
236. W. Drenth, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 86, 318 (1967).
237. S. I. Miller, Advan. Phys. Org. Chem., 6, 185 (1968).
238. J. Mathieu, Bull. soc. chim. France, 1973, 807.
239. J. Mathieu, Tetrah., 30, 1753 (1974).
240. C. W. Jefford, A. Sweeney, D. T. Hill, F. Delay, Helv. Chim. Acta, 54, 1691 (1971).
241. C. W. Jefford, U. Burger, Chim. 25, 297 (1971).

242. *N. T. Anh*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1968, 1089.
243. *C. L. Liotta*, *Tetrah. Lett.*, 1975, 523.
244. *R. L. Yates*, *N. D. Eplottis*, *F. Bernardt*, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6615 (1975).
245. *N. D. Eplottis*, *W. R. Cherry*, *S. Shalk*, *R. L. Yates*, *F. Bernardt*, *Top. Curr. Chem.*, 70, 1 (1977).
246. *G. Stork*, *A.-F. Fraft*, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3850, 8373 (1977).
247. *A. H. Dobbe*, *K. H. Overton*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, 722.
248. *F. R. Jensen*, *C. H. Bushweller*, *Advan. Allcycl. Chem.*, 3, 139 (1971).
249. *Y. Senda*, *S. Jmalzumi*, *Tetrah.*, 30, 3813 (1974).
250. *J. Lessard*, *P. V. M. Tan*, *R. Martino*, *J. K. Saunders*, *Can. J. Chem.*, 55, 1015 (1977).
251. *J. B. Lambert*, *R. R. Cilkeman*, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 4203 (1976).
252. *H. L. Goering*, *R. R. Josephson*, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2779 (1962).
253. *H. L. Goering*, *J. C. Vlazny*, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1801 (1979).
254. *E. Toromanoff*, *Tetrah.*, 34, 1461 (1978).
255. *E. Toromanoff*, *Tetrah.*, 34, 1665 (1978).
256. *O. Eisenstein*, *J. Klein*, *J. M. Lefour*, *Tetrah.*, 35, 225 (1979).
257. *G. Stork*, *The Alkaloids*, *N. Y. Academic Press*, 6, Chap. 7 (1960).
258. *W. Kirsme*, *F. Scheldt*, *H.-J. Vater*, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 3945 (1978).
259. *R. M. Magid*, *O. S. Fruchey*, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 8368 (1977).
260. *R. M. Magid*, *O. S. Fruchey*, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 2107 (1979).
261. *T. Oritani*, *K. H. Overton*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1978, 454.
262. *T. Ikota*, *B. Ganem*, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 351 (1978).
263. *B. Ganem*, *Tetrah.*, 34, 3353 (1978).
264. *J. Martel*, *E. Toromanoff*, *J. Mathieu*, *G. Nominé*, *Tetrah. Lett.*, 1972, 1491.
265. *J. Martel*, *A. Bladefont*, *C. Marie*, *M. Vivat*, *E. Toromanoff*, *J. Buendia*, *Bull. soc. chim. France*, 1978, 131.
266. *G. Stork*, *A. F. Kraft*, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3851 (1977).
267. *G. Stork*, *A. R. Schoofs*, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5081 (1979).
268. *S. C. Welch*, *C. P. Hagan*, *D. H. White*, *W. P. Fleming*, *J. W. Trotter*, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 549 (1977).
269. *A. G. Schultz*, *J. Godfrey*, *E. V. Arnold*, *J. Clardy*, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1276 (1979).
270. *L. Chiche*, *J. Coste*, *H. Christol*, *F. Plenat*, *Tetrah. Lett.*, 1978, 3251.
271. *J. J. Uebell*, *R. F. Milaszewski*, *R. E. Arif*, *J. Org. Chem.*, 42, 585 (1977).
272. *D. E. Cane*, *P. P. N. Murthy*, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 8327 (1977).
273. *D. E. Cane*, *R. Iyenger*, *M.-S. Shiao*, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 7122 (1978).
274. *D. E. Cane*, *S. Iyenger*, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 3385 (1979).
275. *S. Godfredson*, *J. P. Obrecht*, *D. Artgont*, *Chim.*, 71, 62 (1977).
276. *A. M. Jeffrey*, *H. J. C. Yeh*, *D. M. Jerina*, *R. M. DeMarinis*, *C.-H. Foster*, *D. E. Piccolo*, *G. A. Berchtold*, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 6929 (1974).
277. *R. K. Hill*, *M. G. Bock*, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 637 (1978).
278. *R. K. Hill*, *G. R. Newkome*, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 5893 (1969).
279. *D. K. Onderka*, *H. G. Floss*, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 5894 (1969).
280. *C. A. Vernon*, *J. Chem. Soc.*, 1954, 423.
281. *S. Winstein*, *E. Clippinger*, *A. H. Fainberg*, *R. Heck*, *G. C. Robinson*, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 328 (1956).
282. *W. G. Young*, *S. Winstein*, *H. L. Goering*, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1958 (1951).
283. *R. A. Sneed*, *A. M. Rosenberg*, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 900 (1961).
284. *S. Winstein*, *Bull. soc. chim. France*, 1951, 55.
285. *M. Daudel*, *Bull. soc. chim. France*, 1951, 8.
286. *G. S. Hammond*, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 334 (1955).
287. *R. A. Sneed*, *A. M. Rosenberg*, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 895 (1961).
288. *A. И. Чернышев*, *О. В. Полозов*, *Г. Г. Лисовский*, *Авт. свид. СССР 174179* (1965); *Бюл. изобр.*, № 17 (1965).
289. *Ю. А. Трегер*, *Р. М. Флид*, *А. И. Чернышев*, *О. В. Полозов*, *Авт. свид. СССР 173225* (1965); *Бюлл. изобр.* № 15, (1965).

250. *M. Eckert-Maksic, Z. Majerski, S. Borcic, D. E. Sunko*, *Tetrah.*, 27, 2119 (1971).
291. *C. E. Castro, N. C. Belser*, *J. Agr. Food Chem.*, 14, 69 (1966).
292. *Е. М. Мокри, Х. Э. Котович, Д. К. Толопо*, *Вестник Львовского политехн. ин-та*, 1966, № 10, стр. 31.
293. *C. E. Castro, R. Haultin, V. K. Hlonwad, S. Mojč.* *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 6464 (1969).
294. *Ю. А. Треггер, Р. М. Флид, Н. А. Воронцов*, *Кни. и кат.*, 7, 448 (1968).
295. *L. J. Brubacher, L. Treindle, R. E. Robertson*, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4611 (1968).
296. *Н. М. Морлян, Л. О. Есаян, А. Г. Мурадян, Ш. О. Баданян*, *Арм. хим. ж.*, 28, 75 (1975).
297. *Н. М. Морлян, С. М. Габриелян, Л. О. Есаян, Л. О. Ростомян, А. Г. Мурадян, М. К. Мардоян, Ш. О. Баданян*, *Авт. свид. СССР 454201* (1974); *Бюлл. изобр.* 1974, № 47.
298. *R. J. Goodfellow, L. M. Venanzi*, *J. Chem. Soc.*, 1966, 784.
299. *А. Г. Мурадян*, *Канд. дисс.*, Ереван, 1975.
300. *J. V. Nelson, R. T. Iwamoto*, *Inorg. Chem.*, 1, 151 (1962).
301. *J. V. Nelson, R. C. Larson, R. T. Iwamoto*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22, 279 (1961).
302. *Фр. пат. 1372967* (1964); *С. А.*, 62, 2742 (1965).
303. *J. K. Kochl*, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 774 (1962).
304. *Р. М. Флид, Ю. А. Треггер*, *Кни. и кат.*, 8, 218 (1967).
305. *J. G. Jewett, R. P. Dunlop*, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 809 (1968).
306. *G. Valkanas, E. S. Waight, M. Weinstock*, *J. Chem. Soc.*, 1963, 4248.
307. *Р. В. Вузгерт, Р. В. Сендега*, *Реакцион. способность орг. соед.*, Тарту, 5, 362 (1968).
308. *B. Savill*, *J. Chem. Soc.*, 1962, 4062.
309. *H. L. Goering, M. M. Pombe, K. D. McMichael*, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 965 (1963).
310. *W. A. Cowdrey, E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. Masterman, A. D. Scott*, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1252.
311. *S. H. Sharman, F. I. Caserio, R. F. Nystrom, J. C. Leak, W. G. Young*, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5965 (1958).
312. *J. A. Pegolotti, W. G. Young*, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3251 (1961).
313. *H. L. Goering, J. P. Blahchard*, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5405 (1954).
314. *P. E. Ireland, T. I. Wrigley, W. G. Young*, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4604 (1958).
315. *R. E. Ireland, T. I. Wrigley, W. G. Young*, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2813 (1959).
316. *W. G. Young, R. E. Ireland, T. I. Wrigley, C. W. Shoppee, B. D. Agasha, G. H. R. Summers*, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1452 (1959).
317. *H. B. Henbest, R. A. L. Wilson*, *J. Chem. Soc.*, 1956, 3289.
318. *E. A. Braude, W. F. Forbes*, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1755.
319. *B. F. Hatch, S. S. Nesbitt*, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 358 (1951).
320. *R. T. Arnold, W. W. Lee*, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5396 (1953).
321. *F. F. Caserio, G. E. Dennis, R. H. DeWolfe, W. G. Young*, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4182 (1955); 83, 3258 (1961).
322. *K. L. Oliver, W. G. Young*, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 5811 (1959).
323. *P. B. D. De la Mare, C. A. Vernon*, *J. Chem. Soc.*, 1954, 2504.
324. *M. Andrac, Ch. Prevost*, *Bull. soc. chim. France*, 1964, 2284.
325. *L. Mignac-Grolzeleau, Ph. Mignac, Ch. Prevost*, *Compt. Rend.*, 260, 1442 (1965).
326. *W. G. Young, F. F. Caserio, Jr. D. D. Branden*, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 6163 (1960).
327. *E. Melendez, M. del C. Prado*, *Bull. soc. chim. France*, 1974, 632.
328. *H. L. Goering, T. D. Nevitt, E. F. Silversmith*, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4042 (1955).
329. *R. M. Magid, J.-G. Welch*, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5681 (1966).
330. *R. M. Magid, J.-G. Welch*, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5211 (1968).
331. *E. Grovenstein, S. Chandra, C. E. Cullum, E. Davies*, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1275 (1966).

332. *W. S. Johnson, T. Li, C. A. Harbert, W. R. Bartlett, R. Herrin, B. Staskum, D. H. Rich*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4461 (1970).
333. *B. M. Trost, T. F. Faber, J. B. Alper*, *Tetrah. Lett.*, 1976, 3857.
334. *J. A. Katzenellenbogen, A. L. Crumrine*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4925 (1976).
335. *R. M. Coates, D. A. Ley, P. L. Cavender*, *J. Org. Chem.*, **43**, 4915 (1978).
336. *E. J. Corey, D. E. Cane, L. Libit*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7016 (1971).
337. *D. F. Taber*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3513 (1977).
338. *P. A. Grieco, Y. Masaki*, *J. Org. Chem.*, **39**, 2135 (1974).
339. *A. G. Anderson Jr., N. E. T. Owen, F. J. Freener, D. Erickson*, *Synthes.*, 1976, 398.
340. *E. W. Collington, A. I. Meyers*, *J. Org. Chem.*, **36**, 3044 (1971).
341. *A. I. Meyers, D. W. Collington*, *Tetrah.*, **27**, 5979 (1971).
342. *C. Georgoullis, J. Ville*, *Bull. soc. chim. France*, 1975, 607.
343. *S. G. Cristol, C. S. Henda*, *Tetrah. Lett.*, 1976, 3681.
344. *G. Stork, P. A. Grieco, M. Greyson*, *Tetrah. Lett.*, 1969, 1393.
345. *C. Chult, G. Cahiez, J. Normant, J. Villieras*, *Tetrah.*, **32**, 1675 (1976).
346. *Y. Bensimon, E. Ucciani*, *Compt. Rend.*, **271**, 683 (1973).
347. *S. G. Levine, B. Gopalkrishnan*, *Tetrah. Lett.*, 1979, 699.
348. *S. Czernecki, C. Georgoullis*, *Bull. soc. chim. France*, 1975, 405.
349. *E. J. Corey, C. U. Kim, M. Takada*, *Tetrah. Lett.*, 1972, 4339.
350. *F. Beilesia, R. Grandl, G. M. Pagnoni, R. Trave*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1979, 851.
351. *A. Sakurai, T. Hayashi, I. Hori, Y. Jindo, T. Oishi*, *Synthes.*, 1978, 370.
352. *E. I. Synder*, *J. Org. Chem.*, **37**, 1466 (1972).
353. *E. H. Axelrod, G. M. Milne, E. E. van Tamelen*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2139 (1970).
354. *G. Stork, M. E. Jung, E. Colvin, Y. Noel*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3684 (1974).
355. *J. K. Kim, M. C. Caserio*, *J. Org. Chem.*, **44**, 1897 (1979).
356. *F. Delay, G. Ohloff*, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 369 (1979).
357. *H. L. Goering, S. L. Trenbeath*, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5016 (1978).
358. *J. Cristols, R. M. Strom, D. P. Stull*, *J. Org. Chem.*, **43**, 1150 (1978).
359. *P. Stephenson, G. Solladié, H. S. Mosher*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4184 (1972).
360. *R. M. Magid, O. S. Fruchey, W. L. Johnson*, *Tetrah. Lett.*, 1977, 29.9.
361. *R. M. Magid, O. S. Fruchey, W. L. Johnson, T. G. Allen*, *J. Org. Chem.*, **44**, 359 (1979).
362. *C. D. Poulter, H. C. Rilling*, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 307 (1978)
363. *K. W. Wilson, J. D. Roberts, W. G. Young*, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2019 (1949).
364. *S. J. Cristol, W. C. Overhults, J. S. Meek*, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 813 (1951).
365. *S. Czernecki, B. Georgoullis, B. Gross, C. Prevost*, *Bull. soc. chim. France*, 1968, 3713.
366. *S. Wanzonek, B. J. Studnicka, A. R. Zigman*, *J. Org. Chem.*, **34**, 1316 (1969).
367. *R. G. Cough, J. A. Dixon*, *J. Org. Chem.*, **33**, 2148 (1968).
368. *S. D. Barker, R. K. Norrfs*, *Tetrah. Lett.*, 1979, 973.
369. *E. Grovenstein Jr., A. B. Cottingham*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1881 (1977).
370. *R. M. Magid, R. D. Gandour*, *J. Org. Chem.*, **35**, 269 (1970).
371. *R. M. Magid, C. E. Nieh, R. D. Gandour*, *J. Org. Chem.*, **36**, 2099 (1971).
372. *R. M. Magid, C. E. Nieh*, *J. Org. Chem.*, **36**, 2105 (1971).
373. *P. R. Jones, T. F. O. Lim*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2013 (1977).
374. *B. S. Pitzele, J. S. Baran, D. H. Steinman*, *J. Org. Chem.*, **40**, 269 (1975).
375. *C. C. Shen, C. Ainsworth*, *Tetrah. Lett.*, 1979, 83.
376. *G. L. van Mourik, H. J. J. Pabon*, *Tetrah. Lett.*, 1978, 2705.
377. *A. Alexakis, G. Cahiez, J. F. Normant*, *Tetrah. Lett.*, 1978, 2027.
378. *N. Miyauro, M. Itoh, A. Suzuki*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 2199 (1977).
379. *K. Maruyama, Y. Yamamoto*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8368 (1977).
380. *J. A. Katzenellenbogen, R. S. Lenox*, *J. Org. Chem.*, **38**, 326 (1973).
381. *J. F. Biellman, J. B. Ducep*, *Tetrah.*, **27**, 5861 (1971).
382. *P. M. Alkani, J. F. Biellman, S. Dube, J. J. Vicens*, *Tetrah. Lett.*, 1974, 2665.
383. *K. Oshima, H. Yamamoto, H. Nozaki*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7926 (1973).
384. *Y. Yamamoto, K. Maruyama*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6282 (1978).

385. *Y. Yamamoto, G. Yatagal, K. Maruyama*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1979, 157.
386. *C. B. Chapleo, M. A. W. Finch, T. V. Lee, S. M. Roberts, R. F. Newton*, Chem. Commun., 1979, 676.
387. *M. A. W. Finch, T. V. Lee, S. M. Roberts, R. F. Newton*, Chem. Commun., 1979, 677.
388. *C. B. Chapleo, S. M. Roberts, R. F. Newton*, Chem. Commun., 1979, 680.
389. *P. Rona, L. Tokes, J. Tremble, P. Crabbe*, Chem. Commun., 1969, 43.
390. *P. Crabbe, J.-M. Dollat, J. Callina, J.-L. Luche, E. Velarde, M. L. Maddox, L. Tokes*, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1978, 730.
391. *R. J. Anderson, C. A. Hendrick, J. B. Sidall*, J. Am. Chem. Soc., 92, 735 (1970).
392. *R. J. Anderson, C. A. Hendrick, J. B. Sidall, R. Zurfluh*, J. Am. Chem. Soc., 94, 5379 (1972).
393. *J. Levisales, M. Rudler-Chauvin, H. Rudler*, Organomet. Chem., 136, 103 (1977).
394. *H. L. Goering, V. D. Singleton Jr.*, J. Am. Chem. Soc., 98, 7854 (1976).
395. *A. Kreft*, Tetrah. Lett., 1977, 1035.
396. *B. M. Trost, Y. Tanigawa*, J. Am. Chem. Soc., 101, 4413 (1979).
397. *C. Gallina, P. G. Clattant*, J. Am. Chem. Soc., 101, 1035 (1979).
398. *J. F. Normant*, Pure Appl. Chem., 50, 709 (1978).
399. *A. Claesson, I. Tamnefors, I.-I. Olsson*, Tetrah. Lett., 1975, 1509.
400. *A. Claesson, C. Sahlberg*, Tetrah. Lett., 1978, 5049.
401. *A. Claesson, C. Sahlberg*, J. Organomet. Chem., 129, 355 (1979).
402. *A. Claesson, I.-I. Olsson*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1978, 621.
403. *J. F. Normant, A. Commerson, Y. Gendreau, M. Bourgain, J. Villieras*, Bull. soc. chim. France, 1979, 309.
404. *T. Mukaiyama, H. Ishikawa*, Chem. Lett., 1974, 1077.
405. *Y. Gendreau, J. F. Normant*, Bull. Soc. Chim. France, 1979, 305.
406. *Y. Gendreau, J. F. Normant*, Tetrah., 35, 1517 (1979).
407. *C. Chuit, H. Felkin, C. Frajerman, G. Rousst, G.-P. Swierczewski*, J. Organomet. Chem., 127, 371 (1977).
408. *B. L. Buckwalter, I. R. Burfitt, H. Felkin, M. Jolle-Goodket, K. Nacmura, F. Salomon, E. Wenkert, P. W. Wovkullch*, J. Am. Chem. Soc., 100, 6445 (1978).
409. *Y. Tanigawa, H. Kanamuru, A. Sonoda, S.-I. Murahashi*, J. Am. Chem. Soc., 99, 2361 (1977).
410. *Y. Tanigawa, H. Ohta, A. Sonoda, S. I. Murahashi*, J. Am. Chem. Soc., 100, 4610 (1978).
411. *Y. Yamamoto, K. Maruyama*, J. Organomet. Chem., 156, 9 (1978).
412. *T. Mukaiyama, M. Imaoka, T. Izawa*, Chem. Lett., 1977, 1257.
413. *T. Mukaiyama*, Chem. Lett., 1978, 699.
414. *T. Mukaiyama*, Pure Appl. Chem., 51, 1337 (1979).
415. *T. Mukaiyama*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18, 707 (1979).
416. *P. E. Ziegler, C. J. Tam*, J. Org. Chem., 44, 3428 (1979).
417. *V. Calo, L. Lopez, G. Marchese, G. Pesce*, Tetrah. Lett., 1979, 3873.
418. *M. Julla, A. Rightini, J.-N. Verpeaux*, Tetrah. Lett., 1978, 3873.
419. *P. Müller, T. M. Phoung*, Tetrah. Lett., 1978, 4727.
420. *B. M. Trost*, Tetrah., 33, 2615 (1977).
421. *B. M. Trost*, Pure Appl. Chem., 51, 787 (1979).
422. *B. M. Trost, T. R. Verhoven*, J. Org. Chem., 41, 3215 (1976).
423. *B. M. Trost, E. Kelen*, J. Am. Chem. Soc., 100, 7779 (1978).
424. *B. M. Trost, F. W. Gowland*, J. Org. Chem., 44, 3448 (1979).
425. *B. M. Trost, E. Kelen*, J. Org. Chem. Soc., 44, 3451 (1979).
426. *B. M. Trost, T. R. Verhoeven, J. M. Fortunak*, Tetrah. Lett., 1979, 2301.
427. *J. L. Rouston, J. Y. Mèroux, F. Houllhan*, Tetrah. Lett., 1979, 3721.
428. *B. M. Trost, S. A. Godhlesco, J. A. Boullietire*, J. Org. Chem., 44, 2052 (1979).
429. *B. M. Trost, T. R. Verhoeven*, J. Am. Chem. Soc., 101, 1595 (1979).
430. *L. E. Overman, F. M. Knoll*, Tetrah. Lett., 1969, 321.
431. *R. C. Larock, J. C. Bernhardt, R. J. Driggs*, Organomet. Chem., 156, 45 (1978).

432. K. Kaneda, T. Uchiyawa, H. Fujitwara, T. Imanake, S. Teranishi, J. Org. Chem. 44, 55 (1979).
433. R. W. Herr, C.-R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 92, 4979 (1970).
434. R. J. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 92, 4979 (1970).
435. D. M. Wieland, C.-R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 93, 3047 (1971).
436. J. Starosick, J. Am. Chem. Soc., 93, 3046 (1971).
437. C.-R. Foster, G. A. Berchtold, J. Am. Chem. Soc., 93, 3831 (1971).
438. J. P. Marino, J. S. Farina, J. Org. Chem., 41, 3213 (1976).
439. J. P. Marino, D. M. Floyd, Tetrah. Lett., 1979, 675.
440. W. C. Still, Tetrah. Lett., 1976, 2115.
441. C. Cahiez, H. Alexakis, J. F. Normant, Synthes., 1978, 528.
442. J. P. Marino, N. Hatanaka, J. Org. Chem., 44, 4467 (1979).
443. J. F. Normant, A. Alexakis, Synthes., 1981, 841.
444. C. W. Jefford, S. N. Mahaja, J. Grunsher, Tetrah., 24, 2921 (1968).
445. B. W. Jefford, A. Sweeny, F. Delay, Helv. Chim. Acta, 55, 2214 (1972).
446. S. Y.-K. Tam, B. Fraser-Reid, Tetrah. Lett., 1973, 4897.
447. B. Fraser-Reid, S. Y.-K. Tam, B. Redatus, Can. J. Chem., 53, 2005 (1975).
448. M. B. Yunker, B. Fraser-Reid, Can. J. Chem., 54, 3986 (1976).
449. W. T. Bordan, M. Scott, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1971, 381.
450. I. A. Cunningham, K.-H. Overton, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1, 1974, 2458.
451. H. Ishikawa, T. M. Makalyama, Chem. Lett., 1976, 737.
452. R. I. Parry, M. G. Kunitani, J. Am. Chem. Soc., 98, 4024 (1976).
453. J. E. Nordlander, P. O. Owaor, J. E. Haky, J. Am. Chem. Soc., 101, 1288 (1979).
454. M. Bellarmine, M. Orphanopoulos, I.-M. Stephensen, J. Org. Chem., 44, 2936 (1979).
455. Y. Yamamoto, H. Tol, S.-I. Murahashi, I. Moritani, J. Am. Chem. Soc., 97, 2558 (1975).
456. R. Chaabouni, R. Laurent, R. Marquet, Tetrah. Lett., 1976, 757.
457. M. Zaldlevitz, A. Uzurewicz, R. Sarnowski, Synthes., 1979, 62.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 577—582 (1985 г.)

УДК 547.461.5+547.812

## ОКИСЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАГИДРО- ПИРАНА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

М. С. САРГСЯН, С. А. МКРТУМЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 V 1985

Изучено окисление некоторых производных тетрагидропирана азотной кислотой. Найдено, что при этом с высокими выходами образуются глутаровые кислоты с различными заместителями, в частности 3-гидроксн-3-метилглутаровая кислота—важный биохимический препарат. Показано, что деацелирование диметилового эфира 3-ацетоксн-3-метилглутаровой кислоты протекает стереоспецифично.

Табл. 2, библ. ссылок 8.

Одним из эффективных методов синтеза двухосновных кислот является окисление различных циклических соединений азотной кислотой [1]. В эту реакцию, помимо карбоциклических, легко вовлекаются гетероциклические соединения, особенно производные тетрагидрофурана