

Е. В. Окаев, А. М. Звонок

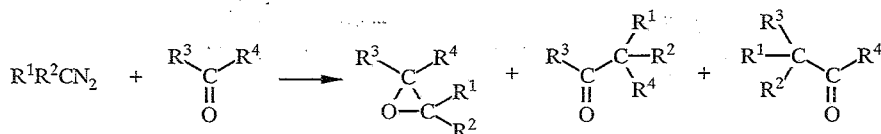
## РЕАКЦИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ДИАЗОАЛКАНАМИ КАК МЕТОД СИНТЕЗА ЭПОКСИДОВ

(ОБЗОР)

Обобщены данные по применению реакции карбонильных соединений с диазоалканами для получения эпоксидов. Рассматривается влияние строения реагента и субстрата, растворителя на направление реакции и выход продукта. Обсуждается стереохимия образования эпоксидов.

Первое сообщение о том, что карбонильные соединения способны взаимодействовать с диазометаном, относится к 1885 г., однако систематическое изучение этой реакции началось примерно с 20—30-х годов нашего столетия, когда было показано, что она имеет весьма общий характер и применима как к альдегидам, так и кетонам. К середине 50-х годов был накоплен значительный экспериментальный материал, обобщенный в обзоре [1].

При взаимодействии диазоалканов с карбонильными соединениями могут образоваться следующие продукты:



В настоящем обзоре рассматриваются главным образом те реакции карбонильных соединений с диазоалканами, которые приводят к получению значительных количеств эпоксида. При этом в группу карбонильных соединений условно попадают не только альдегиды и кетоны, но и сложные эфиры, если они реагируют с диазоалканом по карбонильной группе, давая эпоксиды. В то же время реакции карбонилсодержащих соединений, приводящие к внедрению метиленового звена или протекающие по другому участку молекулы (к примеру, циклоприсоединение по двойной связи  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов), затронуты лишь в той мере, в какой это необходимо для освещения основной темы и сохранения логики обзора. Анализируется влияние на выход эпоксида таких факторов, как строение исходного карбонильного соединения и диазоалкана, природа растворителя. Последняя часть обзора посвящена стереохимическому аспекту реакции.

### 1. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

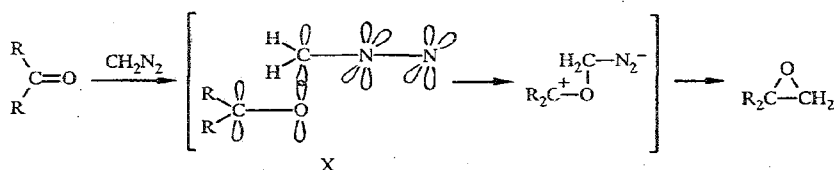
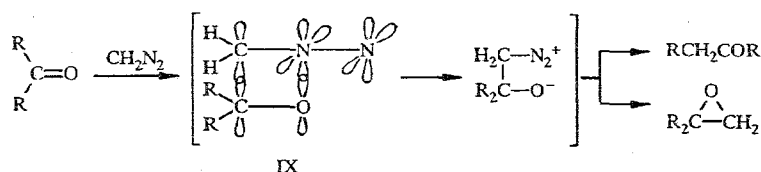
По наиболее распространенной точке зрения [1], механизм реакции заключается в первоначальном нуклеофильном присоединении молекулы диазоалкана по карбонильной группе с образованием цвиттер-ионного интермедиата, который далее претерпевает либо 1,2-сдвиг алкильной группы, либо циклизацию в эпоксид.



изомеризирующегося в  $\Delta^2$ -пиразолин V. Присоединение реагента по карбонильной группе, приводящее к оксадиазолину VI, наблюдается в заметной степени лишь при наличии донорных заместителей в ароматическом ядре, снижающих реакционную способность двойной связи. В некоторых случаях удается выделить и небольшое количество аддукта, образующегося «против правила Ауверса» и имеющего строение VII. Карбонильная группа соединения VII не находится в сопряжении, что облегчает присоединение по ней диазометана с образованием продукта VIII.

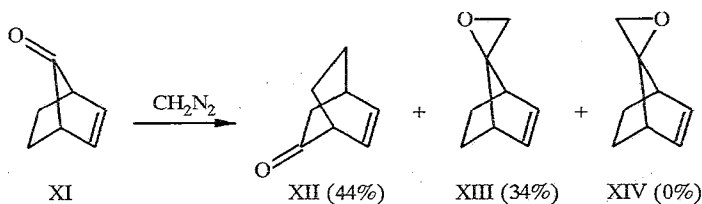
Остается открытым вопрос о том, находится ли оксадиазолин в равновесии с цвиттер-ионом или же одно из этих соединений является промежуточным на пути к другому. Во всяком случае, для 1,2-сдвига алкильного заместителя участие катионоидного интермедиата представляется необходимым.

Для объяснения некоторых особенностей регионарности реакции, в частности склонности пространственно-затрудненных кетонов превращаться преимущественно в эпоксид, было выдвинуто предположение [6] о том, что диазометан, молекула которого несет частичный отрицательный заряд как на концевом атоме азота, так и на атоме углерода, может реагировать с карбонильными соединениями по двум направлениям.

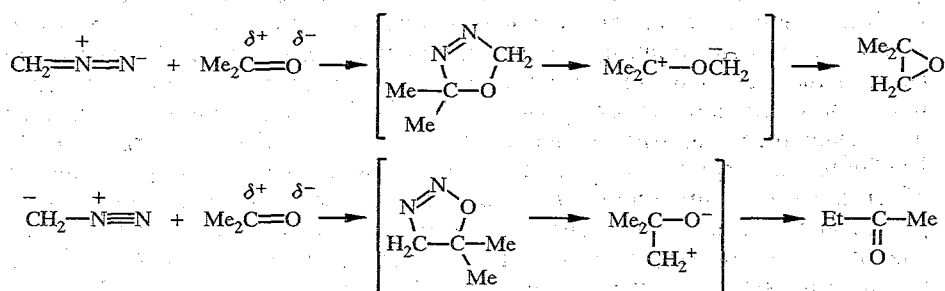


Согласно этой гипотезе, комплекс IX способен превращаться как в карбонильное соединение, так и в эпоксид, тогда как комплекс X может претерпевать лишь циклизацию в эпоксид через соответствующий интермедиат.

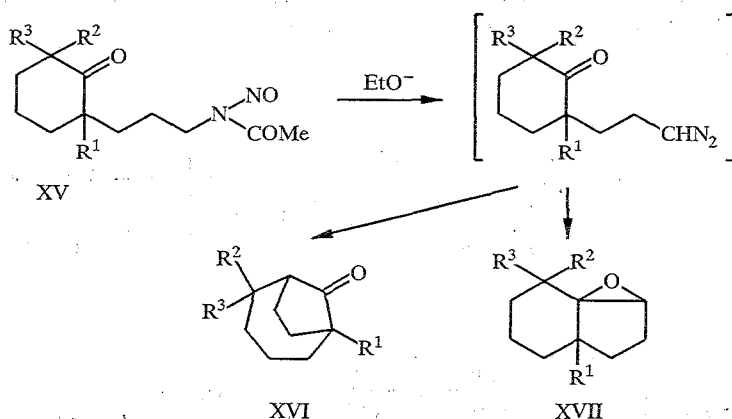
Авторы работы [7] оспаривают эту схему как не объясняющую экспериментальные факты. Так, непонятно, почему из кетона XI получается, наряду с кетоном XII, только эпоксид XIII, но не XIV.



Практически одновременно [8, 9] был предложен механизм, включающий образование двух региоизомерных оксадиазолинов, на основании кинетического исследования реакции диазометана с ацетоном в присутствии бутанола в качестве катализатора.



Присоединение диазоалкана может протекать и не как нуклеофильная атака, а как согласованная [3+2] реакция циклоприсоединения. В пользу этого предположения свидетельствуют данные работ [6, 10].



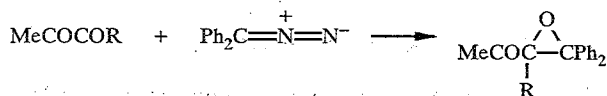
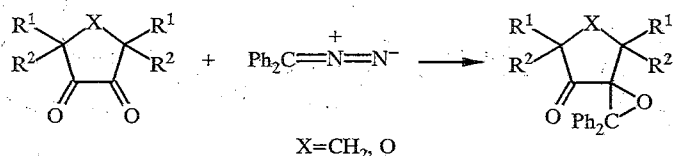
При  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$  преобладает бициклический кетон XVI, тогда как в случае  $R^1 = R^2 = R^3 = \text{CH}_3$  наблюдается почти исключительное образование оксида XVII. Такая чувствительность реакции к стерическому фактору свидетельствует о ее согласованном характере.

Таким образом, в настоящее время в литературе отсутствует единая точка зрения на механизм реакции диазоалканов с карбонильными соединениями, однако можно считать установленным, что по крайней мере в некоторых случаях этот процесс является согласованным и идет через стадию образования оксадиазолина.

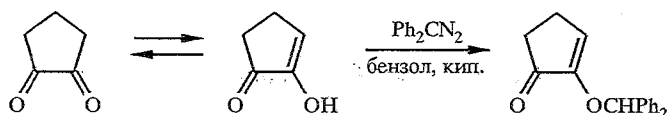
## 2. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СООТНОШЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

### 2.1. Строение диазосоединения

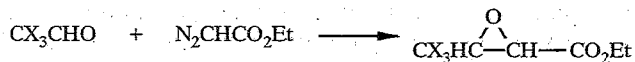
Еще в 30—40-е годы было установлено [11—15], что наличие электронодонорных групп в диазоалкане благоприятствует реакции, а акцепторных — препятствует ей. Диазометан по этой причине несколько менее реакционноспособен, чем его высшие гомологи, и значительно превосходит по реакционной способности такие соединения, как дифенилдиазометан или диазоуксусный эфир. Так, дифенилдиазометан присоединяется лишь по карбонильной группе  $\alpha$ -дикетонов гетероциклического, [16], ациклического и алициклического ряда [17].



В то же время с монокетонами тетрагидрофуранового ряда дифенилдиазометан не реагирует ни в протонных (метанол), ни в апротонных (бензол, эфир) растворителях даже в присутствии эфирата трехфтористого бора в качестве катализатора. Если же в реакцию вводится сильно енолизированный кетон, то наиболее вероятно образование бензгидрилового эфира енола.

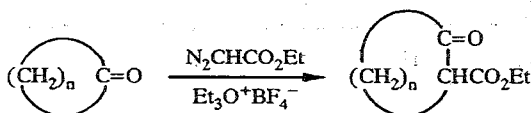


Еще менее склонен к присоединению по карбонильной группе этилдиазоацетат (диазоуксусный эфир), содержащий электроноакцепторную сложноэфирную группу: Однако и он с наиболее реакционноспособными альдегидами типа хлораля или бромаля дает эпокси соединения с достаточно высоким выходом [1].



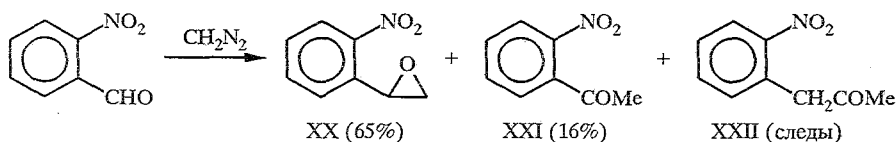
X=Cl (72%), Br (54%)

С кетонами диазоуксусный эфир взаимодействует лишь в присутствии катализаторов, наиболее эффективным из которых является тетрафторборат триэтилоксония [18]. Эпоксиды в данном случае не получаются, однако эта реакция является хорошим методом введения в молекулу карбэтоксиметиленового звена.



Как уже отмечалось, различия в реакционной способности диазометана и его гомологов не столь существенны, как в случае диазоуксусного эфира и диазометана, однако иногда они все же проявляются [19].





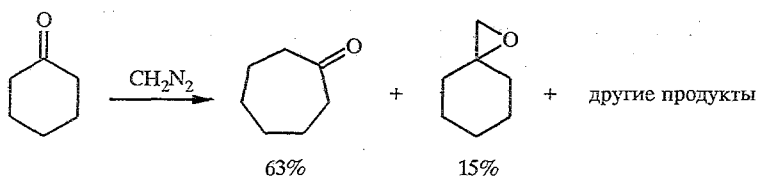
Высшие диазоалканы превращают альдегиды главным образом в кетоны. Из бензальдегида соответствующие арилалифатические кетоны были получены с выходами 89...100% [12].

Следует отметить, что ни в одном описанном в литературе случае в результате взаимодействия альдегида с диазоалканом не получался гомологичный альдегид. Другими словами, в этих реакциях 1,2-миграцию претерпевает водород, а не алкильный или арильный радикал.

### 2.2.2. Кетоны

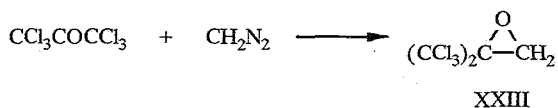
Ациклические кетоны вступают в реакцию значительно медленнее, чем соответствующие альдегиды, и более склонны к образованию эпоксидов. Выход гомологичного кетона, как правило, падает с увеличением длины цепи, ундеканон-2 образует уже только эпоксид [1]. Часто для промотирования реакции необходимо добавлять спирты (обычно метанол или этанол).

Кетоны карбоциклического ряда реагируют преимущественно с расширением цикла, хотя окисраны при этом образуются в значительных количествах. Реакционная способность циклоалканонов изменяется, как и для многих других нуклеофильных реакций, в порядке  $C_6 > C_7 > C_5 > C_8$ . По этой причине циклопентанон образует при взаимодействии с диазометаном не циклогексанон, а главным образом циклогептанон [11]. Циклогексанон с одним молем диазометана дает следующую смесь продуктов.

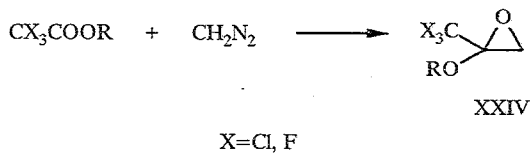


Если же взять 2 моля диазометана, то получается около 60% циклооктанона.

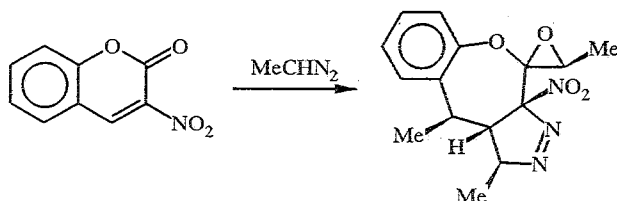
Наличие электроотрицательных заместителей в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе благоприятствует образованию эпоксида. Так, из гексахлорацетона при действии диазометана получается эпоксид XXIII с практически количественным выходом [21].



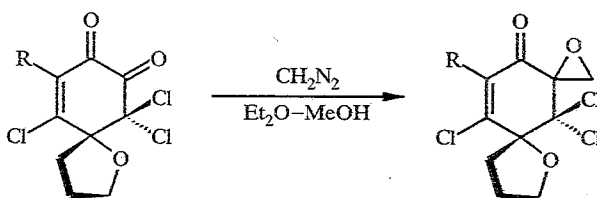
Даже оксогруппу сложного эфира можно превратить в эпоксидную под действием диазометана, если в  $\alpha$ -положении имеются электроноакцепторные заместители. Так, эфиры трихлоруксусной и трифторуксусной кислот образуют с выходами 40...88% соответствующие эпоксиды XXIV [22, 23].



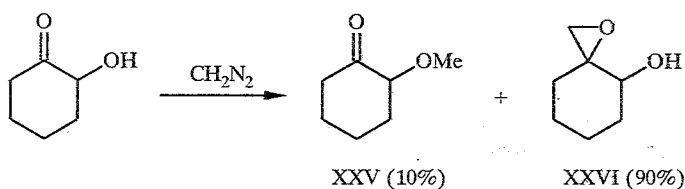
Схожий эффект вызывает и  $\alpha$ -нитрогруппа. Авторы работы [24] наблюдали присоединение трех молей диазоэтана к 3-нитрокумарину.



$\alpha$ -Дикетоны в реакциях с диазоэтаном часто дают  $\alpha$ -кетозпоксиды из-за акцепторного влияния соседней карбонильной группы. Пример такого превращения описан в работе [25].

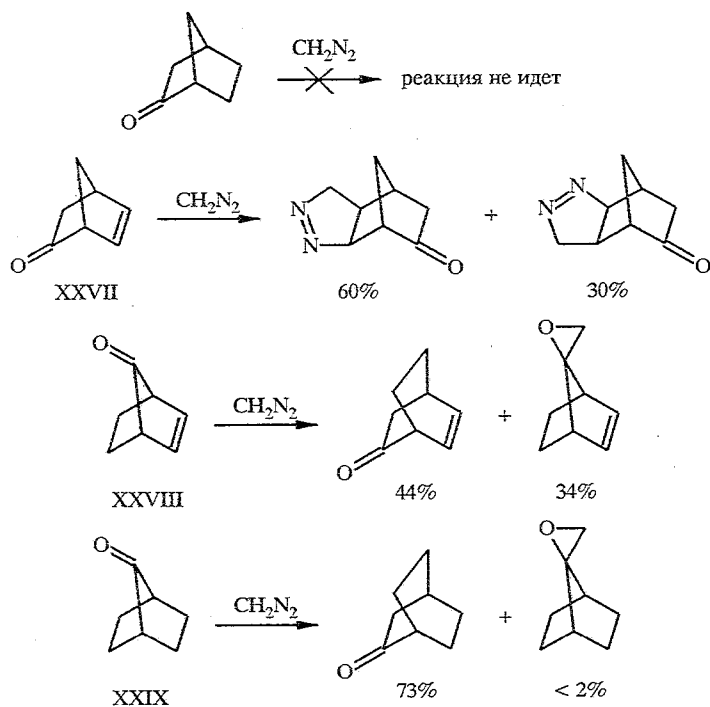


Наличие даже одной  $\alpha$ -гидроксильной группы может существенно изменить соотношение продуктов в сторону образования эпоксида. Так, 2-гидроксициклогексанон дает при реакции с диазоэтаном смесь соединений XXV и XXVI [26]. Интересно, что в этом случае производные циклогептана вовсе не образуются.



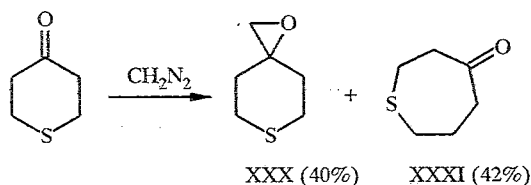
Не менее важно влияние стерического фактора. Наличие объемных заместителей в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе почти всегда снижает выход продуктов [1]. Заместители, удаленные от карбонильной группы, обычно оказывают слабое воздействие на ход реакции.

Интересные эффекты могут наблюдаться в случае напряженных мостиковых структур, в частности норборнильного типа [7]. При этом часто небольшие отличия в структуре субстрата могут вести к существенному изменению преимущественного направления реакции.



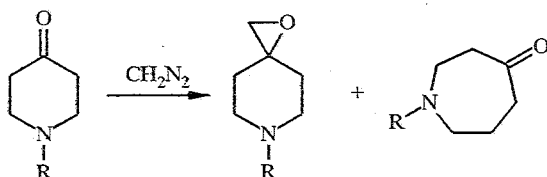
Следует отметить, что наблюдаемое в случае кетона XXVII 1,3-диполярное циклоприсоединение диазометана по неактивированной двойной связи представляет собой довольно редкий случай. Сравнение результата реакции соединений XXVIII, XXIX с диазометаном показывает, что изменение геометрии молекулы, вызванное введением двойной связи (соединение XXVIII), значительно увеличивает выход эпоксида по сравнению с насыщенным соединением XXIX.

Взаимодействие гетероциклических кетонов с диазоалканами до недавнего времени было исследовано относительно мало. В 1956 г. было показано, что тетрагидропириран-4-он при взаимодействии с диазометаном образует смесь эпоксида XXX и продукта расширения цикла XXXI [27].



Однако авторы отмечают, что сульфон, полученный из тетрагидропириран-4-она, дает в этих условиях только эпоксид.

Позднее хемоселективность реакции различных гетероциклоалканонов с диазометаном была изучена на примере соединений пиперидинового ряда [28—33].



Максимальный выход эпоксида достигается в случае  $R = \text{PhSO}_2$  (82%) и  $R = \text{NO}$  (о выходе в % не сообщается, указано лишь, что эпоксид является единственным продуктом) [33].

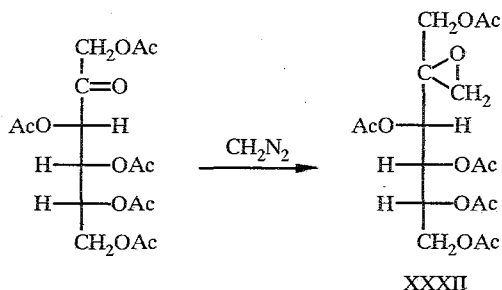
Рассмотренные данные по влиянию строения субстрата на выход оксидов позволяют сделать вывод, что протеканию реакции в нужном направлении благоприятствует наличие акцепторных заместителей в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе и стерическая доступность последней.

### 2.3. Влияние растворителя

Обычно реакцию карбонильных соединений с диазоалканами проводят в инертном апротонном растворителе. Как правило, используется эфир, однако многие кетоны и даже некоторые альдегиды в сухом и не содержащем спиртов эфире инертны по отношению к диазометану [1]. В этих случаях требуется катализ протонными растворителями, из которых чаще всего применяются вода и спирты, особенно метанол.

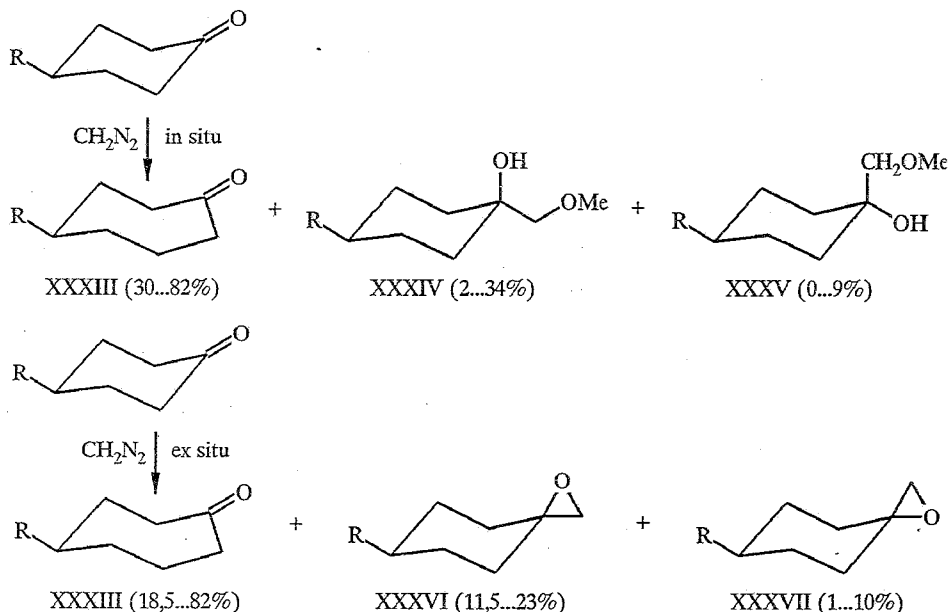
Принято считать, что каталитическое действие спиртов связано с их координацией по кислороду карбонильной группы за счет образования водородной связи, что приводит к увеличению эффективного заряда  $\beta^+$  на карбонильном атоме углерода и возрастанию его реакционной способности. Влияние протонного катализа на ход реакции двоякое. С одной стороны, с увеличением содержания спирта в реакционной смеси возрастает скорость реакции. С другой стороны, повышенное содержание спирта благоприятствует образованию скорее карбонильного соединения, чем эпоксида. Так, взаимодействие норкамфоры и дегидроноркамфоры с диазометаном в метаноле приводит к смеси продуктов внедрения, а эпоксид не получается вовсе [34, 35]. Бицикло[3.3.1]нонан-2-он с диазометаном в смеси эфира с метанолом дает лишь следовые количества эпоксида, преимущественно превращаясь также в продукты расширения цикла [36].

В то же время, если использовать метанол в минимальных количествах, часто удается обеспечить одновременно высокий выход эпоксида и приемлемую скорость реакции. Так, пентаацетат *D*-фруктозы в хлороформе, содержащем следы метанола, при действии диазометана образует эпоксид XXXII с выходом 75% [37, 38].



Одним из способов введения диазоалкана в реакцию с карбонильным соединением является его генерирование *in situ* при помощи щелочи или карбоната щелочного металла из *N*-нитрозоалкилмочевины или *N*-нитрозоалкилуретана. Эта операция обычно проводится в смеси растворителей спирт—вода или спирт—вода—эфир. Как показывают литературные данные, получение эпоксида в таких условиях затруднительно. Чаще всего реакционная смесь содержит кетон, получающийся за счет внедрения метиленового звена, и в некоторых случаях другие продукты. Например, 4-*трет*-бутилциклогексанон дает с выходом 49% 4-*трет*-бутилциклогептанон при действии *N*-нитрозоалкилуретана в системе этанол—водный КОН [39].

Проведено [29] сопоставление реакций замещенных циклогексанов с диазметаном *ex situ* ( $\text{CH}_2\text{N}_2$  в эфирно-метанольном растворе) и *in situ* (N-нитрозометилуретан в системе водный KOH—метанол).

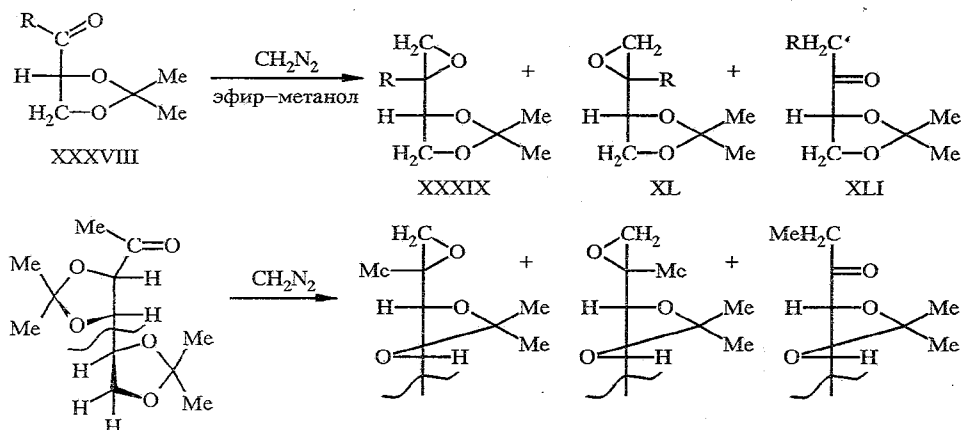


Скорее всего, образование метоксипроизводных XXXIV, XXXV в первом случае происходит из того же интермедиата, что и образование эпоксидов XXXVI, XXXVII во втором, так как непосредственное раскрытие эпоксидного цикла в этих условиях идет гораздо медленнее.

По большинству описанных в литературе примеров трудно судить о влиянии растворителя как такового в отдельности от других факторов, в первую очередь строения исходных веществ. Однако наблюдаемая тенденция такова, что с увеличением содержания протонного растворителя в реакционной смеси возрастает скорость реакции, но уменьшается выход эпоксида.

### 3. СТЕРЕОХИМИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЭПОКСИДОВ

При метилировании карбонильных соединений действием диазоалканов одной из наиболее важных проблем является пространственное строение образующихся эпоксидов, однако большинство работ, появившихся в этой области, посвящено производным сахаров и их аналогам.

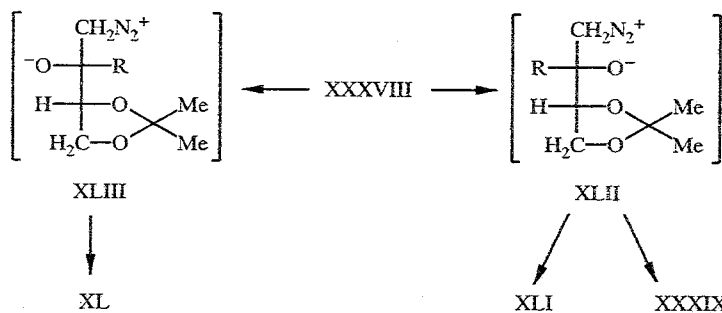


Так, скандинавские исследователи опубликовали ряд работ по изучению реакции углеводов и родственных соединений с диазометаном [40—43].

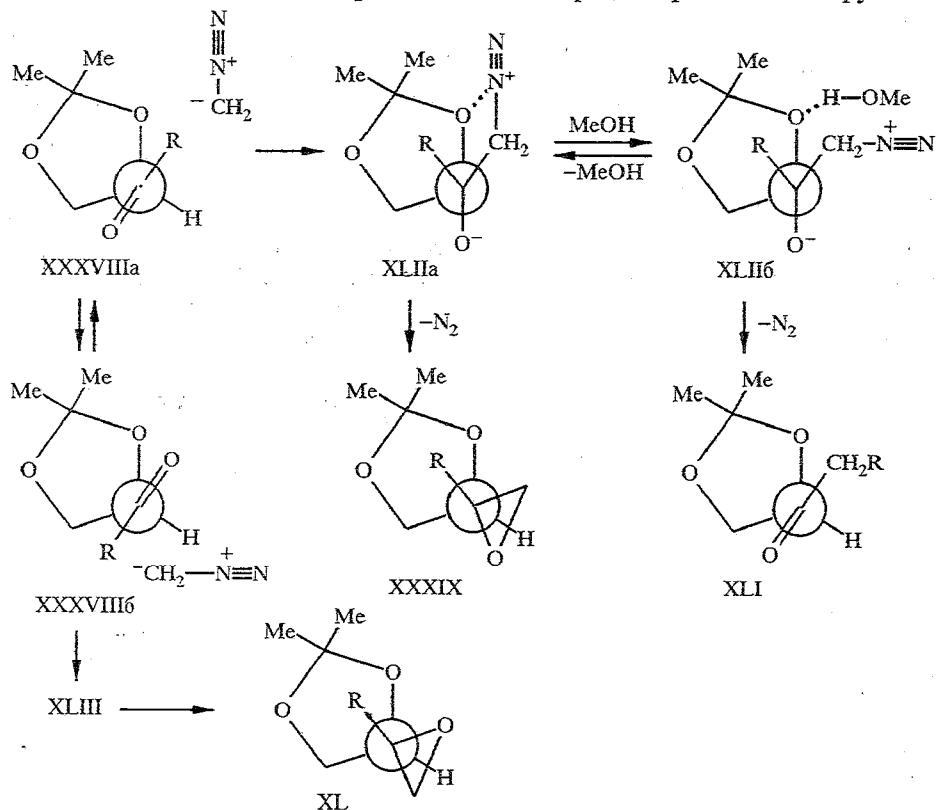
Выход соединений XXXIX, XL и XLI определяется строением исходного соединения и содержанием метанола в реакционной смеси. Если количество образующегося *эритро*-эпоксида XXXIX несколько уменьшается с ростом концентрации метанола, то количество кетона XLI, наоборот, возрастает. Выход *трео*-эпоксида XL, как правило, мало зависит от концентрации спирта (наблюдается незначительное возрастание выхода XL с увеличением содержания спирта).

Отмечаются также следующие тенденции. С ростом длины цепи (при переходе от R = H к CH<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) увеличивается, во-первых, склонность к образованию преимущественно эпоксида, а не кетона. Во-вторых, одновременно падает *эритро-трео*-селективность за счет возрастания количества *трео*-изомера.

Для объяснения наблюдаемых закономерностей авторы предлагают схему, согласно которой соединения XXXIX и XLI образуются из одного и того же интермедиата XLII, а *трео*-эпоксид XL — из интермедиата XLIII.



Наиболее выгодной конформацией исходных соединений XXXVIII является XXXVIIIa, в которой атомы кислорода карбонильной группы и

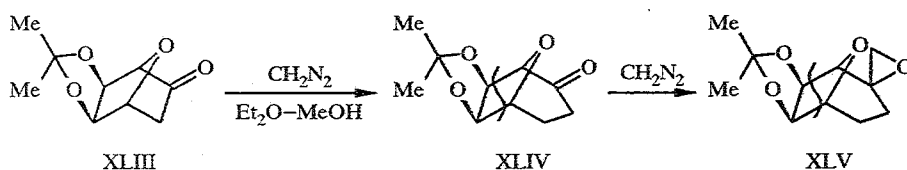


изопропилиденоксигруппы антиперипланарны. Атака реагента происходит с наименее пространственно затрудненной стороны. Для интермедиата XLII также возможно несколько конформаций, наиболее предпочтительной из которых по крайней мере в эфирном растворе, является конформация XLIIa, в которой положительно заряженный атом диазогруппы координируется по кислороду и которая наиболее благоприятна с точки зрения циклизации в эпоксид XXXIX.

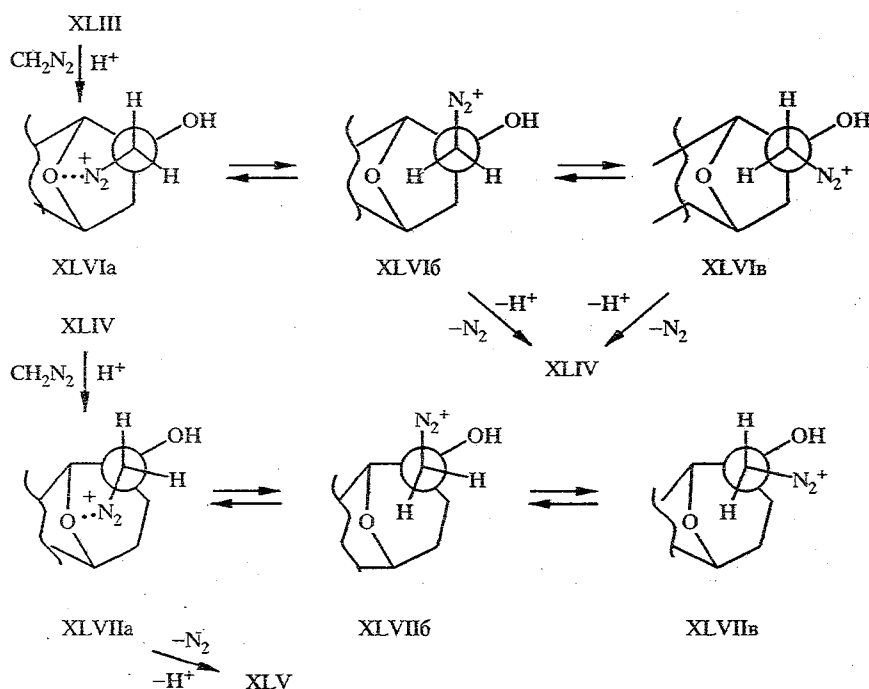
Добавление метанола ослабляет притяжение между кислородом и диазогруппой за счет образования водородной связи с атомом кислорода, в результате чего повышается вероятность конформации XLIIб с антиперипланарным расположением R и  $N_2^+$ , соответственно увеличивается и выход кетона, образующегося за счет 1,2-миграции группы R, для которой необходима конформация XLIIб.

Предложенная модель объясняет снижение *эритро-трео*-селективности с возрастанием объема группы R, так как при этом увеличиваются пространственные затруднения в конформации XXXVIIIa, что снижает ее относительную стабильность по сравнению с XXXVIIIб, и образование *трео*-изомера XL становится более вероятным.

Исследования стереохимических аспектов реакции диазометана с карбонильными соединениями проводились также на конформационно жестких структурах. Так, было изучено взаимодействие производных 7-оксабицикло [2.2.1] гептан-2-она с диазометаном [44].



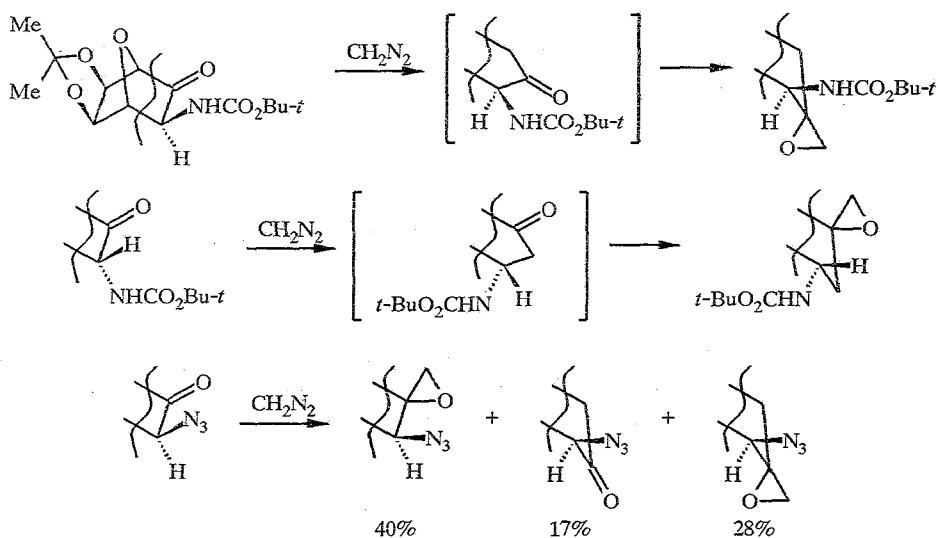
Реакция кетона XLIII с диазометаном приводит при избытке последнего к эпоксиду XLV в качестве единственного продукта, а при близком к эквимолярному соотношению реагентов — к смеси соединений XLIV и XLV.



Авторы рассматривают возможные конформации интермедиатов, образующихся при присоединении диазометана к кетонам XLIII и XLIV.

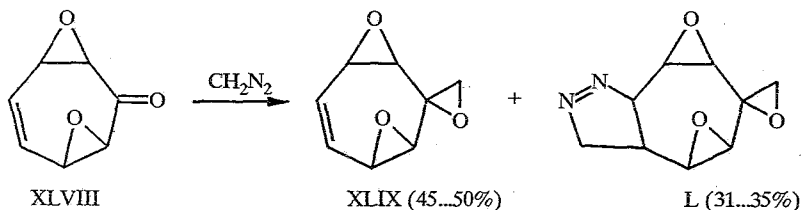
Для интермедиата XLVI конформация XLVIa невыгодна из-за наличия избыточного фронтального напряжения, вследствие чего продуктом реакции на первой стадии является кетон XLIV, образующийся из XLVIb и XLVIв. Присоединение второй молекулы диазометана к соединению XLIV приводит к интермедиату XLVII, в котором фронтальное напряжение отсутствует и координация диазогруппы по мостиковому кислороду делает конформер XLVIIa наиболее стабильным, а образование эпоксида XLV — преобладающим процессом. Нетрудно заметить, что при атаке диазометана с противоположной стороны карбонильной группы возможность вышеописанной стабилизации интермедиата была бы исключена, что и объясняется стереоселективностью реакции.

Изучено также взаимодействие диазометана с аналогами кетона XLIII, содержащими заместитель в положении 3 [44].



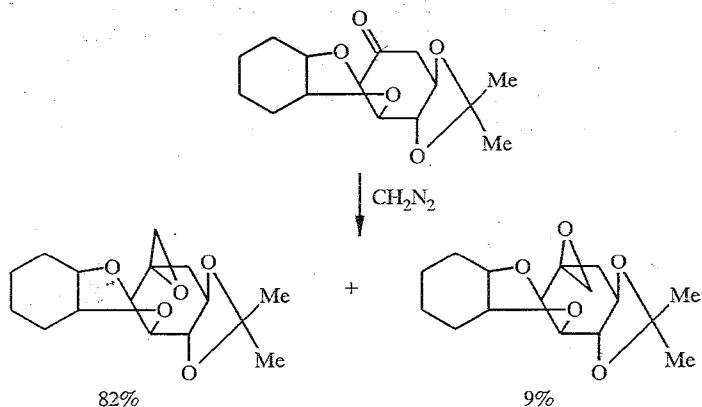
Как видно из приведенных схем, во всех случаях конфигурация образующегося эпоксида такова, что метиленовая группа эпоксицикла расположена цисоидно по отношению к ближайшему гетероатому, имеющему неподеленную электронную пару (кислород или азот). Авторы связывают это также со стабилизацией интермедиата за счет координации положительно заряженной диазогруппы по гетероатому.

В работе [45] изучалось взаимодействие (1,4-*син*)диэпоксида тропона XLVIII с диазометаном.

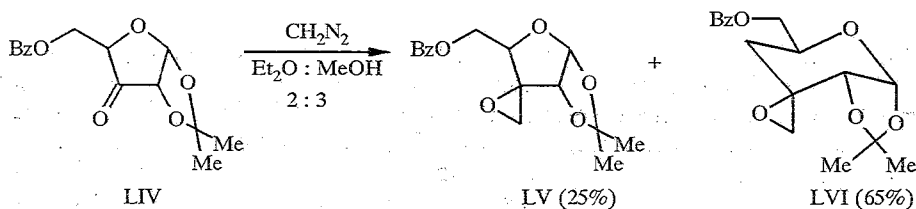
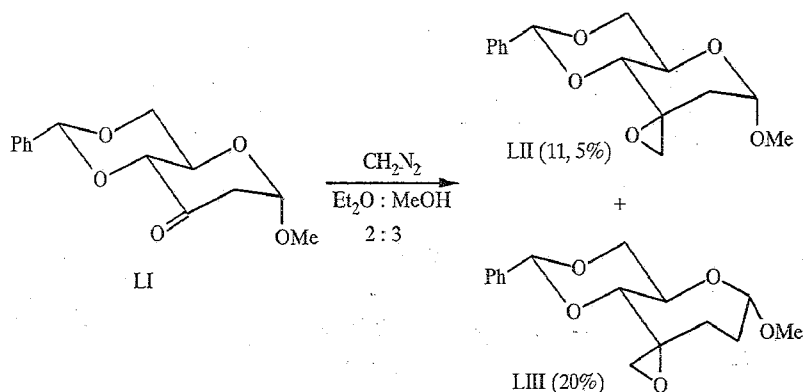


Нетрудно заметить, что и в этом случае стереохимия реакции соответствует указанной выше закономерности — атака реагента происходит со стороны  $\alpha$ -гетероатома (гетероатомов), несущего неподделенную электронную пару. Интересен тот факт, что диазометан присоединяется и по двойной связи, удаленной от карбонильной группы. Это присоединение происходит до образования эпоксида, так как в условиях реакции соединения XLIX не превращается в L. По-видимому, имеет место активация двойной связи за счет сопряжения с карбонильной группой, осуществляемого через эпоксидный цикл.

Возможность стереоселективного введения в молекулу нового углеродного звена с помощью реакции кетоз и их аналогов с диазоалканами неоднократно использовалась для стереоселективного получения углеводов с разветвленной цепью. Так, в работе [46] этот прием использован на одной из стадий синтеза псевдо- $\beta$ -DL-галактопиранозы.

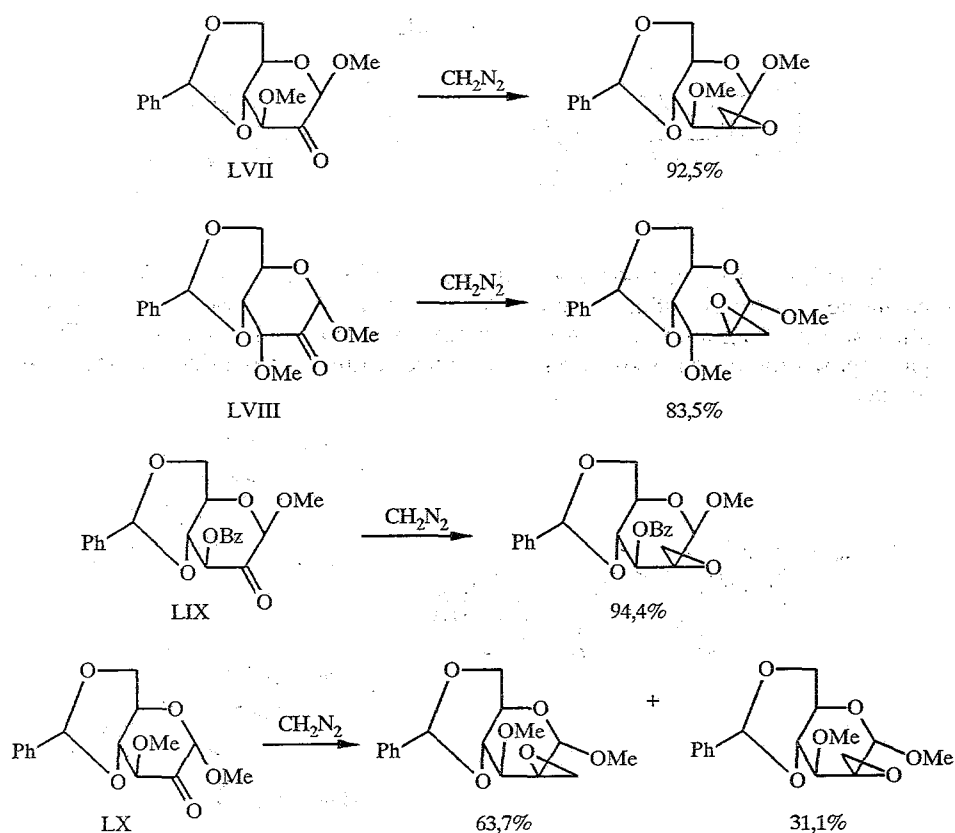


В работе [47] наблюдалось, наряду с образованием эпоксидов, также расширение цикла как кетопираноз, так и кетофураноз при действии диазометана, однако в обоих случаях образующийся кетон с большим размером цикла реагировал далее с диазометаном, давая соответствующий эпоксид.



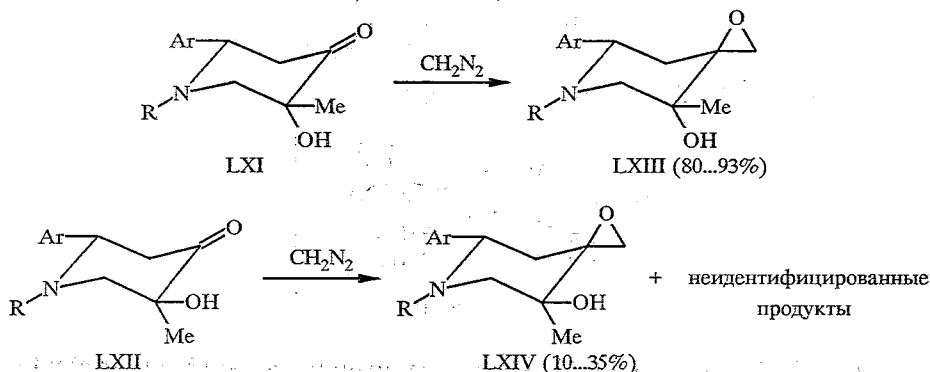
Стереохимический результат реакции авторами не обсуждается. Однако обращает на себя внимание, что конфигурация эпоксидного цикла продуктов LVII и LVIII, образующихся из кетона LI; противоположна. По-видимому, в случае эпоксида LVII стабилизация интермедиата происходит путем координации диазогруппы по атому кислорода метоксигруппы, а в случае эпоксида LVIII — по одному из атомов кислорода 1,3-диоксанового цикла. Соединения LV и LVI имеют одну и ту же конфигурацию эпоксицикла, поскольку интермедиат может стабилизироваться только за счет атома кислорода 1,3-диоксоланового цикла. Преобладание продуктов расширения цикла в обоих случаях, вероятно, объясняется высоким содержанием метанола в реакционной смеси. На это указывает тот факт, что при проведении реакции диазометана с соединением LIV в чистом эфире получается только эпоксид LV.

Если карбонильный атом углерода находится в окружении двух функциональных групп с гетероатомами, несущими неподеленные электронные пары, то каждая из этих групп может вносить свой вклад в стабилизацию интермедиата и, как следствие, в контроль стереохимического результата реакции. При этом, разумеется, возможна как «согласованная ориентация», так и «несогласованная», что хорошо иллюстрируется данными работы [48].



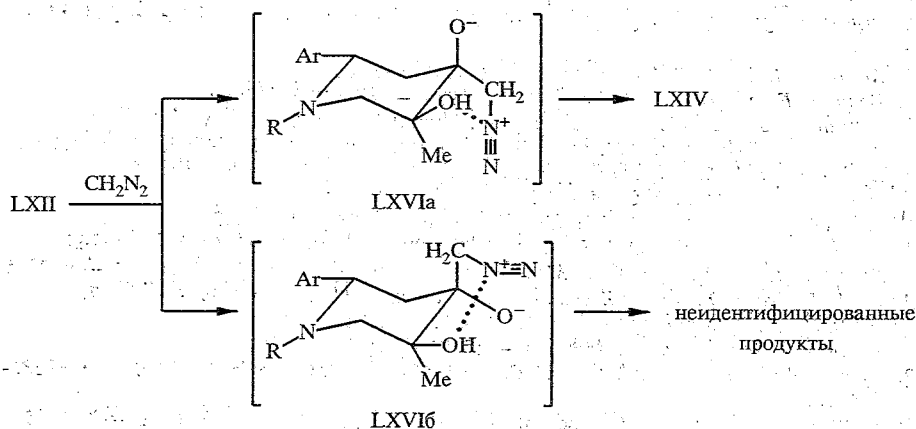
Если метоксигруппы (или, в случае LIX, метокси- и бензоилоксигруппы) в положениях 2 и 4 субстрата имеют *цис*-ориентацию, то реакция протекает с высокой стереоселективностью (соединения LVII—LIX). В противном случае (соединение LX) интермедиаты, образующиеся при атаке реагента с разных диастереотопных сторон карбонильной группы, оказываются стабилизированными примерно в равной мере и соответствующие продукты получаются в соизмеримых количествах.

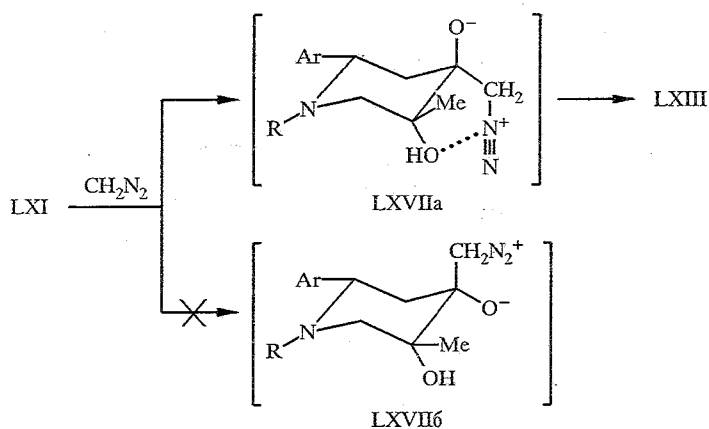
Диастереомерные 3-гидроксипиперидин-4-оны реагируют с диазометаном различным образом, в зависимости от конфигурации карбинольного центра гетероцикла и природы заместителя при атоме азота [49, 50].



Конфигурация вводимого эпоксидного цикла во всех случаях одинакова — атом кислорода имеет аксиальную ориентацию. 3*a*-Гидрокси-пиперидин-4-оны LXI реагируют значительно быстрее, чем их изомеры LXII с экваториальной ориентацией гидроксильной группы, и дают более высокие выходы эпоксидов. 1-Бензил-3*e*-гидрокси-3-метил-6-фенилпиперидин-4-он при взаимодействии с диазометаном также гладко образует соответствующий эпоксид с выходом 78%, хотя реакция протекает медленнее и требует добавления метанола в качестве катализатора. В то же время метилирование диазометаном 1-метил-3*e*-гидроксипиперидин-4-онов LXII приводит к эпоксидам с выходом не более 35%. При этом в реакционной смеси преобладают неидентифицированные продукты, вероятно, полимерного характера. Стереохимический результат реакции с диазометаном остается прежним и в случае эпитермных по атому С(3) эфиров 3-гидроксипиперидин-4-онов.

Возможная интерпретация полученных данных основывается на различной стабильности интермедиатов, образующихся из изомерных 3-гидроксипиперидин-4-онов. В случае соединения LXII как интермедиат LXVIa, так и LXVIб стабилизированы за счет координации азота диазогруппы по гидроксильному кислороду, но только конформация LXVIa благоприятствует циклизации в эпоксид LXII (антиперипланарное расположение нуклеофила и уходящей группы). Полимерные продукты, по всей видимости, образуются из цвиттер-иона LXVIб. В случае соединений LXI стабилизироваться может только интермедиат LXVIIa, что ведет к более однозначному протеканию реакции.





Таким образом, данные обзора свидетельствуют о применимости реакции карбонильных соединений с диазоалканами для стереоселективного синтеза эпоксидов. Возможные при этом побочные реакции часто удается свести к минимуму, особенно в случаях, если субстрат содержит высокоактивную карбонильную группу. Наличие гетероатома с неподеленной парой электронов в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе способствует контролю стереохимии процесса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гутше К. Д. // Органические реакции. — Сб. 8. — М.: ИЛ, 1956. — С. 469.
2. Regitz M., Heydt H. // 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry. — Vol. 1. — New York: Wiley, 1984. — P. 467.
3. Shimizu N., Bertlett P. D. // J. Amer. Chem. Soc. — 1978. — Vol. 100. — P. 4260.
4. Звонко А. М., Кузьменко Н. М., Станишевский Л. С. // ХГС. — 1982. — № 5. — С. 679.
5. Звонко А. М., Кузьменко Н. М., Окаев Е. Б., Тищенко И. Г. // Вестн АН БССР. Сер. хим. — 1987. — № 4. — С. 55.
6. Gutsche C. D., Bowers J. E. // J. Org. Chem. — 1967. — Vol. 32. — P. 1203.
7. Bly R. S., Culp F. B., Bly R. K. // J. Org. Chem. — 1970. — Vol. 35. — P. 2235.
8. Bradley J. N., Cowell G. W., Ledwith A. // J. Chem. Soc. — 1964. — N 11. — P. 4334.
9. Cowell G. W., Ledwith A. // Quart. Rev. — 1970. — Vol. 24. — P. 119.
10. Gutsche C. D., Chang C. T. // J. Amer. Chem. Soc. — 1962. — Vol. 84. — P. 2263.
11. Mosettig E., Burger A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1931. — Vol. 53. — P. 2295.
12. Ciraitis A. P., Bullock J. A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1937. — Vol. 59. — P. 951.
13. Adamson D. W., Kenner J. // J. Chem. Soc. — 1937. — N 8. — P. 1551.
14. Adamson D. W., Kenner J. // J. Chem. Soc. — 1939. — N 2. — P. 181.
15. Ramonczai J., Largha L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1950. — Vol. 72. — P. 2737.
16. Коробицына И. К., Студзинский О. П. // ЖОрХ. — 1968. — Т. 4. — С. 524.
17. Коробицына И. К., Студзинский О. П., Узорец З. И. // ЖОрХ. — 1969. — Т. 5. — С. 1109.
18. Mock W. L., Hartman M. E. // J. Amer. Chem. Soc. — 1970. — Vol. 92. — P. 5767.
19. Giddey A., Cocu F. F., Pochelon B., Posternak T. // Helv. Chim. Acta. — 1974. — Vol. 57. — P. 1963.
20. Arndt F., Martius C. // Ann. — 1932. — Bd 499. — S. 228.
21. Dehmlow E. Vol., Hofle G. // Chem. Ber. — 1974. — Bd 107. — S. 2760.
22. Verardo G., Strazzolini P., Giumanini A. G. // Tetrah. Lett. — 1987. — Vol. 27. — P. 3011.
23. Strazzolini P., Verardo G., Giumanini A. G. // J. Org. Chem. — 1988. — Vol. 53. — P. 3321.
24. Dean F. M., Park B. K. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1974. — N 5. — P. 162.
25. McKague A. B. // Can. J. Chem. — 1983. — Vol. 61. — P. 545.
26. Mousseron M., Manon G. // Bull. Chim. Soc. France. — 1949. — P. 392.
27. Overberger C. G., Katchan A. J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1956. — Vol. 78. — P. 1965.
28. Favre H., Hamlet Z., Lanthier R., Menard M. // Can. J. Chem. — 1971. — Vol. 49. — P. 3975.
29. Favre H., Gravel D., Hamlet Z. et al. // Can. J. Chem. — 1971. — Vol. 49. — P. 3097.
30. Morosava S. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1958. — Vol. 31. — P. 418.
31. Morosava S. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1960. — Vol. 33. — P. 575.
32. Johnson R. A., Herr M. E., Murray H. C., Fonken G. S. // J. Org. Chem. — 1968. — Vol. 33. — P. 3178.
33. Saavedra J. E. // Org. Prep. Proc. Int. — 1981. — Vol. 13. — P. 123; C. A. — Vol. 95. — 42847.

34. McKinney M. A., Patel P. P. // J. Org. Chem. — 1973. — Vol. 38. — P. 4059.
35. Fachinetti G., Pietra F., Marsili A. // Tetrah. Lett. — 1971. — N 5. — P. 393.
36. DelCina F., Pietra F. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1974. — N 14. — P. 1710.
37. Wolfrom M. L., Weisblat D. I., Waisbrot S. W. // J. Amer. Chem. Soc. — 1941. — Vol. 63. — P. 632.
38. Wolfrom M. L., Miller J. B., Weisblat D. I., Hanze A. R. // J. Amer. Chem. Soc. — 1957. — Vol. 79. — P. 6299.
39. Roberts D. D. // J. Org. Chem. — 1965. — Vol. 30. — P. 4375.
40. Hagen S., Anthonsen T., Kilaas L. // Tetrahedron. — 1979. — Vol. 35. — P. 2583.
41. Anthonsen T., Hagen S., Lwande W. // Acta Chem. Scand. Ser. B. — 1980. — Vol. B 34. — P. 41.
42. Hagen S., Lwande W., Kilaas L., Anthonsen T. // Tetrahedron. — 1980. — Vol. 36. — P. 3101.
43. Hagen S., Kilaas L., Lwande W., Anthonsen T. // Carb. Res. — 1981. — Vol. 89. — P. 163.
44. Auberson Y., Bimwala R. M., Vogel P. // Tetrah. Lett. — 1991. — Vol. 32. — P. 1637.
45. Seppelt W., Rucher C., Kaiser C., Prinzbach H. // Chem. Ber. — 1984. — Bd 117. — S. 1834.
46. Suami T., Ogawa S., Ishibashi T., Kasahara I. // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1976. — Vol. 49. — P. 1388.
47. Flaherty B., Nahar S., Overend W. G., Williams N. R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1973. — N 6. — P. 632.
48. Sato K., Yoshimura J. // Carb. Res. — 1979. — Vol. 73. — P. 75.
49. Звонок А. М., Окаев Е. Б. // ХГС. — 1992. — № 12. — С. 1631.
50. Звонок А. М., Окаев Е. Б. // Труды БТИ. Сер. 4: Химия и хим. технология органических веществ. — 1993. — Вып. 1. — С. 9.

Белорусский государственный  
технологический университет,  
Минск 220630

Поступило в редакцию 29.07.94