ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 1993. — № 9. — С. 1155—1173

В. А. Бакулев

1,4-ЭЛЕКТРОЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ХИМИИ ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫХ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(ОБЗОР)

Рассмотрены электроциклические реакции четырехатомных соединений. Показано многообразие механизмов циклизаций и синтетического использования 1,4-электроциклизаций производных и гетероаналогов бутадиена. Особое внимание уделено превращению гетероциклических соединений.

1,4-Электроциклические реакции включают процессы четырехатомных систем и протекают с участием 4π-электронов. Как и другие перициклические процессы, они характеризуются высокой степенью стереоселективности и поэтому нашли широкое применение в органическом синтезе для получения разнообразных циклических соединений. Особое значение эти реакции имеют в химии гетероциклов. С одной стороны, теоретические исследования в этой области проливают свет на закономерности протекания разнообразных перегруппировок гетероциклических соединений, с другой стороны, сами гетероциклы представляют уникальные модели для реализации не известных ранее механизмов органических реакций. 1,4-Электроциклическим реакциям посвящена обширная литература, включающая обзоры [1, 2] и монографию [3]. Однако обзоры посвящены узким вопросам, а монография включает данные лишь до 1980 г. Вместе с тем за последнее десятилетие в этой области появились новые крупные достижения. Так, в результате комплекса экспериментальных и теоретических работ вскрыты причины, определяющие селективность одного из направлений вращения метиленовых групп при реализации конротаторного процесса при термическом раскрытии кольца циклобутенов, введен новый термин, характеризующий этот процесс, — *torquoselectivity*, обнаружено отклонение от предсказанного правилами сохранения орбитальной симметрии пути фотохимического раскрытия циклобутенов, появились расчеты *ab initio* самого высокого уровня для процессов раскрытия циклобутенов и их гетероаналогов, показавшие, что как конротаторному, так и запрещенному дисротаторному пути соответствует истинное переходное состояние, обнаружена возможность реализации особого механизма циклизации гетероаналогов бутадиена, при котором новая σ-связь образуется не за счет π-системы, а за счет неподеленной электронной пары гетероатомов и так далее. Несомненно, большим достижением является фотосинтез дьюаровского силабензола, осуществленный при температуре 10 K.

Настоящий обзор является продолжением начатой нами работы [4] по освещению последних достижений в этой области и включает данные по 1,4-электроциклическим реакциям, в основном, за последние 10 лет.

1. СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЙ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОБУТЕНА И БУТАДИЕНА

Согласно правилам сохранения орбитальной симметрии [5], термическое раскрытие циклобутенов в бутадиены осуществляется конротаторно. Энергия активации этого процесса составляет 32,5 ккал/моль, что примерно,

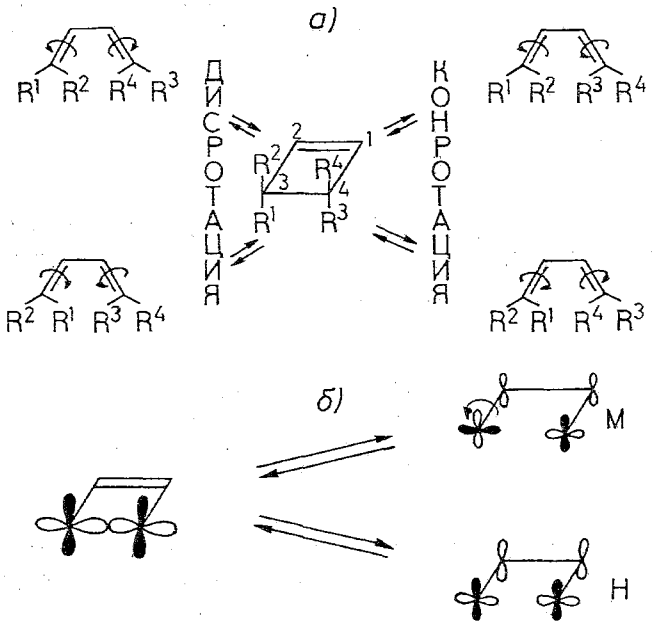


Рис. 1. Стереохимия взаимопревращения циклобутенов и бутадиенов (*а*) и их гетероаналогов (*б*)

по различным оценкам, на 7...15 ккал/моль меньше, чем для дисротаторного варианта этой реакции [3]. Для соответствующих фотохимических процессов разрешенным является дисротаторный процесс [5].

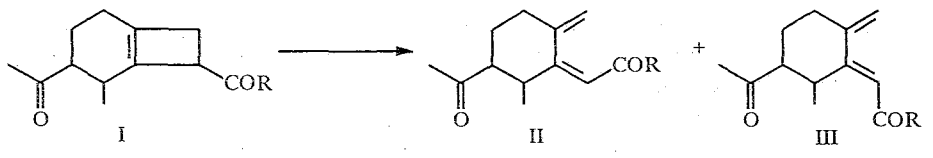
Замена концевых метиленовых групп молекулы бутадиена гетероатомами приводит к появлению возможности реализации моноротаторного (м) и конротаторного механизмов (н) этой реакции (рис. 1).

2. ТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

2.1. Разрешенные процессы

В соответствии с предсказаниями правил сохранения орбитальной симметрии [5] и квантово-химическими расчетами [6] термолиз производных циклобутена приводит к продуктам конротаторного раскрытия кольца. Селективность процесса, поэтому, целиком определяется селективностью направления вращения метиленовых групп, которая, в свою очередь, зависит от объема заместителей в положениях 3 и 4 цикла [3].

В работе [7] показано, что при нагревании соединений I, содержащих формильную группу, образуется исключительно *Z*-изомер II. Замена формильной группы на более объемную — этоксикарбонильную — приводит к смеси *Z*- и *E*-изомеров II и III.

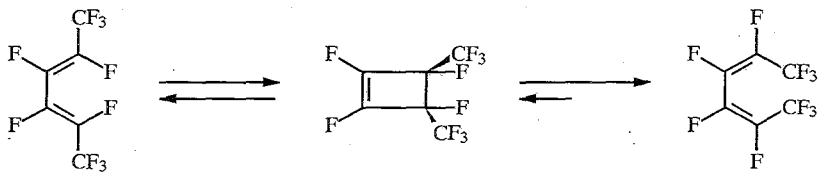


а R = H, б R = Et

Остается непонятным, почему более объемная, чем атом водорода, формильная группа вращается внутрь при превращении циклобутена Ia в бутадиен IIa.

Curry и Stevens показали, что при термолизе 3-этил-3-метилциклобутена также преобладает процесс вращения менее объемной метильной группы наружу [8].

При исследовании термического раскрытия цикла полифторированных циклобутенов IV Dolbier и Koroniak показали, что образование продукта V с повернутым атомом фтора наружу и группой CF_3 — внутрь кинетически на 21,5 ккал/моль более предпочтительно, чем диена VI [12].



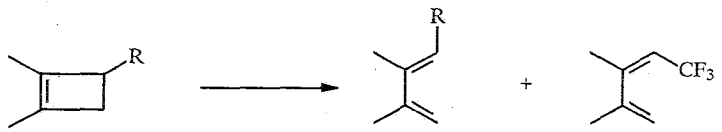
VI IV V

Тщательное исследование реакции раскрытия кольца 3-фторо- (VIIа), 3,3-дифторо- (VIIб), 3-трифторметилциклобутенов (VIII) показало, что в реакциях соединений VII образуются индивидуальные диены IX, а раскрытие кольца циклобутена VIIIа приводит к смеси *E*- и *Z*-изомерных диенов Xа и XIа [10].



VII IX

а R = H, б R = F



VIII X XI

а R = CF_3, б R = F

Процесс вращения атома фтора внутрь протекает с энергией активации на 10,2 ккал/моль большей, а вращение наружу — на 3,6 ккал/моль меньшей, чем для незамещенного циклобутена [10].

Интересно сравнить данные раскрытия цикла соединений VIIIа и VIIIб. В последнем случае образуется индивидуальный *E*-диен Xб. Поскольку трифторметильная группа имеет больший объем, чем метильная, то факт образования *Z*-диена XIа, хотя и в небольшом количестве, свидетельствует о влиянии электронных свойств заместителей на процесс раскрытия кольца циклобутенов.

В результате кинетических исследований показано [11, 12], что предпочтительность вращения заместителя наружу при раскрытии 3-R-циклобутенов изменяется в следующей последовательности: OR > F > Cl > Me. Как отмечено Moore и соавт. [1], наблюдаемая тенденция предпочтительности вращения электронных групп наружу, характерная для раскрытия циклобутенов, прослеживается и при раскрытии циклобутенонов: при увеличении объема и π-электронодонорных свойств заместителей увеличивается доля изомера с заместителем, повернутым наружу.

В 1987 г. Houk ввел новый термин *torquoselectivity* (селективность направления вращения), характеризующий преимущественное протекание реакции по одному из двух возможных конротаторных (для термического раскрытия циклобутена) путей [13—15].

Очевидно, что о селективности направления вращения можно говорить и в случае реализации двух дисротаторных путей.

Если влияние объема заместителя на соотношение различных видов конротации объясняется довольно просто — возникающие стерические затруднения способствуют тому из путей, который приводит к повороту объемного заместителя наружу, — то влияние электронных факторов было понято не сразу.

В результате проведенного теоретического анализа и тщательных квантовохимических расчетов [13, 14] показано, что предпочтительность вращения электронных заместителей у атомов C_3 и C_4 наружу вызвана увеличивающимся при этом стабилизирующим двухэлектронным взаимодействием между электронной парой на заместителе с σ-орбиталью C_3C_4 и уменьшением 4-электронного взаимодействия между этим донором и σ^*-орбиталью C_3C_4. Эти же факторы способствуют повороту электроноакцепторного заместителя внутрь.

Значительно меньшее число работ посвящено исследованию прямой циклизации бутадиенов [12, 16—18]. Это объясняется, по-видимому, тем, что обратная реакция (раскрытие циклобутенов) энергетически более выгодна, за некоторыми исключениями. Данные об энергиях активации конротаторного раскрытия кольца циклобутенов приведены в работах [8—10, 12, 18—20], а циклизации бутадиенов — в работах [8, 9, 11, 12].

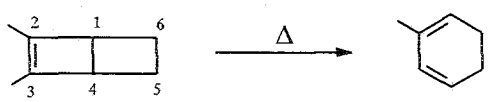
2.2. Запрещенные процессы

Конротаторный путь раскрытия кольца циклобутенов, разрешенный правилами орбитальной симметрии [5], неблагоприятен из-за стерических факторов для бициклических циклобутенов типа *цис* [n.2.0]. Поэтому превращения этих соединений имеют ряд особенностей по сравнению с моноциклическими циклобутенами. За некоторыми исключениями могут реализовываться три основных механизма [3]:

1. Конротаторное раскрытие с образованием нестабильного продукта с быстрым превращением его в устойчивый продукт с *цис,цис*-двойными связями.
2. Запрещенное дисротаторное согласованное раскрытие кольца с образованием *цис,цис*-диена.
3. Ступенчатый процесс через бирадикальный интермедиат, стабилизированный аллильным резонансом.

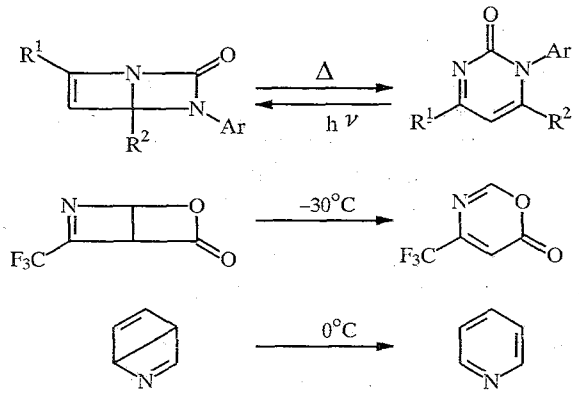
Как показано в монографии Marvell'а [3], реализация этих механизмов зависит от числа *n*. Кинетические [21, 22], термические [23] и данные расчетов, проведенных по MINDO/3 [24], свидетельствуют о реализации для раскрытия бицикло[2.1.0]пента-2-енов не радикального, а запрещенного дисротаторного пути.

В литературе имеются многочисленные примеры электроциклических реакций раскрытия кольца бицикло[2.2.0]гекс-2-енов XII, и лишь для нескольких представителей этого ряда проведены тщательные кинетические исследования [3].



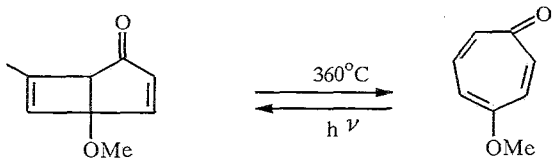
XII XIII

Установлено, что замена метиленовых групп в положениях 5 и 6 на двойные связи углерод-углерод [25], а также введение диэтиламиногруппы к мостиковому углероду значительно ускоряют раскрытие цикла. Введение гетероатомов в различные положения соединения XII расширяет сферу применения этой реакции. Показано, что реакция раскрытия таких гетероциклических соединений осуществляется легко и протекает в мягких условиях [3, 26].



Кинетические исследования превращения бензола Дьюара в бензол и сравнение с данными для бицикло[2.2.0]гексенов [26] позволили сделать вывод, что введение двойной связи в молекулу бициклогексенов значительно увеличивает скорость раскрытия цикла. Установлено также, что введение к мостиковому углероду бензола Дьюара заместителей с электроноакцепторными свойствами и одновременное введение акцепторных и донорных заместителей к мостиковым атомам углерода приводит к снижению энергии активации их изомеризации в производные бензола [3, 27—29].

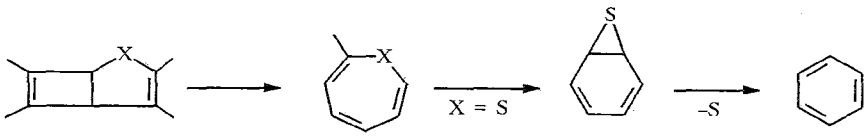
Термическое раскрытие кольца бицикло[3.2.0]гепт-6-ена XIV было обнаружено Chapman и Pasto в 1960 году [30]. Интересно отметить, что при облучении УФ светом соединений XV происходит обратный процесс [3].



XIV XV

Criegee и соавт. [31] показали, что введение в мостиковые положения бензольного ядра и карбонильной группы, а также наведение двойной связи в пятичленном цикле увеличивает скорость раскрытия цикла. Наиболее сильный эффект наблюдается при одновременном введении электронодонорного и электроноакцепторного заместителей [32].

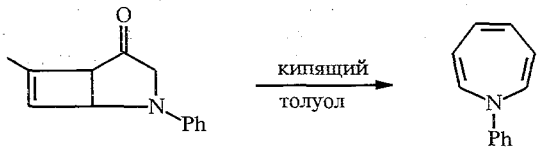
Необычно высокий эффект наблюдается при введении в пятичленный цикл различных гетероатомов [3, 33—36].



XVI XVII

X = O, S, NH, NAlk

Так, энергия активации раскрытия циклобутенового цикла для соединения XVIII составляет всего 72,4 кДж/моль [36].

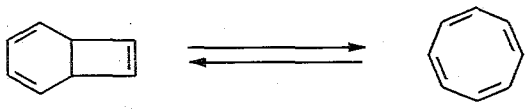


XVIII XIX

Отмечено, что применение солей металлов приводит к значительному снижению температуры этой реакции [37, 38], что, по-видимому, связано со снятием запрета для дисротаторного пути раскрытия циклобутенового цикла [5].

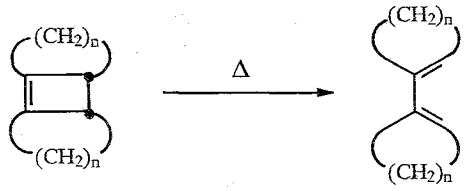
При термическом раскрытии 7-бицикло[4.2.0]октенов стерические взаимодействия при образовании *цис,транс*-циклооктадиена не столь сильны, как в случае меньших циклов, поэтому иногда реализуется разрешенный конротаторный путь [3, 39, 40].

Показано, что как раскрытие циклобутенов XX, так и циклизация образующихся октатетраенов XXI осуществляются дисротаторно. Эту реакцию можно трактовать как раскрытие циклобутенового и циклогексадиенового циклов, для которого разрешен дисротаторный путь [5].



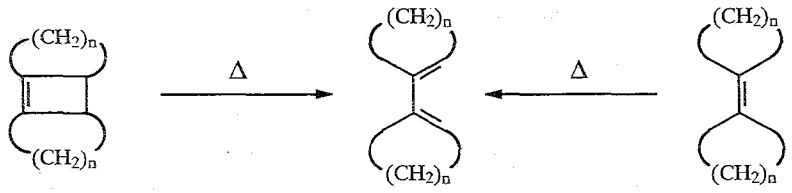
XX XXI

Отмечено, что при термическом раскрытии циклобутенов XXII конротаторное раскрытие кольца ингибировано, если оба кольца содержат меньше восьми атомов [3].



XXII XXIII

Интересны, в плане сравнения скоростей дисротаторного и конротаторного раскрытия цикла, данные, полученные Criegee и Reinhardt [41] при исследовании реакций соединений XXIV—XXVI.



XXIV XXV XXVI

Как видно из табл. 1, конротаторный процесс протекает с более низкой энергией активации.

Таблица 1

Энергии активации раскрытия цикла соединений XXIV

Размер бокового цикла	Конфигурация	E, ккал/моль	Тип раскрытия
6	*цис*	41,6	Дис.
6	*транс*	29,6	Кон.
7	*цис*	45,0	Дис.
7	*транс*	27,2	Кон.

Были предприняты теоретические исследования по выяснению причин различного влияния электронных факторов заместителей на скорость кон- и дисротаторного раскрытия циклобутенового цикла [42, 43].

Houk и соавт. на основании расчета переходных состояний конротаторного и дисротаторного процессов, проведенного с использованием ограниченного и неограниченного метода Харти—Фока в базисном наборе 3-21-G, показали, что наблюдаемые экспериментальные данные объясняются особенностями структур переходных состояний дисротаторного и конротаторного процессов (рис. 2) [43].

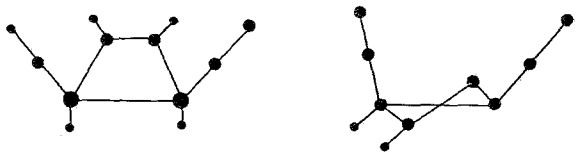


Рис. 2. Структуры переходных состояний для дисротаторного (*а*) и конротаторного (*б*) раскрытия кольца *цис*-3,4-дицианоциклобутена

Авторы показали, что более сильное перекрывание компонентов атомных орбиталей заместителей и цикла реализуется в дисротаторном пути, где искажение углеродного скелета меньше, чем в случае конротаторного процесса. Более сильное влияние электроноакцепторных заместителей на дисротаторный процесс объясняется тем, что они заметно понижают энергию ВЗМО, расположенную более высоко в переходном состоянии для дисротаторного, чем для конротаторного процесса.

Интересно отметить, что авторам впервые удалось локализовать истинное переходное состояние для дисротаторного процесса раскрытия циклобутенов на примере 3,4-дицианоциклобутена [43].

2.3. Фотохимические превращения циклобутена и бутадиена

Реакции раскрытия циклобутенов под действием УФ света, как и обратный процесс, согласно правилам сохранения орбитальной симметрии [5], полуэмпирическим данным [45] и расчетам *ab initio* [46] должны осуществляться дисротаторно. Однако расчетные данные свидетельствуют о том, что сам процесс является более сложным, чем простое дисротаторное раскрытие цикла, и включает переход из основного в первое возбужденное состояние ($S_0 \rightarrow S_1$), затем неадиабатический переход на поверхность потенциальной энергии второго возбужденного состояния (S_2) и, наконец, неадиабатический переход в основное состояние, соответствующее дисротаторному пути [44—46].

Следует отметить, что подавляющее число экспериментальных работ относится к фотохимическому исследованию раскрытия бициклических соединений типа *цис*[n.0.2], дисротаторный механизм которого предопреде-

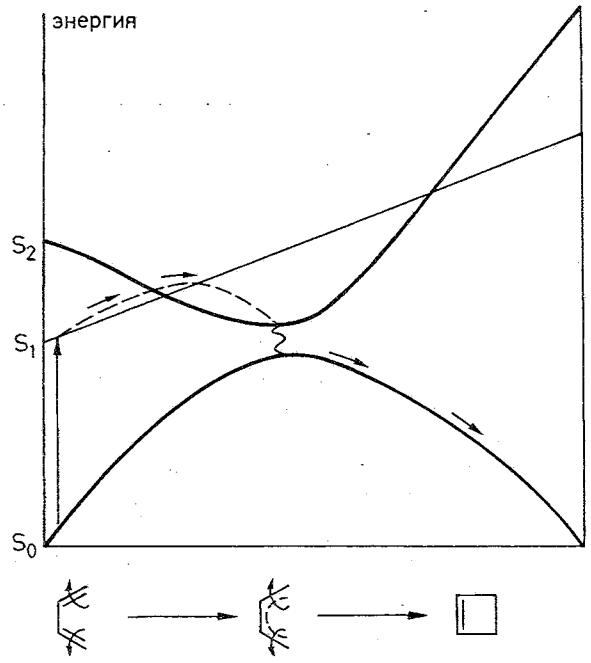
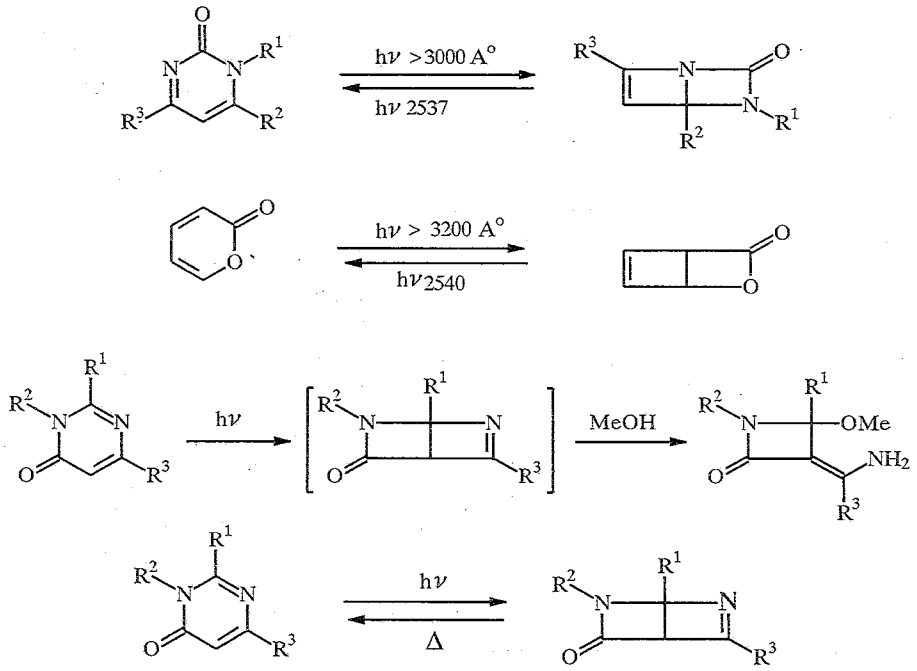


Рис. 3. Механизм фотоциклизации бутадиена в циклобутен

лен геометрией [9, 47—51]. Имеются многочисленные примеры фотоциклизации диенов, входящих в состав гетероциклов [52—54].



Интересно отметить, что направление первых двух реакций зависит от длины волны облучающего света; облучение более длинноволновым светом ведет к циклизации гетеродиена, коротковолновым — к реакции раскрытия бициклического продукта.

Этой теме посвящены обзор [55] и монография [56]. Все приведенные данные являются экспериментальным подтверждением теоретических выводов. Вместе с тем эксперименты, проведенные на моноциклических циклобутенах [57] и бициклических ненапряженных молекулах [58] с использованием облучающего света с λ 180...200 нм, показали частичное отклонение от предсказаний согласно с правилами сохранения орбитальной симметрии. В первой работе обобщены литературные данные по фотохимии моноциклических циклобутенов и дано объяснение причин осуществления запрещенного механизма.

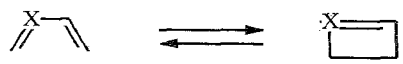
При фотоциклизации 1-гетеробутадиенов, как указывает Kikuchi [59, 60], возможно участие неподеленной электронной пары гетероатомов. Отмечается близость энергетической поверхности электроциклической реакции циклобутена первого возбужденного состояния с энергетической поверхностью дисротаторного пути в основном состоянии, запрещенного правилами сохранения орбитальной симметрии [57, 58].

3. ТЕРМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ГЕТЕРОАНАЛОГОВ БУТАДИЕНА И ЦИКЛОБУТЕНА

Взаимопревращения гетероаналогов бутадиена и циклобутена представляют интерес в теоретическом плане. Введение гетероатомов сильно «возмущает» молекулярные орбитали и нарушает их симметрию. Наличие вакантных орбиталей и неподеленных электронных пар приводит к возможности протекания реакции по механизмам, отличающимся от электроциклических по определению классиков [5]. Вместе с тем Neiman показал, что поведение 2-азааналогов бутадиена в электроциклических реакциях ничем не отличается от циклизации бутадиена [61]; термическая реакция осуществляется конротаторным, фотохимический процесс — дисротаторным способом. При этом введение гетероатомов хотя и изменяет, но не нарушает симметрии орбиталей. Snyder показал, что в отличие от 2-азааналогов поведение 1-гетеробутадиенов имеет ряд особенностей [62].

Таблица 2

Влияние введения гетероатомов на процесс взаимопревращения бутадиена и циклобутена

X	Разрешенный процесс	
	Фотохимический	Термический
		
CH	Дисротаторный	Конротаторный
N	Дисротаторный	Конротаторный
NH	Дисротаторный	Конротаторный
		
N	Дисротаторный	Конротаторный
O	Дисротаторный	Конротаторный
S	Дисротаторный	Конротаторный
NH	—	Кон. и дис.
OH	—	Кон. и дис.
SH	—	Кон. и дис.
O, S, NR	—	Запрещены оба

Так, конротаторный путь циклизации 1-азабутадиена включает корреляцию орбиталей π_a и σ_{C-C}, в то время как дисротаторный — π_a и π_{C-C}. То же самое справедливо для 1-окса- и тиааналогов. Для этих систем, как и для бутадиена, разрешенным является конротаторный, а запрещенным — дисротаторный способ циклизации. При замене метиленовой системы ониевым центром (O^+, S^+, RN^+) получаем системы, для которых вследствие нарушения симметрии разрешены оба механизма (табл. 2). Snyder объясняет особенности систем при рассмотрении смещения узла в ВЗМО при превращении реагентов в продукты реакции [62].

Введение в концевые положения двух гетероатомов приводит к системам, для которых процесс циклизации запрещен в основном состоянии как дисротаторным, так и конротаторным способом, поскольку основное электронное состояние диена коррелирует с дважды возбужденным электронным состоянием циклического продукта [63] (рис. 4).

От гетероаналогов циклобутена, содержащих два гетероатома в положениях 3 и 4 цикла, можно было ожидать, как от 6π-электронных систем, проявления ароматических свойств, в частности повышенной устойчивости. Однако в работе [64] показано, что эти соединения не ароматичны из-за антисвязующего характера ВЗМО между гетероатомами и сильной разницы в величинах электроотрицательности атомов углерода и гетероатомов.

На особенности процессов фотохимической циклизации гетероатомных сопряженных соединений указывает Kikuchi [60]. Nguen с соавт. показали, что циклизация имидоил- и формилкетенов, в отличие от винилпроизводных, осуществляется без вращения относительно концевых связей, новая σ-связь образуется за счет неподеленной электронной пары, а не π-системы [65]. Для отражения специфики подобного рода циклизаций мы предложили термин «гетероэлектроциклические реакции» [4].

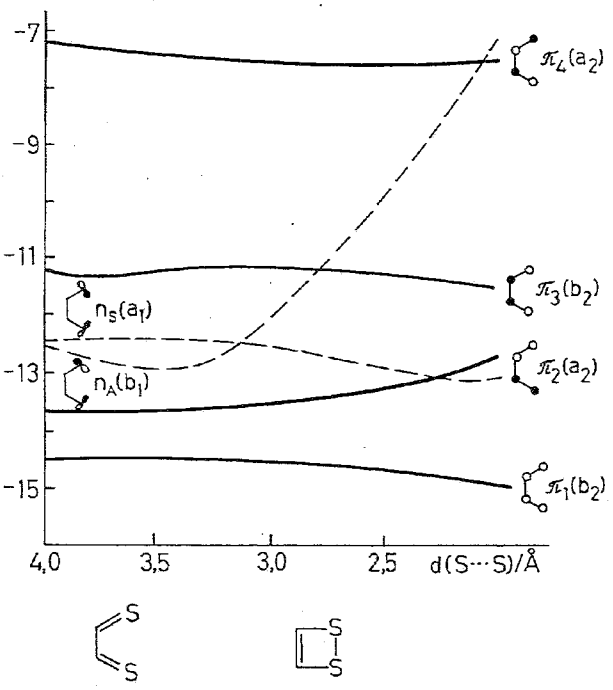


Рис. 4. Корреляционная диаграмма МО 1,4-дитиабутадиена и дитиета. Занятая орбиталь $n_S(a_1)$ исходного соединения коррелирует с орбиталью конечного соединения. Процесс запрещен [63].

Чтобы считать эту реакцию электроциклической, нужно значительно расширить классическое определение электроциклической реакции по сравнению с ее классиками [5].

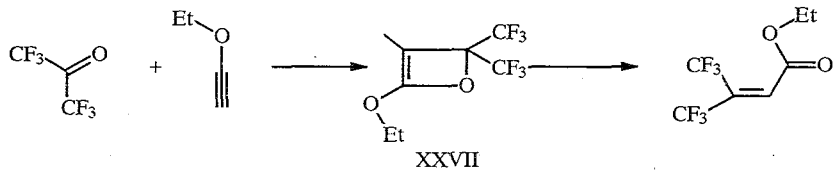


Как полуэмпирическими методами [66], так и расчетами *ab initio* [3], в том числе самого высокого уровня [67], показано, что введение гетероатомов в положение 2 приводит к значительному снижению энергии раскрытия кольца.

Весь последующий материал по реакциям гетероаналогов циклобутена изложен в двух подразделах. В первом приведены данные о соединениях, содержащих один гетероатом, во втором — два и более гетероатомов.

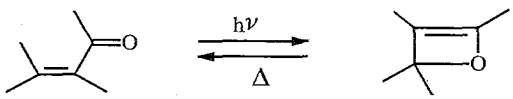
3.1. Электроциклические реакции систем с одним гетероатомом

Первым представителем гетероаналогов циклобутена является окситен XXVII, который был выделен и идентифицирован в реакции циклоприсоединения этоксиацетилена к гексафторацетону [68].



XXVII

При нагревании происходит раскрытие кольца окситена. Friedrich и Schuster [69] выделили соединение и провели кинетические исследования реакции раскрытия кольца 1,2,3,3-тетраметилокситена XXVIII. Они показали, что эта реакция протекает в 10 раз быстрее, чем раскрытие *цис*-1,2,3,4-тетраметилциклобутена [3, 69].



XXVIII

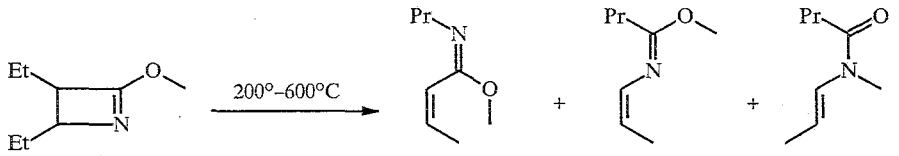
$\Delta H^{\#}$ = 25,1 ккал/моль
$\Delta H^{\#}$ = - 1,4 эВ

Расчеты *ab initio* самого высокого уровня [67] позволили оценить энергию активации раскрытия окситена в 26 ккал/моль, что хорошо согласуется с данными эксперимента [69].

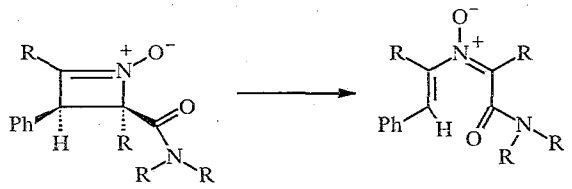
Существует два изомерных азациклобутана — 1-азациклобут-1-ен (1-азетин) и 1-азациклобут-2-ен (2-азетин). Оба цикла могут претерпевать раскрытие кольца [3].

Расчеты 1CNDO/2 и 1HMO предсказывают, что раскрытие 1-азетина, как и самого циклобутена, должно происходить конротаторно в основном состоянии и дисротаторно — в первом возбужденном состоянии [62].

Простые 1-азетины — удивительно стабильные вещества. Введение этоксигруппы приводит к снижению устойчивости цикла.

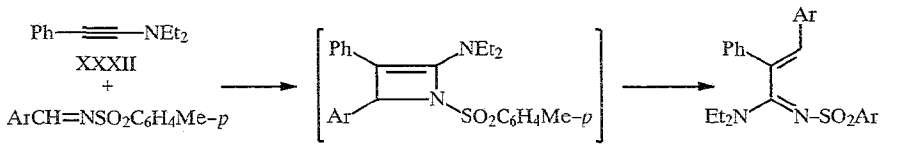


N-Окиси 1-азетинов XXIX при нагревании превращаются в нитроны XXX [70]. Авторы этой работы показали, что процесс раскрытия цикла происходит конротаторно.



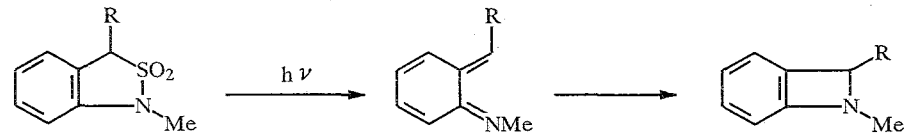
XXIX XXX

Не так много известно о термическом раскрытии цикла 2-азетинов. При нагревании они полимеризуются. Предполагается, что процесс раскрытия 2-азетинов является одной из стадий синтеза диенов XXXI из инаминов XXXII [3].



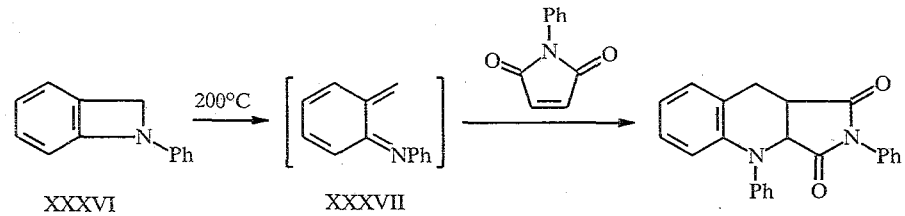
XXXI

Напротив, образующиеся при фотолизе сультамов XXXIII азадиены XXXIV путем 1,4-электроциклической реакции превращаются в бензазетины XXXV [71].



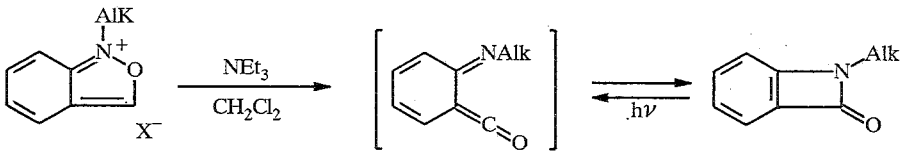
XXXIII XXXIV XXXV

Показано, что при нагревании N-фенилбензазетин XXXVI претерпевает раскрытие цикла [72]. 1-Азабутадиен XXXVII, образующийся в этой реакции, может быть перехвачен активными диенофилами [72].



XXXVI XXXVII

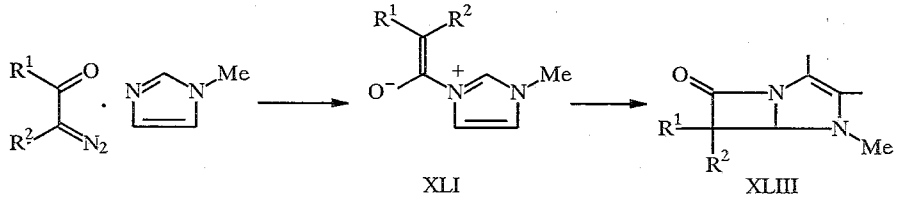
Olofson и соавт. продемонстрировали возможность циклизации имидоилкетенов XXXVIII в лактамы XXXIX [73—75].



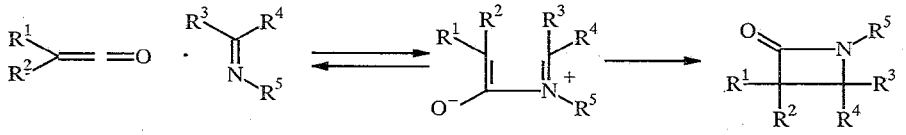
XXXVIII XXXIX

Они показали, что между этими веществами существует равновесие, которое сдвигается в сторону соединения XXXVIII под действием УФ света.

Формально к электроциклическим реакциям можно отнести также циклизации азометилилидов XLI и XLII в лактамы XLIII и XLIV [76, 77].

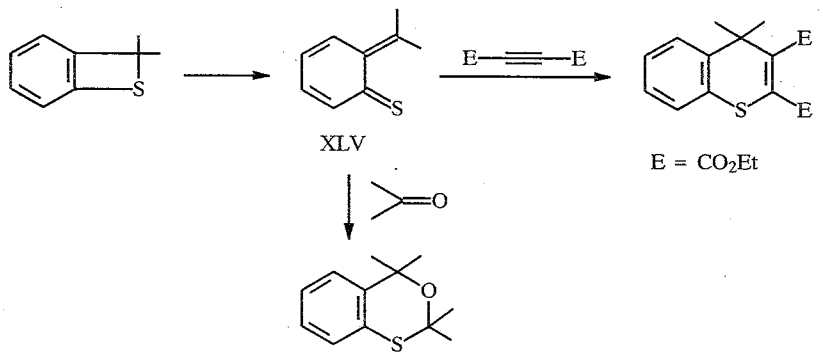


XLI XLIII



XLII XLIV

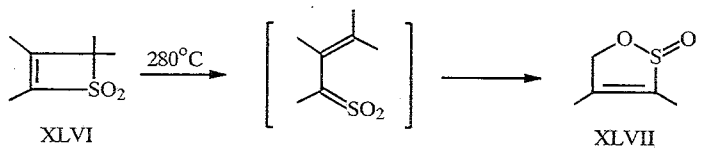
3-Тиациклобутены, тиеты, устойчивы при пониженных температурах и легко полимеризуются при нагревании [3]. Процесс электроциклического раскрытия бензтиетов постулируется для объяснения образования тиаантренов при фотохимическом разложении 1,2,3-бензотиадиазолов [78]. Продукты раскрытия тиетов, 1-тиабутадиены XLV, можно идентифицировать путем перехвата активными диенофилами [79, 80].



XLV

E = CO_2Et

Тиет-1,1-диоксид XLVI стабилен, но в определенных условиях превращается в сульфонат XLVII [3].



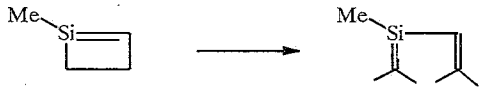
XLVI XLVII

Первая стадия этого процесса является ретро-1,4-электроциклической реакцией. В работе [81] описана изомеризация селеноаналога бензоциклобутена XLVIII в 1-селенобутадиен XLIX.



XLVIII XLIX

К примерам, иллюстрирующим протекание электроциклической реакции в ряду силациклобутена, относится превращение силена L в силилен LI [82].

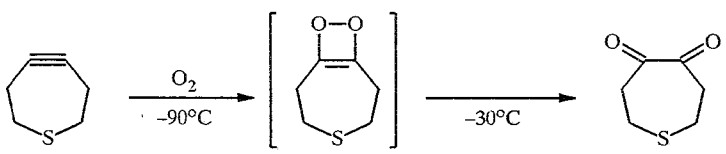


L LI

Согласно расчетам *ab initio*, раскрытие цикла монофосфациклобутенов должно осуществляться конротаторно [83].

3.2. Реакции систем с двумя и более гетероатомами

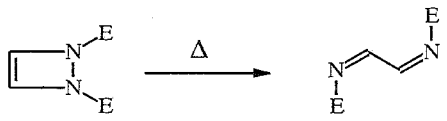
Введение еще одного атома кислорода в молекулу окситена приводит к снижению энергии активации раскрытия кольца до 10 ккал/моль [67]. Несмотря на чрезвычайно низкую устойчивость диокситена LII Turro и соавт. удалось экспериментально определить энергию активации раскрытия этого соединения [84].



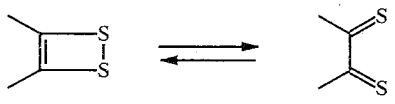
LII

E_a = 18 ккал/моль

Реакции раскрытия цикла 3,4-диазоциклобутена представлены в литературе лишь одним примером [85].



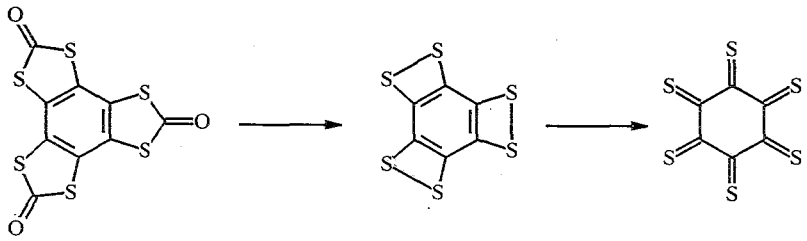
Напротив, раскрытие дитиетов LIV представлено в многочисленных работах [3, 63, 66, 86—92].



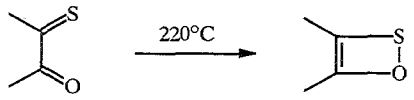
LIV LV

Так, дитиеты LIV претерпевают термическое раскрытие цикла в нестабильные интермедиаты, α-дитионы LV, которые могут димеризоваться, а также взаимодействовать с алкенами и алкинами [3]. Проведены кинетические исследования этой изомеризации [92]. С помощью фотоэлектронной спектроскопии показано, что дитиеты LIV обладают большей устойчивостью, чем α-дитионы LV [87, 90].

Следует особо отметить, что в условиях нейтрализационной реионизационной масс-спектрометрии удалось генерировать и идентифицировать бензотридитиет [91].

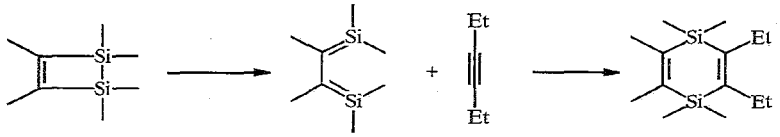


В отличие от дитиетов, оксатиеты — крайне нестабильны. В литературе, за исключением работы [93], отсутствуют экспериментальные данные о циклизации тиа-4-оксабутадиена в оксатиеты. Данные расчетов MNDO и фотоэлектронной спектроскопии объясняют это явление отсутствием перекрывания орбиталей C=S и C=O групп в молекуле соединения LVI [94].



LVI

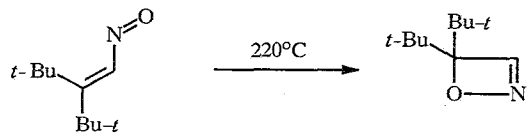
Имеются сведения о раскрытии 3,4-дисилациклобутенов. Промежуточные 1,4-дисилабутадиены LVII — нестабильны, но могут быть перехвачены диенофилами [3].



LVII

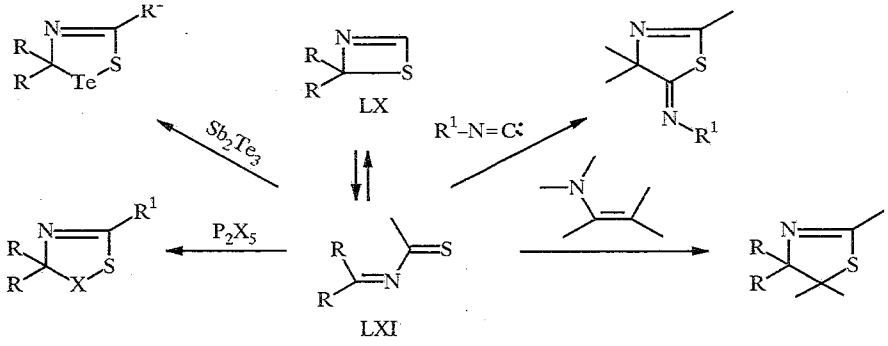
Циклобутены, имеющие два различных гетероатома, являются интермедиатами в различных реакциях [3, 93—99]. Они обладают устойчивостью вследствие электронного отталкивания между неподеленными парами.

Мономерные нитрозосоединения LVIII стабильны при комнатной температуре, но при нагревании превращаются в более устойчивые оксазетины LIX с выходом 54% [100].



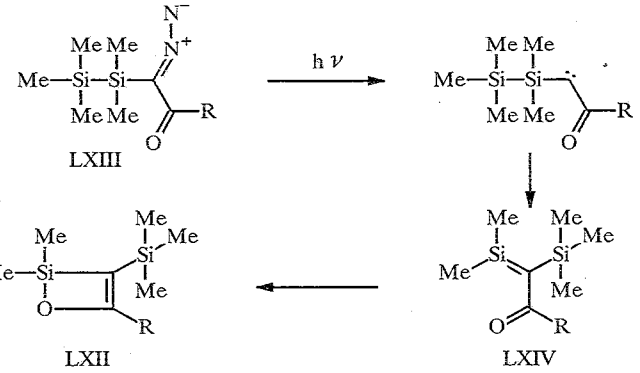
LVIII LIX

1,3-Тиазетины LX, стабилизированные трифторметильными группами, существуют в равновесии с раскрытыми изомерами LXI, которые могут быть перехвачены различными диенофилами.



X = S, Se; R = CF_3; R^1 = Alk, Ar

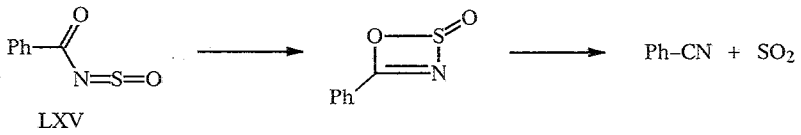
Стабильные силаокситены LXII получены при разложении кремнийсодержащих диазосоединений LXIII [97, 98].



Этот процесс, по-видимому, включает циклизацию 1-окса-4-силабутадиенов LXIV. Строение соединений LXII подтверждено данными рентгеноструктурного анализа для R = адамантил [97, 98].

Имеются работы, в которых описаны электроциклические реакции гетероаналогов циклобутена, содержащих связи O—S [93, 99] и N—P [101].

Циклобутен, содержащий три гетероатома, возможен как интермедиат в термическом разложении соединения LXV [102].



3.3. Электроциклические реакции гетероаналогов бензола Дьюара

В плане исследования химических свойств гетероциклических соединений представляют большой интерес 1,4-электроциклические реакции гетероаналогов бензола Дьюара. Такие реакции наиболее распространены в ряду шестичленных азотсодержащих гетероциклов [3, 49—52, 54, 103—108]. Имеются сведения и о других гетероциклах [51]. Так, например, при 10 K в матрице аргона зафиксирован изомер Дьюара для силабензола [109].

Реакции этого типа явились предметом нескольких обзоров [51, 55] и поэтому здесь не рассматриваются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение хотелось бы отметить некоторые тенденции развития исследований 1,4-электроциклических реакций.

Прогресс в этой области, по-видимому, будет связан с выяснением тонких механизмов взаимопревращений производных бутадиена и циклобутена. Следует ожидать бурного развития исследований реакций гетероаналогов этих соединений, проходящих в условиях, значительно отличающихся от стандартных, — под действием ионов металла, УФ света, при различных длинах волн, ультразвука, электронного удара и других сильных воздействий.

Стереохимические особенности 1,4-электроциклических реакций хорошо изучены, поэтому следует ожидать дальнейшего развития на их основе синтетических методов получения сложных органических соединений, витаминов, алкалоидов, стероидов и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moore N. W., Decker O. H. W.* // Chem. Rev. — 1986. — Vol. 86. — P. 821.
2. *Bellus D.* // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. — 1988. — Vol. 27. — P. 797.
3. *Marvell E. N.* Thermal Electrocyclic Reactions. — N. Y.: Intersci., 1980. — 302 P.
4. *Бакулев В. А., Карцев В. Г., Мокрушин В. С.* // ХГС. — 1989. — № 11. — С. 1443.
5. *Вудворд Р., Хоффман Р.* Сохранение орбитальной симметрии. — М.: Мир, 1971. — С. 206.
6. *Dusnby R. J.* Reaction Mechanisms. Part I. Pericyclic Reactions. — Cambridge, 1988. — P. 49.
7. *Trost B. M., McDohgal P. G.* // J. Org. Chem. — 1984. — Vol. 49. — P. 458.
8. *Curry M. J., Stevens I. D. R.* // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1980. — N 10. — P. 1391.
9. *Dolbier W. R. Jr., Koroniak H., Burton D. J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1984. — Vol. 106. — P. 1871.
10. *Dolbier W. R. Jr., Cray T. A., Keaffaber J. J., Celewicz L., Koroniak H.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1990. — Vol. 112. — P. 363.
11. *Kirmse W., Rondan N. G., Houk K. N.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1984. — Vol. 106. — P. 7989.
12. *Dolbier W. R. Jr., Koroniak H., Burton D. J., Heinze P. L., Bailey A. R., Shaw G. S., Hanson S. W.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1987. — Vol. 109. — P. 219.
13. *Rondan N. G., Houk K. N.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107. — P. 2099.
14. *Buda A. B., Wang Y., Houk K. N.* // J. Org. Chem. — 1989. — Vol. 54. — P. 2264.
15. *Jefford C. W., Bernardinelli G., Wang Y., Spellmeyer D. C. S., Buda A., Houk K. N.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1992. — Vol. 114. — P. 1157.
16. *Pasto D. J., Yang S.-H.* // J. Org. Chem. — 1989. — Vol. 90. — P. 2038.
17. *Gould K. J., Hacker N. P., McOmie J. F. W., Perri D. H.* // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1980. — N 8. — P. 1834.
18. *Abon-Teim O., Jansen R. B., McOmie J. F. W., Perri D. H.* // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1980. — N 8. — P. 1841.
19. *Dass C.* // MS Rev. — 1990. — Vol. 9. — P. 1.
20. *Dixon D. A.* // J. Phys. Chem. — 1986. — Vol. 90. — P. 2038.
21. *Baldwin J. E., Chatlia N. D.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1989. — Vol. 111. — P. 2219.
22. *Brausmann J. I., Golden D. M.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1968. — Vol. 90. — P. 1920.
23. *Poth W. R., Klarner F.-G., Lennartz N.-W.* // Chem. Ber. — 1980. — Bd 113. — S. 1818.
24. *Dewar M. J. S., Kurschner S.* // Chem. Commun. — 1975. — P. 461.
25. *Bauld N. L., Farr F. R., Chang S.-C.* // Tetrah. Lett. — 1972. — Vol. 13. — P. 2443.
26. *Van Rantwijk F., Van Bekkum H.* // Tetrah. Lett. — 1976. — Vol. 17. — P. 3341.
27. *Epiotic N. D.* // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. — 1974. — Vol. 13. — P. 751.
28. *Breslaw R., Napiekski J., Schmidt A. H.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1972. — Vol. 94. — P. 5906.
29. *Sakurai H., Ebata K., Kabuto C., Sekiguchi A.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1990. — Vol. 112. — P. 1799.
30. *Chapman O. L., Pasto D. J.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1960. — Vol. 82. — P. 3642.
31. *Criegee R., Seeback D., Winter R. E., Borrotzon B., Brune H. A.* // Chem. Ber. — 1965. — Bd 98. — S. 2339.
32. *Nigashi T., Nitta M., Makai T.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1971. — Vol. 93. — P. 3441.
33. *Reinhoudt D. N., Geevers J., Trompenars W. P., Harkema S., Van Hummel G. J.* // J. Org. Chem. — 1981. — Vol. 46. — P. 424.
34. *Hall R. N., Hertog H. G., Reinhoudt D. N., et al.* // J. Org. Chem. — 1982. — Vol. 47. — P. 977.
35. *Wamhoff H., Fabbender F.-J., Parash J.* // Chem. Ber. — 1986. — Bd 119. — S. 3515.
36. *McNab H., Monaham L. C.* // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1990. — N 11. — P. 3169.
37. *Butenschon H.* // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. — 1990. — Vol. 29. — P. 1057.

38. *Ikeda M., Ohno K., Uno T., Tamura Y.* // Tetrah. Lett. — 1980. — Vol. 21. — P. 3403.
39. *Maier G., Sayrac T., Kalinowski N. O., Askani R.* // Chem. Ber. — 1982. — Bd 115. — S. 2214.
40. *Visser G. W., Verboom W., Reinhoudt D. N., Harkema S., Van Hammel G. J.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1982. — Vol. 104. — P. 6842.
41. *Criegee R., Reinhard H. G.* // Chem. Ber. — 1968. — Bd 101. — S. 102.
42. *Carpenter B. K.* // Tetrahedron. — 1978. — Vol. 34. — P. 1877.
43. *Spellmeyer D. C., Houk K. N., Rondan N. G., et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1989. — Vol. 111. — P. 5356.
44. *Dauben W. G., Williams R. S., McKelvey R. D.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1973. — Vol. 95. — P. 3932.
45. *Pichko V. A., Simkin B. Ya., Minkin V. I.* // J. Mol. Str. (Theochem.). — 1991. — Vol. 235. — P. 107.
46. *Olivucci M., Ragazoc N. I., Bernardi F., Robb M. A.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1993. — Vol. 115. — P. 3710.
47. *Perlmutter H. D.* // Adv. Heterocycl. Chem. — 1989. — Vol. 45. — P. 185.
48. *Hoshi N., Uda H., Sato K., Hagiwara H.* // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1984. — P. 769.
49. *Anderson C. D., Sharp J. T.* // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1980. — N 6. — P. 1230.
50. *Eisenbarth P., Regitz M.* // Chem. Ber. — 1984. — S. 445.
51. *Hirokami S., Takahashi T., Kirisawa K., Nagata H.* // J. Org. Chem. — 1985. — Vol. 50. — P. 166.
52. *Nishio T., Kato A., Kashima C., Omote Y.* // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1980. — N 3. — P. 607.
53. *Maier G., Reisenauer H. P.* // Chem. Ber. — 1981. — Bd 114. — S. 3916.
54. *Hirokami S., Takahashi T., Nagata M., Hirai Y., Yamazaki T.* // J. Org. Chem. — 1981. — Vol. 46. — P. 1769.
55. *Katritzky A. R.* // Adv. Heterocycl. Chem. — 1982. — Vol. 34. — P. 169.
56. Photochemistry of Heterocyclic Compounds. — N. Y.: J. Wiley, 1976. — 207 P.
57. *Clark K. B., Leigh W. J.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1987. — Vol. 109. — P. 6086.
58. *Dauben W. G., Haubrich J. E.* // J. Org. Chem. — 1988. — Vol. 53. — P. 600.
59. *Morihashi D., Kikuchi O.* // Theor. Chim. Acta. — 1985. — Vol. 67. — P. 293.
60. *Kikuchi O.* // Tetrahedron. — 1981. — Vol. 22. — P. 859.
61. *Neiman Z.* // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1972. — N 12. — P. 1746.
62. *Snyder J. P.* // J. Org. Chem. — 1980. — Vol. 45. — P. 1341.
63. *Calzaferri G., Gleiter R.* // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1975. — N 6. — P. 559.
64. *Budzelaar P. H. M., Cremer D., Wallasch M., et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1987. — Vol. 109. — P. 6290.
65. *Nguen M. T., Ha T.-K., O'Ferrall R. A. M.* // J. Org. Chem. — 1990. — Vol. 55. — P. 3251.
66. *Fabian J., Birner P.* // Coll. — 1988. — Vol. 53. — P. 2096.
67. *Yu H., Chan W.-T., Goddard J. D.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1990. — Vol. 112. — P. 7529.
68. *Middleton W. J.* // J. Org. Chem. — 1965. — Vol. 30. — P. 1307.
69. *Friedrich L.-E., Schuster G.B.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1971. — Vol. 93. — P. 4602.
70. *Penninings M. L. M., Reinhoudt D. N.* // J. Org. Chem. — 1982. — Vol. 47. — P. 1816.
71. *Lancaster M., Smith D. J. H.* // Chem. Commun. — 1980. — N 11. — P. 471.
72. *Burgess E. M., McGullagh L.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1966. — Vol. 88. — P. 1580.
73. *Olofson R. A., Morrison D. S., Banerji A.* // J. Org. Chem. — 1984. — Vol. 49. — P. 2652.
74. *Olofson R. A., Van der Meer R. K., Hoskin D. H., et al.* // J. Org. Chem. — 1984. — Vol. 49. — P. 3367.
75. *Olofson R. A., Van der Meer R. K.* // J. Org. Chem. — 1984. — Vol. 49. — P. 3377.
76. *Paransky J., Chang J. S., Brown D. W., Schwarz N.* // J. Org. Chem. — 1982. — Vol. 47. — P. 2233.
77. *Aoyama H., Sakamoto M., Kuwabara K., et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1983. — Vol. 105. — P. 1958.
78. *Benoti L., Montevecchi P. C., Spangnolo P., Tundo A.* // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1981. — N 5. — P. 1544.
79. *Kanakarajan K., Meier H.* // J. Org. Chem. — 1983. — Vol. 48. — P. 881.
80. *Schmidt M., Meier H., Niedermann H.-P., Mengel R.* // Chem. Ber. — 1990. — Bd 123. — S. 1143.
81. *Yamazaki S., Kohgami K., Okazaki M., et al.* // J. Org. Chem. — 1989. — Vol. 54. — P. 240.
82. *Bunus S. A., Bunus G. T., Barton T. J.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1982. — Vol. 104. — P. 6140.
83. *Bachrach S. M., Liu M.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1992. — Vol. 57. — P. 209.
84. *Turro N. J., Ramamurthy V., Lin K.-C., et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1976. — Vol. 98. — P. 6758.
85. *Nunn E. E., Warrener R. N.* // Chem. Commun. — 1972. — N 14. — P. 818.
86. *Nakayama J., Yomoda R., Hoshino M.* // Heterocycles. — 1987. — Vol. 26. — P. 2215.
87. *Diehl F., Meyer H., Schweig A., Hess B. A. Jr., Fabian J.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1989. — Vol. 111. — P. 7651.
88. *Crahovatz A., Levinson M. I., Carrol P. J., et al.* // J. Org. Chem. — 1985. — Vol. 50. — P. 1551.
89. *Boar R. B., Hawkins D. W., McGhit J. F., et al.* // Chem. Commun. — 1975. — N 18. — P. 756.

90. *Shulz R., Schweig A., Hartke K., Koster J.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1983. — Vol. 105. — P. 4519.
91. *Shulzle D., Bege N., Fanghanel E., Schwartz H.* // Chem. Ber. — 1989. — Bd 122. — S. 2911.
92. *Kusters W., de Mayo P.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1974. — Vol. 96. — P. 3502.
93. *Nashipur A., Reszka K., Sapse A.-M., Lown J.W.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1989. — Vol. 111. — P. 258.
94. *Bourrdon F., Ripoll J.-I., Valle Y.* // J. Org. Chem. — 1990. — Vol. 55. — P. 2496.
95. *Burger K., Ottlinger R., Coth H., Firl J.* // Chem. Ber. — 1980. — Bd 113. — S. 2699.
96. *Burger K., Ottlinger R., Albanbauer J.* // Chem. Ber. — 1977. — Bd 110. — S. 2114.
97. *Sekiguchi A., Ando W.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1984. — Vol. 106. — P. 1486.
98. *Schneider K., Daucher B., Fronda A., Maas G.* // Chem. Ber. — 1990. — Bd 123. — S. 1481.
99. *Burger K., Albanbauer J., Food W.* // Angew. Chem. — 1975. — Bd 87. — S. 816.
100. *Wieser K., Berudt A.* // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. — 1975. — Vol. 14. — P. 70.
101. *Scherubl H., Fritzche U., Mannschreck A.* // Chem. Ber. — 1984. — Bd 117. — S. 336.
102. *Шевченко В. С., Дорохова Е. М.* // ЖОрХ. — 1972. — № 8. — С. 2573.
103. *Nishio T., Omote Y.* // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1984. — N 1. — P. 239.
104. *Nishio T., Kato A., Kashima C., Omote Y.* // J. Chem. Soc. Perkin I. — 1981. — N 3. — P. 949.
105. *Nishio T., Kamegama S., Omote Y.* // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1986. — N 11. — P. 1123.
106. *Takahashi T., Hirokama S., Kato K., Yamazahi T.* // J. Org. Chem. — 1983. — Vol. 48. — P. 2914.
107. *Hirokama S., Takahashi T., Nagata M., Yamazahi T.* // Tetrah. Lett. — 1983. — Vol. 24. — P. 5237.
108. *Sheradsky T., Moshenberg R.* // J. Org. Chem. — 1984. — Vol. 49. — P. 587.
109. *Maier G., Mihn G., Baumgartner R. O. W., Reisenauer H. P.* // Chem. Ber. — 1984. — Bd 117. — S. 2337.

Уральский государственный технический университет, Екатеринбург 620002

Поступило в редакцию 06.07.93