

Перегруппировка Мейнвальда в тандемных процессах (микрообзор)

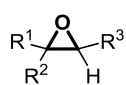
Вера Л. Мамедова^{1,2*}, Гульназ З. Хикматова^{1,2}

¹ Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН,
ул. Академика Арбузова, 8, Казань 420088, Россия; e-mail: tamedova@iopc.ru

² Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, Казань 420015, Россия

Поступило 2.06.2017

Принято 29.06.2017



Перегруппировкой Мейнвальда называется процесс превращения эпоксидов в карбонильные соединения, сопровождающийся миграцией одного из заместителей эпоксидного цикла. В данном микрообзоре собран литературный материал с 2012 г. по настоящее время, касающийся перегруппировки Мейнвальда в тандемных процессах. К тандемным в обзоре отнесены процессы, представляющие собой совокупность реакций, происходящих одnoreакторно, без изменений условий в ходе эксперимента.

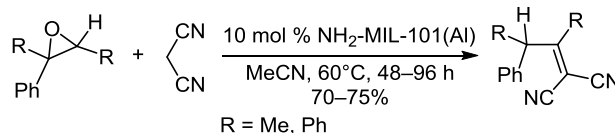
Введение

Перегруппировка Мейнвальда (ПМ)^{1,2} является одним из наиболее полезных инструментов для органического синтеза. Ее широко используют в синтезе биологически активных веществ,^{3–7} поэтому до сих пор продолжается ее модификация в направлении подбора катализаторов с улучшенными свойствами^{3,4,8–16} и увеличения селективности.^{3,7,9,11,17} Если в результате перегруппировки образуются

неустойчивые к условиям реакции или активные по отношению к используемым реагентам карбонильные соединения, то процесс становится тандемным и часто приводит к неожиданным и интересным результатам, в том числе к формированию гетероциклических систем. Иногда эпоксиды *in situ* перегруппировываются в карбонильные соединения, недоступные иными способами.

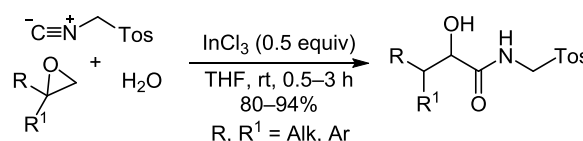
ПМ / конденсация Кнёвенагеля

С помощью сложного катализатора, совмещающего удаленные друг от друга кислотную и основную функции, под руководством Кима (Пхохан, Корея)¹² был осуществлен тандемный процесс, состоящий из перегруппировки Мейнвальда с миграцией водородного атома и конденсации образующегося кетона с малонитрилом по Кнёвенагелю.



ПМ / присоединение / гидролиз

В группе Прапуерна (Хайдарабад, Индия)¹⁸ реакцией эпоксидов с *n*-толуолсульфонилметилизоцианидом в присутствии воды и индиевого катализатора были получены труднодоступные другими способами α-гидроксиамиды.



Вера Л. Мамедова окончила Казанский государственный университет в 1982 г., защитила кандидатскую диссертацию в 1985 г. В настоящее время с. н. с. лаборатории химии гетероциклических соединений Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН. Научные интересы: химия эпоксидных соединений, перегруппировки, стереохимия, синтез гетероциклических структур, природные соединения.

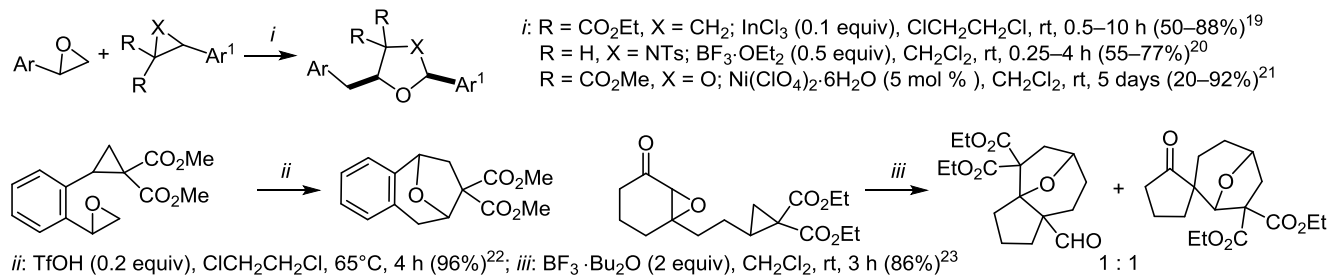


Гульназ З. Хикматова окончила Казанский (Приволжский) федеральный университет в 2016 г. В настоящее время аспирантка кафедры органической химии Казанского национального исследовательского технологического университета. Научные интересы: химия эпоксидных соединений, перегруппировки, синтез гетероциклических структур.

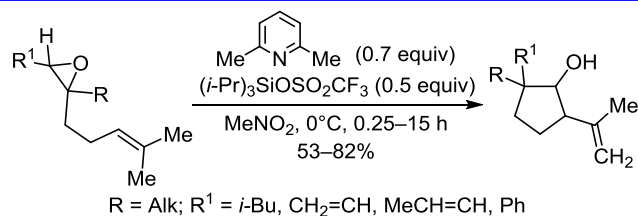
ПМ / [2+3]- или [3+2]-циклоприсоединение

Тандемный процесс, изученный в группах Банерджи (Рупар, Индия)^{19,20} и Шанга (Шанхай, Китай)²¹ на примере взаимодействия арилэпоксидов с циклопропанами, азиридинами и эпоксидами, стереоселективно приводит к формированию соответственно *цис*-2,5-дизамещенных

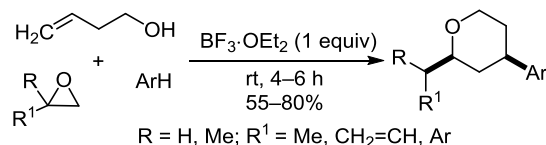
тетрагидрофуранов, 1,3-оксазолидинов и 1,3-диоксоланов. Аналогичные процессы внутримолекулярного характера с образованием полициклических структур исследованы Вангом (Тяньзинь, Китай)²² с сотр. и в группе под руководством Ши и Као (Ланьчжоу, Китай).²³

**ПМ / циклизация по типу реакции Принса**

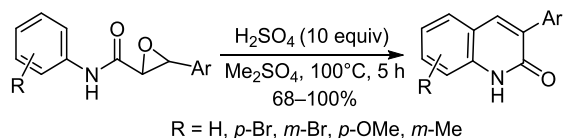
В группе Моримото (Осака, Япония)⁷ был изучен иницируемый три(изопропил)силилтрифлатом тандемный процесс превращения тризамещенных эпокси-соединений в циклопентановые производные, в котором селективность первой стадии (алкильный перенос), обусловленная использованием объемистого катализатора, определяла выход продукта.

**ПМ / реакция циклизации Принса / реакция Фриделя–Крафтса**

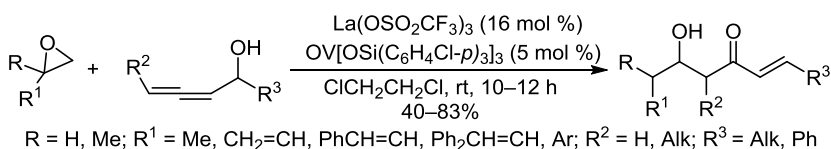
Под руководством Сайкиа (Гувахати, Индия)²⁴ в трехкомпонентном (эпоксид, бут-3-ен-1-ол, арен) одно-реакторном синтезе были получены 4-арилтетрагидропираны.

**ПМ / циклизация по Фриделю–Крафтсу**

В группе Мамедова (Казань, Россия)²⁵ было осуществлено тандемное превращение амидов 3-арил-2,3-эпоксипропионовой кислоты под действием серной кислоты, включающее миграцию арильной группы на первой стадии и внутримолекулярную циклизацию с образованием хинолинов.

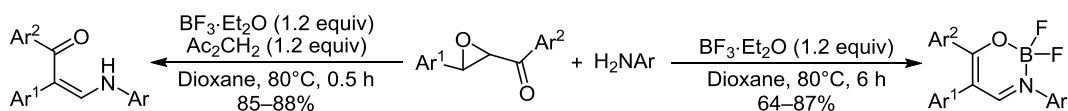
**ПМ / альдольная конденсация**

В группе Троста (Стэнфорд, США)²⁶ перегруппировка Мейнвальда *in situ* была использована в реакции эпокси-соединений с алленовыми спиртами.

**ПМ / реакция с анилинами**

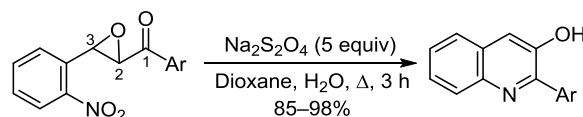
Конденсацию эпокси-соединений с анилинами осуществили Ту и Ли (Сюйчжоу, Нанкин, Китай)²⁷ с сотр. Используя эпокси-соединения с бензоильным заместителем, они продемонстрировали, что именно он мигрирует на первой

стадии процесса, затем происходит конденсация образовавшегося альдегида с анилином. При определенных условиях продукты реакции вступали в комплексное образование с катализатором.



ПМ / восстановление / внутримолекулярная конденсация

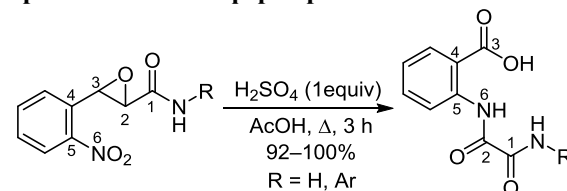
Этот внутримолекулярный тандемный процесс в эпоксидах с *o*-нитрофенильным и арилкарбонильным заместителями в разных положениях, сопровождаемый миграцией водорода от атома С-2 к атому С-3 с раскрытием цикла и енолизацией, восстановлением нитрогруппы и внутримолекулярной реакцией конденсации с



формированием 3-гидрокси-2-арилхинолинов, исследован под руководством Мамедова (Казань, Россия).²⁸

ПМ / внутримолекулярное окисление–восстановление / разрыв связи С–С / формирование связи С–N

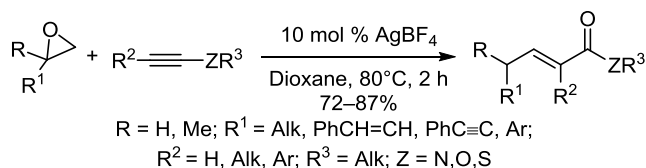
В группе Мамедова (Казань, Россия)²⁹ также был осуществлен сложный тандемный процесс превращения в простых экспериментальных условиях амидов 3-(*o*-нитрофенил)-2,3-эпоксипропионовой кислоты в труднодоступные иными способами несимметрично замещенные оксалямиды. Процесс включает перегруппировку Мейнвальда с миграцией водорода от атома С-3 к атому С-2 на первой стадии, внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс,



сопровождаемый разрывом связи C(2)–C(3) и формированием связи N–C, происходящим без потери молекулярной массы.

ПМ / межмолекулярный карбонил-гетероалкиновый метатезис

Под руководством Шу и Шанга (Цзиньхуа, Китай)³⁰ осуществлен региоселективный метатезисный процесс между генерируемыми *in situ* альдегидами и алкинами с гетероатомом в α -положении к тройной связи, приводящий к α,β -ненасыщенным амидам, эфирам и тиоэфирам карбоновых кислот.



Авторы благодарят Российский научный фонд (грант № 14-23-00073-н) за частичную финансовую поддержку.

Список литературы

- Smith, A. B.; Courter, J. R. *J. Franklin Inst.* **2015**, 352, 2603.
- Hassner, A.; Namboothiri, I. *Organic Syntheses Based on Name Reactions*; Elsevier: Amsterdam, 2012, p. 311.
- Hoang, P. H.; Xuan, B. N. *RSC Adv.* **2015**, 5, 78441.
- Caneva, T.; Sporni, L.; Strukul, G.; Scarso, A. *RSC Adv.* **2016**, 6, 83505.
- Liao, B.; Ruan, L.; Shi, M.; Li, N.; Chang, L.; Liu, L.; Yang, F.; Tang, J. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 3274.
- Huang, C.-Y.; Doyle, A. G. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 8153.
- Kodama, T.; Harada, S.; Tanaka, T.; Tachi, Y.; Morimoto, Y. *Synlett* **2012**, 458.
- Gudla, V.; Balamurugan, R. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 5243.
- Jürgens, E.; Wucher, B.; Rominger, F.; Törnroos, K. W.; Kunz, D. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 1897.
- Fraille, J. M.; Mayoral, J. A.; Salvatella, L. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 5993.
- Jamalian, A.; Rathman, B.; Borosky, G. L.; Laali, K. K. *Appl. Catal., A* **2014**, 486, 1.
- Srirambalaji, R.; Hong, S.; Natarajan, R.; Yoon, M.; Hota, R.; Kim, Y.; Ko, Y. H.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2012**, 11650.
- Davies, T. E.; Kondrat, S. A.; Nowicka, E.; Kean, J. L.; Harris, C. M.; Soggi, J. M.; Apperley, D. C.; Taylor, S. H.; Graham, A. E. *Appl. Catal., A* **2015**, 493, 17.
- Umeda, R.; Muraki, M.; Nakamura, Y.; Tanaka, T.; Kamiguchi, K.; Nishiyama, Y. *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 2393.
- Vyas, D. J.; Larionov, E.; Besnard, C.; Guenee, L.; Mazet, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6177.
- Humbert, N.; Vyas, D. J.; Besnard, C.; Mazet, C. *Chem. Commun.* **2014**, 10592.
- Lumb, J. R.; Mulzer, M.; LaPointe, A. M.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15049.
- Lingaswamy, K.; Mohan, D.; Krishna, P. R.; Prapurna, Y. L. *Synlett* **2016**, 1693.
- Pandey, A. K.; Ghosh, A.; Banerjee, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2517.
- Pandey, A. K.; Banerjee, P. *Asian J. Org. Chem.* **2016**, 5, 360.
- Chen, Z.; Xiao, Y.; Zhang, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 4748.
- Zhu, W.; Ren, J.; Wang, Z. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3561.
- Wang, L.-F.; Shi, Z.-F.; Cao, X.-P.; Li, B.-S.; An, P. *Chem. Commun.* **2014**, 8061.
- Indukuri, K.; Bondalapati, S.; Kotipalli, T.; Gogoi, P.; Saikia, A. K. *Synlett* **2012**, 23, 233.
- Mamedov, V. A.; Mamedova, V. L.; Syakaev, V. V.; Khikmatova, G. Z.; Gubaidullin, A. T.; Rizvanov, I. Kh.; Latypov, Sh. K. *Tetrahedron* **2015**, 71, 2670.
- Trost, B. M.; Tracy, J. S. *Chem.–Eur. J.* **2015**, 21, 15108.
- Yang, Z.; Jiang, B.; Hao, W.-J.; Zhou, P.; Tu, S.-J.; Li, G. *Chem. Commun.* **2015**, 1267.
- Mamedov, V. A.; Mamedova, V. L.; Syakaev, V. V.; Korshin, D. E.; Khikmatova, G. Z.; Mironova, E. V.; Bazanova, O. B.; Rizvanov, I. Kh.; Latypov, Sh. K. *Tetrahedron* **2017**, 73, 5082.
- Mamedov, V. A.; Mamedova, V. L.; Khikmatova, G. Z.; Mironova, E. V.; Krivolapov, D. B.; Bazanova, O. B.; Chachkov, D. V.; Katsyuba, S. A.; Rizvanov, I. Kh.; Latypov, Sh. K. *RSC Adv.* **2016**, 6, 27885.
- Zhu, H.; Jin, W.; He, J.; Zhang, Y.; Zhu, G. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 3730.