

Г. А. Швехгеймер

СПИРОСОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ АДАМАНТАНОВЫЙ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЙ ФРАГМЕНТЫ

(ОБЗОР)

Впервые обобщены, систематизированы и проанализированы данные по синтезу соединений, содержащих адамантановый и гетероциклический фрагменты, имеющие общий атом углерода.

ВВЕДЕНИЕ

Спиросоединения, в которых узловой атом углерода является частью гетероциклического ядра, представляют потенциальный интерес в качестве биологически активных веществ, компонентов фотохромных систем, композиций для регистрации информации.

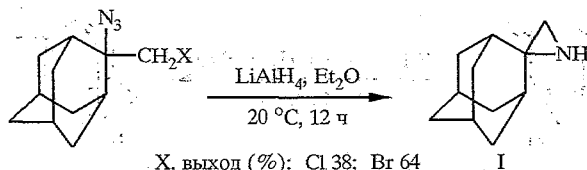
Несмотря на большое число публикаций, посвященных синтезу и исследованию спиросоединений, в которых узловым атомом является атом углерода, принадлежащий адамантану и различным гетероциклическим системам, до сих пор отсутствуют работы, обобщающие литературные данные в этой области. Из большого числа обзоров, посвященных химии адамантана, лишь в трех из них [1—3] упоминаются единичные примеры такого типа соединений.

В настоящем обзоре обсуждаются литературные данные по синтезу спиросоединений, содержащих адамантановый и гетероциклический фрагменты. Химические свойства таких соединений рассматриваются лишь в тех случаях, когда имеет место превращение гетероциклического фрагмента с образованием другой гетероциклической системы. Если в спиросоединении гетероциклический фрагмент состоит из нескольких гетероциклических ядер, то это соединение рассматривается как производное ближайшей к адамантановому фрагменту гетероциклической системы.

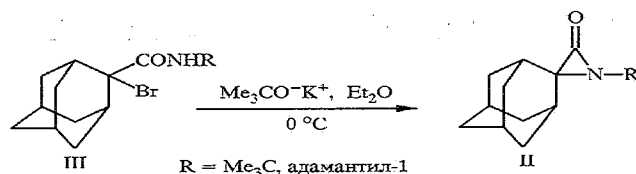
1. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ТРЕХЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

1.1. Азотсодержащие гетероциклы

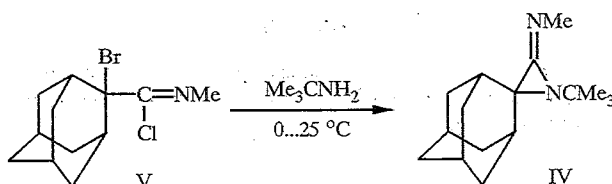
Спиро(адамантан-2,2'-азиридин) (I) синтезирован действием алюмогидрида лития на 2-азидо-2-галогенметиладамантаны [4]:



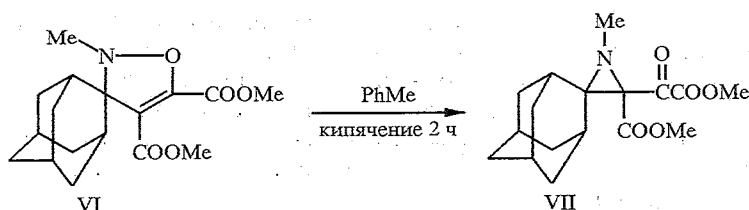
N-Замещенные спиро(адамантан-2,2'-азиридин)-3'-оны (II) образуются в результате обработки амидов (III) *трет*-бутилатом калия [5]:



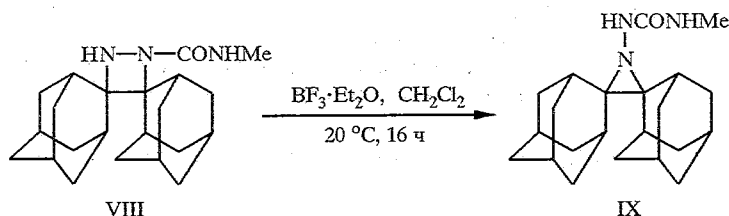
Синтез производного азиридина (IV) осуществлен (выход 80%) циклоконденсацией имидохлорида (V) с *трет*-бутиламином [6]:



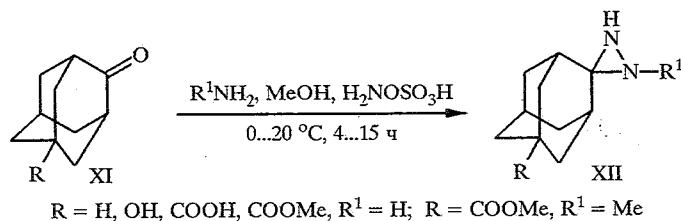
При кипячении соединения VI в толуоле изоксазольный цикл рециклизуется в азиридиновый и с выходом 88% образуется производное азиридина (VII) [7]:



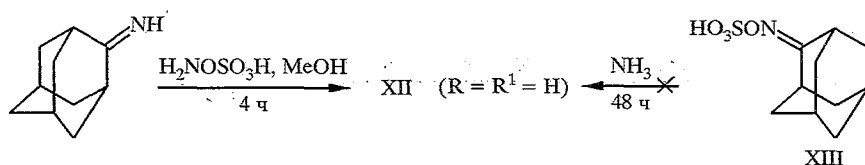
В присутствии эфира трехфтористого бора семикарбазид (VIII) при обычной температуре превращается в соединение IX с выходом 37% [8]:



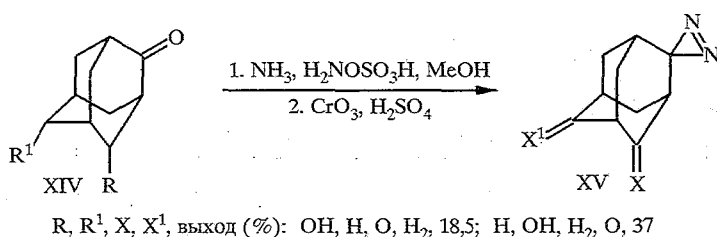
При действии гидросиламин-О-сульфокислоты (X) и аммиака [9—11] или метиламина [11] на кетоны (XI) образуются производные диазиридина (XII) (выходы 62...72%):



Изучив реакции имина адамантанона с X или аммиака с соединением XIII, авторы [12] установили, что производные диазиридина XII ($\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}$) образуются только в результате первой реакции:



Гидроксипроизводные адамантана (XIV) при последовательном действии аммиака и X ($-7 \dots -5^\circ\text{C}$, 53 ч), а затем хромового ангидрида и серной кислоты (20°C , 2 ч) превращаются в диазирины (XV) [13]:

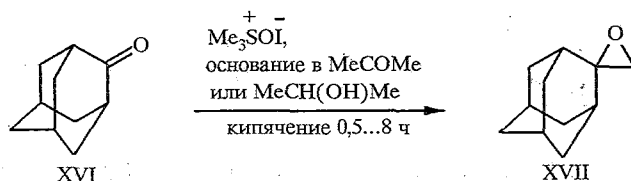


В аналогичных условиях адамантан-2,4-дион или адамантан-2,6-дион превращаются в биспиро(адамантан-2,3',4,3'-диазиридин) (выход 6,5%) или в биспиро(адамантан-2,3',6,3'-диазиридин) (выход 28,4%) и соединение XV ($\text{X} = \text{H}_2$, $\text{X}^1 = \text{O}$) (выход 24,7%) [13].

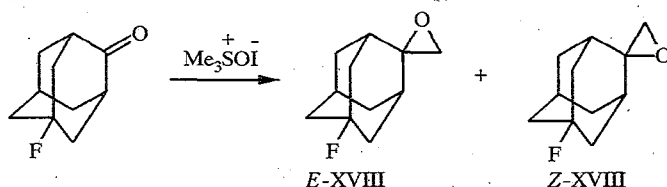
Диазиридин XII ($\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}$) синтезирован с выходом 48,5% из адамантана (XVI) действием аммиака и хлорамина в метаноле [14].

1.2. Кислородсодержащий гетероцикл

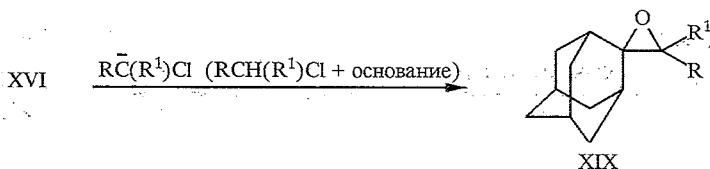
Спиро(адамантан-2,2'-оксиран) (XVII) образуется с выходом 82...96% в результате реакции кетона XVI с диметилсульфоксией метилидом (образуется *in situ* при действии едкого натра [15] или $\text{Me}_3\text{CO}^-\text{K}^+$ [16] на йодид триметилсульфоксония) [15—17]:



При реакции 5-фторадамантана с йодидом триметилсульфоксония получается смесь *E*- и *Z*-изомеров 5-фторспиро(адамантан-2,2'-оксирана) (XVIII) в соотношении 35 : 65 [18]:

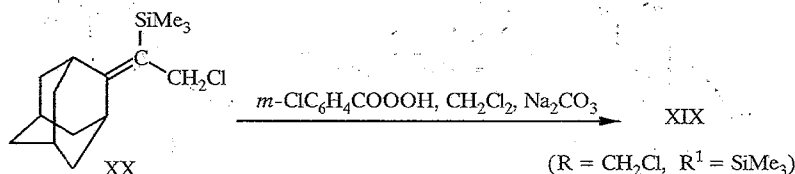


Анионы $\text{RC}^-(\text{R}^1)\text{Cl}$, образующиеся из $\text{RCH}(\text{R}^1)\text{Cl}$ при действии MeCH(Et)Li [19, 20], $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{NLi}$ [21] или NaOH [22], реагируют с кетоном XVI, образуя оксираны (XIX):

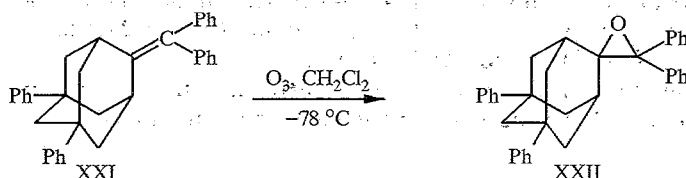


R, R¹, выход, %: Me₃Si, Me, 60 [19]; Me₃Si, H, 95 [20]; бензотиазол-2-ил, H, 65 [21]; 2-метоксипирролидин-1-илсульфокси, H, 47 [22]

Оксиран XIX (R = CH₂Cl, R¹ = SiMe₃) получен с выходом 70% при окислении производного адамантана (XX) *m*-хлорнадбензойной кислотой [23]:

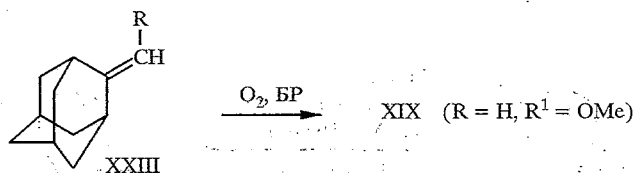


5,7-Дифенил-2-(дифенилметилен)адамантан (XXI) при действии озона превращается в производное оксирана (XXII) (выход 40%) [24]:

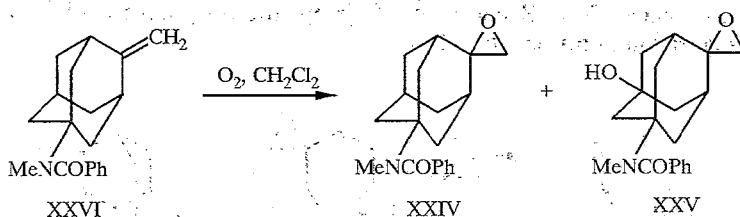


Довольно часто для получения спиро(адамантаноксиранов) использовалась реакция фотоокисления непредельных производных адамантана.

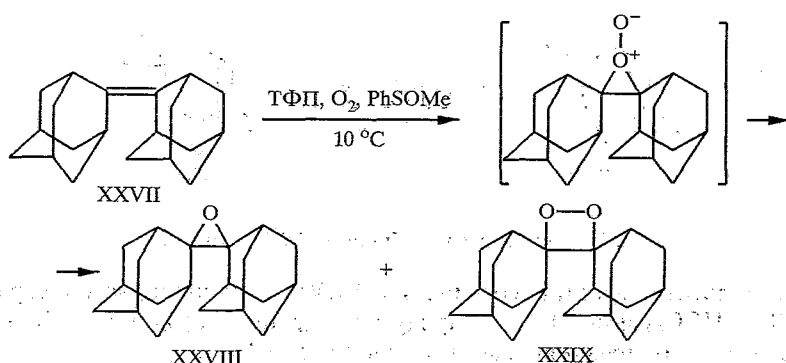
При фотоокислении 2-метоксиметилиденадамантана (XXIII, R = OMe) в присутствии сенсibilизатора — красителя бенгальского розового (БР) — с выходом 12% получен оксиран XIX (R = H, R¹ = OMe) [25].



Смесь двух соединений (XXIV и XXV) (выходы 5 и 26%) образуется в результате окисления алкена (XXVI) в присутствии ATCC 7159 (*Beauveria sulfurescens*) [26]:



Окисление адамантилиденадамантана (XXVII) кислородом в присутствии тетрафенилпорфирина (ТФП) при облучении натриевой лампой высокого давления (250 W) приводит к оксирану (XXVIII) и 1,2-диоксану (XXIX). Соотношение образующихся соединений зависит от используемого растворителя и особенно от того, проводится ли реакция в присутствии метилфенилсульфоксида или без него [27]:



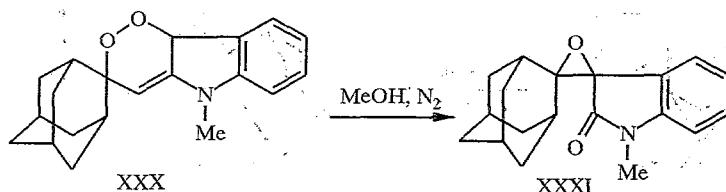
Растворитель, выход (%) XXVIII и XXIX в присутствии или в отсутствие PhSOMe: PhH, 97 и 3 или 6 и 93; CCl₄, 100 и 0 или 13 и 86; CH₂Cl₂, 26 и 75 или 2 и 99

Окисление соединения XXVII кислородом в присутствии производных ТФП в бензоле приводит к смеси XXVIII и XXIX в различных соотношениях: в присутствии Mn(TФП)Cl — 84% XXVIII и 11% XXIX; в присутствии Fe(TФП)Cl — 72% XXVIII и 26% XXIX; в присутствии Mn(TФП)Cl и бицикло[3.3.1]нониленбицикло[3.3.1]нона — 88% XXVIII и 12% XXIX; без производных ТФП — 6% XXVIII и 94% XXIX [28].

Оксиран XXVIII образуется с выходом 71% при окислении соединения XXVI кислородом в присутствии St(NO₃)₂ в ДМФА при -78 °C в течение 1 ч [29].

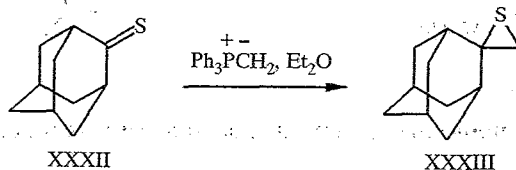
Практически с количественным выходом синтезировано производное оксирана XIX (R = OSiMe₃, R¹ = H) реакцией соединения XXIII (R = OSiMe₃) с диметилоксираном в ацетоне и дихлорметане при -40 °C в течение 3 ч в атмосфере азота [30].

Соединение XXX при растворении в метаноле при -10 °C в течение 3,5 ч подвергается рециклизации с образованием производного оксиндола (XXXI) (выход 62%) [31]:

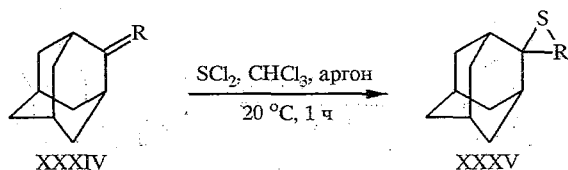


1.3. Серусодержащий гетероцикл

Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения адамантантиона (XXXII) с илдом Ph₃P⁺C⁻H₂ (образуется in situ при действии BuLi на Ph₃PCH₂X) приводит к спиро(адамантан-2,2'-тирану) (XXXIII) с выходом 80% [32]:

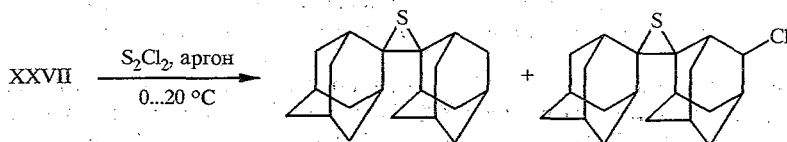


Соединение (XXXIV) реагирует с двухлористой серой при 20 °C в атмосфере аргона и с выходом 43% образуется производное тирана (XXXV) [33]:

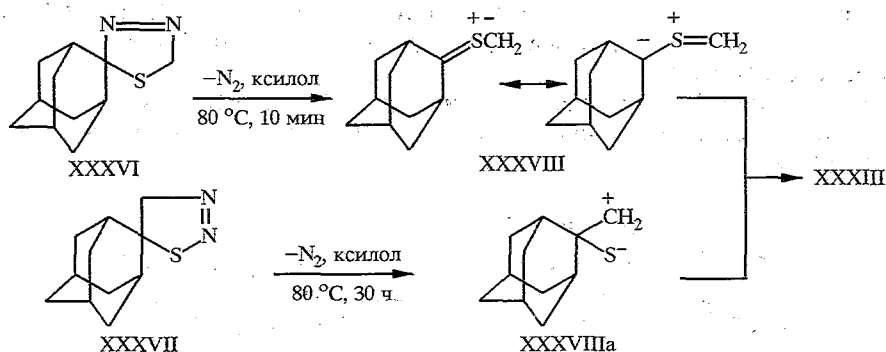


$R = 2,3\text{-}(\text{метоксикарбонил})\text{бицикло}[2.2.1]\text{гептиден-7}$

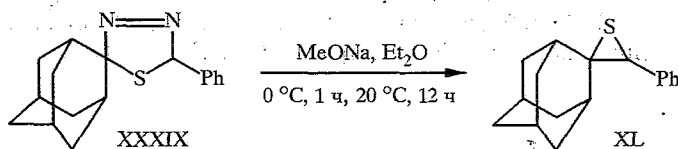
В результате реакции соединения XXVII с однохлористой серой при 0...20 °С в HSCl_3 или CH_2Cl_2 наряду с внедрением серы по двойной связи наблюдается хлорирование адамантового ядра [34]:



Производные тиазолидинов (XXXVI и XXXVII) при нагревании в ксилоле теряют молекулу азота и дают тиокарбониллиды (XXXVIII или XXXVIIIa), которые циклизуются в тиран XXXIII (выходы 94 и 70% соответственно) [35]:

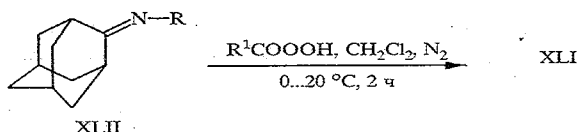
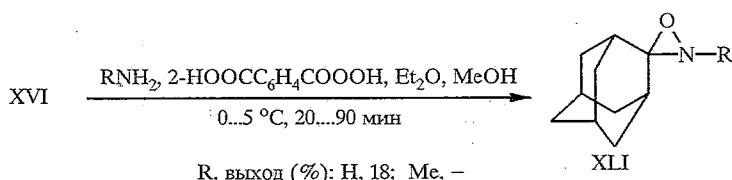


Спиросоединение (XXXIX) при действии метилата натрия с выходом 94% рециклизуется в производное тирана (XL):



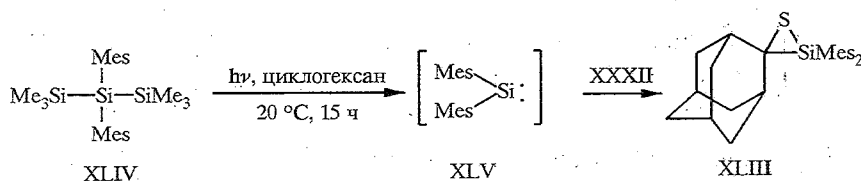
1.4. Гетероциклы с двумя различными гетероатомами

Синтез производных оксазиридина (XLI) осуществлен двумя способами: действием аммиака или метиламина на кетон XVI в присутствии монопероксифталевой кислоты [36] либо окислением азометинов (XLII) надкислотами R^1COOOH [37, 38]:

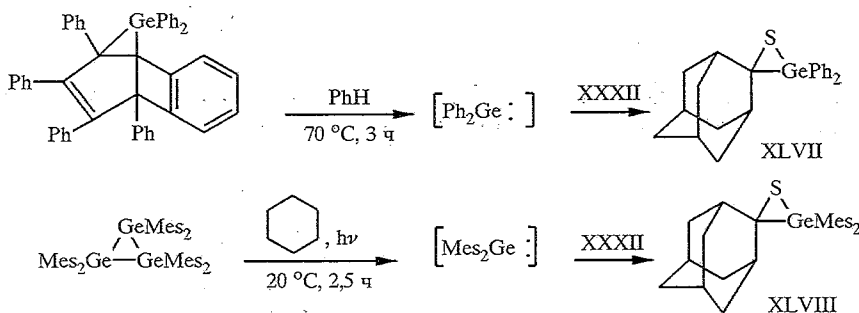


R, R^1 , выход, %: Bu, Me, 71; PhCH₂, Me, 60; циклогексил, Me, 82; адамантил-1-метил, Me, 85; адамантил-1-метил, Me, 18 [37]; PhCH₂, Ph, 95 [38]

Спиросоединение (XLI), содержащее силатациклопропановый цикл, синтезировано с выходом 29% при облучении тиокетона XXXII и 2,2-димезитил-1,1,1,3,3,3-гексаметилтрисилана (XLIV) в кварцевой трубке при 20 °C в течение 15 ч. В реакции, очевидно, промежуточно образуется димезитилсилилен (XLV) [39]:



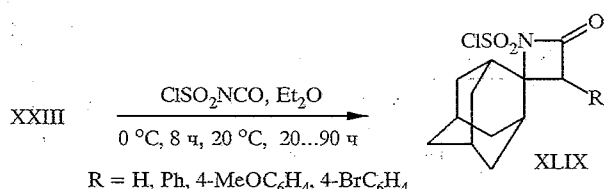
Промежуточное образование дифенилгермилена [40] или димезитилгермилена [40, 41] постулируется в реакциях тиокетона XXXII с соответствующими германийорганическими соединениями. Взаимодействие тиокетона XXXII с соединением (XLVI) при 70 °C в бензоле приводит к производному герматиирана (XLVII) [40], а реакция гексамезитилциклотригермана с тиокетоном XXXII в циклогексане при 20 °C и облучении ртутной лампой низкого давления — к соединению (XLVIII) (выход 53%) [40, 41]:



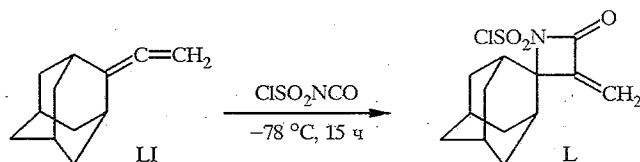
2. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

2.1. Азотсодержащие гетероциклы

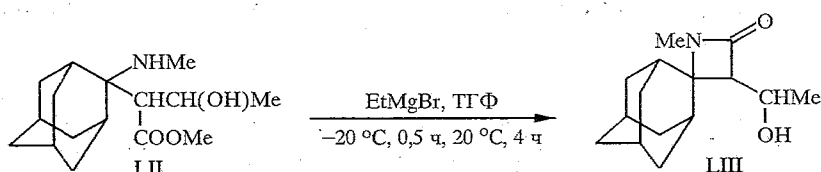
Единственным описанным методом синтеза спиро(адамантаназетидино) (XLIX) (выходы 51...100%) является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения производных адамантана (XXIII) с хлорсульфонил-изоцианатом в атмосфере инертного газа [4, 42—44]:



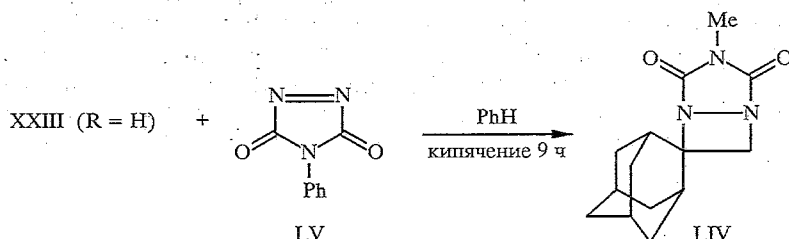
Производное азетидинона (L) образуется с выходом 41% в результате взаимодействия кумулена (LI) с хлорсульфонилоизоцианатом [45]:



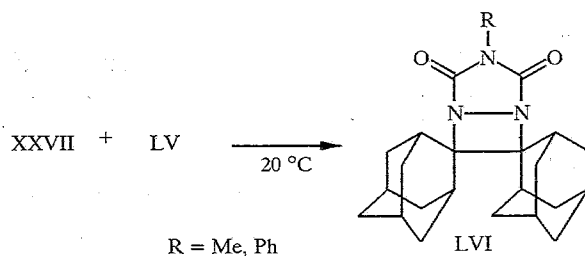
При действии этилмагнийбромида эфир β-аминокислоты (LII) циклизуется в спирособъединение (LIII) с выходом 33% [42]:



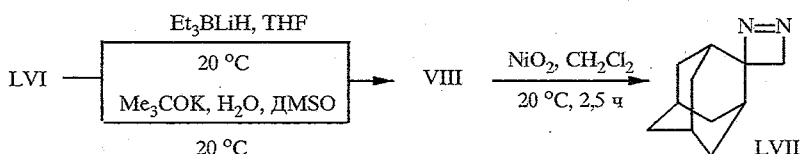
Соединение (LIV), содержащее бициклическое гетероциклическое ядро, синтезировано циклоприсоединением олефина XXIII (R = H) с уразолом (LV, R = Ph) [4]:



Адамантилиденадамантан XXVII реагирует с производным уразола LV при 20 °C и с высокими выходами образуются аддукты (LVI) [46, 47]:

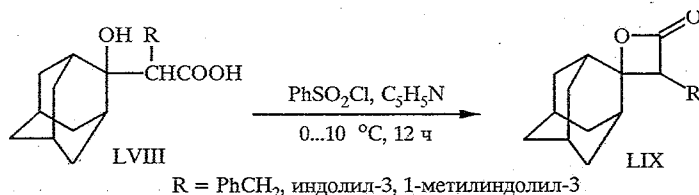


Превращение аддукта LVI в циклический семикарбазид VIII осуществлено двумя путями: действием Et₃BLiH в ТГФ при 20 °C в течение 4,5 ч (выход 87%) или реакцией с Me₃CO⁻K⁺ в H₂O-ДМСО при 20 °C в течение 50 мин (выход 58%) [8]. Семикарбазид VIII при обработке диоксидом никеля превращается в производное диазетина (LVII) [8]:

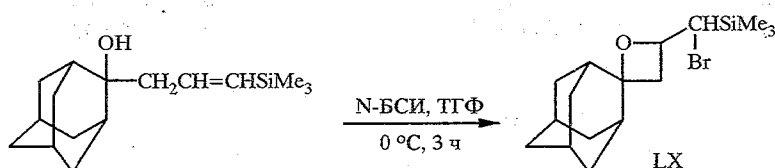


2.2. Кислородсодержащие гетероциклы

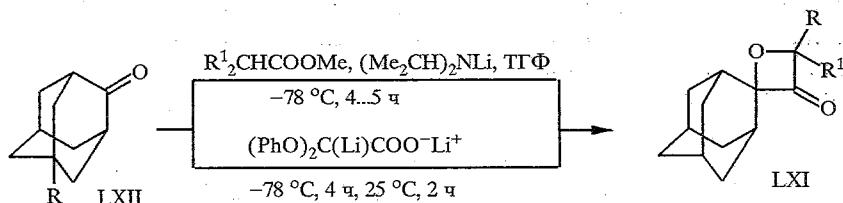
Внутримолекулярная циклизация β -гидроксикислот (LVIII) под действием бензолсульфохлорида приводит к производным оксетана (LIX); выходы 62...90% [31, 48]:



2-Гидрокси-2-[3-(триметилсилил)проп-2-ен-1-ил]адамантан при обработке N-бромсукцинимидом легко циклизуется, образуя соединение LX; выход 80...92% [49, 50]:

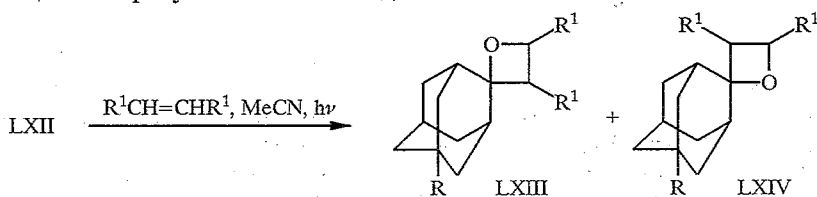


Для синтеза производных оксетана (LXI) были исследованы реакции кетонов (LXII) с эфирами $\text{R}_2^1\text{CHCOOMe}$ в присутствии $(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{NLi}$ или с дилитиевыми производными $(\text{PhO})_2\text{CH}(\text{Li})\text{COO}^-\text{Li}^+$ [51, 52]:



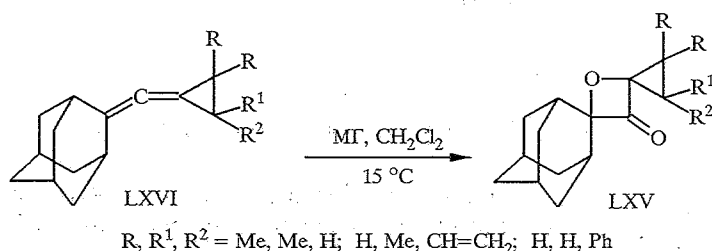
R, R¹, выход, %: H, Me, 85; H, PhO, 40; H, PhCH₂O, 3,5; F, Me, -

Изучив фотодипольное присоединение кетонов LXII с динитрилом фумаровой кислоты или с *цис*-1,2-диэтоксиэтиленом при облучении Xe/Hg лампой 1 kW в течение 48 ч авторы [53, 54] установили, что соотношение образующихся продуктов (LXIII и LXIV) ~60 : 40; в то же время при низких степенях превращения образуются только соединения LXIII:

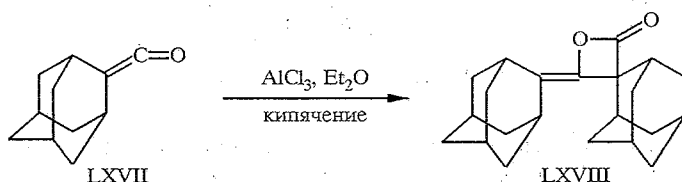


R = F, Cl, Br, OH, Ph, Me₃C; R¹ = CN, OEt

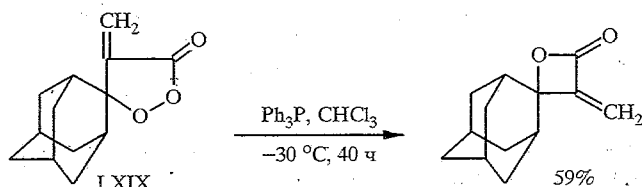
Спиросоединения (LXV) синтезированы с выходами 7...12% окислением кумуленов (LXVI) кислородом под облучением галогеновыми лампами 1kW в присутствии сенсibilизатора — красителя МГ [55]:



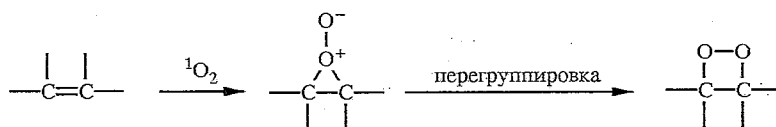
Кетен (LXVII) в присутствии хлорида алюминия дает димер (LXVIII); выход 50% [56]:



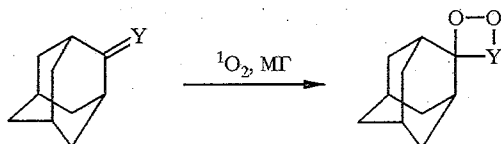
Сужение цикла с потерей атома кислорода претерпевает соединение LXIX при обработке трифенилфосфином при $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ в хлороформе [57]:



Основным методом синтеза спироадамантан-1,2-диоксетанов является фотоокисление непредельных производных адамантана с семициклической двойной связью, как правило, в присутствии сенсibilизаторов. В этих реакциях реагент — синглетный кислород.

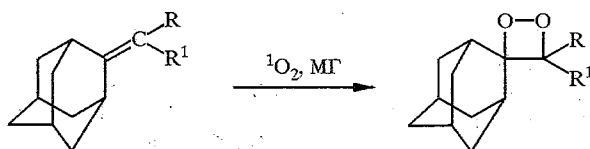


Ряд авторов проводили окисление синглетным кислородом в присутствии красителя МГ.



Перечислены: Y, (условия), выход, %, [ссылка]: камфилиден (лампа 500 W, растворители CH_2Cl_2 , MeCN, MeOH, Me_2CO), —, [58]; адамантилиден, (вольфрамо-йодная лампа 500 W, CH_2Cl_2 , фильтр Corning 3060, 2,4-ди(третбутил)фенол), 66, [59]; адамантилиден, (окисление комплексом $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{O}_3$), 85, [60]; 10-метилкарбазолиден-9, (CH_2Cl_2), 100, [61]; метокси-(7-ацетоксинафтил-2)метилен, (натриевая лампа 250 W, CH_2Cl_2), 84, [62]; метоксиметилен, (CH_2Cl_2), 100, [63]; ксантилиден-9, —, 80, [64]

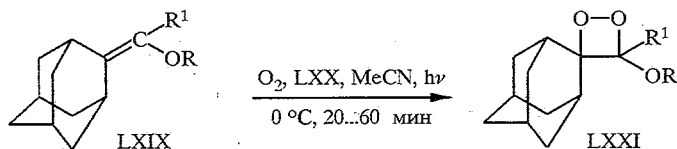
Описано окисление метиленадамантана и его замещенных в присутствии красителя МГ.



Перечислены: R, R¹, (условия), выход, %, [ссылка]: H, H, (здесь и далее лампа 150 W, CCl₄), -; Ph, Ph, -; CRR¹ = флюоренилиден, 70; Me, Me, -; H, OPh, 25; H, 4-BrC₆H₄O, 25; H, PhCH₂O, 23; OPh, OPh, 89; H, N-морфолинил, -; H, SPh, -; -CS(CH₂)₃S, -, [51]; H, S, Ph, (натриевая лампа 150 W, CDCl₃), -, [65]; H, PhO, (здесь и далее натриевая лампа высокого давления 500 W, ТГФ), 75; H, 4-ClC₆H₄O, 66; H, 4-MeC₆H₄O, 31; H, 4-MeOC₆H₄O, 55, [66]; OMe, 3-OPO₃Na₂-фенил, -, [67]; OMe, 2-гидроксинафтил-6, (натриевая лампа 1 kW, CH₂Cl₂), -, [68]; 4-ацетоксифенил, -CH₂CH₂R², (натриевая лампа 1 kW, диоксан (Ds)), 95, [69]; 4-гидроксифенил, O(CH₂)₃COONC(O)(CH₂)₂C(O), (натриевая лампа 1 kW, CH₂Cl₂), -, [70]; OMe, 3-OPO₃Na₂-нафтил-1, (здесь и далее натриевая лампа высокого давления 250 W Amberlist 120 — пиридинийсульфат, Na₂PO₄, CH₂Cl₂), 100; MeO, 6-OPO₃Na₂-нафтил-1, 96; MeO, 6-OPO₃Na₂-нафтил-2, 57; MeO, 7-OPO₃Na₂-нафтил-2, 59, [71]

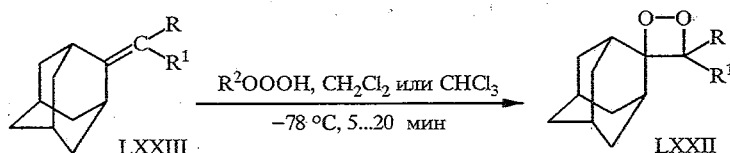
О синтезе производных 1,2-диоксетанов фотоокислением алкена XXVI в присутствии ТФП см. выше [27, 28].

В качестве сенсibilизатора фотоокисления производных адамантана (LXIX) был использован 9,10-дицианоантрацен (LXX); выходы 1,2-диоксетанов (LXXI) — 92...95%:



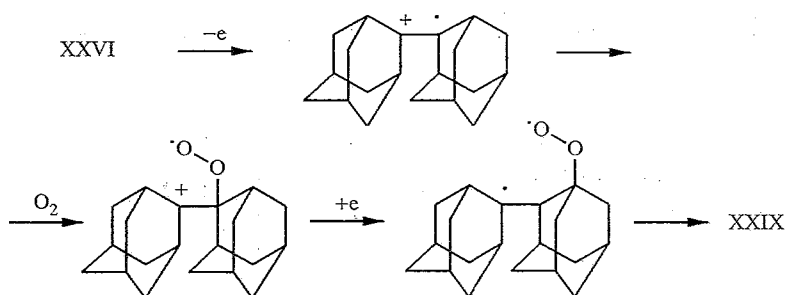
R, R¹ = Me, Ph; Me, нафтил-1; Me, нафтил-2; PhCH₂, Ph; Me, дифенил-4

В двух работах [73, 74] сообщается о синтезе 1,2-диоксетанов (LXXII) окислением алкенов (LXXIII) триоксидами R²OOOH при -78 °C:

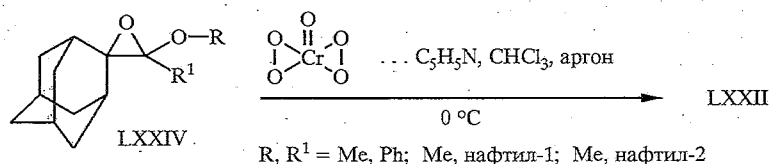


R, R¹, R², выход, %: CRR¹ = адамантилиден, Me₂C(OH), 24; CRR¹ = адамантилиден, Me₂C(OCHMe₂), 12; CRR¹ = адамантилиден, MeC(OEt)₂, 54; CRR¹ = адамантилиден, PhCO, 16, [73]; OMe, 3-HOC₆H₄, Et₃Si, 47; OMe, H, Et₃Si, 34; H, Ph, Et₃Si, -, [74]

Авторы [75] провели электрохимическое окисление адамантилиденадамантана XXVI в диоксетан XXIX (выход 85%) кислородом в присутствии Bu₄N⁺ClO₄⁻ в CH₂Cl₂ на платиновом электроде при постоянном потенциале 1,6 В и предлагают следующую схему процесса:

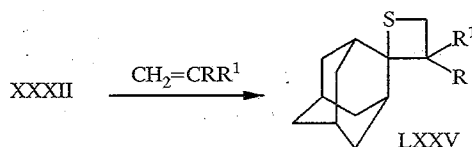


Оксираны (LXXIV) под действием комплекса оксида-пероксида хрома с пиридином при 0 °С в инертной атмосфере рециклизуются, превращаясь в производные 1,2-диоксетана LXXII с выходами более 80% [76]:



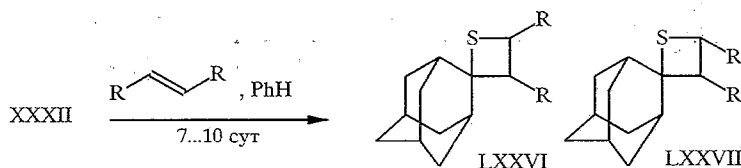
2.3. Серусодержащие гетероциклы

Региоселективно протекает фотоциклоприсоединение тиокетона XXXII с алкенами $RR^1C=CH_2$ и образуется по одному изомеру производных тиетана LXXV [77, 78]:



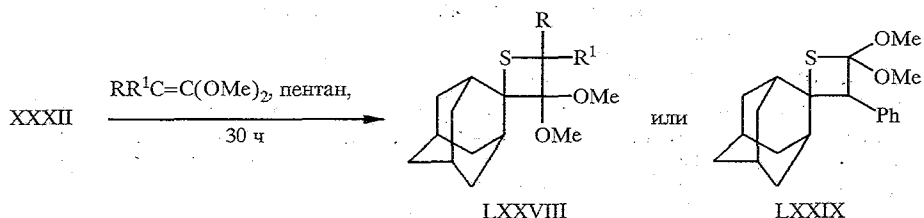
Перечислены: R, R¹, условия, выход, %, [ссылка]: H, OEt или CN, ампула, циклогексан, $h\nu$ (λ 254 нм), 40 мин, 50 или 70, [77]; Ph, Ph, здесь и далее ртутная лампа 450 W с фильтром Corning 3-72 (λ 420 нм), 5...8 сут, 8; H, OEt, 72; H, CN, 60; Me, Ph, 31, [78]

При взаимодействии тиокетона XXXII с замещенными этиленами *транс*- $RCH=CHR$ при облучении ртутной лампой (λ 420 нм) образуется смесь стереоизомеров (LXXVI и LXXVII) [78]:



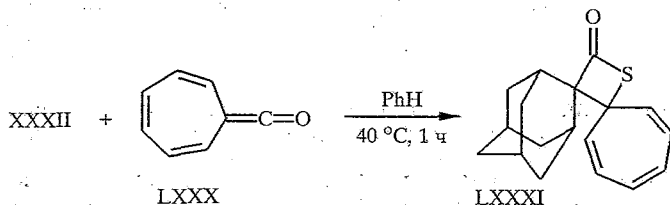
R, соотношение LXXVI : LXXVII: CN 1 : 1; Ph 15 : 1

Регионаправленность фотохимического циклоприсоединения тиокетона XXXII с алкенами $RR^1C=C(OMe)_2$ при облучении ртутной лампой высокого давления 125 W в инертной атмосфере определяется природой заместителей в олефине: при R, R¹ = H, H; H, Me и Me, Me с выходами 42...90% образуются тиетаны (LXXVIII), а при R = H, R¹ = Ph — тиетан (LXXIX) с выходом 24% [79]:

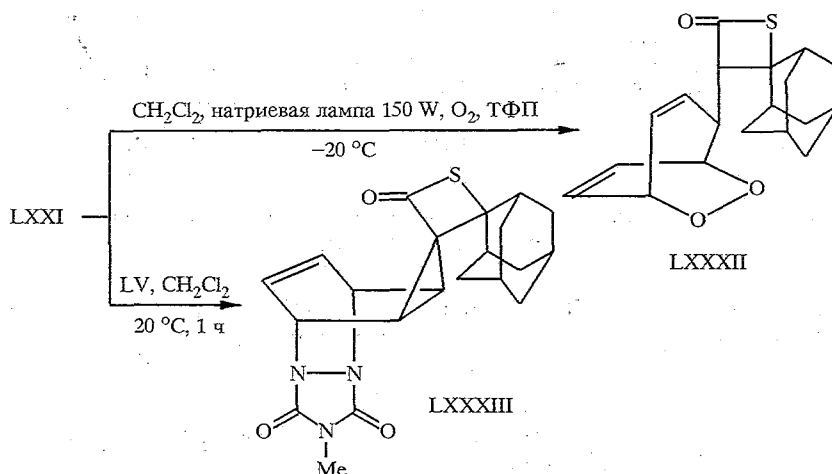


Реакция протекает через образование соответствующих бирадикалов [79].

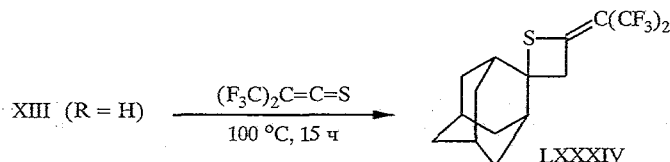
Кетен LXXX, образующийся при действии триэтиламина на хлорангидрид циклогепта-2,4,6-триенкарбоновой кислоты, реагирует с тиокетонем XXXII при 40 °С с образованием спиросоединения LXXXI (выход 69%) [80]:



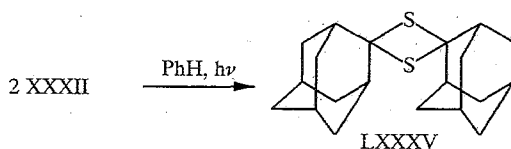
Аддукт LXXXI при фотохимическом окислении дает соединение LXXXII (выход 72%), а при реакции с уразолом LV (R = Me) — продукт циклоприсоединения LXXXIII (выход 83%) [80]:



Циклоконденсацию алкена XXIII (R = H) с бис(трифторметил)тиокетонем проводили при нагревании в ампуле при 100 °С в течение 15 ч; выход аддукта LXXXIV составил 40% [81, 82]:

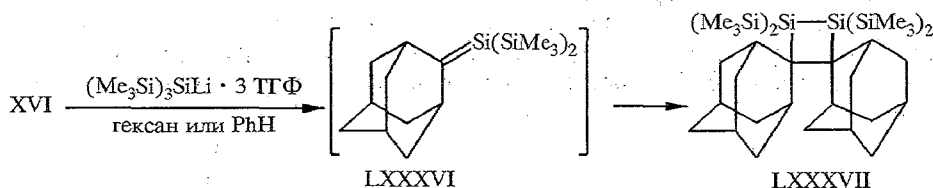


При облучении тиокетона XXXII светом с длиной волны λ 420 нм в бензоле с выходом 72% образуется димер (LXXXV) [78]:



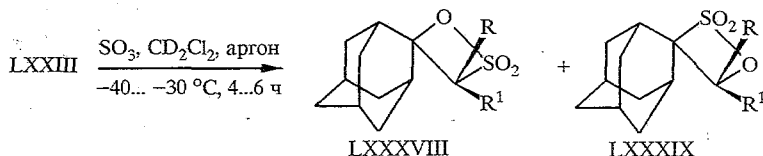
2.4. Кремнийсодержащий гетероцикл

Имеется единственная статья, в которой описывается реакция кетона XVI с комплексом $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiLi} \cdot 3 \text{ ТГФ}$, приводящая к силену LXXXVI, самопроизвольно димеризующемуся в диспирособединение LXXXVII с выходом 80...90% [83]:



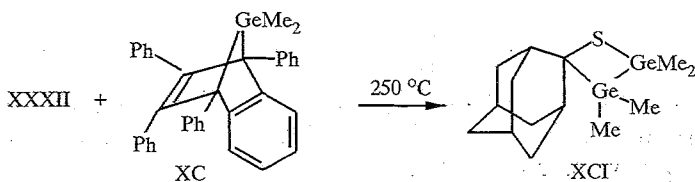
2.5. Гетероциклы с несколькими различными гетероатомами

Непредельные соединения LXXIII региоселективно реагируют с SO_3 при низкой температуре, образуя сультоны LXXXVIII. Исключение составляет дибромпроизводное LXXIII ($\text{R} = \text{R}^1 = \text{Br}$) — в этом случае образуются два соединения LXXXVIII и LXXXIX [84]:



R, R^1 , выход, %, LXXXVIII: H, H, 46; Me, H, 35; Me, Me, 77; адамантилиден, 82;
Br, Br, 50 + 34% LXXXIX

При температуре 250°C тиокетон XXXII и германийорганическое соединение XC образуют производное дигерматистана XCI [85]:

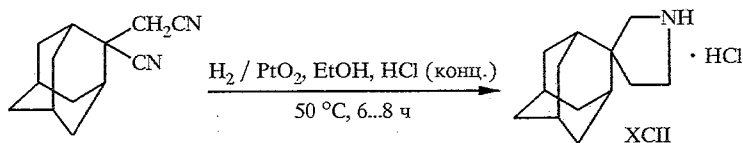


3. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

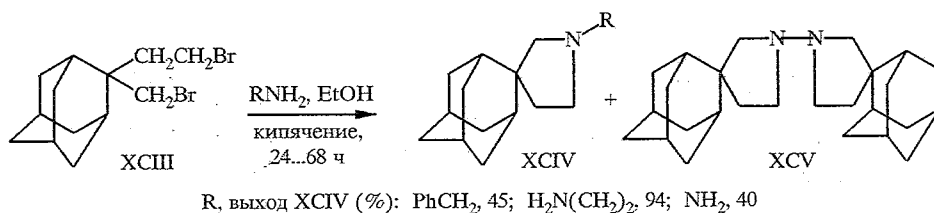
3.1. Азотсодержащие гетероциклы

Наиболее распространенный метод синтеза такого типа спирособединений — образование спирособиленного цикла за счет взаимодействия двух заместителей в положении 2 адамантана.

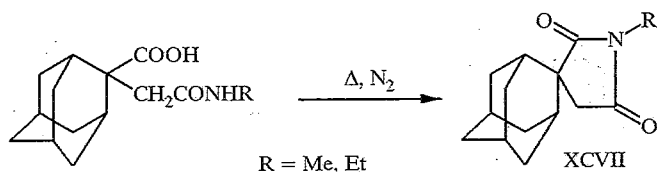
2-Циано-2-цианометиладамантан при гидрировании над оксидом платины в спирте и конц. HCl при 50°C циклизуется с выходом 63% в соединение XCII [86]:



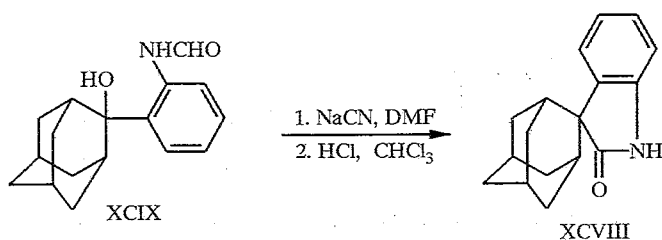
2-Бромметил-, 2-(2-бромэтил)адамантан (XСIII) превращается в производное пирролидина XСIV при обработке в спирте или ксилоле первичными аминами или гидразингидратом (в этом случае образуется также 17% соединения XСV) [87]:



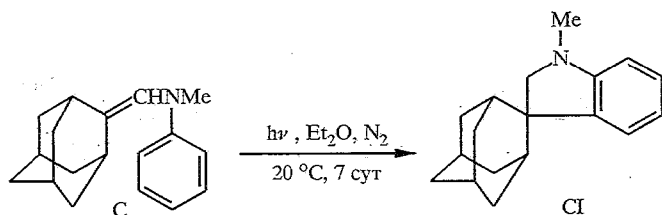
При температурах на 15 °С выше температур плавления карбоновые кислоты (XСVI) циклизируются в спиросоединения XСVII [88]:



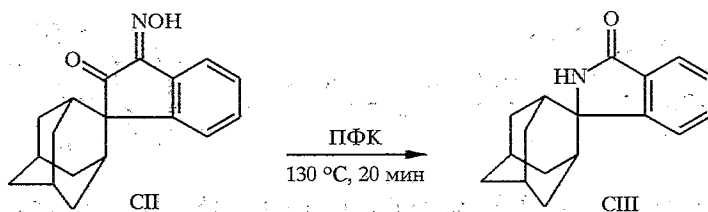
Производное оксиндола XСVIII синтезировано с выходом 93% циклоконденсацией соединения XСIX под действием хлористого водорода при 20 °С [89]:



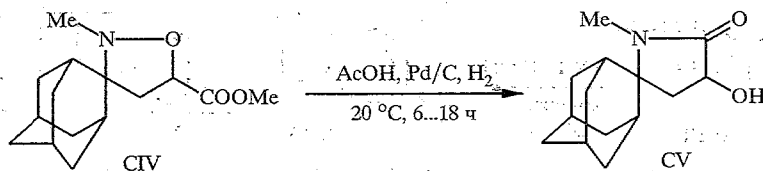
Необычная реакция внутримолекулярного циклоприсоединения протекает при облучении третичного амина С ртутной лампой 450 W в инертной атмосфере; выход продукта реакции CI — 34% [90]:



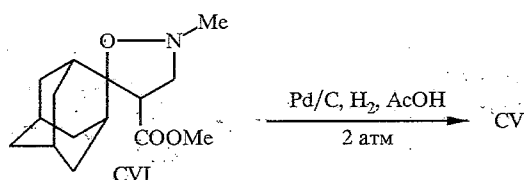
Оксим СII при нагревании с полифосфорной кислотой подвергается перегруппировке Бекмана и превращается в циклический амид СIII с выходом 34% [90]:



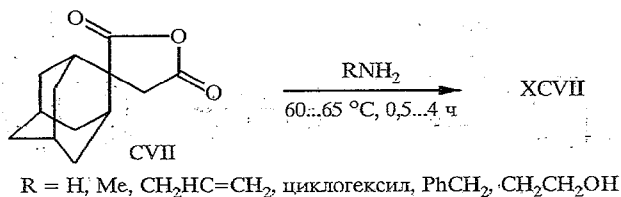
Рециклизация адамантанспироизоксазолидина (CIV) в производное пирролидина (CV) осуществлена в условиях гидрирования над палладием; выход соединения CV — 89% [91]:



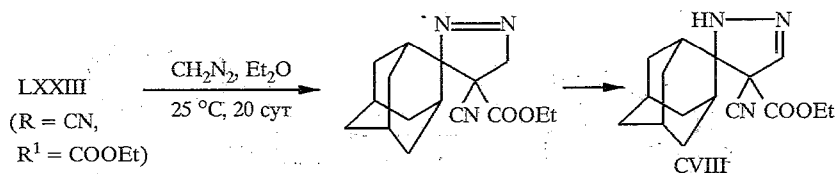
Соединение CV синтезировано гидрированием производного изоксазолидина CVI над палладием [92]:



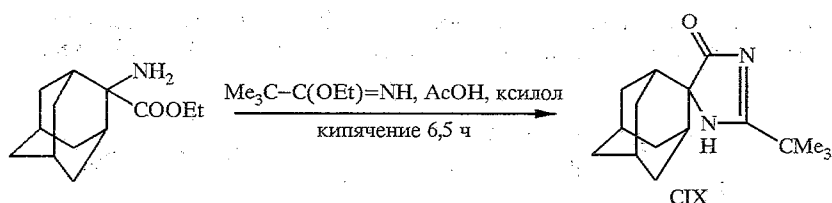
При реакции спиросоединений (CVII) с аммиаком [88] или первичными аминами [86] кислород в пятичленном цикле замещается на азот и образуются соединения XCVII с выходами 63...90%:



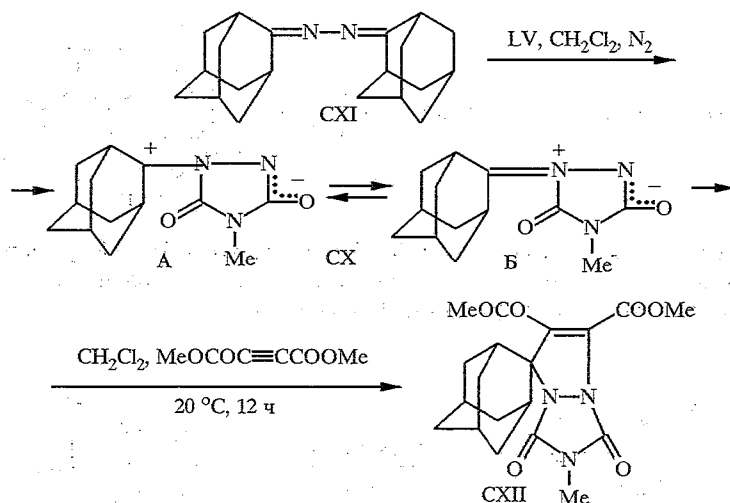
Производное пиразолина CVIII (выход 34%) получено реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения замещенного метиленадамантана LXXIII (R = CN, R¹ = COOEt) с диазометаном при 25 °C [4]:



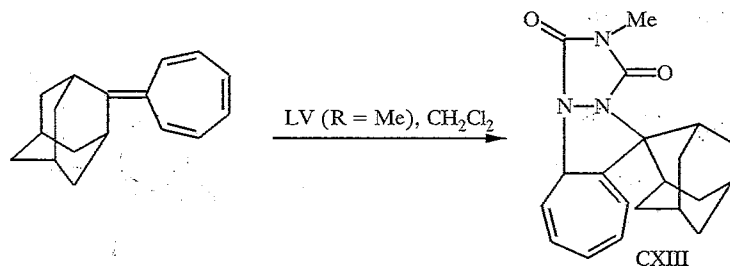
В присутствии уксусной кислоты 2-амино-2-этоксикарбониладамантан вступает в реакцию с иминоэфиром Me₃CC(OEt) = NH и в результате образуется соединение CIX [93]:



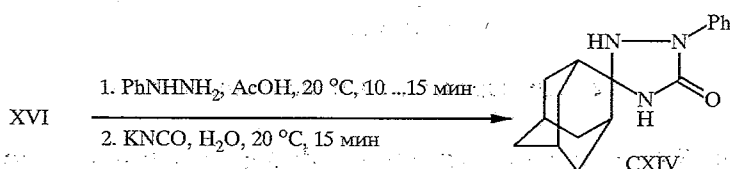
Диполь (CX), образующийся в результате экзотермической реакции из азина CXI и уразола LV ($\text{R} = \text{Me}$) и существующий в основном в форме Б, вступает *in situ* во взаимодействие с диметилowym эфиром ацетиленди-карбоновой кислоты. Продуктом реакции является соединение CXII, выход 34% [94, 95]:



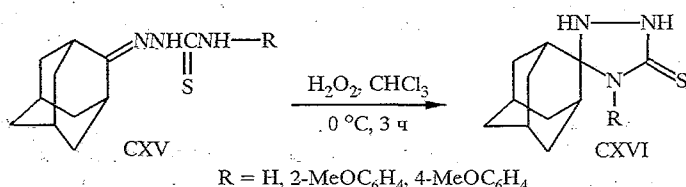
Продукт циклоприсоединения CXIII [3 + 2] 7-адамантилиденциклогепта-1,3,5-триена с уразолом LV ($\text{R} = \text{Me}$) образуется с выходом 50% [80]:



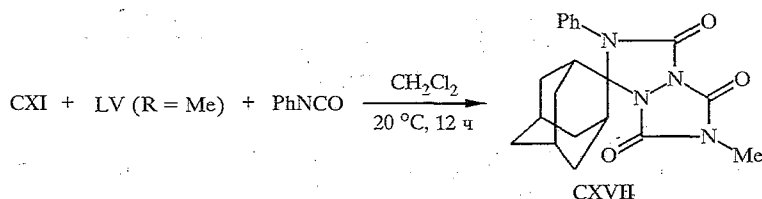
Описан двустадийный синтез производного триаколидина CXIV (выход 92%): сначала получен фенилгидразон кетона XVI, который без выделения был обработан изоцианатом калия [96]:



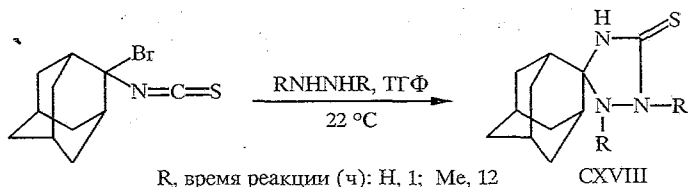
Под действием пероксида водорода при 0 °С тиосемикарбазоны CXV с хорошими выходами циклизуются в спиросоединения CXVI [97, 98]:



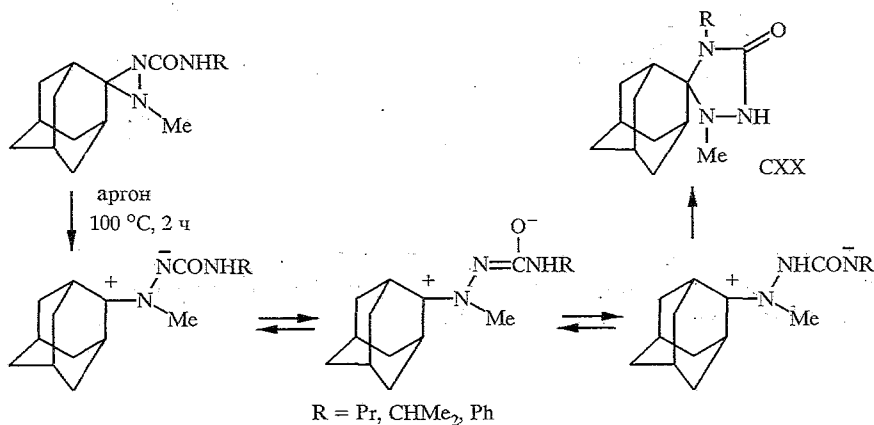
Трехкомпонентной реакцией азина CXI, уразола LV и фенилизотиоаната при 20 °С с выходом 76% синтезировано производное CXVII [94, 95]:



Для получения спиросоединений CXVIII (выходы 76...88%) использована реакция 2-бром-2-изотиоцианатоадамантана с гидразином или N,N'-диметилгидразином (в присутствии Et₃N) [99]:

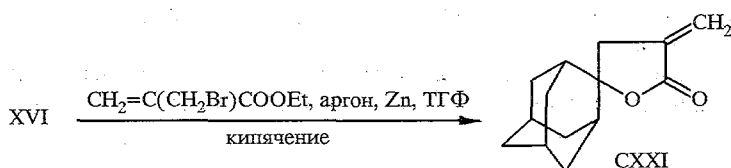


При нагревании диазетидины CXIX превращаются в производные триазилинона CXX (выходы 50...73%). Авторы [11] предлагают следующую схему рециклизации:

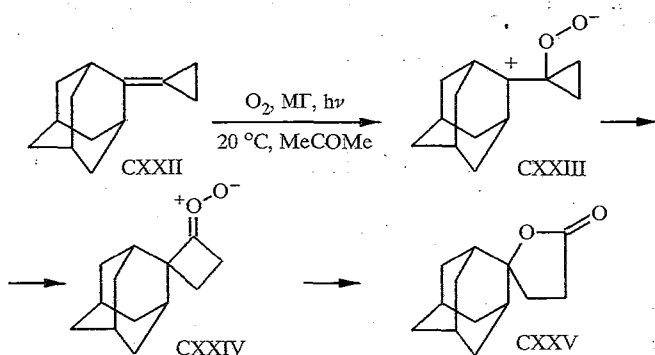


3.2. Кислородсодержащие гетероциклы

Кетон XVI вступает в реакцию Реформатского с бромэфиром $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_2\text{Br})\text{COOEt}$, образуя с выходом 24% производное адамантана CXXI [100]:

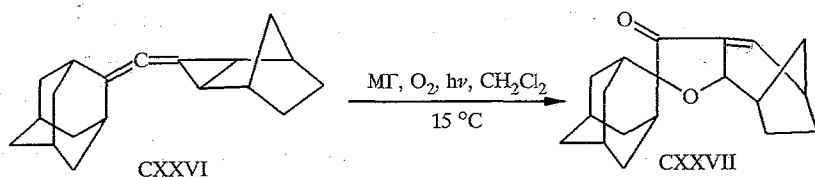


При действии кислорода на производное циклопропана СХХІІ при облучении лампой 400 W (550...770 нм) в присутствии красителя МГ вначале образуется цвиттер-ион СХХІІІ, превращающийся в карбонилпероксид СХХІV, который изомеризуется в конечный продукт реакции СХХV (выход 93%) [101]:



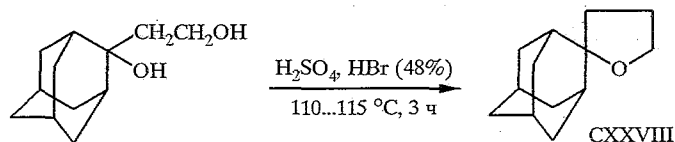
Соединение СХХV образуется с выходом 81% в результате реакции алкена СХХІІ с O_3 и $\text{P}(\text{OPh})_3$ в MeCN при -40°C в течение 20 мин [95].

Окисление кумулена СХХVІ кислородом при облучении галогеновыми лампами мощностью 1 kW в присутствии красителя МГ приводит к спиросоединению СХХVІІ (выход 38%) [49]:



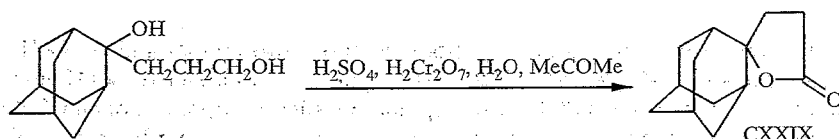
2-Циано-2-цианометиладамантан при нагревании с конц. H_2SO_4 при 90°C в течение 5 мин циклизуется, образуя с выходом 76% соединение CVII [86, 88].

2-Гидрокси-2-(2-гидроксиэтил)адамантан при нагревании с конц. H_2SO_4 и бромистоводородной кислотой при $110\text{--}115^\circ\text{C}$ в течение 3 ч превращается с выходом 93% в 3-адамантилидентетрагидрофуран (СХХVІІІ) [87]:

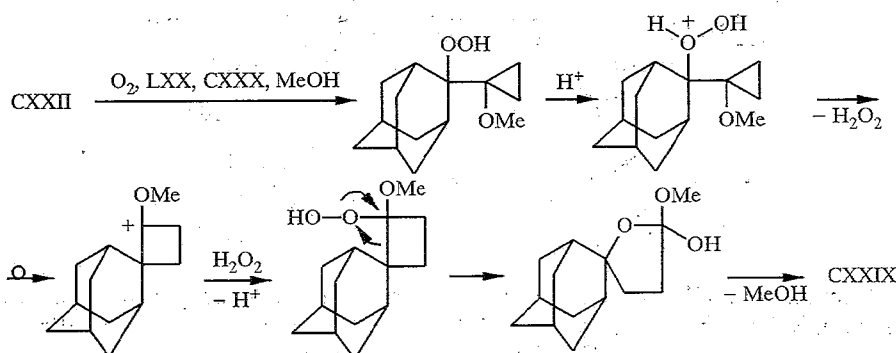


Описано еще два подхода к синтезу соединения СХХVIII: действием $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ в бензоле в присутствии CaCO_3 (выход 29%) или в пиридине (выход 8%) [102].

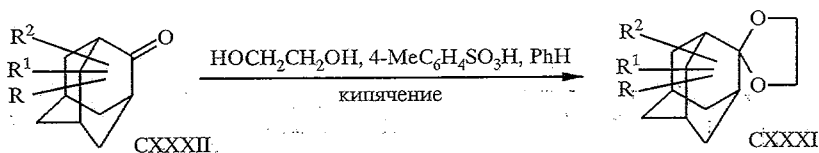
При обработке 2-гидрокси-2-(3-гидроксипропил)адамантана реактивом Джонса в ацетоне с выходом 90,5% образуется спирособъединение (СХХIX) [103]:



Образование соединения СХХIX из циклопропилиденадамантана СХХII и кислорода при облучении ртутной лампой высокого давления 50 W в присутствии 9,10-дицианоантрацена LXX и 1,4-диазацикло[3.3.0]октана (СХХХ) авторы описывают схемой [104]:

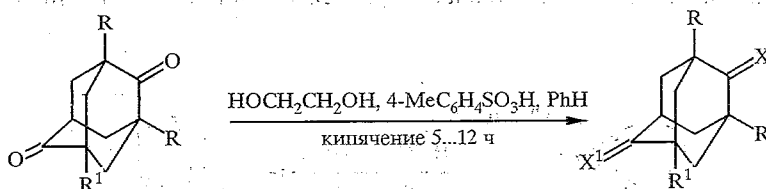


Наиболее общий и широко используемый метод синтеза спироадамантан-1,3-диоксоланов (СХХХI) — реакция кетопроизводных адамантана (СХХХII) с этиленгликолем в присутствии *para*-толуолсульфокислоты:



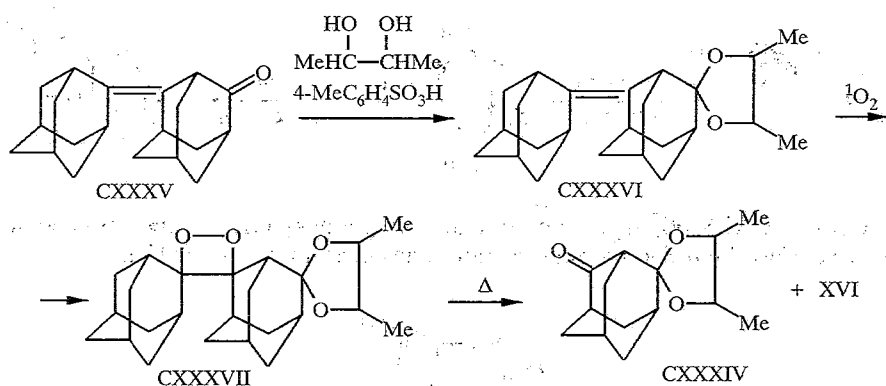
Этим методом были синтезированы соединения СХХХI: R, R¹, R², выход, %, [ссылка]:
 Н, Н, 5-Br, 95, [105]; Н, 5-OH, 4-COOEt, 6-COOEt, 79, [106]; Н, Н, 5-COOMe, 93, [107];
 Н, Н, 4-OH, 20, [108]; Н, Н, 3-OH, 74, [108]; Н, Н, 3-Cl, 51, [109]; Н, Н, 5-Br, -, [110]

Пространственными факторами, очевидно, можно объяснить тот факт, что производные адамантана СХХХII реагируют по одной или по обеим кетогруппам с этиленгликолем при кипячении в бензоле в присутствии *p*-толуолсульфокислоты [111, 112]:



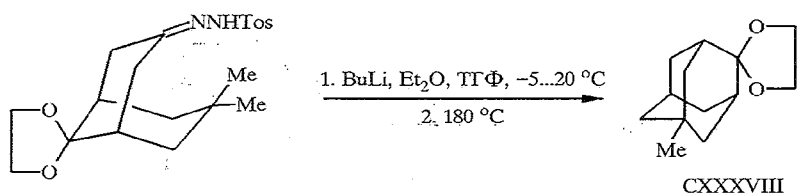
R, R¹, X, X¹, выход, %: Н, Br, -OCH₂CH₂O-, -OCH₂CH₂-, 90;
 COOEt, Н, О, -OCH₂CH₂O-, 79

Спиросоединение CXXXIV синтезировано из кетона CXXXV рядом последовательных превращений: реакцией кетона CXXXV с 1,3-дигидроксипропаном, окислением полученного соединения CXXXVI и термическим разложением образовавшегося диоксетана CXXXVII [113]:

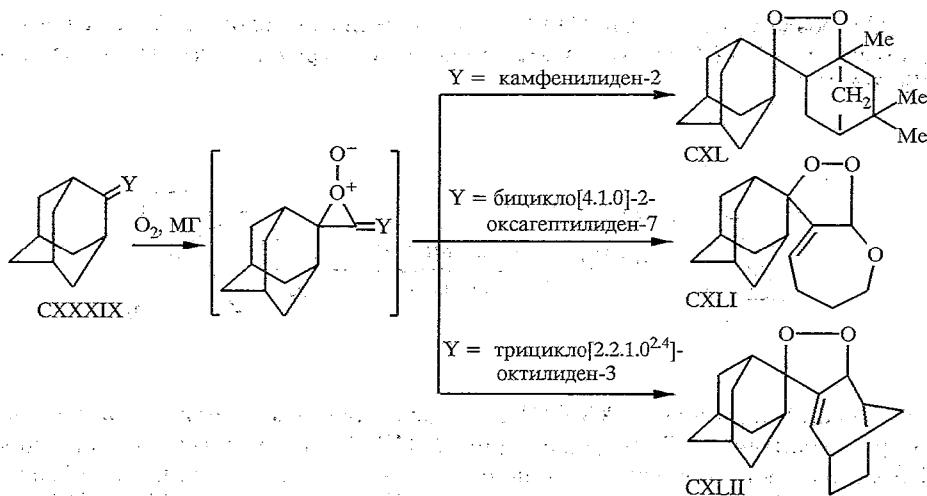


Описано получение соответствующих 1,3-диоксоланов из кетона XVII и рутина или кверцетрина [114].

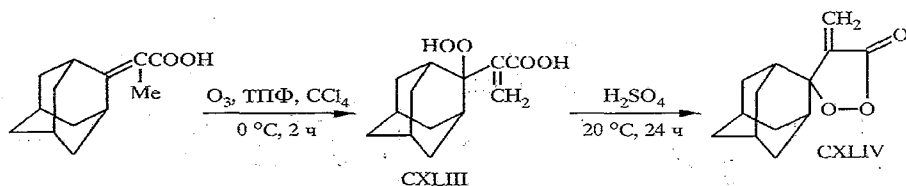
Совершенно иной путь синтеза диоксолана (CXXXVIII) описан в работе [115]:



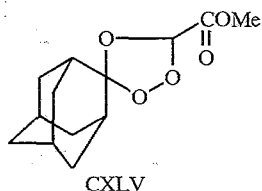
Синглетный кислород, образующийся при облучении галогенной лампой 500 W в присутствии красителя МГ в CH₂Cl₂, MeCN, Me₂CO, MeOH или MeOH-H₂O, реагирует с двойной связью непредельных соединений CXXXIX с образованием соответствующих карбонилкислот, которые перегруппировываются в спиросоединения CXL (выход [58 %]), CXLI (выход 75%) или CXLII (выход 80%) [116]:



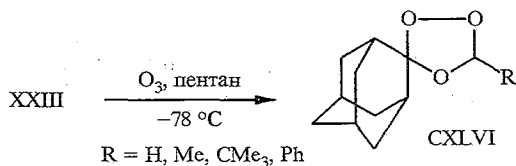
При действии озона на 2-адамантилиденпропионовую кислоту под облучением в присутствии ТФП был получен гидропероксид CXLIII, обработка которого серной кислотой привела к спиросоединению CXLIV [57]:



Озонид CXLV образуется с выходом 32% в результате действия озона на 1-метоксибут-1-ен-3-он в присутствии адамантанона XVI [117]:



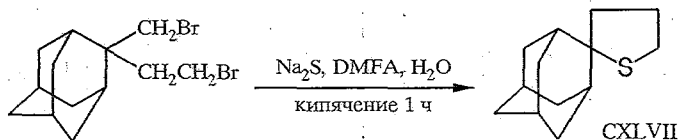
Озонида CXLVI синтезированы с выходами 70...95% действием озона на алкены XXIII в пентане при $-78^\circ C$ [118]:



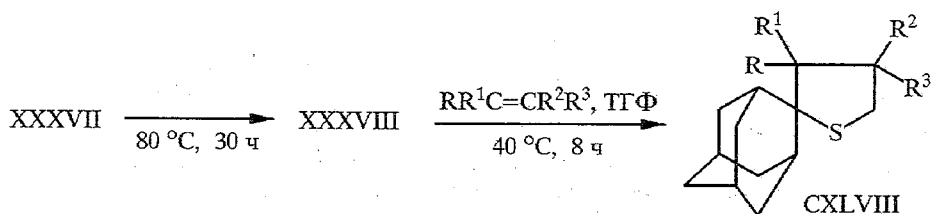
Другой метод синтеза озонида CXLVI ($R = 4-O_2NC_6H_4$) заключается в действии кислорода на смесь азина CXI и 4-нитробензальдегида [94].

3.3. Серусодержащие гетероциклы

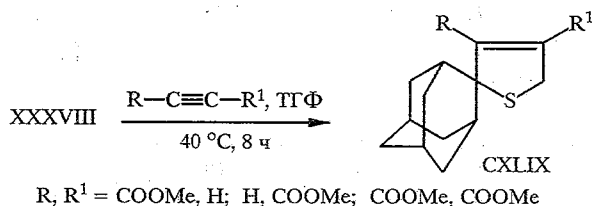
Спироадамантантиолан CXLVII синтезирован с выходом 95% нагреванием 2-бромметил-2-(2-бромэтил)адамантана с сульфидом натрия в водном ДМФА [87]:



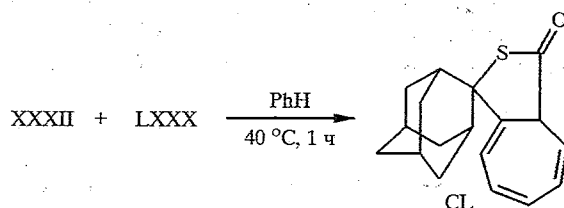
Тиокарбонилилид XXXVIII, образующийся при нагревании спироадамантан-1,2,3-тиадиазолидина XXXVII, *in situ* вступает в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с алкенами или алкинами, образуя аддукты CXLVIII, выходы 82...95%, или CXLIX, выходы 27...87% [35]:



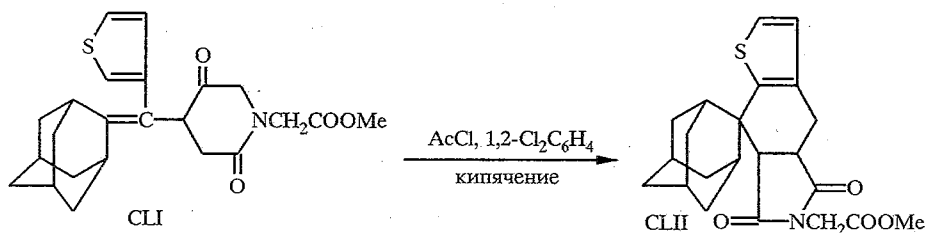
R, R¹, R², R³: H, CN, H, H; H, COOMe, H, H; H, CN, H, CN (*транс*); H, COOMe, H, COOMe (*транс*); H, COOMe, H, COOMe (*цис*); H, -C(O)OC(O)-, H; H, -C(O)N(Ph)C(O)-, H; CN, CN, CN, CN; COOMe, COOMe, COOMe, COOMe; CN, COOMe, CN, COOMe; H, (CH₂)₆, H



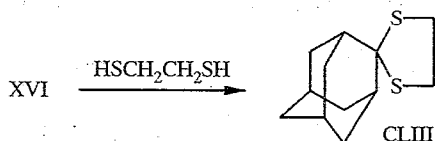
При взаимодействии тиокетона XXXII с кетеном LXXX наряду с тиетаном LXXXI образуется спиросоединение CL (выход 20%) [80]:



Довольно сложное превращение претерпевает соединение CLI при нагревании с ацетилхлоридом в 1,2-дихлорбензоле; выход продукта CLII — 27% [119]:



Наиболее распространенный метод синтеза спиросоединений, содержащих адамантовый и 1,3-дитиолоновый фрагменты, — реакция соответствующих кетонов с 1,2-димеркаптоэтаном. Этим методом в работах [120—124] получен спироадамантан-1,3-дитиолан (CLIII).



Перечислены: катализатор, температура (°C), время реакции, выход CLIII (%), [ссылка]:

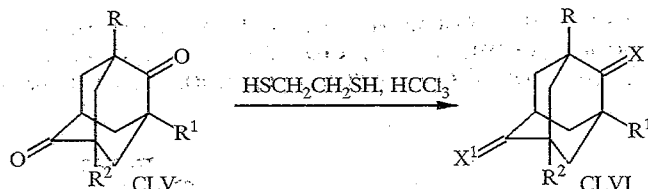
4-MeC₆H₄SO₃H, -, -, 92, [120]; монтмориллонит KSF (CLIV), кипячение в PhMe, 93, [121];

FeCl₃/SiO₂, 20, в CH₂Cl₂, 1 мин, 97, [122]; CLIV, 20 в CH₂Cl₂, 24 ч, 47, [123]; CLIV,

(Me₃SiO)₂SO₂/SiO₂, 20, 2 ч в CH₂Cl₂, 92, [124]

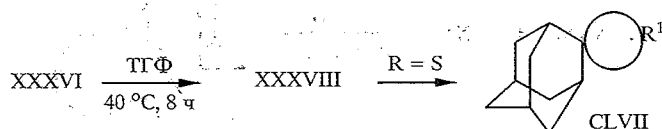
Для получения дитиолана CLIII были использованы реакции $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ с алкеном XXI ($\text{R} = \text{OMe}$) (в Et_2O , 20°C , в присутствии H_3PO_4) [125] или с 2,2-диметоксиадамантаном (в CH_2Cl_2 , 25°C , 16 ч, в присутствии Nafilon-H^+), выход 98% [126].

В зависимости от строения исходного кетона и условий реакции при взаимодействии производных адамантан-2,6-диона (CLV) с 1,2-димеркаптоэтаном образование дитиоланового фрагмента может происходить по одной или по двум кетогруппам с образованием соединений CLVI [112, 127, 128]:

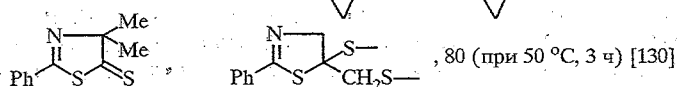
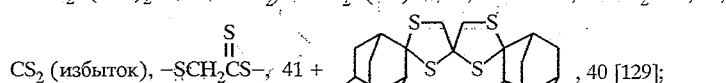
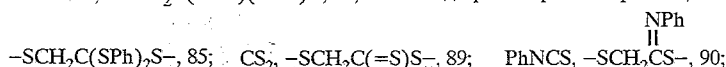
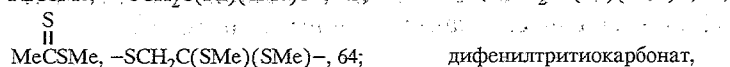
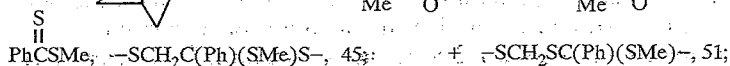
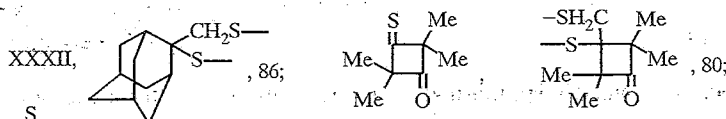
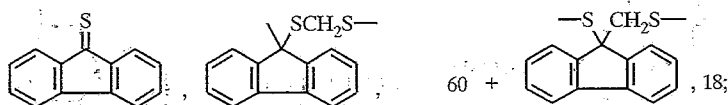
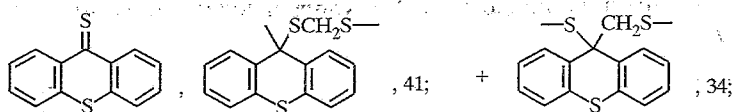


$\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{X}, \text{X}^1$, катализатор, температура ($^\circ\text{C}$), время (ч), выход, %, [ссылка]: H, COOEt , COOEt , 0, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, HCl (r), 20, 8, 81, [112]; $\text{COOMe}, \text{H}, \text{COOMe}$, $(-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-, 0 + \text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-, -\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-)$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 20, -, -, [127]; $\text{H}, \text{H}, \text{COOEt}, -\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 0, -, 20, 3,87; $\text{H}, \text{H}, \text{COOH}, -\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-, -\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 20, 24, 87, [128]

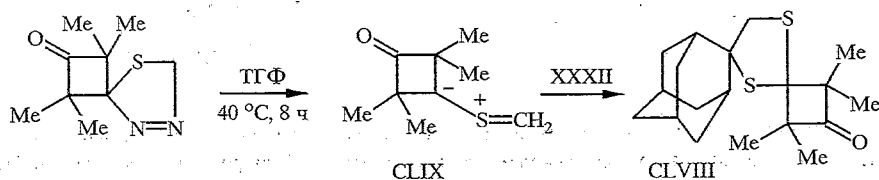
Большое число спиросоединений CLVII, содержащих 1,3-дитиолановый фрагмент, синтезировано реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения тиокарбонильных соединений $\text{R} = \text{S}$ с тиокарбонилидом XXXVIII (образуется из адамантанспиротиодиазолина XXXVI) [129, 130]:



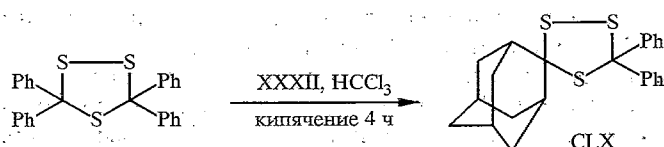
$\text{R} = \text{S}, \text{R}^1$, выход, %: $\text{Ph}_2\text{C}=\text{S}$, $-\text{C}(\text{Ph})_2\text{SCH}_2\text{S}-$, 50;



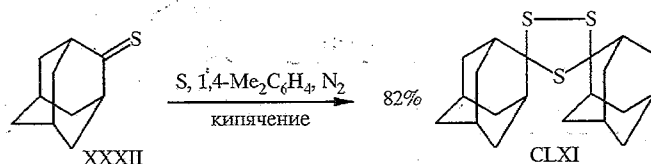
Синтез производного дитиолана CLVIII (выход 88%) также включает промежуточное образование тиокарбонилилида CLIX [131]:



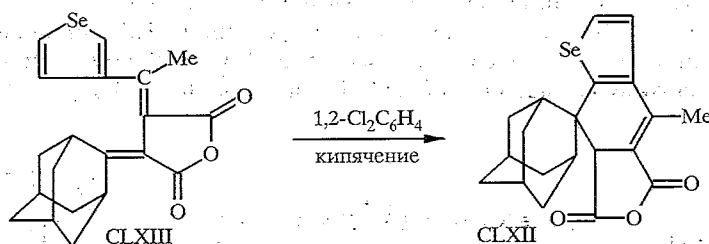
Спиросоединение CLX синтезировано с выходом 81% при нагревании 3,3,5,5-тетрафенил-1,2,4-трисиолана с тиокетоном XXXII [132]:



Образование 1,2,4-трисиолана (CLXI) наблюдается при нагревании тиокетона XXXII с элементарной серой в ксилоле под азотом [133]:



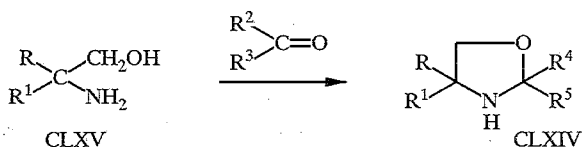
Имеется всего одно сообщение [134] о синтезе спиросоединения CLXII, в состав которого входит фрагмент селенофена, исходя из диена CLXIII:



3.4. Гетероциклы с несколькими различными гетероатомами

3.4.1. Гетероциклы, содержащие N и O

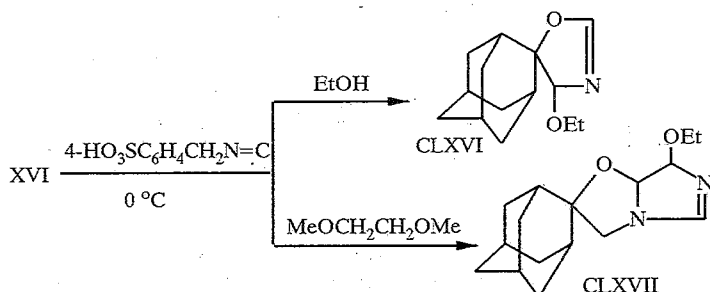
Серия производных оксазолидина CLXIV синтезирована циклоконденсацией аминокислот CLXV с кетонами R^2R^3CO при нагревании в автоклаве при 70...120 °C в течение 65...160 ч; в качестве растворителей использованы PhH, Me₂CO, ксилол [135]:



R, R¹, R²R³CO, R⁴, R⁵: Me, Me, адамантанон, остаток адамантана, 64; остаток адамантана, ацетон, Me, Me, 45; Me, Me, 5-гидроксиадамантан-2-он, остаток 5-гидроксиадамантана, 88; Me, Me, 5-ацетоксиадамантан-2-он, остаток 5-ацетоксиадамантана, 25; остаток адамантана, адамантанон, остаток адамантана, 42

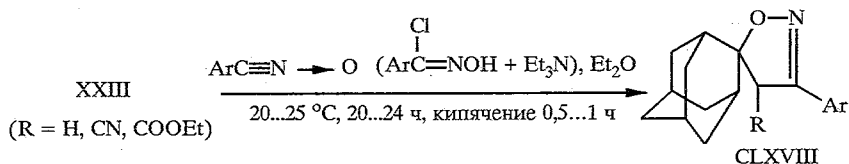
Производные адамантана, содержащие два фрагмента замещенных оксазолидина в положениях 2,4- или 2,6-, получены реакцией адамантан-2,4-диона с аминоспиртами CLXV (R, R¹ = Me, Me или адамантилиденовый остаток) [135] или реакцией адамантан-2,6-диона с аминоспиртами CLXV (R, R¹ = Me, Me или бицикло[3.3.1]нонандиол [136].

Интересные результаты были получены при проведении реакции $\text{TosCH}_2\text{N}=\text{C}$ с кетоном XVI в присутствии этоксида таллия: при проведении процесса в спирте получено соединение CLXVI (выход 92%), а при использовании в качестве растворителя $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ — соединение CLXVII (выход 47%) [137]:



При проведении реакции в смеси спирта и $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ было получено только соединение CLXVI (выход 92%) [138].

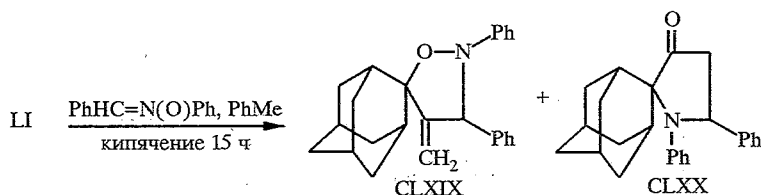
Алкены XXIII легко вступают в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с N-оксидами нитрилов $\text{ArC}\equiv\text{N} \rightarrow \text{O}$ с образованием спироадамантанизоказолинов CLXVIII (выходы 16...51%) [4, 139, 140]:



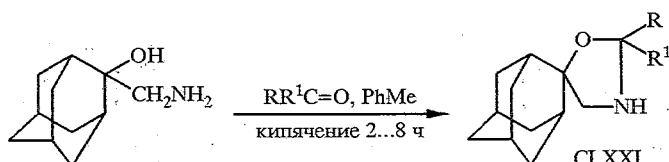
Ar для R = H: Ph [4, 139]; 2-O₂NC₆H₄, 3-O₂NC₆H₄, 4-O₂NC₆H₄, 2-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2,4-Cl₂C₆H₃, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄ [139]; для R = CN и COOEt, Ar = Ph, 2-O₂NC₆H₄ [140]

Из алкена XXIII (R = H) и нитрона $\text{PhCH}=\text{N}(\text{O})\text{Ph}$ при кипячении в PhMe в течение 24 ч с выходом 35% получен 2',3'-дифенилспиро(адамантан-2,5'-изоксазолидин) [4].

С другой стороны, в результате реакции того же нитрона с кумуленом LI образуется два спиро соединения CLXIX (выход 16%) и CLXX (выход 17%) [45]:

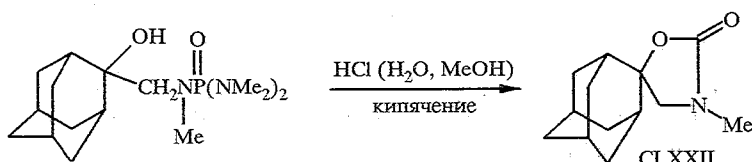


Разработан способ синтеза спироадамантаноксазолидинов CLXXI (выходы 20...80%) циклоконденсацией 2-гидрокси-2-аминометиладамантина с соединениями, содержащими группу C=O [141, 142]:

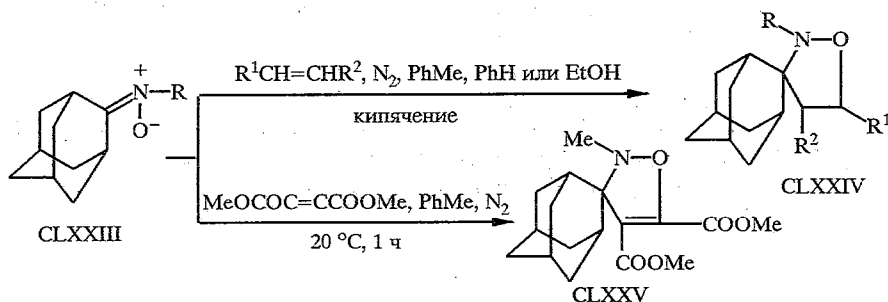


Перечислены карбонильное соединение, RR^1 : COCl_2 , 0; циклододеканон, $-(\text{CH}_2)_{11}-$; XVI (в CHCl_3 , 4 ч), адамантилиден; трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан-8-он, трицикло[5.2.1.0^{2,6}]децилиден-8; норборнан-2-он, норборнилиден-2 [142]

Спиросоединение CLXXII образуется с выходом 40% при кипячении производного адамантана, содержащего в положении 2 группы OH и $\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{O})[\text{NMe}_2]_2$ в метаноле в присутствии 3 N соляной кислоты [143]:

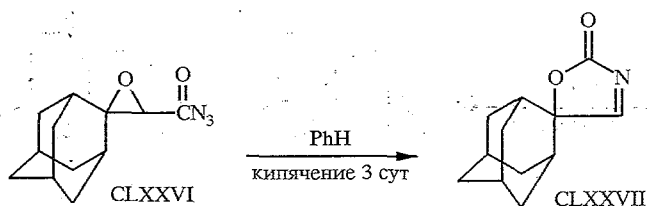


Можно отметить определенный интерес исследователей к реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения нитронов ряда адамантана CLXXIII с алкенами [42, 91, 92, 144, 145] или алкинами [7]. Таким путем были синтезированы адамантанспироизооксазолидины CLXXIV (выходы 34...67%) или производное оксазолина CLXXV (выход 81%):

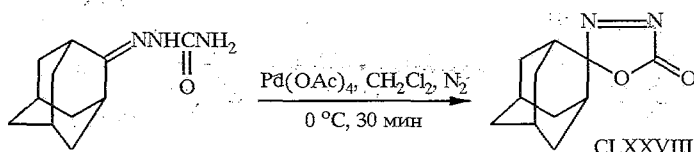


$\text{R, R}^1, \text{R}^2$: Me, Me, COOMe [42]; Me, CH_2OH , H; Me, COOMe, H [91]; Me, C_6H_{13} , H [144]; Me, H, COOMe [92]; Me, C_6H_{13} , H; Me, Bu, H; Me, $\text{Me}(\text{CH}_2)_n$ ($n = 5, 7, 9, 13, 15, 17$), H; Me, Ph, H; Et, Ph, H [145]

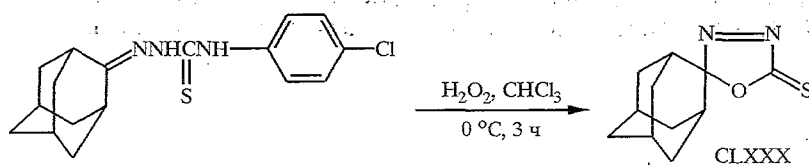
Оксиран CLXXVI при кипячении в бензоле рециклизуется в производное оксазолинона CLXXVII с выходом 85% [146]:



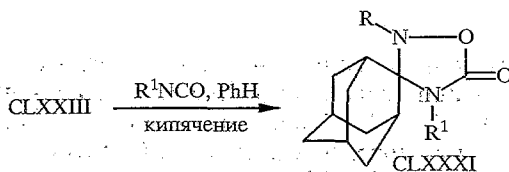
Окислительная циклизация семикарбазона кетона XVI под действием тетраацетата свинца приводит к спиросоединению CLXXVIII (выход 50%) [147]:



При обработке тиосемикарбазона CLXXIX пероксидом водорода при 0 °C в течение 3 ч неожиданно было получено соединение CLXXX, не содержащее хлорфенильного радикала [97]:

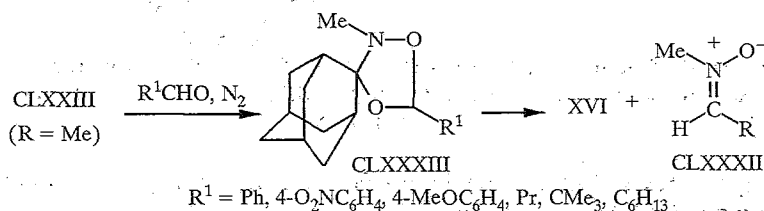


Производные 1,2,4-оксадиазолин-5-она синтезированы с выходами 47...91% при кипячении смеси нитронов CLXXIII и изоцианатов в бензоле или петролейном эфире [148]:

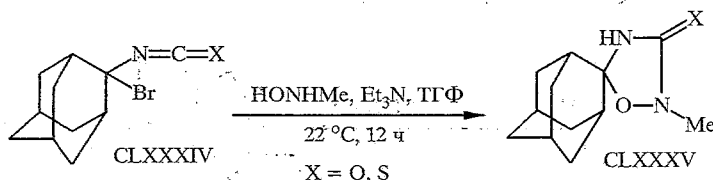


R, R¹: Me, Ph; Me, циклогексил; Me, Me; Me, Pr; PhCH₂, Ph; PhCH₂, Et; PhCH₂, Pr; PhCH₂, Bu; циклогексил, Ph; циклогексил, циклогексил; циклогексил, Me; циклогексил, Pr; циклогексил, Bu

Взаимодействие нитрона CLXXIII (R = Me) с альдегидами в кипящем PhMe в течение 26 ч или в кипящем ТГФ в течение 5,5 ч приводит к смесям кетона XVI и нитронов CLXXXII. Эти результаты свидетельствуют о том, что в начале в этой реакции образуются неустойчивые 1,2,4-диоксазолидины (CLXXXIII) [149]:

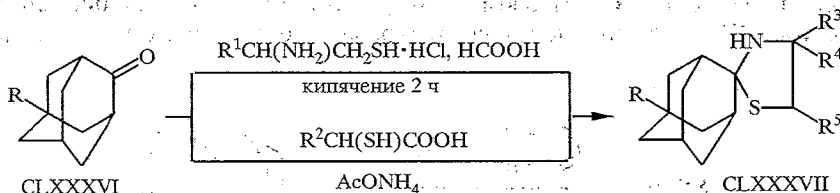


2-Бром-2-изоцианато- иди 2-бром-2-изотиоцианатоадамантаны (CLXXXIV) легко реагируют с N-метилгидроксиламином в присутствии триэтиламина с образованием соответствующих спиро соединений CLXXXV (выходы 66...92%) [99, 150]:



3.4.2. Гетероциклы, содержащие N и S

Циклоконденсация кетонов CLXXXVI с аминотиоспиртами $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{R}^1)\text{NH}_2$ [151] или с кислотами $\text{R}^2\text{CH}(\text{SH})\text{COOH}$ дает производные тиазолидина CLXXXVII:



Для $\text{R}^1\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SH}$: $\text{R} = \text{H, OH, MeO, Br, COOH}$, $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$; $\text{R} = \text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{COOH}$ [151]; для $\text{R}^2\text{CH}(\text{SH})\text{COOH}$: $\text{R} = \text{R}^2 = \text{R}^5 = \text{H}$, $\text{R}^3\text{R}^4 = \text{O}$; $\text{R} = \text{OH}$, $\text{R}^2 = \text{R}^5 = \text{H}$, $\text{R}^3\text{R}^4 = \text{O}$ [151]; $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3\text{R}^4 = \text{O}$, $\text{R}^5 = \text{Me}$

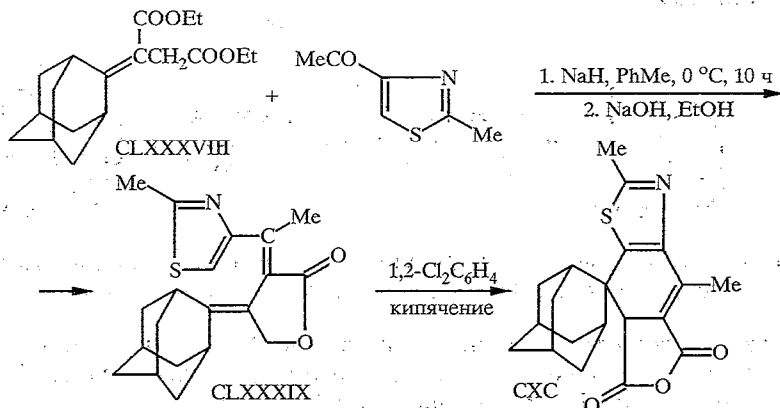
(реакцию можно проводить с H_2NCONH_2 вместо AcONH_4) [152]

При кипячении кетона CLXXXVI ($\text{R} = \text{H}$) и *o*-аминотиофенола в спирте в течение 8 ч в атмосфере азота с выходом 50% образуется спиро(адамантан-2,2'-бензотиазол) [153].

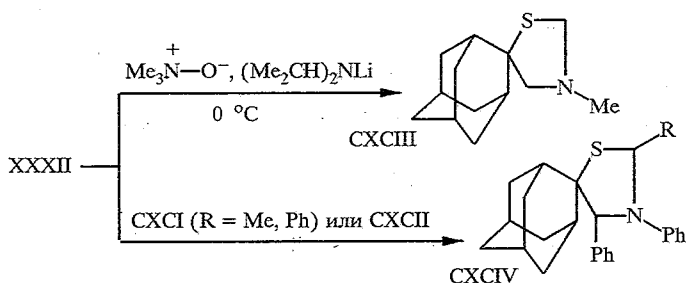
3'-Метил-4'-фенилспиро[адамантан-2,2'-(1,3-тиазолидин)] получен с выходом 13% взаимодействием тиокарбонилилида XXXVIII с азометином $\text{PhCH} = \text{NMe}$ [35].

Конденсация адамантан-2,6-диона с двумя эквивалентами $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ дает при кипячении в спирте диспиро(адамантан-2,2'',6,2'-тиазолидин) с выходом 56% [151].

Диэтиловый эфир адамантилиденянтарной кислоты (CLXXXVIII) в присутствии гидроксида натрия реагирует с 2-метил-4-ацетилтиазолом с образованием диена CLXXXIX, который при нагревании в 1,2-дихлорбензоле циклизуется, превращаясь в соединение CXС [154]:

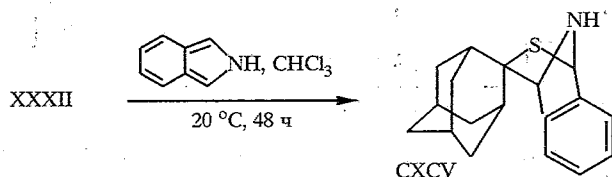


Реакции тиокетона XXXII с N-оксидом триметиламина, N-замещенными 2,3-дифенилазиридинами (CXCI) или 4,4-ди(метоксикарбонил)-1,5-дифенил-1,2,3-триазиолоном (CXCI) (из оксида, CXCI или CXCI промежуточно образуются соответствующие азометинилиды) приводят к производным тиазолидина CXCV и CXCV [155, 156]:

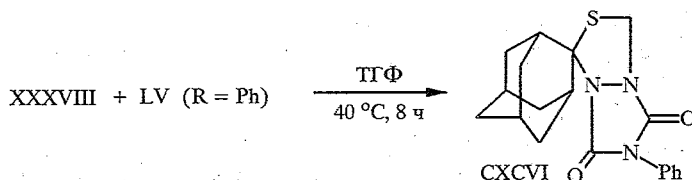


При реакции адамантантиона XXXII с замещенным триазиолоном CXCI образуется спиротиазолидин CXCV (R = H).

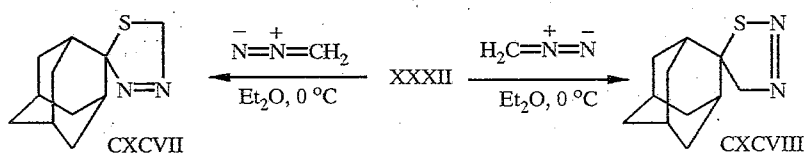
С превосходным выходом (96%) реакцией циклоприсоединения тиокетона XXXII с изоиндолом синтезировано соединение CXCV [157]:



Спиросоединение CXCVI образуется с выходом 55% в результате взаимодействия тиокарбонилилида XXXVIII с уразолом LV (R = Ph) [35]:



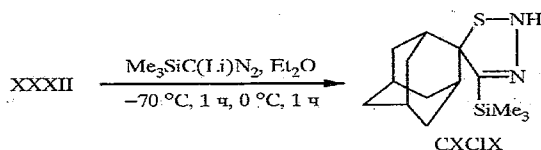
Тиокетон XXXII реагирует с диазометаном с образованием обоих возможных продуктов циклоприсоединения (CXCVII и CXCVIII), соотношение которых зависит от полярности используемого в реакции растворителя [35, 36, 158, 159]:



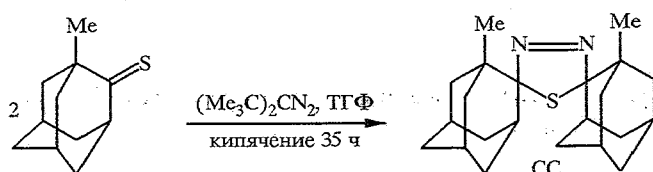
Растворитель, соотношение CXCVII : CXCVIII : петролейный эфир, 87 : 13; пентан, 91 : 9; Et₂O, 80 : 20; MeOH, 26 : 74; PhH, 76 : 24; CH₂Cl₂, 58 : 42; EtOH, 41 : 59; MeCN, 32 : 68

Однако в результате реакции тиокетона XXXII с диазоэтаном в эфире образуется почти исключительно один изомер — производное CXCVII, содержащее радикал Me в положении 5 [36].

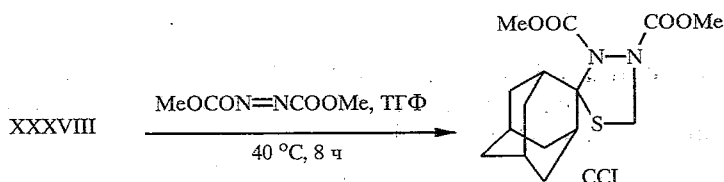
4'-Триметилсилилспиро(адамантан-2,5'-1,2,3-тиадиазолин) (СХСІХ) синтезирован циклоприсоединением литийтриметилсилилдiazометана с тиокетоном ХХХІІ в эфире [160]:



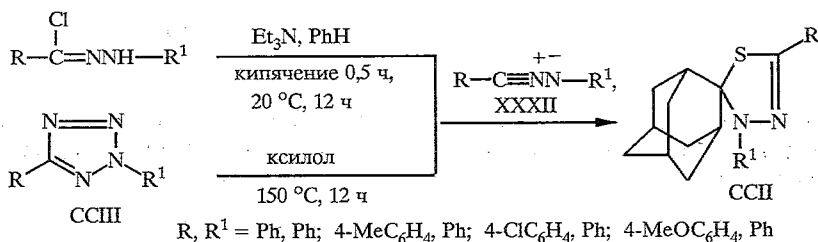
Значительно труднее протекает реакция 1-метиладамантан-2-тиона с бис(третбутил)дiazометаном, приводящая к бисспиросоединению СС (выход 35%) [161]:



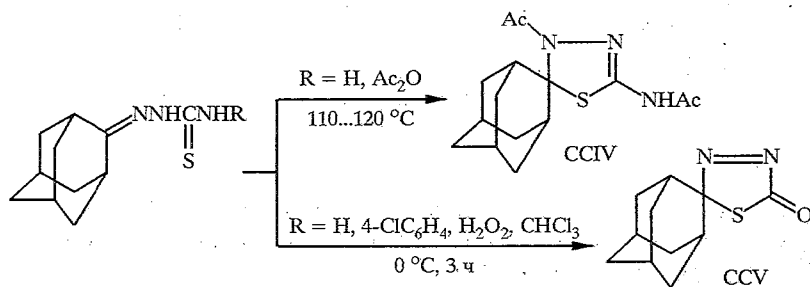
Тиокарбонилилд XXXVIII вступает в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с азосоединением MeOCON=NCOOMe, в результате чего образуется производное 1,3,4-тиодиазолидина ССІ (выход 90%) [35]:



Спиросоединения ССІІ синтезированы с выходами 58...94% реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения тиокетона ХХХІІ с нитрилиминами $RC \equiv N^+N^-R^1$ (образуются из $RC(Cl)=NNHR^1$ при действии Et_3N или из 1,5-дизамещенных тетразолов при кипячении в ксилоле) [36]:



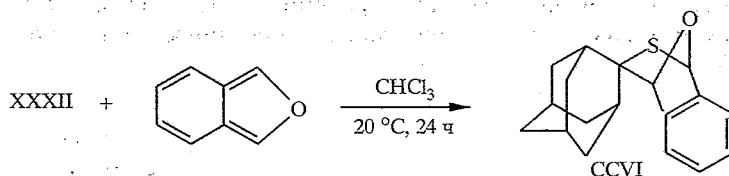
Исходя из тиосемикарбазонов кетона XVI были получены различные производные 1,3,4-тиодиазолидина (CCIV или CCV) [97, 98, 162]:



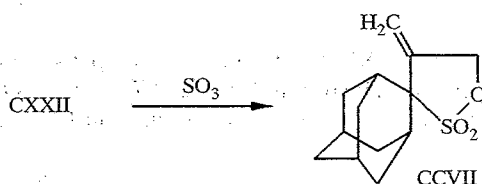
4-(*n*-Толлил)-1,3,5-дитиазол-2-он образуется с выходом 60...70% при кипячении в ксилоле смеси тиокетона XXXII и 5-(*n*-толил)-1,3,4-оксатиазол-2-она [133].

3.4.3. Гетероциклы, содержащие O и S

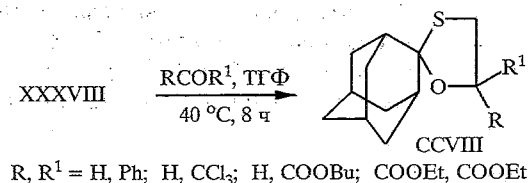
Реакция диенового синтеза тиокетона XXXII с изобензофураном протекает при обычной температуре и с выходом 79% образуется аддукт (CCVI) [157]:



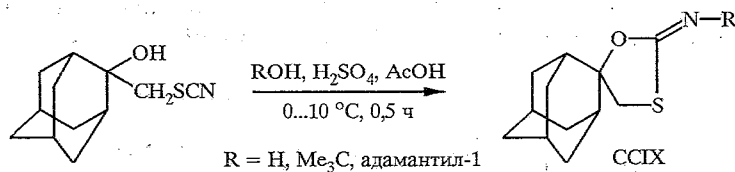
Авторы работы [163] описали синтез сультона (CCVII) из производного адамантана CXXII и SO₃:



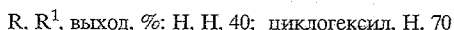
С целью синтеза 1,3-оксатиазолов (CCVIII) была использована реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения тиокарбонилилида XXXVIII с карбонильными соединениями [35]:



Другой подход к получению спироадамантилтиолов CCIX (выходы 40...64%) [164] позволяют синтезировать соединения CCIX в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров.



В работах [165, 166] описана реакция карбонил-О-оксидов (CCX), образующихся при действии озона на виниловые эфиры CCXI, с тиокетоном XXXII, приводящая к производным 1,2,4-диоксатиазолов (CCXII):

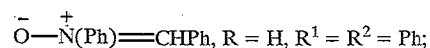
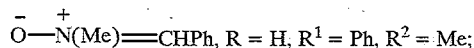
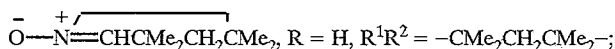
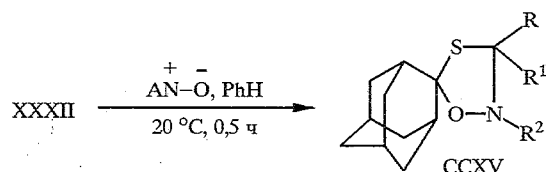


3.4.4. Гетероциклы, содержащие O и Si или S и Ge

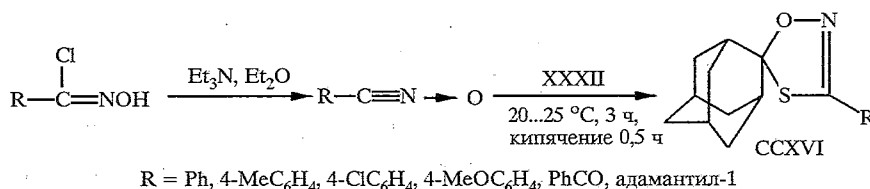
$(\text{Me}_2\text{Si})_6 \xrightarrow[4 \text{ u}]{\text{Et}_2\text{O}, \text{N}_2, h\nu} [\text{Me}_2\text{Si} \cdot] \xrightarrow{\text{XVI}} \left[\text{bicyclic silyl ether} \right] \xrightarrow{\text{XVI}} \text{CCXIII}$

$\text{XC} \xrightarrow[70^\circ\text{C}]{\text{PhH}} [\text{Me}_2\text{Ge}\cdot] \xrightarrow{\text{XXXII}} \text{A} \rightarrow \text{CCXIV}$

467



5-Замещенные спиро[адамантан-2,2'-(1,3,5-оксатиазолины)] (CCXVI) синтезированы реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения N-оксидов нитрилов $\text{RC}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$ с тиокетоном XXXII с выходами 75...96% [36]:



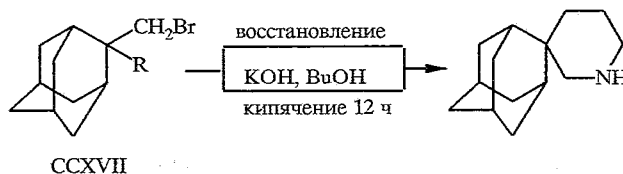
N-Оксид оксатиазола CCXVI ($\text{R} = \text{Ph}$) образуется с выходом 88% в результате реакции адамантан-2-тион-N-оксида с $\text{PhC}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$ [169].

4. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

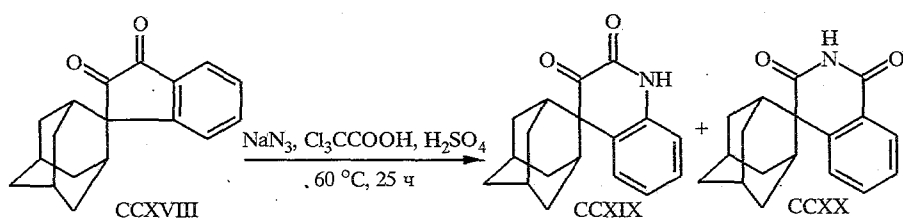
4.1. Азотсодержащие гетероциклы

Из спиросоединений — производных адамантана, включающих азотсодержащие шестичленные гетероциклические фрагменты, описаны только соединения с одним или четырьмя атомами азота в гетероцикле.

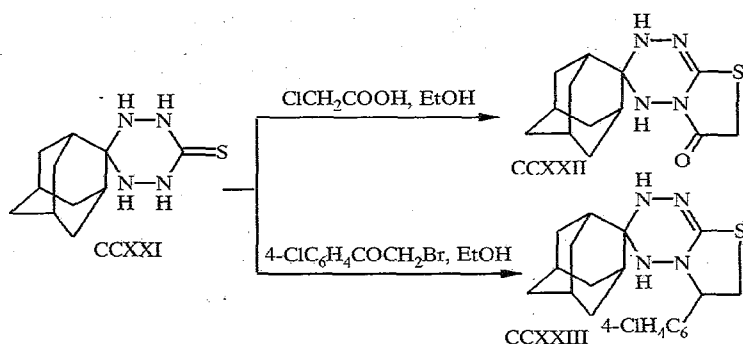
Спироадамантан-2,3'-пиперидин синтезирован исходя из соединений CCXVII либо восстановлением ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), либо действием едкого кали ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), выход 68% [87]:



Необычную реакцию рециклизации претерпевает дикетопроизводное CCXVIII при обработке азидом натрия в присутствии трихлоруксусной и серной кислот. В результате реакции образуются два соединения (CCXIX (выход 14%) и CCXX (выход 32%)) [90]:

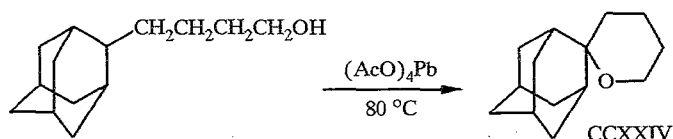


В работе [171] изучена циклоконденсация соединения CCXXI с хлоруксусной кислотой или с 4-хлорфенилбромидом и получены производные тиазоло[3,2-*b*]тетразина (CCXXII или CCXXIII):

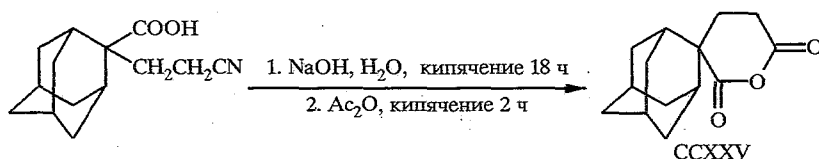


4.2. Кислородсодержащие гетероциклы

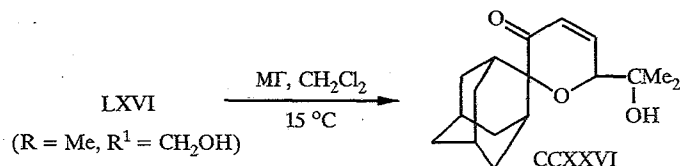
2-(4-Гидроксипентил)адамантан при действии тетраацетата свинца при 80 °С с низким выходом циклизуется в производное пирана CCXXIV [102]:



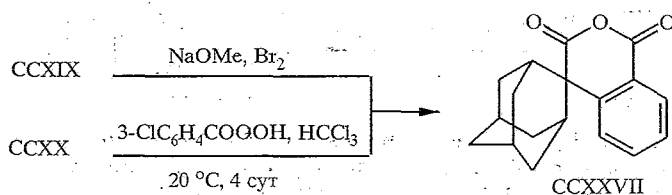
2-(2-Цианоэтил)адамантан-2-карбоновая кислота при кипячении с 2 N едким натром и последующей обработке уксусным ангидридом превращается в спиросоединение CCXXV с выходом 82% [87]:



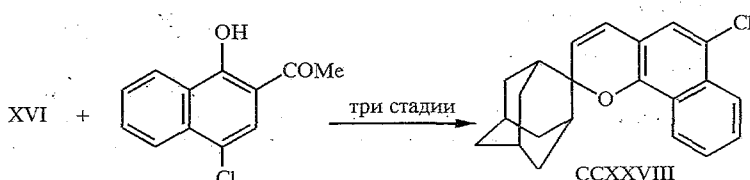
При облучении кумулена LXVI ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{OH}$) галогеновыми лампами 1 kW в присутствии красителя МГ происходят перегруппировка и циклизация, приводящие к соединению CCXXVI (выход 12%) [55]:



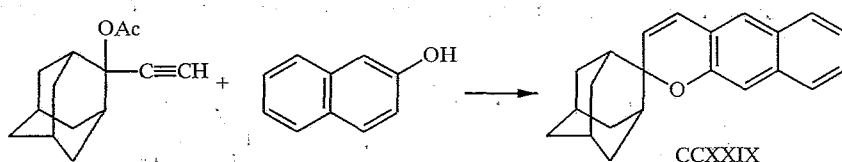
Для получения спирособоединения ССХХVII предложены два способа с использованием двух различных исходных соединений — ССХХIX или ССХХ (выход 64%) [90]:



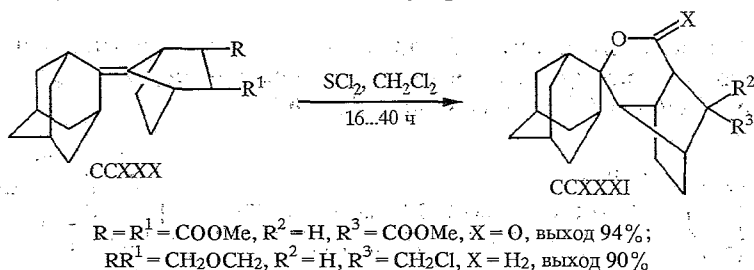
Спирособоединение ССХХVIII синтезировано в несколько стадий: конденсацией кетона XVI с 4-хлор-2-ацетилнафтолом-1 при нагревании в присутствии пиirroлидина, восстановлением продукта реакции и последующей термической обработкой в присутствии сульфата меди [172]:



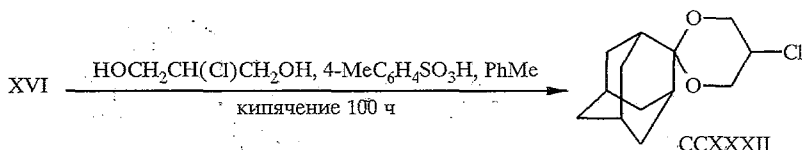
Аналогичное спирособоединение ССХХIX, но с линейным расположением циклов гетероциклического фрагмента, образуется в результате циклоконденсации 2-ацетокси-2-этиниладамантана с нафтолом-2 [173]:



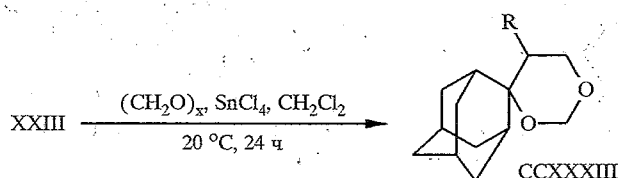
Сложная перегруппировка алкенов ССХХХ под действием двуххлористой серы приводит к соединениям ССХХXI [33]:



В результате циклоконденсации кетона XVI с 2-хлорпропан-1,3-дионом в присутствии *пара*-толуолсульфокислоты с выходом 87% образуется 5'-хлор[(спироадамантан-2,2'-1,3-диоксан)] (ССХХХII). [174]:

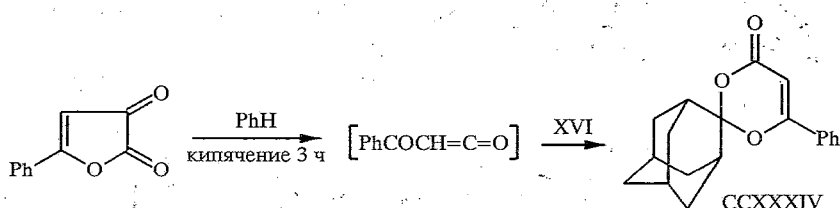


Производные 1,3-диоксана (ССXXXIII) синтезированы реакцией алкенов XXIII с параформом в присутствии тетрахлорида олова [175]:

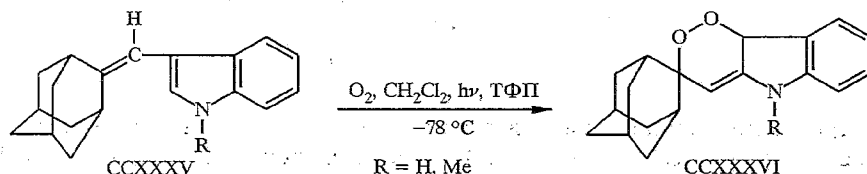


R, выход, %: H, 75; Me, 74; Et, 44; Pr, 62; Me₂CH, 30; Ph, 27

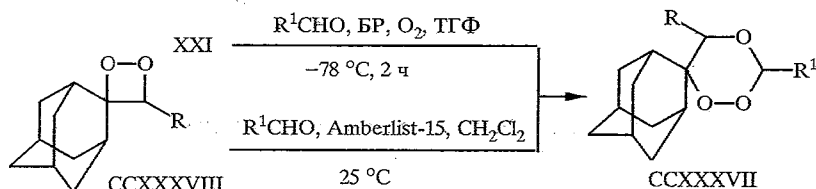
Спирособъединение ССXXXIV, полученное с выходом 88% при нагревании кетона XVI и 2-фенилфуран-4,5-диона в бензоле, является продуктом реакции циклоприсоединения кетона XVI с промежуточно образующимся кетеном PhCOCH=C=O [167]:



В результате реакции производных индола ССXXXV с кислородом под облучением натриевой лампы 400 kW при -78 °C в присутствии ТФП с выходами 73 и 90% образуется соединение ССXXXVI [37]:



1,2,4-Триоксаны (ССXXXVII) в виде *цис*- и *транс*-изомеров синтезированы фотоокислением смеси алкенов XXIII и альдегидов в присутствии БР в качестве сенсibilизатора или реакцией диоксетанов ССXXXVIII с альдегидами в присутствии ионообменной смолы Amberlist-15 [66]:



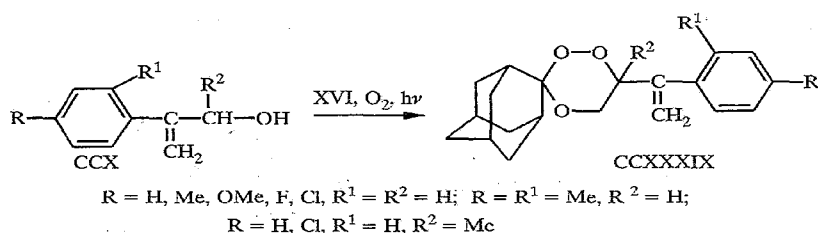
R, R¹, выход, %: OMe, Me, 53; OMe, Et, 45; OMe, CMe₃, 22; SMe, Me, 9 [25];

PhO, Me, 47; 4-ClC₆H₄O, Me, 72; 4-MeC₆H₄O, Me, 45; 4-MeOC₆H₄O, Me, 75;

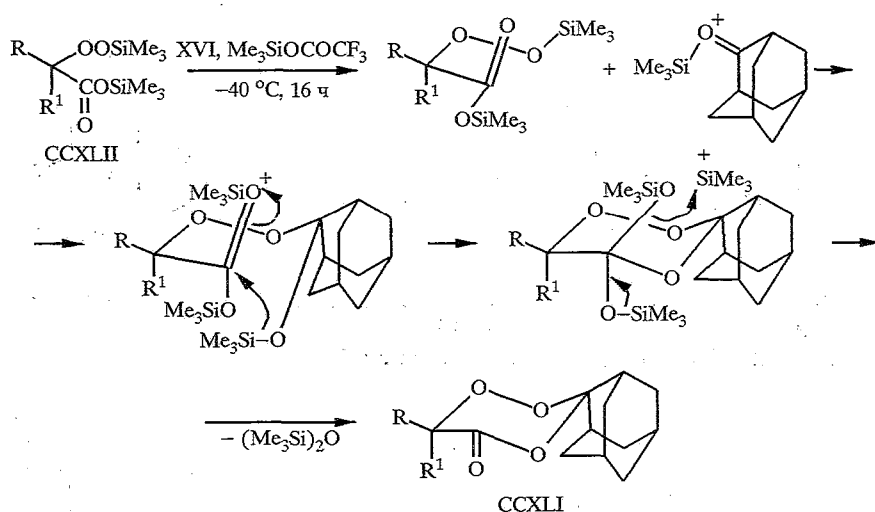
PhO, 4-ClC₆H₄, 28;

4-ClC₆H₄O, 4-ClC₆H₄, 17; PhO, 4-O₂NC₆H₄, 17; PhO, Et, 34 [66]

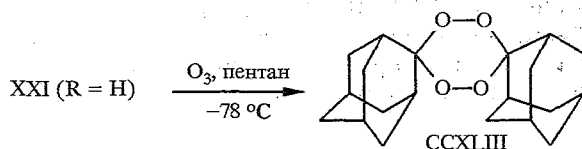
1,2,4-Триоксаны (ССXXXIX) получены фотоокислением смеси кетона XVI и аллиловых спиртов ССXL в присутствии красителей [177]:



Образование спироанов CCXLI [$R = H, R^1 = t\text{-Bu}; R = H, R^1 = \text{адаман- тил } 1; R + R^1 = (\text{CH}_2)_5$] из кетона XVI и силилированных карбокси- пероксидов CCXLII в присутствии $\text{Me}_3\text{SiOCOCF}_3$ авторы [178] объясняют схемой:



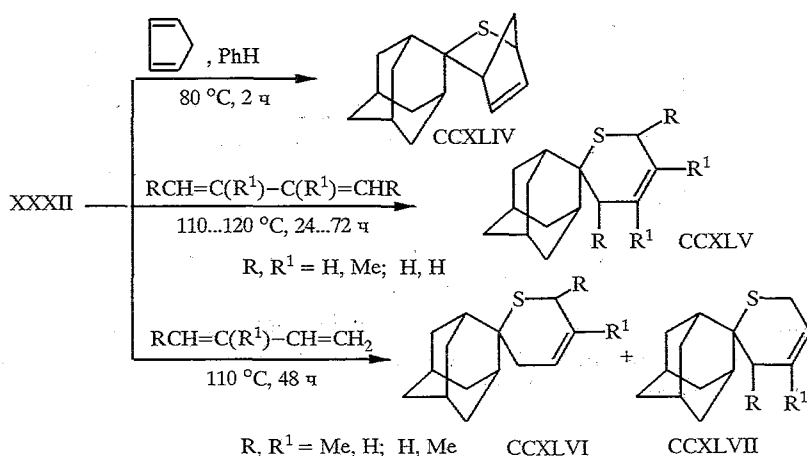
При озонировании метиленадамантана XXI ($R = H$) наряду с описанным выше озонидом CXLVI ($R = H$) было выделено производное 1,2,4,5-тетроксана (CCXLIII) (выход 20%) [118]:



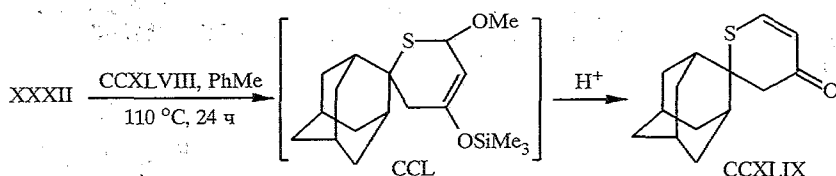
4.3. Серусодержащие гетероциклы

Для синтеза спиросоединений, содержащих фрагменты адамантана и шестичленного гетероциклического ядра с атомом серы, часто использовалась реакция диенового синтеза.

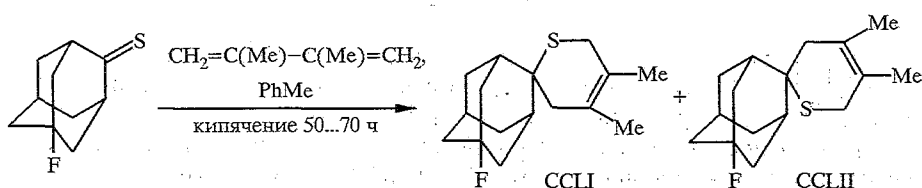
Так, при термической циклоконденсации в PhMe или ксилоле тиокетона XXXII с цикlopentadiеном или с диенами $RCH=C(R^1)-C(R^1)=CHR$ образуется по одному аддукту (CCXLIV (выход 91%) или CCXLV (выход 56...82%)), а с диенами $RCH=C(R^1)CH=CH_2$ — по два аддукта (CCXLVI и CCXLVII) (выходы 80...82% при соотношении CCXLVI : CCXLVII 1 : 1) [157]:



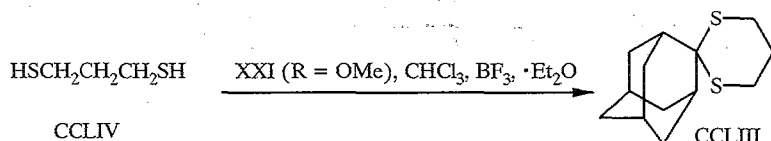
В результате реакции тиокетона XXXII с диеном $\text{MeOCH=CHC(OSiMe}_3\text{)=CH}_2$ (CCXLVIII) при $110\text{ }^\circ\text{C}$ и последующей обработке реакционной смеси кислотой было получено соединение CCXLIX (выход 64%), являющееся, очевидно, продуктом гидролиза и дегидратации первоначально образующегося аддукта CCL [157]:



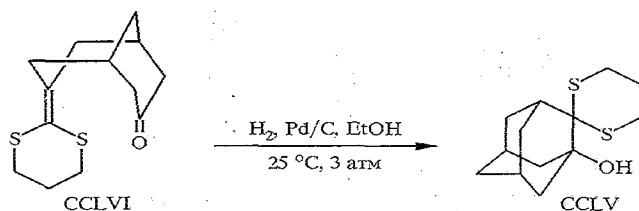
При нагревании 5-фторадамантан-2-тиона с 2,3-диметилбута-1,3-диеном в толуоле в течение 50...70 ч была получена смесь изомеров (CCLI и CCLII) с общим выходом 80...83% и соотношением изомеров CCLI : CCLII 2 : 1 [52, 53]:



Спиро[адамантан-2,2'-(тетрагидро-1,3-дитиин)] (CCLIII) образуется в результате взаимодействия алкена XXI ($\text{R} = \text{OMe}$) с дитиолом CCLIV в присутствии эфира трехфтористого бора [125]:

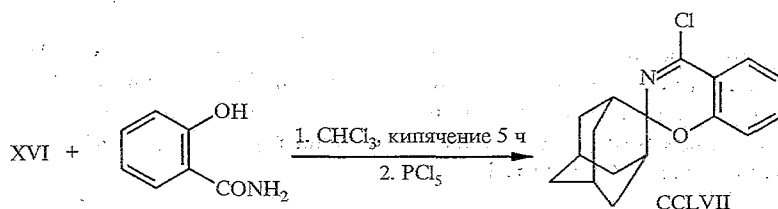


Для получения производного дитиина CCLV использован альтернативный подход, а именно, при наличии в исходном соединении CCLVI гетероциклического фрагмента осуществлена дестройка каркасной системы [179]:

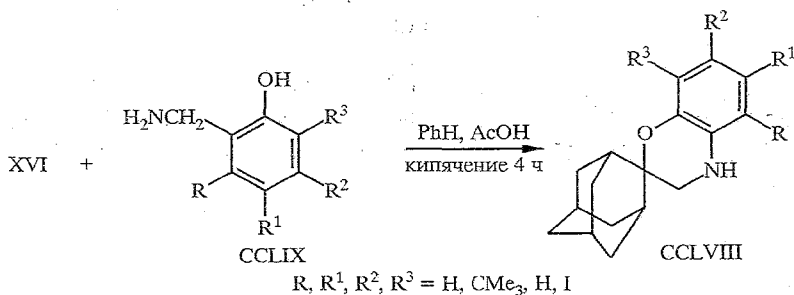


4.4. Гетероциклы, содержащие N и O

Спиросоединение CCLVII синтезировано нагреванием кетона XVI с амидом салициловой кислоты в хлороформе и обработкой продукта реакции пятихлористым фосфором [180]:

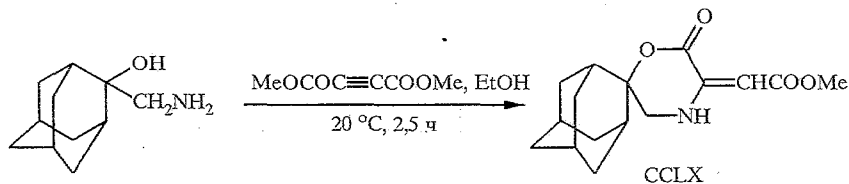


Производное 1,4-оксазина (CCLVIII) образуется с выходом 89% при нагревании кетона XVI и фенола CCLIX в присутствии уксусной кислоты [181]:

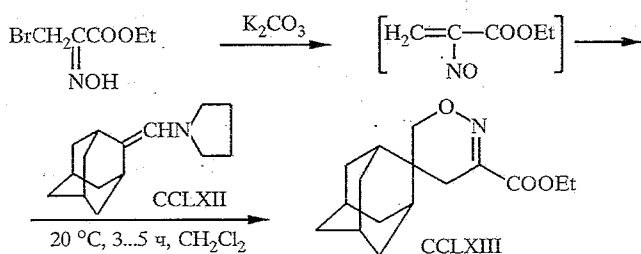


Запатентовано получение спиросоединений CCLVIII, где $R, R^1, R^2, R^3 = \text{Cl, Cl, H, Cl; H, CMe}_3, \text{H, I; MeO, Cl, MeO, Cl}$ из кетона XVI и соответствующих производных фенола [182].

Производное 1,4-оксазина (CCLX) (выход 77%) синтезировано реакцией присоединения-циклоконденсации 2-гидрокси-2-аминометиладмантана с диметилowym эфиром ацетиленкарбоновой кислоты [183, 184]:

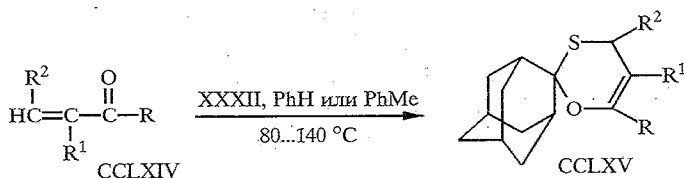


В результате циклоприсоединения этилового эфира 2-нитрозоакриловой кислоты, образующегося из бромоксида CCLX под действием поташа, с алкеном CCLXII было получено соединение CCLXIII [185]:



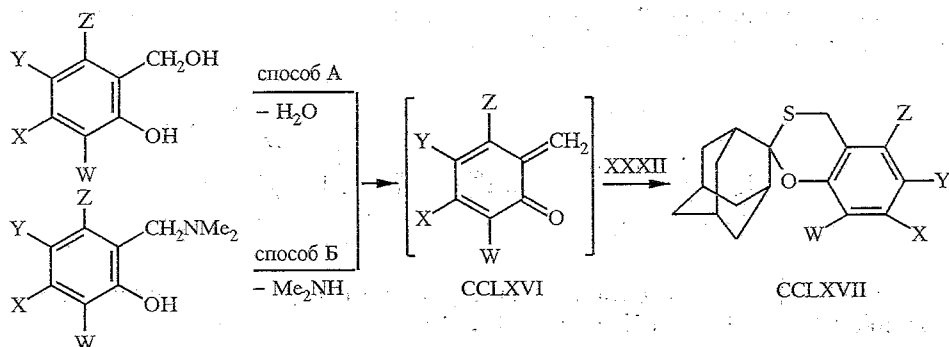
4.5. Гетероциклы, содержащие O и S

Реакция диенового синтеза тиокетона XXXII с α,β -непредельными альдегидами и кетонами (CCLXIV) проводилась при нагревании в ампулах в атмосфере аргона в присутствии гидрохинона. На выходы продуктов реакции (CCLXV) сильное влияние оказывают пространственные факторы [186]:



R, R¹, R², время (ч), выход, %: H, H, H, 4,94; H, Me, H, 12,71; H, H, Me, 14,29; Me, H, H, 14,82; Me, Me, H, 120,22

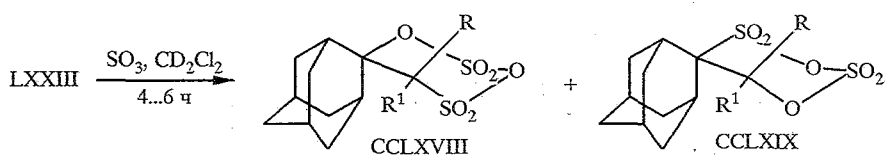
Тиокетон XXXII вступает в реакцию диенового синтеза с циклическими винилкетонами CCLXVI (получены способами А и Б при 140...200 °C) с образованием спирсоединений CCLXVII (выходы 40...89%) [187]:



W, X, Y, Z, способ, время (ч): H, H, H, A, 6; H, Me, H, H, A, 4; Me, H, H, H, A, 4; H, H, Cl, H, A, 6; H, H, NO₂, H, A, 20; OMe, H, H, H, A, 30; Me, H, Me, H, B, 3; H, H, -CH=CH-CH=CH-, B, 5; -CH=CH-CH=CH-, H, H, A, 20; H, -CH=CH-CH=CH-, H, A, 20; H, H, -CH=CH-CH=CH-, B, 96

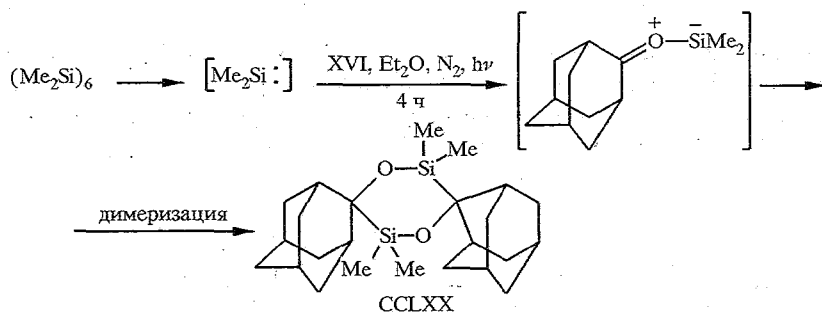
4.6. Гетероциклы, содержащие два атома O и два атома S или Si

В результате взаимодействия непредельных соединений LXXXIII с SO₃ образуется два типа карбилсульфатов (CCLXVIII и CCLXIX) [84]:



R, R¹, температура (°C), выход, %, CCLXVIII и CCLXIX: H, H, 10, 6 и 76; H, H, -60, 10 и -;
Me, H, -40, 13 и -; Br, Br, -60, 16 и -

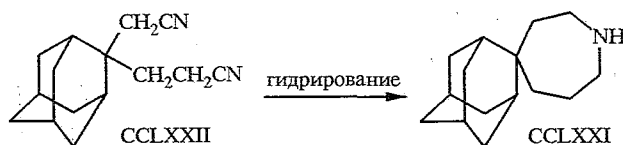
Бисспиросоединение CCLXX, содержащее в гетероциклическом фрагменте два атома кислорода и два атома кремния, синтезировано с выходом 18% из кетона XVI и кремнийорганического соединения (Me₂Si)₆ при облучении ртутной лампой низкого давления [167]:



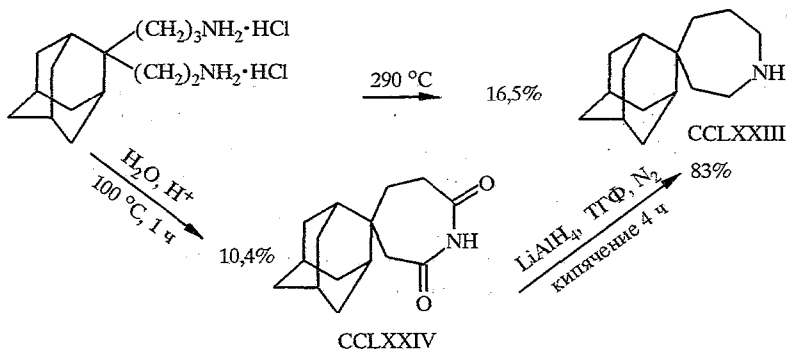
5. СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ СЕМИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

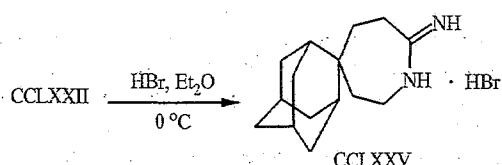
5.1. Азотсодержащие гетероциклы

Спиро(адамантан-2,4'-гексагидроазепин) CCLXXI образуется при гидрировании динитрила CCLXXII [170]:

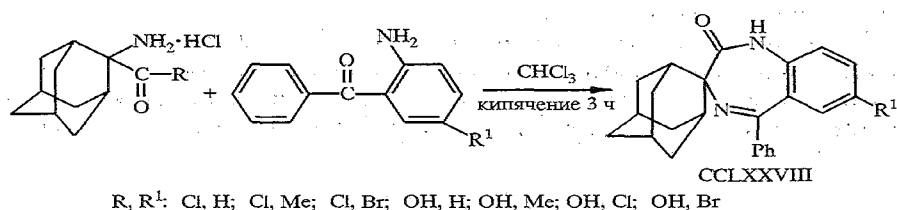


Авторы [87] разработали несколько способов синтеза производных азепина CCLXXIII, CCLXXIV и CCLXXV:



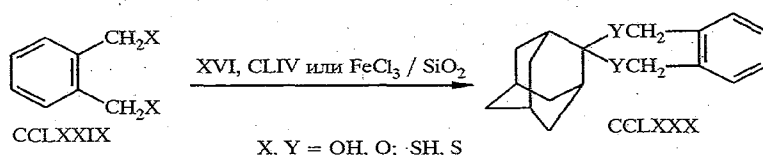


Конденсация гидрохлоридов 2-аминоадамантан-2-карбоновой кислоты или ее хлорангидрида CCLXXVI с производными бензофенона CCLXXVII дает производное спиро(адамантан-2,3'-бензо-1,4-дiazепин-2-онов) (CCLXXVIII) [188, 189]:

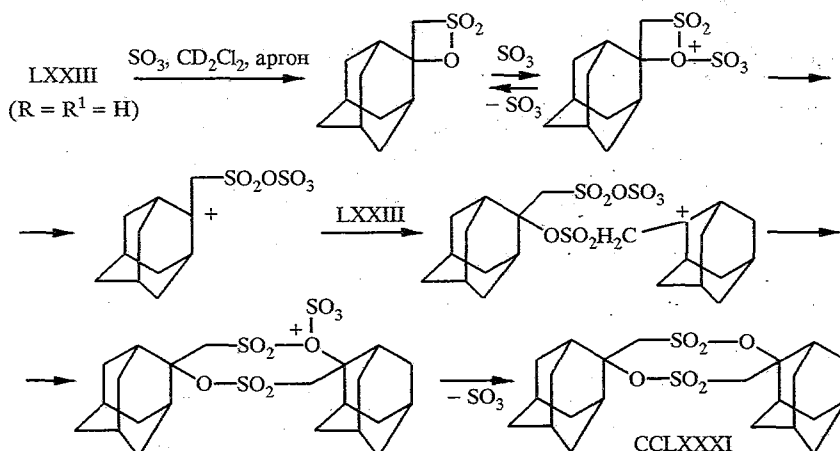


5.2. Гетероциклы, содержащие O и S

Циклоконденсацией кетона XVI с бифункциональными соединениями CCLXXIX в присутствии CLIV [190, 191] или хлорного железа [192] получены спиро соединения CCLXXX:



Имеется единственное сообщение [84], в котором описано бис-спиро соединение CCLXXXI, содержащее восьмичленное гетероциклическое ядро с двумя атомами кислорода и двумя атомами серы. Авторы [84] дают вероятную схему образования этого соединения:



На основе изложенного материала можно констатировать, что в качестве исходных соединений в синтезе спирособъединений, содержащих адамантановый и гетероциклические фрагменты, в основном используются производные адамантана двух типов.

С одной стороны, в большинстве случаев используют соединения с семициклической двойной связью: адамантанон, адамантантрон, соответствующие алкены и кумулены. С другой стороны, удобными соединениями являются производные адамантана, содержащие в положении 2 два функционализированных заместителя. В то же время, имеется только одно сообщение об альтернативном пути синтеза такого рода веществ — достройка каркасного ядра в гетероциклических соединениях, не содержащих адамантанового фрагмента.

В синтезе спирособъединений, содержащих адамантановый и гетероциклические фрагменты, могут быть использованы многие общие методы: окисление, восстановление, перегруппировки, реакции циклоприсоединения, рециклизации, внутримолекулярные и межмолекулярные циклизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Севостьянова В. В., Краюшкин М. М., Юрченко А. Г. // Успехи химии. — 1970. — Т. 39. — С. 1721.
2. Миронов В. Ф., Гар Т. К., Федотов Н. С., Эверт, Г. Е. // Успехи химии. — 1981. — Т. 50. — С. 485.
3. Багрий Е. Н., Сагинаев А. Т. // Успехи химии. — 1983. — Т. 52. — С. 1538.
4. Sasaki T., Eguchi S., Hirako Y. // Tetrahedron. — 1976. — Vol. 32. — P. 437.
5. Talaty E. R., Dupuy A. E. // Chem. Commun. — 1968. — N 14. — P. 790.
6. Quast H., Schafer P. // Tetrah. Lett. — 1977. — N 12. — P. 1057.
7. Mullen G. B., Bennett G. A., Georgiev V. St. // Ann. — 1990. — N 1. — S. 109.
8. Hogenkamp D. J., Greene F. D. // J. Org. Chem. — 1993. — Vol. 58. — P. 5393.
9. Исаев С. Д., Юрченко А. Г., Степанов Ф. Н., Коляда Г. Г., Новиков С. С., Карпенко Н. Ф. // ЖОрХ. — 1973. — Т. 9. — С. 724.
10. Исаев С. Д., Новоселов Е. Ф., Юрченко А. Г., Антонец А. П., Жалнина Г. Г. // Химия и технология элементоорганических полупродуктов и полимеров. — Волгоград, 1984. — С. 133; РЖХим. — 1985. — 7Ж. — 282.
11. Исаев С. Д., Жалнина Г. Г., Мурзинова З. Н., Ивченко Т. В., Юрченко А. Г. // ЖОрХ. — 1988. — Т. 24. — С. 2611.
12. Новоселов Е. Ф., Исаев С. Д., Юрченко А. Г. // ЖОрХ. — 1980. — Т. 16. — С. 2015.
13. Исаев С. Д., Карпенко Н. Ф., Коляда Г. Г., Новиков С. С., Юрченко А. Г. // ЖОрХ. — 1978. — Т. 14. — С. 767.
14. Исаев С. Д., Новоселов Е. Ф. // Вестник Киевск. политехн. ин-та. Сер. хим. машиностр. технол. — 1979. — Т. 16. — С. 12.
15. Ширяев А. К., Мусеев И. Г. // ЖОХ. — 1988. — Т. 58. — С. 1680.
16. Olah G. A., Wu An-hsiang. // Synthesis. — 1990. — N 10. — P. 887.
17. Pat. 1910560 BDR /C. A. Bock, J. L. M. A. Schlattmann // C. A. — 1970. — Vol. 72. — 21403.
18. Mukherjee A., Schulman E. M., Noble W. // J. Org. Chem. — 1992. — Vol. 57. — P. 3120.
19. Cooke F., Magnus Ph. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1977. — N 15. — P. 513.
20. Burford C., Cooke F., Roy G., Magnus Ph. // Tetrahedron. — 1983. — Vol. 39. — P. 867.
21. Florio S., Troisi L. // Tetrah. Lett. — 1992. — Vol. 33. — P. 7953.
22. Nkunya M. H. H., Zwanenburg B. // Rec. trav. chim. — 1985. — Vol. 104 — P. 253.
23. Chan T. H., Ong B. S. // J. Org. Chem. — 1978. — Vol. 43. — P. 2994.
24. Song In H., Noble W. J. // J. Org. Chem. — 1994. — Vol. 59. — P. 58.
25. Jefford Ch., Boukoulas J., Kohimoto Sh. // Tetrahedron. — 1985. — Vol. 41. — P. 2081.
26. Johnson R. A., Herr M. E., Murray H. C., Chidester C. G., Han F. // J. Org. Chem. — 1992. — Vol. 57. — P. 7209.
27. Schaap A. P., Recher S. G., Taler G. R., Villasenor S. R. // J. Amer. Chem. Soc. — 1983. — Vol. 105. — P. 1691.
28. Akasaka T., Haranaka M., Ando W. // J. Amer. Chem. Soc. — 1993. — Vol. 115. — P. 7005.
29. Miyaura N., Kochi J. K. // J. Amer. Chem. Soc. — 1983. — Vol. 105. — P. 2368.
30. Adam W., Hadjirapoglou L., Jager V., Klicic J., Seidel B., Wang X. // Chem. Ber. — 1991. — Bd. 124. — S. 2361.
31. Adam W., Takayama K. // J. Org. Chem. — 1980. — Vol. 45. — P. 447.
32. Krapcho A. P., Silvon M. P., Flanders S. D. // Tetrah. Lett. — 1974. — N 43. — P. 3817.

33. Толстиков Г. А., Лерман Б. М., Белогаева Т. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1988. — № 8. — С. 1823.
34. Толстиков Г. А., Лерман Б. М., Белогаева Т. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1986. — № 3. — С. 617.
35. Huisgen R., Mloston G. // *Tetrah. Lett.* — 1985. — Vol. 26. — P. 1049.
36. Katada T., Eguchi Sh., Sasaki T. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* — 1984. — N 11. — P. 2641.
37. Новоселов Е. Ф., Исаев С. Д., Юрченко А. Г. // *ЖОрХ.* — 1985. — Т. 21. — С. 107.
38. Oliveros-Desherces E., Riviere M., Parello J., Lattes A. // *Synthesis.* — 1974. — N 11. — P. 812.
39. Ando W., Hamada Yo., Sekiguchi A., Ueno K. // *Tetrah. Lett.* — 1983. — Vol. 24. — P. 4033.
40. Ando W., Tsumuraya T. // *Tetrah. Lett.* — 1986. — Vol. 27. — P. 3251.
41. Tsumuraya T., Sato S., Ando W. // *Organometallics.* — 1989. — Vol. 8. — P. 161.
42. Mullen G. B., Georgiev V. St. // *Heterocycles.* — 1986. — Vol. 24. — P. 3441.
43. Mullen G. B., Georgiev V. St. // *Heterocycles.* — 1986. — Vol. 24. — P. 3447.
44. Pat. 4692515 USA / V. St. Georgiev, G. B. Mullen // *РЖХим.* — 1988. — 150. — 60.
45. Sasaki T., Eguchi Sh., Hirako Yo. // *Tetrah. Lett.* — 1976. — N 7. — P. 541.
46. Seymour C. A., Green F. D. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1980. — Vol. 102. — P. 6384.
47. Cheng Ch.-Ch., Green F. D. // *J. Org. Chem.* — 1984. — Vol. 49. — P. 2910.
48. Adam W., Encarnacion L. A. A. // *Synthesis.* — 1979. — N 5. — P. 388.
49. Ehlinger E., Magnus Ph. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1979. — N 9. — P. 421.
50. Ehlinger E., Magnus Ph. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1980. — Vol. 102. — P. 5004.
51. Adam W., Encarnacion L. A. A. // *Chem. Ber.* — 1982. — Bd 115. — S. 2592.
52. Li H., Silver J. E., Watson W. H., Kashyap R. P., Noble W. J. // *J. Org. Chem.* — 1991. — Vol. 56. — P. 5932.
53. Chung W.-Sh., Turro N. J., Srivastava S., Li H. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1988. — Vol. 110. — P. 7882.
54. Chung W.-Sh., Turro N. J., Srivastava S., Noble W. J. // *J. Org. Chem.* — 1991. — Vol. 56. — P. 5020.
55. Akasaka T., Misawa Yo., Ando W. // *Tetrah. Lett.* — 1990. — Vol. 31. — P. 1173.
56. Strating J., Alberts A. H., Wynberg H. // *Chem. Commun.* — 1970. — N 13. — P. 818.
57. Adam W., Hasemann L. // *Chem. Ber.* — 1990. — Bd 123. — S. 1449.
58. Mc Capra F., Beheshti J. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1977. — N 15. — P. 517.
59. Schuster G. B., Turro N. J., Steimetz H.-Ch., Schaap A. P., Faler G., Adam W., Liu J. C. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1975. — Vol. 97. — P. 7110.
60. Wieringa J. H., Strating J., Wynberg H. // *Tetrah. Lett.* — 1972. — N 2. — P. 169.
61. Mc Capra F., Watmore D. // *Tetrah. Lett.* — 1982. — Vol. 23. — P. 5225.
62. Pat. 4952707 USA / B. Edwards, I. Y. Broustein, A. A. Laird, J. C. Voyta // *РЖХим.* — 1991. — 47H. — 302.
63. Meijer E. W., Wynberg H. // *Tetrah. Lett.* — 1979. — N 41. — P. 3997.
64. Brouwer A. C., Hummelen J. C., Luider T. M., Bolhuis F., Wynberg H. // *Tetrah. Lett.* — 1988. — Vol. 29. — P. 3137.
65. Adam W., Arias L. A., Scheutow D. // *Tetrah. Lett.* — 1982. — Vol. 23. — P. 2835.
66. Jefford Ch. W., Boukouvalas J., Kohmoto Sh. // *Helv. Chim. Acta.* — 1983. — Vol. 66. — P. 2615.
67. EVP 352713 / A. P. Schaap // C. A. — 1990. — Vol. 113. — 187602.
68. EVP 254051 / A. P. Schaap // C. A. — 1989. — Vol. 110. — 231610.
69. Pat. 2006222 Canada / H. Akhavan-Tafti, A. P. Schaap // C. A. — 1991. — Vol. 115. — 8774.
70. EVP 473984 / A. P. Schaap, L. J. Romano, J. S. Gouder // C. A. — 1992. — Vol. 117. — 69853.
71. Edwards B., Sparks A., Voyta J. C., Strong R., Murphy O., Bronstein I. // *J. Org. Chem.* — 1990. — Vol. 55. — P. 6225.
72. Lopez L., Troisi L. G. // *Gazz. chim. ital.* — 1992. — Vol. 122. — P. 507.
73. Шершовец В. В., Шарунов Г. Л., Кабальнова Н. Н., Казаков В. П., Комиссаров В. Д., Толстиков Г. А. // *ЖОрХ.* — 1986. — Т. 22. — С. 2549.
74. Posner G. H., Webb K. S., Nelson W. M., Kishimoto T., Selinger H. H. // *J. Org. Chem.* — 1989. — Vol. 54. — P. 3252.
75. Clennan E. L., Simmons W., Almgren C. W. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1981. — Vol. 103. — P. 2098.
76. Curci R., Lopez L., Troisi L., Rashid S. M. K., Schaap A. P. // *Tetrah. Lett.* — 1988. — Vol. 29. — P. 3145.
77. Lawrence A. H., Liao C. C., Mayo P., Ramamurthy V. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1976. — Vol. 98. — P. 3572.
78. Lawrence A. H., Liao C. C., Mayo P., Ramamurthy V. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1976. — Vol. 98. — P. 2219.
79. Ooms P., Hartmann W. // *Tetrah. Lett.* — 1987. — Vol. 24. — P. 2701.
80. Adam W., Peters E. M., Peters K., Rebollo H., Rosenthal R. J., Schnering H.-G. // *Chem. Ber.* — 1984. — Bd 117. — S. 2393.
81. Raash M. S. // *J. Org. Chem.* — 1970. — Vol. 35. — P. 3470.

82. Pat. 3468908 USA / M. S. Raash // C. A. — 1969. — Vol. 71. — 112794.
83. Bravo-Zhivotovskii D., Braude V., Stanger A., Kapon M., Apeloig Y. // *Organometallics*. — 1992. — Vol. 11. — P. 2326; C. A. — 1992. — Vol. 117. — 48670.
84. Bakker B. H., Cerfontain H., Tomassen H. P. M. // *J. Org. Chem.* — 1989. — Vol. 54. — P. 1680.
85. Ando W., Tsumuraya T., Sekiguchi A. // *Tetrah. Lett.* — 1985. — Vol. 26. — P. 4523.
86. Lundahl K., Schlattmann M. A., Paerls G. B., Peters A. // *J. Med. Chem.* — 1972. — Vol. 15. — P. 129.
87. Hes R., Smit A., Kralt T., Peters A. // *J. Med. Chem.* — 1972. — Vol. 15. — P. 132.
88. Pat. 6804904 Neth. / N. V. Philips // C. A. — 1970. — Vol. 72. — 78545.
89. Fleming I., Loreto M. A., Wallace H. M., J. P. Michael // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*. — 1986. — N 2. — P. 349.
90. Fleming I., Moses R. C., Tercel M., Ziv J. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*. — 1991. — N 3. — P. 617.
91. Acker Ch. G., Mullen G. B., Radov L. A., Trusso L. A., Kamp D. K., Georgiev V. St. // *Heterocycles*. — 1989. — Vol. 29. — P. 979.
92. Pat. 4739074 USA / V. St. Georgiev, G. B. Mullen // *РЖХИМ*. — 1989. — 30. — 46.
93. Bernhart C. A., Perreaut P. M., Ferrari B. P., Muneaux Y. A., Assens J.-L. A., Clement J., Haudricourt F., Muneaux C. F., Taillades J. E., Vignal M.-A., Goudat J., Guiraudou P. R., Lacour C. A., Roccon A., Cazaubon C. F., Brelie J.-C., Fur G., Nisato D. // *J. Med. Chem.* — 1993. — Vol. 36. — P. 3371.
94. Akasaka T., Sonobe H., Sato R., Ando W. // *Tetrah. Lett.* — 1984. — Vol. 25. — P. 4757.
95. Sato R., Sonobe H., Akasaka T., Ando W. // *Tetrahedron*. — 1986. — Vol. 42. — P. 5273.
96. Gstach H., Seil P. // *Synthesis*. — 1990. — N 9. — P. 808.
97. Islam M. R., Huda Q. M. N., Duddeck H. // *Indian J. Chem.* — 1990. — Vol. 29B. — P. 376.
98. Talukder M.-Sh., Uddin A. K. M., Islam M. R. // *J. Bangladesh Chem. Soc.* — 1993. — Vol. 6. — P. 65; C. A. — 1994. — Vol. 120. — 298546.
99. Hussein A. Q., Hezberger S., Jochims J. C. // *Chem. Ber.* — 1979. — Bd 112. — S. 1102.
100. Schlever G., Stampf J.-L., Benezra C. // *J. Med. Chem.* — 1980. — Vol. 23. — P. 1031.
101. Heuvel C. J. M., Steinberg H., Boer Th. J. // *Rec. trav. chim.* — 1985. — Vol. 104. — P. 145.
102. Burkhard J., Janku J., Landa S. // *Collect. Czech. Chem. Commun.* — 1974. — Vol. 39. — P. 1072.
103. Foscolos G. B., Fytas G., Kolocouris N., Vamvakidas A. // *Eur. J. Med. Chem.* — 1991. — Vol. 26. — P. 59.
104. Hofland A., Boer Th. I. // *Rec. trav. chim.* — 1987. — Vol. 106. — P. 558.
105. Bayley H., Knowels J. R. // *Biochemistry*. — 1980. — Vol. 19. — P. 3883.
106. Stetter H., Thomas H. G. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* — 1967. — Vol. 6. — P. 554.
107. Noble W. J., Srivastana S., Cheung Ch. K. // *J. Org. Chem.* — 1983. — Vol. 48. — P. 1099.
108. Henkel J. G., Spektor J. H. // *J. Org. Chem.* — 1983. — Vol. 48. — P. 3657.
109. Nelsen S. F., Kapp D. L., Gerson F., Lopez J. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1986. — Vol. 108. — P. 1027.
110. Xie M., Noble W. J. // *J. Org. Chem.* — 1989. — Vol. 54. — P. 3836.
111. Stetter H., Dorsch U. P. // *Ann.* — 1976. — N 7—8. — S. 1406.
112. Stetter H., Thomas G. // *Chem. Ber.* — 1968. — Bd 101. — S. 1115.
113. Wynberg H., Numan H. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1977. — Vol. 99. — P. 603.
114. Fauran F., Fenieu C., Moser J., Prat G. // *Eur. J. Med. Chem.* — 1978. — Vol. 13. — P. 503.
115. Stetter H., Ramsch K.-D., Elfert K. // *Lieb. Ann. Chem.* — 1974. — N 8. — S. 1322.
116. Akasaka T., Ando W. // *Tetrah. Lett.* — 1987. — Vol. 28. — P. 217.
117. Sugiyama T., Yamakoshi H., Nojima M. // *J. Org. Chem.* — 1993. — Vol. 58. — P. 4212.
118. Keul H. // *Chem. Ber.* — 1975. — Bd 108. — S. 1198.
119. EVP 316179 / T. Tanaka, S. Imura, Ya. Kida // C. A. ° 1989. — Vol. 111. — 232775.
120. Nilson S. R., Georgiadis G. M., Khatir H. N., Bartmess J. E. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1980. — Vol. 102. — P. 3577.
121. Labiad B., Villemin D. // *Synth. Commun.* — 1989. — Vol. 19. — P. 31.
122. Patney H. K. // *Tetrah. Lett.* — 1991. — Vol. 32. — P. 2259.
123. Villemin D., Labiad B., Hammadi M. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1992. — N 17. — P. 1192.
124. Patney H. K. // *Tetrah. Lett.* — 1993. — Vol. 34. — P. 7127.
125. Islam M. R. // *J. Bangladesh Acad. Sci.* — 1984. — Vol. 8. — P. 57; C. A. — 1985. — Vol. 103. — 70968.
126. Prakash G. K. S., Ramaiah P., Krishnamurti R. // *Catal. Lett.* — 1991. — Vol. 74. — P. 1386.
127. Briggs W. S., Suchi M., Djerassi C. // *Tetrah. Lett.* — 1968. — N 9. — P. 1097.
128. Stetter H., Thomas H. G., Meyer K. // *Chem. Ber.* — 1970. — Bd 103. — S. 863.
129. Mloston G., Huisgen R. // *Heterocycles*. — 1985. — Vol. 23. — P. 2201.
130. Mloston G., Linden A., Heimgartner H. // *Helv. Chim. Acta*. — 1991. — Vol. 74. — P. 1386.
131. Huisgen R., Mloston G., Fulka C. // *Heterocycles*. — 1985. — Vol. 23. — P. 2207.

132. Huisgen R., Rapp J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1987. — Vol. 109. — P. 902.
133. Wai K.-F., Sammes M. P. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1991. — N 1. — P. 183.
134. Pat. 0288583 Japan / T. Imura, T. Tanaka, Ya Kida // C. A. — 1990. — Vol. 113. — 132158.
135. Morat C., Russat A. // Tetrah. Lett. — 1979. — N 47. — P. 4561.
136. Pat. 2218338 France / C. Morat, A. Russat // C. A. — 1975. — Vol. 82. — 156262.
137. Oldenzil O. H., Leusen A. M. // Tetrah. Lett. — 1973. — N 16. — P. 1357.
138. Oldenzil O. H., Leusen A. M. // Tetrah. Lett. — 1974. — N 2. — P. 163.
139. Sasaki T., Eguchi Sh., Esaki T., Suzuki T. // Tetrahedron. — 1979. — Vol. 35. — P. 1073.
140. Pat. 8019209 Japan / T. Sasaki // C. A. — 1980. — Vol. 93. — 167744.
141. Georgiev V. St., Acker Ch. G., Kinsolving C. R. // Heterocycles. — 1987. — Vol. 26. — P. 469.
142. Pat. 4600782 USA / V. St. Georgiev, C. R. Kinsolving // C. A. — 1986. — Vol. 105. — 172442.
143. Magnus Ph., Roy G. // Synthesis. — 1980. — N 7. — P. 575.
144. Pat. 4683311 USA / V. St. Georgiev, G. B. Mullen // C. A. — 1987. — Vol. 107. — 217617.
145. Swift A., Stagnito M. L., Mullen G. B., Palmer G. C., Georgiev V. St. // Eur. J. Med. Chem. — 1988. — Vol. 23. — P. 465.
146. Lemmens J. M., Blommerde W. W. J. M., Thijs L., Zwanenburg B. // J. Org. Chem. — 1984. — Vol. 49. — P. 2231.
147. Daniil D., Meier H. // Tetrah. Lett. — 1977. — N 36. — P. 3155.
148. Zinner G., Geister B. // Arch. Pharm. — 1973. — Bd 306. — S. 898.
149. Toder B. H., Mullen G. B., Georgiev V. St. // Helv. Chim. Acta. — 1990. — Vol. 73. — P. 169.
150. Reck R., Jochims J. C. // Chem. Ber. — 1982. — Bd 115. — S. 860.
151. Лаврова Л. Н., Васильев А. М., Корытный В. С., Индулен М. К., Рязанцева Г. М., Ковтун В. Ю., Яшунский В. Г. // Хим.-фарм. журн. — 1993. — № 3. — С. 38.
152. Лаврова Л. Н., Курковская Л. Н., Яшунский В. Г. // ХГС. — 1994. — № 7. — С. 991.
153. Arya V. P., Nair M. G., Wasaiwalla Y. H., Shenoy S. J. // Indian J. Chem. — 1976. — Vol. 14B. — P. 984.
154. Pat. 0291076 Japan / T. Imura, T. Tanaka, Sh. Yamamoto, Ya. Kida // C. A. — 1990. — Vol. 113. — 115314.
155. Beugelmans R., Chastanet J., Roussi G. // Heterocycles. — 1987. — Vol. 26. — P. 3197.
156. Mloston G., Skrzypek Z. // Bull. Soc. chim. Belg. — 1990. — Vol. 99. — P. 167; C. A. — Vol. 113. — 115162.
157. Katada T., Eguchi Sh., Sasaki T. // J. Org. Chem. — 1986. — Vol. 51. — P. 314.
158. Krapcho A. P., Silvon M. P., Goldberg I., Jahngen E. G. E. // J. Org. Chem. — 1974. — Vol. 39. — P. 860.
159. Mloston G., Huisgen R. // Tetrah. Lett. — 1989. — Vol. 30. — P. 7045.
160. Shioiri T., Iwamoto Yu., Aoyama T. // Heterocycles. — 1987. — Vol. 26. — P. 1467.
161. Cordt F., Frank F. M., Lenoir D. // Tetrah. Lett. — 1979. — N 6. — P. 505.
162. Hoque T., Islam M. R. // J. Bangladesh Chem. Soc. — 1992. — Vol. 5. — P. 127; C. A. — 1993. — Vol. 119. — 160169.
163. Schouk R. M., Bakker B. H., Cerfontain H. // Phosphorus, Sulfur, Silicon. Relat. Elem. — 1991. — Vol. 59. — P. 467; C. A. — 1991. — Vol. 115. — 49033.
164. Ширяев А. К., Мусеев И. К., Понов В. А. // ЖОрХ. — 1992. — Т. 28. — С. 418.
165. Tabuchi T., Nojima M., Kusabayashi Sh. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1990. — N 8. — P. 625.
166. Tabuchi T., Nojima M., Kusabayashi Sh. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1991. — N 12. — P. 3043.
167. Ando W., Ikeno M., Sekiguchi A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1978. — Vol. 100. — P. 3613.
168. Black D. St. C., Watson K. G. // Austr. J. Chem. — 1973. — Vol. 26. — P. 2491.
169. Bonini B. F., Maccagnini G., Mazzanti G., Thijs L., Ambrosius H. P. M., Zwanenburg B. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1977. — N 12. — P. 1468.
170. Pat. 1965481 BDR / R. Van Hes, A. Peters // C. A. — 1970. — Vol. 73. — 55986.
171. Mohan J., Kataria S. // Indian J. Chem. — 1994. — Vol. 33B. — P. 196.
172. EVP 246114 / H. G. Heller, S. N. Oliver, J. Whittall, I. Tomlinson // C. A. — 1988. — Vol. 108. — 206296.
173. Al. Schaibani H. A. // J. Indian Chem. Soc. — 1993. — Vol. 70. — P. 168; C. A. — 1994. — Vol. 120. — 298420.
174. Wolinski J., Kordonowska B. // Acta pol. pharm. — 1981. — Vol. 38. — P. 283.
175. Bernaert E., Danneels D., Antenuis M., Verhegge G. // Tetrahedron. — 1973. — Vol. 29. — P. 4127.
176. Андрейчиков Ю. С., Гейн Л. Ф., Плахина Г. Д. // ЖОрХ. — 1980. — Т. 16. — С. 2336.
177. Singh Ch., Misra D., Saxena G., Chandra S. // Bioorg. Med. Chem. Lett. — 1992. — Vol. 2. — P. 497.
178. Jefford Ch. W., Currie J., Richardson G. D., Rossie J.-C. // Helv. chim. acta. — 1991. — Vol. 74. — P. 1239.
179. Marchand A. P., Rajapaksa D. // Tetrah. Lett. — 1993. — Vol. 34. — P. 1463.

180. Pat. PCT WO 9003379 / M. Melzig // C. A. — 1991. — Vol. 114. — 42796.
181. Stokker G. E., Schultz E. M., Smith R. L., Cragoe E. J., Russo H. F., Watson L. S., Ludden C. T., Sweet C. S. // J. Med. Chem. — 1983. — Vol. 26. — P. 585.
182. Pat. 4070464 USA / E. J. Cragoe, C. G. Arman // РЖХим. — 1978. — 220. — 173.
183. Pat. 4549014 USA / V. St. Georgiev, G. B. Mullen // C. A. — 1986. — Vol. 104. — 129916.
184. Georgiev V. St., Mullen G. B., Acker Ch. G. // Heterocycles. — 1986. — Vol. 24. — P. 751.
185. Henning R., Lerch U., Urbach H. // Synthesis. — 1989. — N 4. — P. 265.
186. Katada T., Eguchi Sh., Esaki T., Sasaki T. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1984. — N 8. — P. 1869.
187. Katada T., Eguchi U., Esaki T., Sasaki T. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1984. — N 11. — P. 2649.
188. Богатский А. В., Андронати С. А., Жилина З. И., Исаев С. Д., Юрченко А. Г. // ХГС. — 1977. — № 6. — С. 848.
189. Богатский А. В., Жилина З. И., Андронати С. А., Исаев С. Д., Юрченко А. Г., Вихляев Ю. И., Клычуль Т. А., Головенко Н. Я., Исаева С. С. // Физиол. актив. вещества (Киев). — 1979. — № 11. — С. 55.
190. Patney H. K. // Synth. Commun. — 1993. — Vol. 23. — P. 1523; C. A. — 1994. — Vol. 120. — 8574.
191. Patney H. K. // Synth. Commun. — 1993. — Vol. 23. — P. 2229; C. A. — 1994. — Vol. 120. — 216836.
192. Patney H. K. // Synth. Commun. — 1993. — Vol. 23. — P. 1829; C. A. — 1994. — Vol. 120. — 106957.

Московская государственная текстильная
академия им. А. Н. Косыгина, Москва 117918

Поступило в редакцию 28.03.95
После переработки 09.07.96