

УДК 547.722:547.811

СТЕРЕОКОНТРОЛЬ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Ю.И.Геваза, В.И.Станинец

Институт органической химии НАН Украины
02094, г. Киев, ул. Мурманская, 5. E-mail IOCH@bpci.kiev.ua*Ключевые слова: ненасыщенные карбоновые кислоты; стереохимия лактонов; контроль хемо-, регио- и стереоселективности; хиральные центры***Рассмотрены реакции электрофильной гетероциклизации ненасыщенных карбоновых кислот, приводящие к образованию лактонов. Проанализировано влияние природы и структуры электрофильных реагентов, условий проведения реакций и строения ненасыщенных молекул на хемо-, регио- и стереоселективность реакций.****STEREOCONTROL IN ELECTROPHILIC CYCLIZATION REACTIONS OF UNSATURATED CARBOXYLIC ACIDS****Yu.I.Gevaza, V.I.Staninets****The reactions of electrophilic cyclization of unsaturated carboxylic acids that lead to formation of lactones have been discussed. The role of the nature and structure of electrophiles, the reaction conditions and the structure of unsaturated species on chemo-, regio- and stereoselectivity have been analyzed.****СТЕРЕОКОНТРОЛЬ У РЕАКЦІЯХ ЕЛЕКТРОФИЛЬНОЇ ВНУТРИШНЬОМОЛЕКУЛЯРНОЇ ЦИКЛІЗАЦІЇ НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ****Ю.І.Геваза, В.І.Станінець****Розглянуті реакції електрофільної гетероциклізації ненасичених карбонових кислот, що супроводжуються утворенням лактонів. Проаналізовано вплив природи та структури електрофільних реагентів, умов проведення реакцій, будови ненасичених молекул на хемо-, регио- та стереоселективність реакцій.**

Несмотря на то, что образование лактонов в результате реакций бромирования диаллилуксусной и диаллилмалоновой кислот впервые наблюдали Фиттинг и Хьелт ещё в 1883 г. [1, 2], а несколько позже Буго и другие авторы [3-5] исследовали реакцию йодирования β,γ - и γ,β -ненасыщенных карбоновых кислот, образование лактонов из ненасыщенных кислот под действием электрофилов до сих пор привлекает внимание исследователей. Повышенный интерес к этим превращениям обусловлен, по крайней мере, двумя факторами. Во-первых, ненасыщенные кислоты (НК) являются удобными и доступными моделями для исследования теоретических аспектов протекания реакций электрофильной внутримолекулярной циклизации (ЭВЦ), а, во-вторых, лактоны, образующиеся в результате ЭВЦ, часто обладают биологической активностью или служат промежуточными продуктами для синтеза биологически активных соединений.

Реакциям ЭВЦ ненасыщенных кислот посвящены отдельные разделы в монографиях [6, 7], а также обзоры [8-12]. Однако, большая часть из этих публикаций посвящена синтетическим вопросам реакций ЭВЦ ненасыщенных кислот.

Связь реакционной способности и строения ненасыщенных кислот в реакциях ЭВЦ, а также кинетика и механизмы их протекания систематически исследованы учеными школы академика Е.А.Шилова [1, 7, 8, 13].

1. Субстратный стереоконтроль ЭВЦ ненасыщенных карбоновых кислот

Начало исследованиям стереоконтроля в реакциях йодлактонизации НК положено работами Бартлетта с сотр. [6, 14, 15]. Они показали, что реакции йодлактонизации замещённых 4-пентеновых кислот **1a,b** в кинетически контролируемых условиях (I_2 , KI, водн. $NaHCO_3$, MeCN, (эфир), $0^\circ C$) протекают преимущественно с образованием *цис*-лактонов **2a,b** (схема 1).

Однако, при йодировании **1a** йодколлиндинперхлоратом йодлактоны образуются с низкой стереоселективностью (*цис/транс* = 45 : 55). В отличие от этого электрофила взаимодействие **1a** с йодсукцинимидом приводит преимущественно к образованию *цис*-лактона **2a** [16], а в условиях термодинамического контроля (I_2 , MeCN, $0^\circ C$) — к преимущественному образованию *транс*-йодлактонов **3a,b**. Эта закономерность сохраняется так-

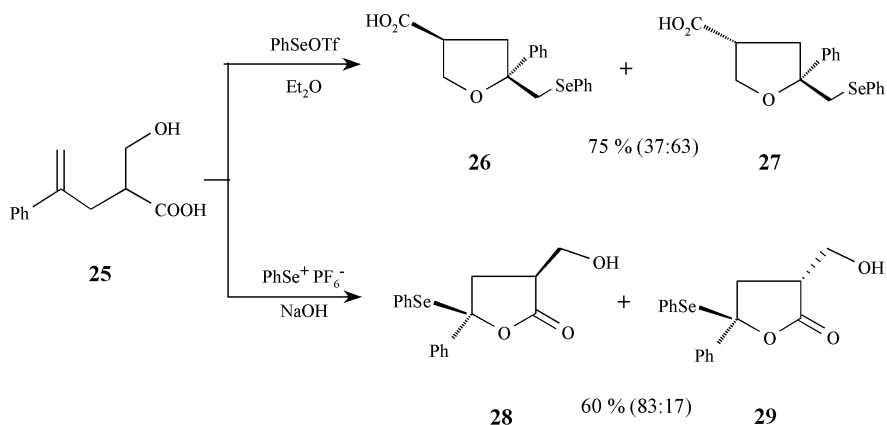


Схема 10

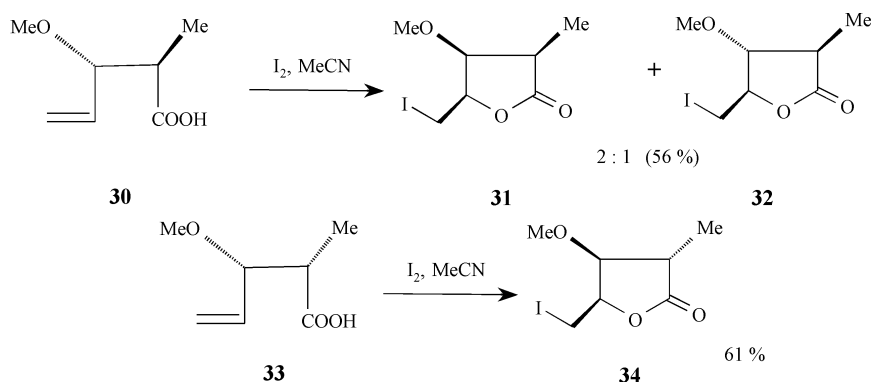
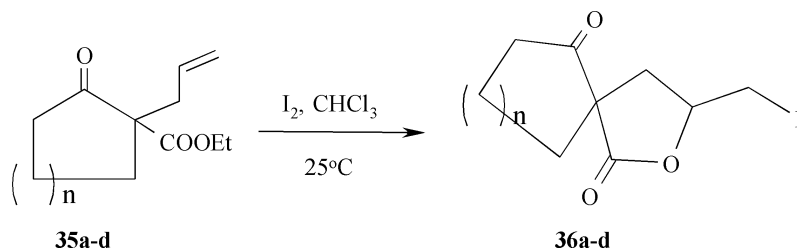
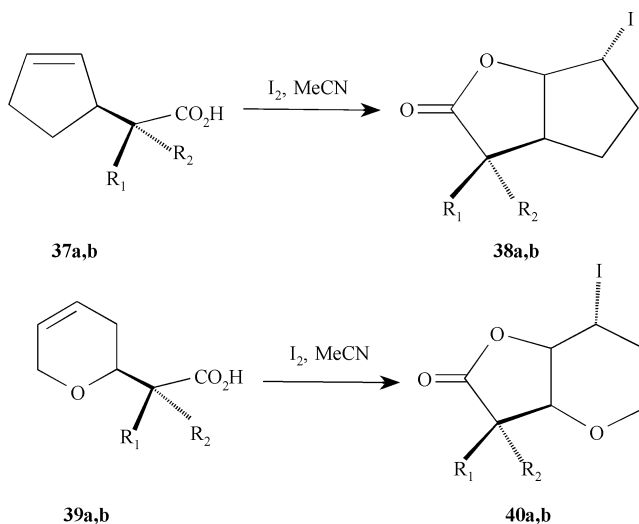


Схема 11



a $n = 1$, 73% (100% d.e.); b $n = 2$, 87% (100% d.e.); c $n = 3$, 90% (100% d.e.); d $n = 4$, 95% (100% d.e.)

Схема 12



37 и 38: a $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{Me}$, 85%;
 b $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{H}$, 70%;
 39 и 40: a $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{Me}$, 83%;
 b $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{H}$, 80%

Схема 13

Стереоселективное образование *цис*-4,5-дизамещённых лактонов 31 и 32 наблюдается при йодировании кислот 30 и 33 в термодинамически контролируемых условиях [24] (схема 11).

Спирокетолактоны 36a-d образуются в реакции йодирования этиловых эфиров кислот 35a-d [25] (схема 12).

Преимущественная диаксиальная ориентация атома кислорода лактонного цикла и атома йода наблюдается в сочленённой структуре лактонов 38a,b и 40a,b (схема 13), которые получены в результате йодлактонизации кислот 37a,b и 39a,b [24].

Йодциклизация 3-замещённых гексеновых кислот 41a-e (схема 14), приводит к образованию смеси изомерных δ -лактонов 42a-e и 43a-e [27].

Селективность образования продуктов реакции зависит от природы заместителя R. Так, в случае йодирования 41a-e в кинетически контролируемых условиях соотношение изомеров составляет 3 : 1 и 6 : 1 — в термодинамически контролируемых условиях [14]. Преимущественное образование *цис*-4,6-дизамещённого валеролактона 42a пред-

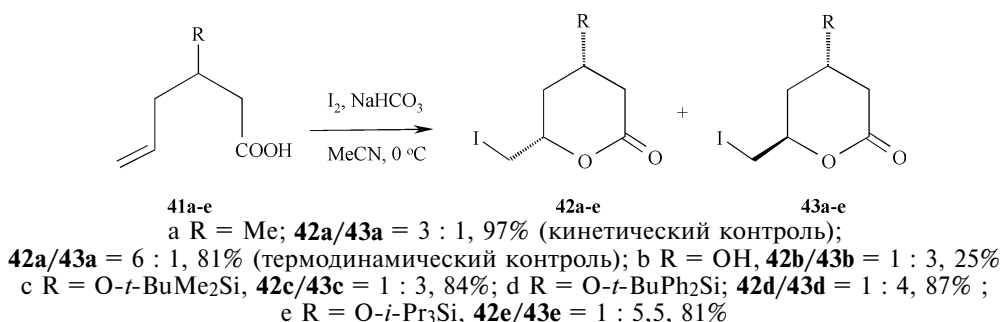


Схема 14

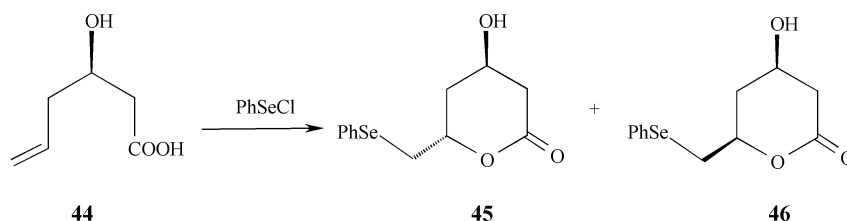


Схема 15

полагает, что в креслоподобном циклическом переходном состоянии реакции оба заместителя находятся в псевдоэкваториальном положении.

Стереоселективность йодциклизации кислот **41b-e**, которые в качестве заместителя содержат такие группы как R = OH, *t*-BuPh₂Si и др., меняется в сторону увеличения содержания в продуктах реакции *транс*-изомеров **43b-e**. Так как содержание *транс*-изомеров возрастает с увеличением объема силилоксигрупп, нельзя однозначно утверждать, что образование внутримолекулярной водородной связи между карбоксильной группой и силильной функцией является фактором, контролирующим стереоселективность реакции. Возможно, из-за стерического требования объемных силилокси- и йодметильной групп циклизация протекает преимущественно через ванноподобное переходное состояние [27, 28].

Аналогично йодциклизации **41b** гидроксикислота **44** в результате селеноциклизации в кинетически контролируемых условиях приводит к преимущественному образованию *транс*-селенолактона (соотношение **45/46** ~ 10 : 1, 40%). Селеноциклизация **44** в термодинамически контролируемых условиях даёт смесь лактонов в соотношении **45/46** = 1:1 и с выходом 65% [27] (схема 15).

Йодлактонизация *Z*-3-силилокси-5-алкеновых кислот **47a-c** протекает с образованием смеси

изомерных лактонов **48a-c** и **49a-c** с преобладанием *транс*-продуктов **48a-c** [29, 30] (схема 16).

В случае йодирования кислоты **47c** образуется практически только стереоизомер **48c**.

E-3-Силилокси-5-гексеновая кислота **50** в аналогичных условиях йодирования даёт два лактона **51** и **52** с соотношением 9 : 1 [30] (схема 17).

Стереоселективное образование *транс*-лактонов **48a-c** и **51**, по-видимому, обусловлено структурой переходного состояния реакции (А), в котором стереохимия лактонизации контролируется внутримолекулярной водородной связью между карбоксильной и силильной группами (схема 18).

Значительный интерес представляет синтез семизвенных и большей величины лактонов с использованием реакции электрофильной гетероциклизации НК. Описаны несколько примеров образования ϵ -капролактонов в результате лактонизации соответствующих НК с помощью бис(симм-коллин)йодонийперхлората [16], фенолселенилфталимида [31, 32], NBS и йода [33, 34].

Авторы [35, 36] также исследовали образование 7- и 8-14-звенных лактонов из соответствующих ненасыщенных кислот **53a-c** и показали, что преимущество йодколлин-гексафторофосфата (ЙКГФФ), по сравнению с другими реагентами, заключается в том, что анион PF₆⁻ обладает низкой нуклеофильностью, что способствует протеканию реак-

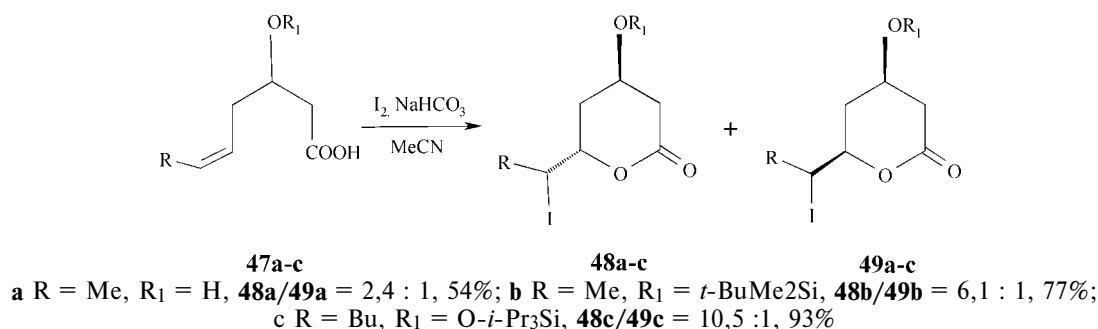


Схема 16

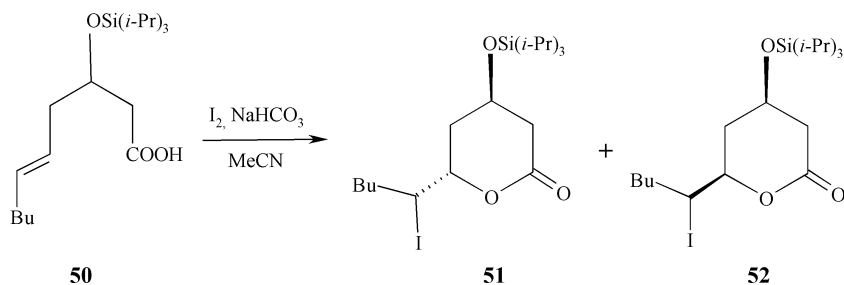


Схема 17

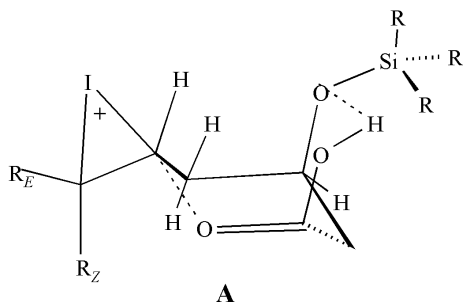


Схема 18

ции лактонизации при участии сольватно-разделённых ионных пар. Это обстоятельство позволяет использовать данный реагент для осуществления лактонизации широкого круга ненасыщенных кислот (схема 19).

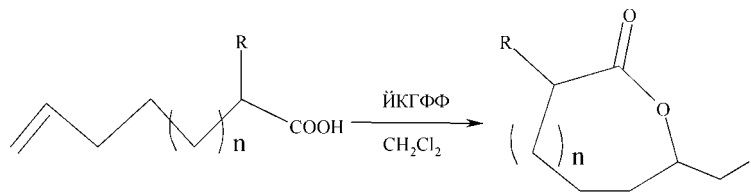
При взаимодействии 6-гептеновой кислоты **53a** с ЙКГФФ образуется ϵ -капролактон **54a** с высоким выходом. Однако, выходы 8- и 11-звенных лактонов **54b** и **54c** резко снижаются при лактонизации 7-октеновой **45b** и соответственно 10-ундеценовой **46c** кислот (схема 19). Лактоны **54d**, **54f** получены в виде двух диастереоизомеров в соотношении *цис/транс* = 43 : 57. Из этого следует, что введение объёмных алкильных групп в α -положение к карбоксилу **53d-f** практически не влияет на стереоселективность образования 7-звенных лактонов в отличие от 5- и 6-звенных йодла-

ктонов при проведении реакции в термодинамически контролируемых условиях [14, 15].

На схеме 20 приведены результаты йодирования 4-окса-6-гептеновой кислоты **55** различными йодсодержащими электрофилами. Образование 7-звенного лактона **56** наблюдается только в случаях йодирования йодколлидинперхлоратом (пример **d**) и йодколлидин(пиридин)гексафторфосфатом (примеры **e-f,g**) [36, 37]. Максимальный выход (59%) йодлактона **56** получен при йодировании **55** с помощью ЙКГФФ, что значительно ниже выхода (75%) йодлактона, полученного при йодлактонизации 6-гептеновой кислоты **45a**. Это говорит о слабом специфическом негативном влиянии атома кислорода при образовании 7-звенных лактонов **56**. Аналогичная картина наблюдается также при образовании 6-членных йодлактонов, которые получают йодированием кислот, содержащих в ненасыщенной цепи гетероатомы O, S или NH [38].

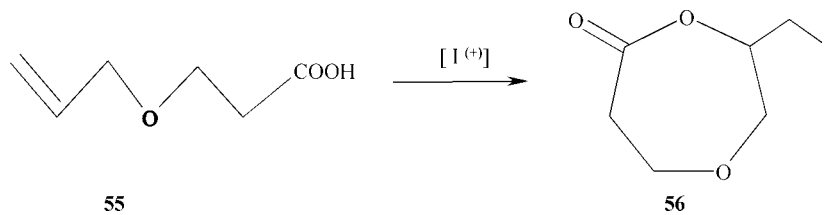
Как следует из схемы 21, при образовании 8-12-звенных лактонов **58** и **59** из кислот **57a-l**, благодаря участию атома кислорода в стабилизации переходного состояния реакции лактонизации, проявляется его противоположное действие [36], которое способствует циклизации.

Введение метильной группы к предпоследнему атому углерода двойной связи ненасыщенной кис-



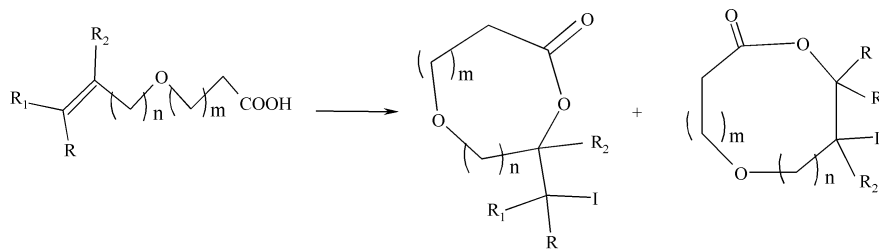
53a-f
a R = H, n = 1, 76%; b R = H, n = 2, 5%; c R = H, n = 5, 4%;
d R = Me, n = 1, 49%; e R = C₆H₁₁, n = 1, 79%; f R = t-Bu, n = 1, 72%

Схема 19



55
a I₂/MeCN, 0%; b ICl/CH₂Cl₂, 0%; c NIS(AgOTf)/CH₂Cl₂, 0%;
d I⁽⁺⁾(коллидин)ClO₄⁽⁻⁾/CH₂Cl₂, 24% [16]; e I⁽⁺⁾(пиридин)PF₆⁽⁻⁾/CH₂Cl₂, 20%;
f I⁽⁺⁾(коллидин)PF₆⁽⁻⁾/CH₂Cl₂, 59% [16]; g I⁽⁺⁾(2,6-диметоксипиридин)₂PF₆⁽⁻⁾/CH₂Cl₂, 10%

Схема 20



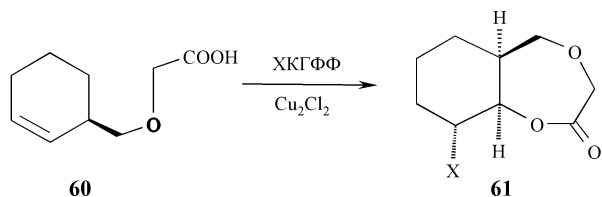
57

58

59

- a R = R₁ = R₂ = H, m = 0, n = 2, 50, 75%; b R = R₁ = R₂ = H, m = 0, n = 3, 50, **58b/59b** = 1 : 1, 46%;
 c R = R₁ = R₂ = H, m = 1, n = 2, **58c/59c** = 8 : 1, 45%; d R = R₁ = R₂ = H, m = 2, n = 1, **58d**, 8%;
 e R = R₁ = R₂ = H, m = n = 2, **58e/59e** = 1 : 1, 48%; f R = R₁ = R₂ = H, m = 0, n = 5, **58f/59f** = 1 : 1, 36%;
 g R = R₁ = R₂ = H, m = 0, n = 6, **58g/59g** = 1 : 3, 28%; h R = R₁ = R₂ = H, m = 2, n = 5, **58h/59h** = 1 : 1, 32%;
 i R = R₁ = H, R₂ = Me, m = n = 1, **58i**, 70%; j R = Me, R₁ = R₂ = H, m = n = 1, **58j/59j** = 1 : 1, 90%;
 k R₁ = Me, R = R₂ = H, m = n = 1, **58k/59k** = 1:1, 80%;
 l R = R₁ = Me, R₂ = H, m = n = 1, **58l/59l** = 1 : 8, 44%; m R = R₁ = H, R₂ = Me, m = 0, n = 2, **58m**, 75%

Схема 21

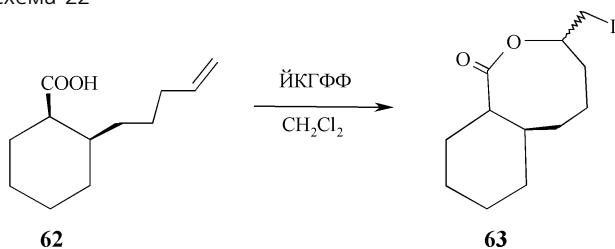


60

61

a X = I, 62%; b X = Br, 28%

Схема 22



62

63

Схема 23

лоты **57i,m** увеличивает выход *экзо*-лактона **58i,m**. Продукт *эндо*-циклизации при этом вовсе не образуется.

Наличие метильного заместителя у крайнего атома углерода кратной связи кислот **57j,k** приводит к образованию *экзо*- **58j,k** и *эндо*-**59j,k** лакто-

нов. В случае двух метильных групп у концевого атома углерода кислоты **57l** образуется преимущественно продукт *эндо*-циклизации **59l** [36, 39].

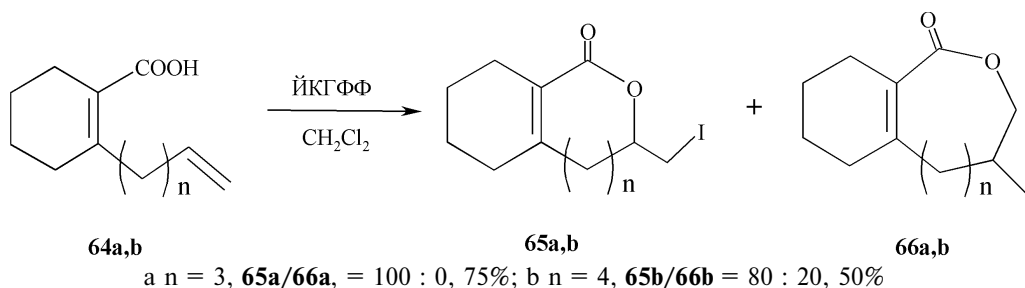
Введение *гем*-диметильных групп в другие положения ненасыщенной цепи кислот не приводит к существенному увеличению выходов капролактонов, однако, несколько повышает только выходы 8-12-звенных лактонов [39].

Циклогексенкарбоновая кислота **60** в результате взаимодействия с йод- и бромколлидингексафторофосфатом приводит к образованию только бициклического *транс*-сочленённого лактона **61** [40] (схема 22).

Циклизация циклогексенкарбоновой кислоты **62** ЙКГФФ даёт смесь стереоизомерных *экзо*-лактонов **63** (выход 51%, 66 : 34) (схема 23).

Циклогексенкарбоновые кислоты **62a,b** образуют также смесь *экзо*- и *эндо*-лактонов **65a,b** и **66a,b** с превалированием продуктов *экзо*-циклизации [41] (схема 24).

Более высокие выходы лактонов в случае циклизации кислот **64a,b** по сравнению с кислотой **62** авторы объясняют недостаточной жёсткостью мо-



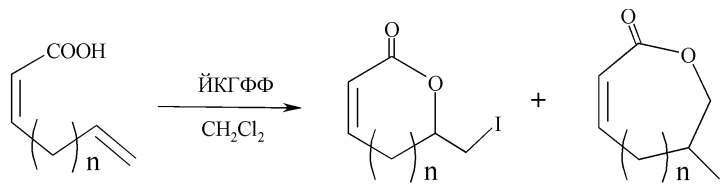
64a,b

65a,b

66a,b

a n = 3, **65a/66a**, = 100 : 0, 75%; b n = 4, **65b/66b** = 80 : 20, 50%

Схема 24



67a-c

68a-c

69a-c

a n = 3, **68a/69a** = 100 : 0, 80%; b n = 4, **68b/69b** = 60 : 40, 30%; c n = 5, **68a/69a** = 50 : 50, 20%

Схема 25

Таблица 1

Галогенлактонизация кислот 70a-k

	Размер экзо- и эндо-лактонов	Йодолактоны (X = I) Соотношение экзо/эндо, общий выход	Бромолактоны (X = Br) Соотношение экзо/эндо, общий выход
a	7 : 8	71a/72a = 100 : 1, 93%	71a'/72a' = 100 : 1, 95%
b	8 : 9	71b/72b = 98 : 2, 80%	71b'/72b' = 80 : 20, 78%
c	9 : 10	71c/72c = 69 : 31, 84%	71c'/72c' = 66 : 34, 50%
d	10 : 11	71d/72d = 60 : 40, 52%	71d'/72d' = 52 : 48, 40%
e	11 : 12	71e/72e = 53 : 47, 46%	71e'/72e' = 47 : 53, 35%
f	12 : 13	71f/72f = 82 : 18, 48%	71f'/72f' = 64 : 36, 35%
g	13 : 14	71g/72g = 84 : 16, 55%	71g'/72g' = 72 : 38, 40%
h	14 : 15	71h/72h = 85 : 15, 62%	71h'/72h' = 75 : 25, 40%
i	15 : 16	71i/72i = 81 : 19, 55%	71i'/72i' = 70 : 30, 45%
j	16 : 17	71j/72j = 76 : 24, 46%	71j'/72j' = 66 : 34, 30%
k	19 : 20	71k/72k = 67 : 33, 53%	71k'/72k' = 50 : 50, 35%

лекулы **62** для получения удовлетворительных выходов продуктов реакции [41].

Циклизация *Z*-диенкарбоновых кислот **67a-c** приводит также к образованию смеси экзо- и эндо-лактонов **68a-c** и **69a-c**, причём содержание последних заметно возрастает с увеличением размера цикла лактона, хотя в целом, выходы лактонов и снижаются при возрастании значения *n* (схема 25).

E-Диенкарбоновая кислота **67c** (*n* = 5) образует смеси экзо- и эндо-лактонов с соотношением 70 : 30 и выходом 21% [41].

Исследование реакции циклизации 2-(ω-алкенил)бензойных кислот **70a-k** с помощью йод(бром)коллиндингексафторофосфатов показало, что за исключением 2-(бутен-3-ил)бензойной кислоты **70a**, которая даёт в результате реакции только экзо-лактон **71a**, все остальные кислоты **70a-k** приводят к образованию смеси экзо- и эндо-продуктов **71b-k** и **72b-k** (схема 26) [42].

Из табл. 1 следует, что при галогенлактонизации кислот **70a-k** с удлинением ненасыщенной цепи (*n* = 1-11) в молекулах наблюдается сначала снижение содержания экзо-лактонов и увеличение содержания эндо-продуктов в ряду до кислоты **70e**, а затем содержание экзо-лактонов в смеси снова возрастает в ряду до кислоты **70h**, а содержание эндо-лактонов снижается. Полученные результаты согласуются с данными молекулярных

расчетов, которые учитывают влияние электронных и стерических эффектов. Более высокое содержание эндо-лактонов, полученное в результате бромирования, объясняется влиянием электронных факторов [42].

Менее изученным является процесс образования малых циклов в реакциях ЭГЦ. Из ранних работ известно, что анионы акриловой и кротонной кислот, структура которых допускает образование только β-лактонов, не реагируют с йодом. Не приводит к образованию 4-звенного йодлактона йодирование 3-бутеновой кислоты [1, 43] в отличие от её бромирования [44-46].

β-Лактоны удалось получить при бромировании и хлорировании диметилмалеиновой и диметилфумаровой кислот [47], а также бромолактонизацией *цис*- и *транс*-2-стильбенкарбоновых кислот [48]. К их образованию также приводит взаимодействие α,β-ненасыщенных кислот с гипохлоритом кальция [49]. Йодколлиндин перхлорат, в отличие от йода, при взаимодействии с 3-бутеновой кислотой в результате экзо-лактонизации даёт замещённый β-лактон [16]. Все указанные реакции протекают с низкими выходами, что можно объяснить высоким напряжением циклических переходных состояний.

Авторами работы [50] показано, что в результате бромциклизации β,γ-ненасыщенных кислот **73a-c** в присутствии оснований с хорошими вы-

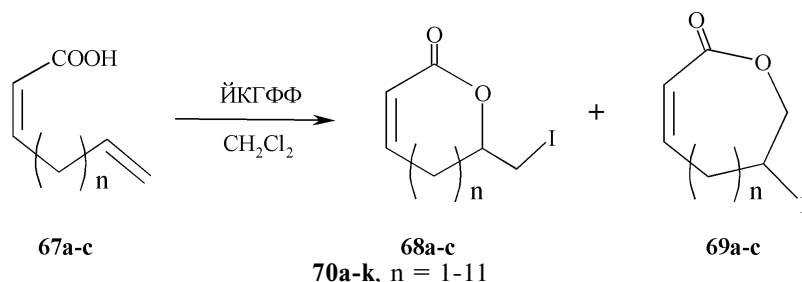
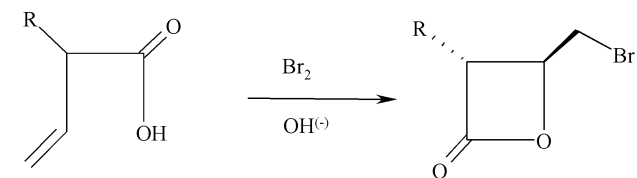
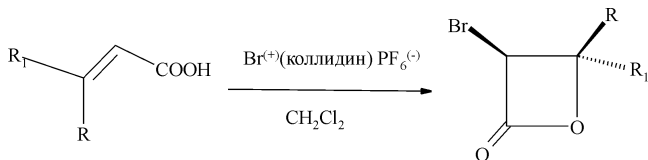


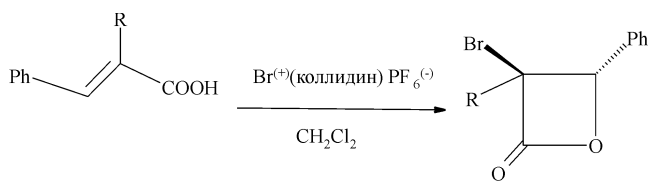
Схема 26



73a-c
a R = Me, 58%; b R = Bu, 72%; c R = PhCH₂, 82%
Схема 27



75a-e
a R = R₁ = Me, 23%; b R = R₁ = Bu, 60%;
c R = R₁ = -(CH₂)₅, 60%; d R = C₅H₁₁, R₁ = Me, 60%;
e R = C₅H₁₁, R₁ = Me, *цис/транс* = 50 : 50, 50%
Схема 28



77a-e
a R = Me, 50%; b R = Me, *цис/транс* = 50 : 50, 50%;
c R = Ph, 37%
Схема 29

ходами наблюдается стереоспецифическое образование *экзо*-бромолактонов **74a-c** (схема 27).

Примеры слабо стереоселективного образования 4-звенных *эндо*-бромолактонов **76a-e**, которые получены в результате бромирования α,β -ненасыщенных кислот **75a-e** при помощи бромколлиндингексафторофосфата, приведены в работах [51, 52] (схема 28).

Ненасыщенные кислоты **77a-c**, имеющие заместители в α - и β -положениях, в результате ана-

логичной реакции дают также *эндо*- β -лактоны **78a-c** (схема 29).

Бромоциклизация *Z*-3-метил-2-октеновой **75d** и *E*-3-фенил-2-метилпропеновой **77a** кислот приводит к образованию только по одному стереоизомерному лактону **76d** и **78a**, в то время как смесь (50 : 50) *E/Z*-изомерных кислот **75e** и **77b** даёт смеси (50 : 50) диастереомерных лактонов **76e** и **78b**. Этот факт говорит о диастереоспецифичности этой реакции.

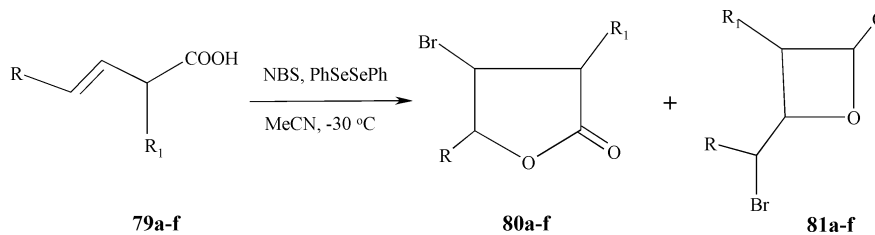
При бромировании β,γ -ненасыщенных кислот **79a-f** NBS в присутствии фенилдиселенида наблюдается образование смеси γ - и β -лактонов **80a-f** и **81a-f** [53]. Обнаружено, что региоконтроль в этой реакции осуществляют каталитические добавки PhSeSePh (схема 30).

Бромирование *транс*-кислоты **75b** в отсутствие фенилдиселенида даёт смесь γ - и β -лактонов в соотношении 5 : 1. В этой реакции, наряду с бромолактонами, образуются вицинальные бромиды как результат присоединения брома по кратной связи.

Взаимодействие *транс*-стирилуксусной кислоты **79d** с *N*-хлоросукцинимидом в присутствии фенилселенилхлорида приводит к образованию только β -хлоро- γ -лактона **82**, а в отсутствие PhSeCl выход лактона **82** составляет менее одного процента [51] (схема 31).

Изучена региоселективность образования 5- и 6-звенных йодолактонов **84a-d** и **85a-d** при йодировании *Z*-кислот **83a-d** [54]. Показано, что региоконтроль в этой реакции осуществляется заместителями у концевго атома углерода кратной связи (схема 32).

Как следует из вышеизложенного материала, стереоконтроль в реакциях электрофильной лактонизации можно осуществить, используя многие факторы, однако основным из них, определяющим стереоселективность реакции, является строение углеродной цепи исходных ненасыщенных кислот. Этот фактор, определяющий стереохимию



79a-f
a R = R₁ = H, **80a/81a** = 0 : 100, 48%; b R = Et, R₁ = H, **80b/81b** = 94 : 6, 52%;
c R = Bu, R₁ = H, **80c/81c** = 75 : 25, 61%; d R = Ph, R₁ = H, **80d/81d** = 100 : 0, 90%;
e R = 1-циклогексенил, R₁ = H, **80e/81e** = 60 : 40, 41%; f R = H, R₁ = Me, **80f/81f** = 0 : 100, 34%
Схема 30

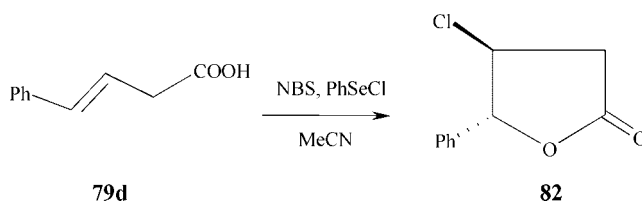
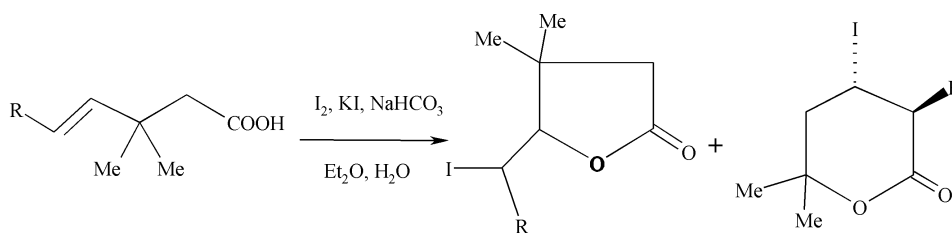


Схема 31



83a-d **84a-d** **85a-d**
 a R = Me, **84a/85a** = 51 : 49, 81%; b R = *i*-Pr, **84b/85b** = 76 : 24, 93%; c R = *i*-Bu, **84c/85c** = 66 : 34, 95%;
 d R = *t*-BuCH₂-, **84d/85d** = 20 : 80, 86%; e R = 1- циклогексенил, R₁ = H, **80e/81e** = 60 : 40, 41%;
 f R = H, R₁ = Me, **80f/81f** = 0 : 100, 34%

Схема 32

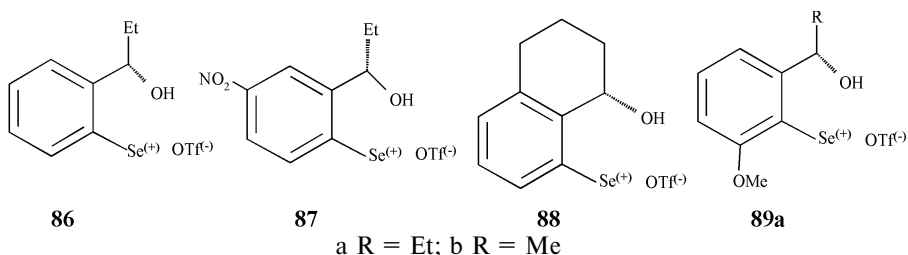


Схема 33

ческий результат реакции, относят к субстрат-контролируемым асимметрическим синтезам.

2. Реагентконтролируемый стереоконтроль ЭВЦ ненасыщенных карбоновых кислот

В реагент-контролируемом асимметрическом синтезе конечный стереохимический результат реакции определяется наличием у реакционного центра электрофила хиральных атомов, что часто приводит к образованию конечных продуктов с высокой стереоселективной чистотой.

Использование различного строения селеносодержащих хиральных электрофильных реагентов

для осуществления стереоконтроля реакций ЭГЦ было начато в 1995 году одновременно несколькими группами ученых [85-88].

Вирт с соавт. [55, 59-62] использовали в качестве хиральных электрофильных реагентов арилселенотрифлаты **86-89** (схема 33).

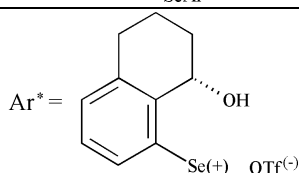
В табл. 2 приведены результаты изучения взаимодействия ненасыщенных кислот **79d**, **90**, **91** с реагентом **88**. Как следует из неё, лактоны **92-94** образуются с умеренными выходами и довольно высокой стереоселективностью.

Лактонизация 3-гексенкарбоновой кислоты **96** при действии серасодержащего хирального электро-

Таблица 2

Селенолактонизация кислот 92-94 при помощи реагента 88

Кислота	Лактон	de, %	Выход, %
79d	92	72	41
90	93	85	58
91	94	80	27



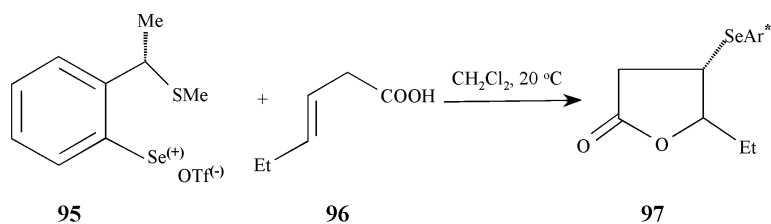


Схема 34

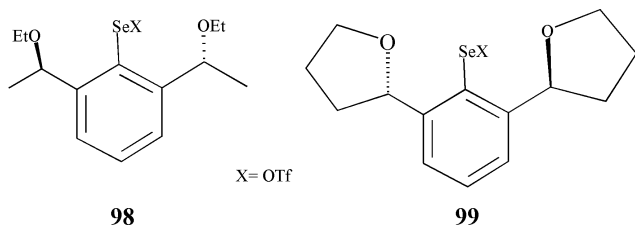


Схема 35

фила **95** сопровождается образованием диастереомерных лактонов **97** в соотношении 89 : 11 с выходом 75% [63-70] (схема 34).

Дезил и соавт. [56, 71-73] использовали для проведения циклизации хиральные электрофильные реагенты, содержащие в своём составе два асимметрических центра: **98** и **99** (схема 35).

Приведенные в табл. 3 данные свидетельствуют об образовании лактонов с хорошими выходами и высоким уровнем стереоселективности.

Следует отметить, что электрофил **99** при взаимодействии с кислотой **79d** даёт соответствующий γ -лактон с выходом 62% и соотношением изомеров > 100 : 1.

Томода и соавт. [57, 71] использовали для проведения лактонизации ненасыщенных кислот хиральные электрофильные реагенты, содержащие третичный атом азота **107a-d** (схема 36).

В табл. 4 приведены результаты электрофильной лактонизации ненасыщенных кислот **79b, d, 108-110** наиболее эффективным реагентом **107**. Данные табл. свидетельствуют о высоком уровне стереоселективности образования лактонов **111-115**.

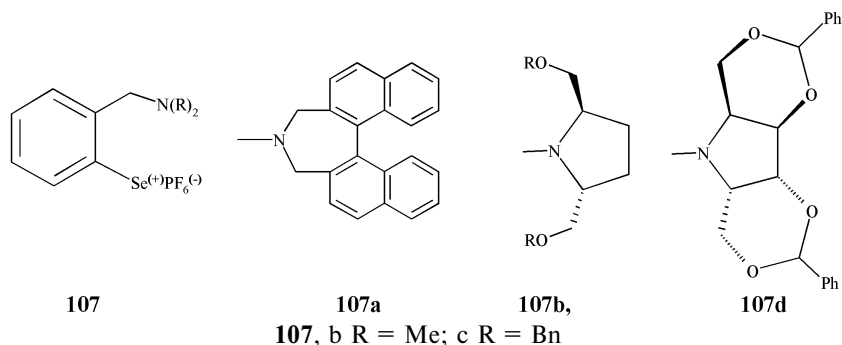


Схема 36


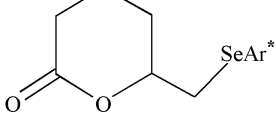

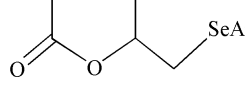

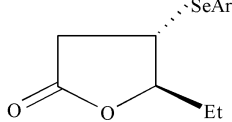

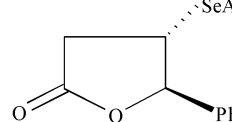
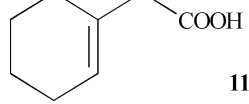
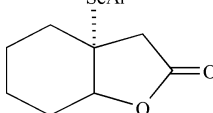
Таблица 3

Асимметрическая селенолактонизация ненасыщенных кислот реагентом **98**

Кислота	Лактон	Соотношение изомеров	Выход, %
100	92	20 : 1	72
79d	104	13 : 1	72
101	105	10 : 1	84
102	106	40 : 1	65

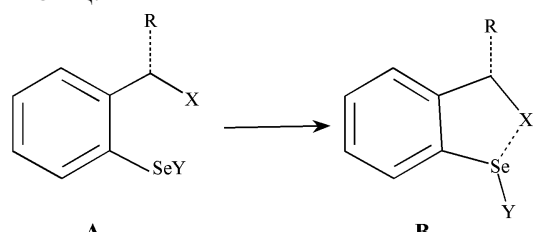
Таблица 4

Селеноциклизация ненасыщенных кислот реагентом 107d

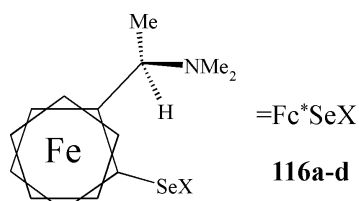
Кислота	Лактон	d.e.	Выход, %
 108	 111	39	90
 109	 112	57	81
 79b	 113	>98	90
 79d	 114	92	87
 110	 115	77	73

Высокий уровень стереоселективного образования лактонов в реакциях ненасыщенных кислот связывают с возможным специфическим строением комплексов атома селена с гетероатомами (В), входящими в состав электрофила (схема 37).

Во многих случаях образование такого комплекса подтверждено теоретическими расчётами, а также ЯМР спектрами [55, 63, 74-76]. Координация атома селена с гетероатомом приводит к фиксации конформации электрофила, что играет определяющую роль в процессе стереоселективного образования конечных продуктов реакций ЭГЦ.



X = OR₁, N(R₁)₂, SR₁; Y = Br, OTf, PF₆, OSO₃H и др.
Схема 37



a X = Br; b X = OTf; c X = BF₄; d X = PF₆
Схема 38

Авторами работ [58, 77] для проведения асимметрической селеноциклизации использованы 2-[1-(диметиламино)этил]ферроцилселенил бромид, трифлат, тетрафтороборат, гексафторофосфат **116a-d**. Показано, что образование лактонов **119-123** в результате реакции **116a-d** с ненасыщенными кислотами **79b, 108, 109, 117, 118** протекает с хорошими выходами и высокой диастереоселективностью (табл. 5) (схема 38).

Лактонизация кислот при взаимодействии с Fc*SeBr (**116a**) протекает только в присутствии избытка триэтиламина. Лучшие результаты по уровню стереоселективного образования лактонов достигнуты при использовании хиральных реагентов **116c,d**, содержащих в качестве противоиона соответственно анионы BF₄⁻ и PF₆⁻.

Реакции проводились в CH₂Cl₂ при -78°C (1 час) — 25°C (20 часов).

Известно несколько хиральных электрофилов **124-127**, полученных на основе (+)-камфоры [78-80], которые были использованы для осуществления реакций ЭГЦ ненасыщенных карбоновых кислот (схема 39).

Найдено, что наиболее высокий уровень стереоселективного образования лактонов **130-134** наблюдается при использовании реагента **126** (табл. 6).

По мнению авторов [81], координация атома селена с заместителями во 2-м положении молекулы камфоры играет важную роль в контроле стереохимии реакции лактонизации.

Вместе с тем, следует отметить, что селенилтрифлат **127b** и селенилхлорид при лактонизации

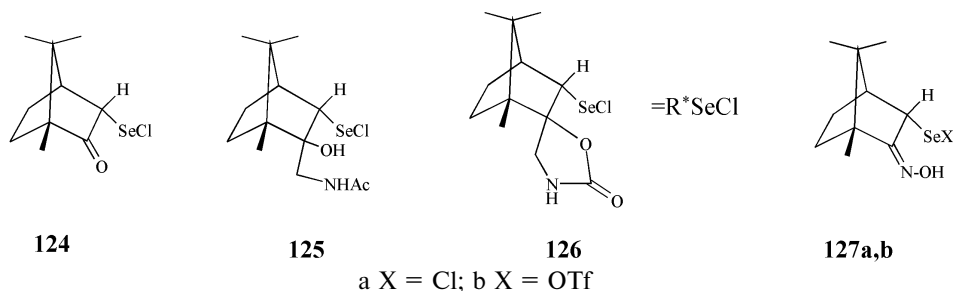


Схема 39

Таблица 5

Асимметрическая селеницизация ненасыщенных кислот при помощи 116а

Кислота	Лактон	d.e.	Выход, %
109	119	97	91
108	120	89	87
117	121	15	46
118	122	33	76
79b	123	95	93

кислоты **109** образуют лактон **131** с низкой диастереоселективностью, соответственно 56 : 44 (64%) и 58 : 42 (84%) [81].

В работах [23, 82] изучено влияние природы электрофила, противоиона-аниона, растворителя и внешней добавки, которая, координируясь с электрофильным реагентом, осуществляет стереоконтроль в реакции лактонизации. Показано, что

кислота **79d** при взаимодействии с хиральным электрофилом Ar^*SeOTf , в зависимости от природы внешней добавки, даёт либо лактон **136**, либо продукт присоединения электрофила **135**. Авторы указанных работ предполагают, что более сильная координация атома селена с уксусной кислотой, чем с метанолом приводит к образованию лактона **136** (схема 40).

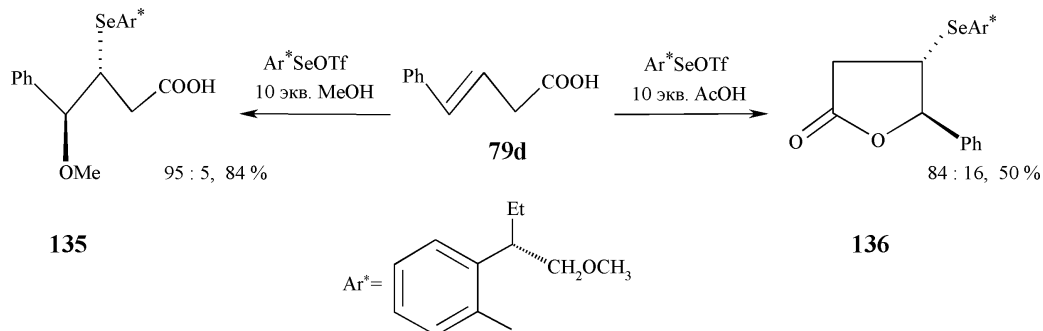

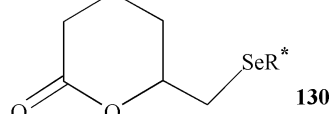

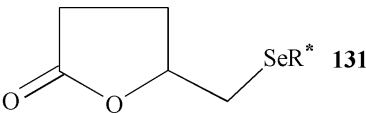

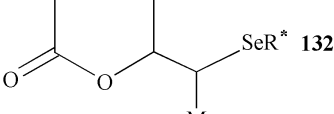

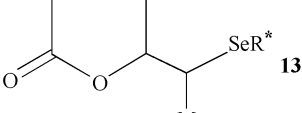
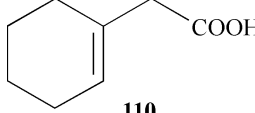
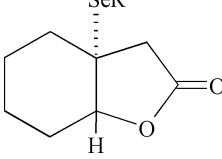


Схема 40

Таблица 6

Асимметрическая селеноциклизация ненасыщенных кислот 108-110, 128,126 реагентом 126

Кислота	Лактон	Соотношение изомеров	Выход, %
 108	 130	91 : 9	87
 109	 131	> 95 : 5	81
 128	 132	89 : 11	80
 129	 133	91 : 9	78
 110	 134	67 : 33	66

При исследовании реакций гетероциклизации соединений **138a-c**, содержащих в молекулах два нуклеофильных центра OR и COOR, найдено, что образование в реакции с хиральными электрофилами **137a-c** производных тетрагидрофурана **139** и **140** либо лактонов **141** и **142** зависит как от строения нуклеофильных центров, так и от природы электрофильного реагента (схема 41).

Так, например, кислота **138a**, в зависимости от природы циклизующего электрофила, в результате *экзо*-циклизации приводит к образованию как производных тетрагидрофурана **139** и **140**, так и лактонов **141** и **142**. Кислота же **138** даёт только

производные тетрагидрофурана, а кислота **138c** образует исключительно лактон. Следует отметить, что кислота **138a** при взаимодействии с ICl превращается только в йодлактоны **141** и **142** (E = I), а соединение **138b** в результате йодирования даёт производные ТГФ **139** и **140** с выходом 94% [83].

В табл. 7 приведены данные о влиянии природы хирального селенореагента **137a-c** на соотношение образующихся производных ТГФ и лактонов в результате циклизации **138a**.

Анализ табл. 7 свидетельствует, что только реагент **137a** приводит к образованию лактонов, а **137** и **137c** дают смеси ТГФ и лактонов с невысо-

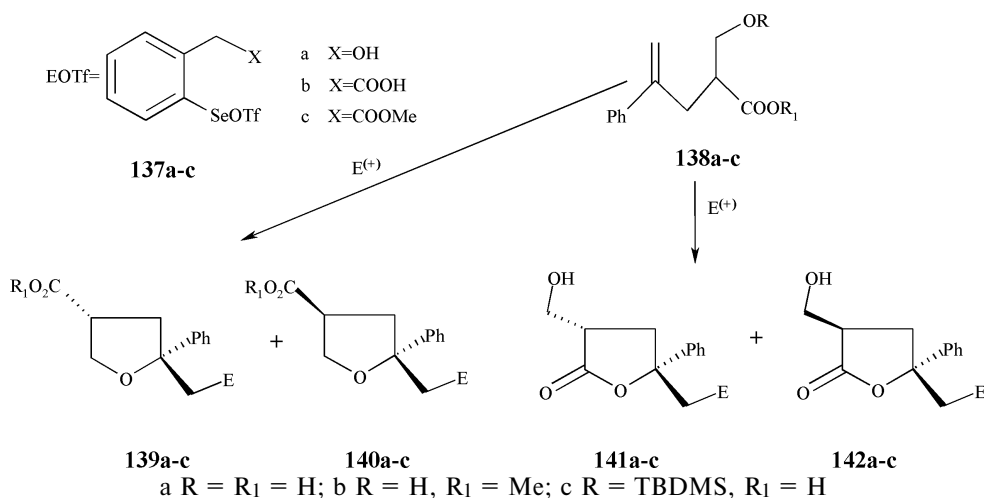
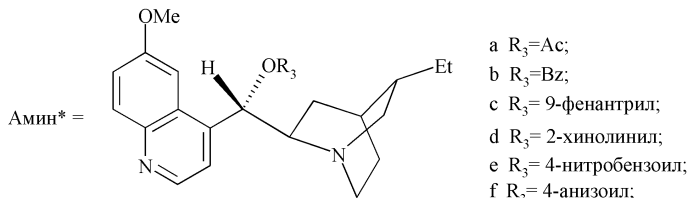
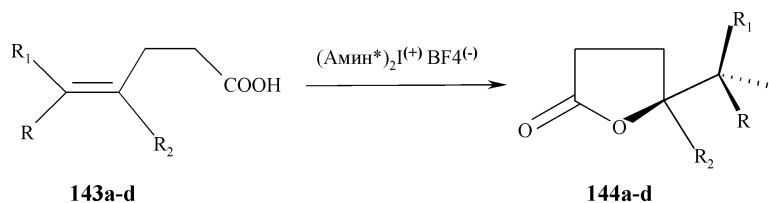


Схема 41



- a R₃=Ac;
- b R₃=Bz;
- c R₃= 9-фенантрил;
- d R₃= 2-хинолинил;
- e R₃= 4-нитробензоил;
- f R₃= 4-анизоил;

145a-f

- a R = R₁ = R₂ = H, R₃ = Ac, *e.e.* 0%, 62% ; b R = R₂ = H, R₁ = Et, R₃ = Ac, *e.e.* 0%, 70%;
- c R = R₁ = H, R₂ = Et, R₃ = Ac, *e.e.* 0%, 44%; d R = R₁ = H, R₂ = Me, R₃ = Ac, *e.e.* 0%, 53%;
- e R = R₁ = R₂ = H, R₃ = Bz, *e.e.* 0%, 54%; f R = R₂ = H, R₁ = Et, R₃ = Bz, *e.e.* 7%, 80%;
- g R = R₁ = H, R₂ = Et, R₃ = Bz, *e.e.* 0%, 70%; h R = R₁ = H, R₂ = Me, R₃ = Bz, *e.e.* 3%, 88%

Схема 42

Таблица 7

Селеноциклизация кислоты 138а реагентами 137а-с

Электрофил	Соотношение			Выход, %
	ТГФ/лактон	139/140	141/142	
137a	0 : 100	-	80 : 20	40-51
137b	46 : 54 - 52 : 48	32 : 68 - 52 : 48	82 : 18 - 84 : 16	45-99
137c	41 : 59 - 50 : 50	24 : 76 - 50 : 50	81 : 10 - 84 : 16	74-91

кой *цис/транс* селективностью. Отмечено также, что добавки метанола, уксусной кислоты мало влияют на процесс циклизации. В электрофиле **137a**, вероятно, имеет место сильное внутримолекулярное взаимодействие между атомом кислорода гидроксильной группы и селеном, что приводит к образованию исключительно лактонов **141/142** независимо от наличия или отсутствия внешних добавок.

Первое сообщение о реагент-контролируемой асимметрической галогенлакто-низации ненасыщенных кислот **143a-d** было опубликовано в работе [83]. Авторы использовали для проведения циклизации хиральный комплекс дигидрохинидина с йодом [(Амин*)₂ I⁽⁺⁾BF₄⁻] (схема 42).

Как следует из схемы 42, йодолактонизация кислот **143a-d** с помощью комплекса [(Амин*)₂ I⁽⁺⁾BF₄⁻], где Амин* = О-ацил- или О-арилдигидрохинидин **145a,b**, приводит к образованию γ-лактонов **144a-d** с низким уровнем энантиоселективности (*e.e.* 0-7%) [83].

Циклизация 4-пентеновой кислоты с помощью *бис*-[2-(-)-метилпиридин]бромоний трифлата даёт лактон с энантиомерным избытком только в 4,8% [84].

Используя для реагент-контролируемой йодолактонизации в качестве электрофила ICl в комбинации с различными хиральными первичными аминами, можно достичь значительных уровней стереоселективного образования лактонов [84]. Найдено, что из серии первичных аминов **148-165** (схема 44), исследованных в этой реакции, лучшие результаты получены при использовании R-1-фенилэтиламина **148** (табл. 8).

Вторичные и третичные амины, аминспирты и аминокислоты, использованные в качестве хиральных лигандов при циклизации **166** с участием ICl, приводят к образованию йодолактонов **167** с более низкой стереоселективностью (от *e.e.* 50 : 50 до *e.e.* 52,5 : 47,5), также как и использование других электрофилов (NIS, *e.e.* 50 : 50; I₂, *e.e.* 53.5 : 46.5; IBr, *e.e.* 54 : 46) [83].

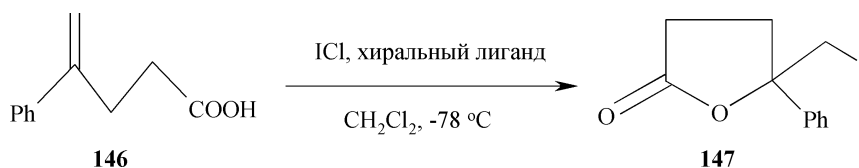


Схема 43

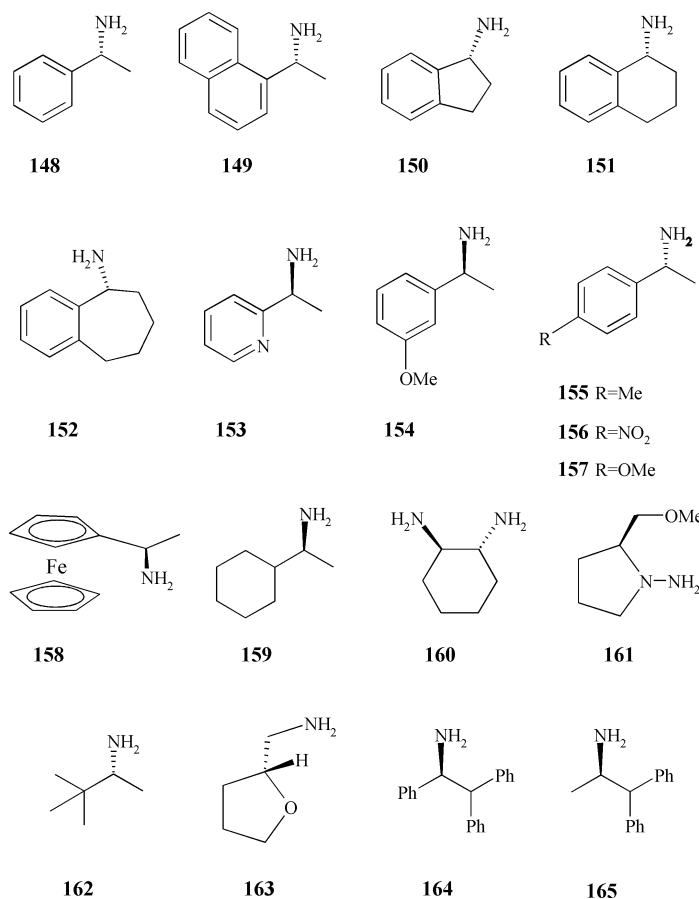


Схема 44

Таблица 8

Стереоселективность йодолактонизации кислоты 146 ICl с использованием первичных хиральных аминов в качестве лигандов

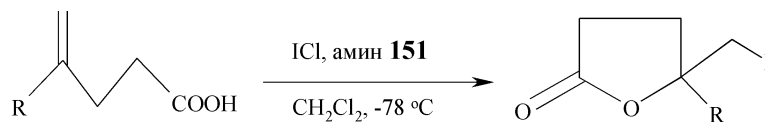
Амин	Соотношение е.е. (S : R) энантиомеров	Амин	Соотношение е.е. (S : R) энантиомеров
148	62,5 : 37,5	149	35 : 65
150	41 : 59	151	27,5 : 72,5
152	45 : 55	153	51,5 : 48,5
154	37 : 63	155	62 : 38
156	53 : 47	156•HCl	50 : 50
157	54,5 : 45,5	158	40,5 : 59,5
159	57 : 43	160	57 : 43
161	57 : 43	162	50 : 50
163	50 : 50	164	52,5 : 47,5
165	51,5 : 48,5		

При изучении влияния растворителя на стереоселективность образования лактонов **160** установлено, что при использовании аминов **148** и **151** наиболее высокая селективность (*e.e.* 62,5 : 37,5 и *e.e.* 27,5 : 72,5) достигается при применении дихлорэтана.

При изучении влияния природы заместителя R у двойной связи кислот **166a-h** на стереоселективное образование лактонов **167a-h** установлено (схема 45), что введение в бензольное ядро ненасыщенных кислот **166a-h** электроноакцепторного заместителя R увеличивает селективность их лактонизации.

Выводы

1. Основным фактором, контролирующим стереоселективность электрофильной внутримолекулярной лактонизации НК, является их строение (расстояние между реакционными центрами, конфигурация, конформационная заселённость, которые обусловлены электронной и стерической природой и положением заместителей в цепи или



166a-h

167a-h

a R = 4-трифторфенил, *e.e.* 26 : 74; b R = 4-хлорфторфенил, *e.e.* 25,5 : 74,5; c R = фенил, *e.e.* 27,5 : 73,5; d R = толил, *e.e.* 29,5 : 70,5; e R = 4-метоксифенил, *e.e.* 36,5 : 63,5; f R = 2,4-диметоксифенил, *e.e.* 45 : 55; g R = Me, *e.e.* 50 : 50; h R = *i*-Pr, *e.e.* 50 : 50

Схема 45

каркасе). Строеие НК наряду с природой электрофила контролирует хемо- и региоселективность лактонизации. Условия, благоприятствующие образованию тесных ионных пар, способствуют присоединению электрофила по кратной углерод-углеродной связи НК, а сольватно-разделённых ионных пар — лактонизации НК.

2. Стереоконтроль электрофильной внутримолекулярной лактонизации НК зависит от влияния

факторов кинетического и термодинамического контроля, связанных с возможностью равновесного образования циклических интермедиатов или циклических переходных состояний.

3. Диастереоконтроль электрофильной внутримолекулярной лактонизации НК, в основном, определяется электрофильной природой реагента, степенью его пространственной асимметрии и условиями реакции.

Литература

1. Станинец В.И., Шилов Е.А. // Усп. хим. — 1971. — Т. 40, №3. — С. 491-512.
2. Dowe M.D., Davies D.I. // Chem. Soc. Rev. — 1979. — Vol. 8, №2. — P. 171-197.
3. Van Tamelen E.E., Shamma M. // J. Am. Chem. Soc. — 1954. — Vol. 76, №9. — P. 2315-2317.
4. Klein J. // J. Am. Chem. Soc. — 1959. — Vol. 81, №14. — P. 3611-3614.
5. Linstead R.P., May C.J. // J. Chem. Soc. — 1927. — Pt. №2. — P. 2565-2579.
6. Бартлетт П. Стереоконтроль в реакциях циклизации. Современные направления в органическом синтезе. — М.: Мир, 1986. — С. 256-268.
7. Геваза Ю.И., Станинец В.И., Зефилов Н.С. Электрофильная внутримолекулярная циклизация олефинов. — К.: Наукова думка, 1990. — С. 49-66, 155.
8. Геваза Ю.И., Станинец В.И. // ХГС. — 1988. — №10. — С. 1299-1316.
9. Cardillo G., Orena M. // Tetrahedron. — 1990. — Vol. 46, №10. — P. 3321-3408.
10. Nicolaou K.C. // Tetrahedron. — 1981. — Vol. 37, №23. — P. 4097-4109.
11. Petragnani N., Stefani H.A., Valduga C.J. // Tetrahedron. — 2001. — Vol. 57, №8. — P. 1411-1448.
12. Robin S., Rousseau G. // Tetrahedron. — 1998. — Vol. 54, №45. — P. 13691-13735.
13. Коряк Э.Б., Геваза Ю.И., Станинец В.И. // Укр. хим. журн. — 1980. — Т. 46, №2. — С. 178-180.
14. Bartlett P.A., Myerson J. // J. Am. Chem. Soc. — 1978. — Vol. 100, №12. — P. 3950-3952.
15. Bartlett P.A. // Tetrahedron. — 1980. — Vol. 36, №1. — P. 3-72.
16. Evans R.D., Magee J.W., Schauble J.H. // Synthesis. — 1988. — №11. — P. 862-868.
17. Chamberlin A.R., Mulholland R.L. // Tetrahedron. — 1984. — Vol. 40, №12. — P. 2297-2302.
18. Chamberlin A.R., Mulholland R.L., Kahn J.S.D., Hehre W.J. // J. Am. Chem. Soc. — 1987. — Vol. 109, №3. — P. 672-677.
19. Chamberlin A.R., Dezube M., Dussault P., McMills M.C. // J. Am. Chem. Soc. — 1983. — Vol. 105, №18. — P. 5819-5825.
20. Kauz P., Singh P., Kumar S. // Tetrahedron. — 2005. — Vol. 61, №34. — P. 8231-8240.
21. Ohfunu U., Hori K., Sakaitani M. // Tetrahedron Lett. — 1986. — Vol. 27, №50. — P. 6079-6082.
22. Delle Monache G., Misiti D., Salvatore P., Zappia G. // Tetrahedron: Asymmetry. — 2000. — Vol. 11, №85. — P. 1137-1149.
23. Khokhar S.S., Wirth T. // Eur. J. Org. Chem. — 2004. — №22. — P. 4567-4581.
24. Ireland R.E., Wipf P., Xiang J-N. // J. Org. Chem. — 1991. — Vol. 56, №11. — P. 3572-3582.
25. Hassner A., Pradhan T.K. // Tetrahedron Lett. — 2006. — Vol. 47, №31. — P. 5511-5513.
26. Braddock D.C., Cansell G., Hermitage S.A. // Chem. Commun. — 2006. — №23. — P. 2483-2485.
27. Bennett F., Knight D.W., Fenton G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans.I. — 1991. — №1. — P. 133-140.
28. Bennett F., Knight D.W., Fenton G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans.I. — 1991. — №6. — P. 1543-1547.
29. Bedford S.B., Fenton G., Knight D.W., Shaw D.E. // Tetrahedron Lett. — 1992. — Vol. 33, №43. — P. 6505-6506.
30. Bedford S.B., Fenton G., Knight D.W., Shaw D.E. // J. Chem. Soc., Perkin Trans.I. — 1996. — №13. — P. 1505-1509.
31. Nicolaou K.C., Seitz S.P., Sipio W.J., Blount J.F. // J. Am. Chem. Soc. — 1979. — Vol. 101, №14. — P. 3884-3893.
32. Nicolaou K.C., Claremon D.A., Barnette W.E., Seitz S.P. // J. Am. Chem. Soc. — 1979. — Vol. 101, №13. — P. 3704-3706.
33. Jew S.S., Terashima S., Koga K. // Tetrahedron. — 1979. — Vol. 35, №20. — P. 2337-2343.
34. Bottaro J.C., Berchtold G.A. // J. Org. Chem. — 1980. — Vol. 45, №6. — P. 1176.
35. Simonot B., Rousseau G. // J. Org. Chem. — 1993. — Vol. 58, №1. — P. 4-5.
36. Simonot B., Rousseau G. // J. Org. Chem. — 1994. — Vol. 59, №20. — P. 5912-5919.
37. Rousseau G., Homsy F. // Chem. Soc. Rev. — 1997. — Vol. 26, №6. — P. 453-461.
38. Цегельнюк Л.И., Шилов Е.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. — 1968. — Т. 13, №4. — С. 463-464.
39. Simonot B., Rousseau G. // Tetrahedron Lett. — 1993. — Vol. 34, №28. — P. 4527-4530.
40. Clausen R.P., Bols M. // J. Org. Chem. — 2000. — Vol. 65, №9. — P. 2797-2801.
41. Homsy F., Rousseau G. // J. Org. Chem. — 1998. — Vol. 63, №15. — P. 5255-5258.
42. Roux M.C., Paugam R., Rousseau G. // J. Org. Chem. — 2001. — Vol. 66, №12. — P. 4304-4310.
43. Станинец В.И., Шилов Е.А., Коряк Э.Б. // ЖОрХ. — 1968. — Т. 4, №2. — С. 268-271.
44. Barnett W.E., McKenna J.C. // Tetrahedron Lett. — 1971. — №28. — P. 2595-2598.
45. Barnett W.E., Sohn W.H. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1972. — №8. — P. 472.

46. Barnett W.E., Sohn W.H. // *Tetrahedron Lett.* — 1972. — №18. — P. 1777-1780.
47. Tarbell D.S., Bartlett P.D. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1937. — Vol. 59, №2. — P. 407-410.
48. Preece C.C., Blunt H.W. // *J. Org. Chem.* — 1969. — Vol. 34, №8. — P. 2484-2486.
49. Solas D., Wolinsky J. // *Synthesis Commun.* — 1981. — Vol. 11, №8. — P. 609-614.
50. Shibata I., Toyota M., Baba A., Matsuda H. // *J. Org. Chem.* — 1990. — Vol. 55, №8. — P. 2487-2491.
51. Homsy F., Rousseau G. // *J. Org. Chem.* — 1999. — Vol. 64, №1. — P. 81-85.
52. Homsy F., Rousseau G. // *Tetrahedron Lett.* — 1999. — Vol. 40, №8. — P. 1495-1498.
53. Mellegaard S.R., Tunge J.A. // *J. Org. Chem.* — 2004. — Vol. 69, №25. — P. 8979-8981.
54. Obara R., Szymny A., Solnierczyk A. et al. // *Pol. J. Chem.* — 2005. — Vol. 79, №6. — P. 981-993.
55. Wirth T. // *Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.)*. — 1995. — Vol. 34, №16. — P. 1726-1729.
56. Deziel R., Malenfant E. // *J. Org. Chem.* — 1995. — Vol. 60, №14. — P. 4660-4662.
57. Fujita K., Murata K., Iwaoka M. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 1995. — №16. — P. 1641-1642.
58. Nishibayashi Y., Srivastava S.K., Takada H. et al. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 1995. — №22. — P. 2321-2322.
59. Fragale G., Wirth T. // *Eur. J. Org. Chem.* — 1998. — №7. — P. 1361-1369.
60. Fragale G., Nueburger M., Wirth T. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 1998. — №17. — P. 1867-1868.
61. Wirth T., Fragale G. // *Synthesis*. — 1998. — №2. — P. 162-166.
62. Wirth T. // *Tetrahedron*. — 1999. — Vol. 55, №1. — P. 1-28.
63. Tiecco M., Testaferrì L., Bagnoli L. et al. // *Tetrahedron Lett.* — 2000. — Vol. 41, №17. — P. 3241-3245.
64. Tiecco M., Testaferrì L., Santi C. et al. // *Tetrahedron: Asymmetry*. — 2000. — Vol. 11, №23. — P. 4645-4650.
65. Tiecco M., Testaferrì L., Marini F. et al. // *Tetrahedron: Asymmetry*. — 2001. — Vol. 12, №10. — P. 1493-1502.
66. Tiecco M., Testaferrì L., Marini F. et al. // *Tetrahedron: Asymmetry*. — 2001. — Vol. 12, №21. — P. 3053-3059.
67. Tiecco M., Testaferrì L., Bagnoli L. et al. // *Tetrahedron: Asymmetry*. — 2001. — Vol. 12, №23. — P. 3297-3304.
68. Tiecco M., Testaferrì L., Santi C. et al. // *Chem. Eur. J.* — 2002. — Vol. 8, №5. — P. 1118-1124.
69. Tiecco M., Testaferrì L., Santi C. et al. // *Angew. Chem.* — 2003. — Vol. 42, №27. — P. 3131-3133.
70. Tiecco M., Testaferrì L., Santi C. et al. // *Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.)*. — 2003. — Vol. 42, №27. — P. 3131-3133.
71. Deziel R., Malenfant E., Belanger G. // *J. Org. Chem.* — 1996. — Vol. 61, №5. — P. 1875-1876.
72. Deziel R., Malenfant E., Thibault C. // *Tetrahedron Lett.* — 1998. — Vol. 39, №31. — P. 5493-5496.
73. Deziel R., Malenfant E., Thibault C. et al. // *Tetrahedron Lett.* — 1997. — Vol. 38, №7. — P. 4753-1756.
74. Fujita K., Murata S., Iwaoka M., Tomoda S. // *Tetrahedron*. — 1997. — Vol. 53, №6. — P. 2029-2048.
75. Iwaoka M., Tomoda S. // *J. Am. Chem. Soc.* — 1996. — Vol. 118, №34. — P. 8077-8084.
76. Komatsu H., Iwaoka M., Tomoda S. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 1999. — №34. — P. 205-206.
77. Takada H., Nishibayashi U., Uemura S. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*. — 1999. — №11. — P. 1511-1516.
78. Back T.G., Dyck B.P., Parvez M. // *J. Org. Chem.* — 1995. — Vol. 60, №3. — P. 703-710.
79. Back T.G., Dyck B.P. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* — 1996. — №22. — P. 2567-2568.
80. Back T.G., Dyck B.P., Nan S. // *Tetrahedron*. — 1999. — Vol. 55, №11. — P. 3191-3208.
81. Back T.G., Moussa Z., Parvez M. // *J. Org. Chem.* — 2002. — Vol. 67, №2. — P. 499-509.
82. Khokhar S.S., Wirth T. // *Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.)*. — 2004. — Vol. 43, №5. — P. 631-633.
83. Grossman R.B., Trupp R.J. // *Canad. J. Chem.* — 1998. — Vol. 76, №9. — P. 1233-1237.
84. Cui X.-L., Brown R.S. // *J. Org. Chem.* — 2001. — Vol. 65, №18. — P. 5653-5658.

Надійшла до редакції 12.12.2008 р.