

СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ НА ЕЛЕКТРОФИЛНА ЦИКЛИЗАЦИЯ НА МОНО- И БИФУНКЦИОНАЛИЗИРАНИ АЛЕНИ ОБЗОР

Валерий Христов

*Шуменски университет „Епископ Константин Преславски“
9712 Шумен, ул. „Университетска“ 115, E-Mail: vchristo@shu-bg.net*

ABSTRACT

Allenes are attractive starting points for synthesis in large part because of the high reactivity engendered by strain. In the past three decades, synthesis and use of allene derivatives have been expanded in preparative organic chemistry. An impressive number of heterocyclic systems has been prepared from allenic starting materials.

[1,3]- Prototropic, [2,3]- and [3,3]-sigmatropic rearrangements of the corresponding monofunctionalized propargyl compounds to the monofunctionalized allenes are reviewed. Some new additional examples of these types of isomerization reactions, including [2,3]-sigmatropic rearrangements to 1,1-bifunctionalized allenes are also surveyed.

Literature data on the electrophilic various types cyclization of a variety of monofunctionalized allenes to heterocyclic systems are summarized.

Reactions of the bifunctionalized allenes with bromine proceed also with cyclization in all cases. It should be pointed out that conceptually there exist two distinct modes of cyclization of the bifunctionalized allenes if the bromine atom forms a new bond with the central carbon of the allenic system, which seems likely. It is evident that these pathways are closely connected with intramolecular participation of the one or both functional groups as internal nucleophile(s) in the final step of the heterocyclization. Synthetic potential of the electrophilic 5-*endo-trig* cyclization reactions of the 1,1-bifunctionalized allenes as well as the reaction schemes for synthesis of different heterocyclic compounds such as 2(5*H*)-furanones (γ -lactones), 2,5-dihydro-1,2 λ^4 -oxathioles (γ -sultines), 2,5-dihydro-1,2 λ^6 -oxathioles (γ -sultones) and 2,5-dihydro-1,2-oxaphospholes are discussed.

Keywords: Mono- and bifunctionalized allenes, synthesis, electrophilic cyclization, 5-endo-trig cyclization, heterocyclic products.

ВЪВЕДЕНИЕ

Преди 130 години Van't Hoff в една от своите публикации [1] предсказва структурата на алелите и на кумулените в контекста на тетраедричната структура на въглерода. Повечето химици са изразявали съмнение по това предсказание смятайки, че такива системи биха били нестабилни. За дълъг период от време алелите са разглеждани като един от химичните куриози. В наши дни ситуацията е коренно променена – интересът към алелите е огромен и химията на алелите е една от най-интензивно изследваните през последните 30 години области на органичната химия. Едно изследване показва [2], че за периода от 1984 до 2004 всяка година в литературата се появяват средно по 400 публикации върху химията на алелите или общо 8000 публикации за последните 20 години.

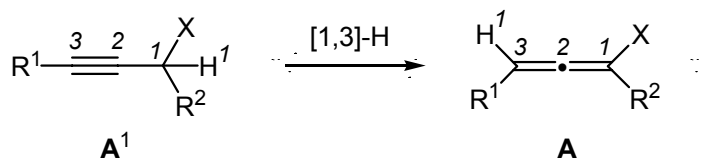
Създаването на удобни и селективни методи за получаване на моно- и бифункционализирани алени и изучаването на техните реакции на циклизация при взаимодействие с електрофилни реагенти, е особено актуална и интересна задача. Взаимното влияние на двата фрагмента – от една страна, аленовата система от двойни връзки и от друга, функционалната група или групи – правят функционализираните алени интересни субстрати за изследване на реакциите на електрофилна циклизация с оглед проучване на възможностите и ограниченията ѝ.

I. СИНТЕЗ НА МОНОФУНКЦИОНАЛИЗИРАНИ АЛЕНИ

Основните методи за получаване на алени са по своята същност реакции на изомеризация на различни изомерни на алелите съединения [2]. Аленовата система от двойни връзки при функционализираните алени най-често се формира при прегрупировка на пропаргилови съединения чрез миграция на атом или атомна група. Ако мигрира протон, то това са *[1,3]-прототропни прегрупировки*. Когато мигриращата група е дву- или триатомна, то това са съответно *[2,3]-* и *[3,3]-сигматропни прегрупировки*.

При *[1,3]-прототропните прегрупировки* протонът мигрира от C^3 - в C^1 -атома на пропаргиловата система с образуване на аленова система от двойни връзки. Движеща сила на прототропната прегрупировка е киселинността на водородния атом в изходните пропаргилови съединения, основаваща се както на съседната тройна връзка, така и на наличието на функционалната група и индуцирана от присъствието на база.

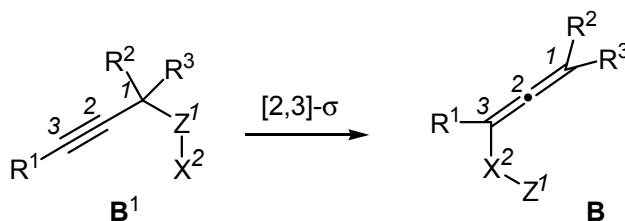
Таблица 1. Прототропна прегрупировка до функционализираните алени А



No.	група –X	наименование на функционализираните алени	No.	група –X	наименование на функционализираните алени
Aa	–OR	етери [3-11]	Aj	–PR ₂	фосфини [30-32]
Ab	–Cl	хлориди [12,13]	Ak	–P(O)(OR) ₂	фосфонати [33]
Ac	–Br	бромиди [14]	Al	–P(O)(NR ₂) ₂	амидофосфонати [34]
Ad	–I	йодиди [15]	Am	–P(S)(OR) ₂	тиофосфонати [35]
Ae	–C(O)R	кетони [16,17]	An	–SR	сулфиди [36-41]
Af	–CO ₂ H	карбоксилни киселини [18,19]	Ao	–S [⊕] R ₂	сулфониеви соли [42]
Ag	–CO ₂ R	естери [19,20]	Ap	S(O)R	сулфоксиди [43-45]
Ah	–NR ₂	амини [21-28]	Aq	–SO ₂ R	сулфони [44,46-52]
Ai	–N [⊕] ≡C [⊖]	изонитрили [29]			

[2,3]-сигматропните прегрупировки се осъществяват тогава, когато функционалната група е изградена от два атома (–XZ), в повечето случаи хетероатоми като O, N, P, S, Se. Същността им се състои в едновременно късане на C¹-Z¹-σ-връзката и образуване на X²-C³-σ-връзката (и затова се означава като 2,3-σ). Този процес се съпровожда с преразпределение на двете π-връзки на тройната връзка в аленова система от π-връзки като общият брой на σ- и π-връзките преди и след прегрупировката нараства с една π-връзка.

Таблица 2. [2,3]-Сигматропна прегрупировка до функционализираните алени В

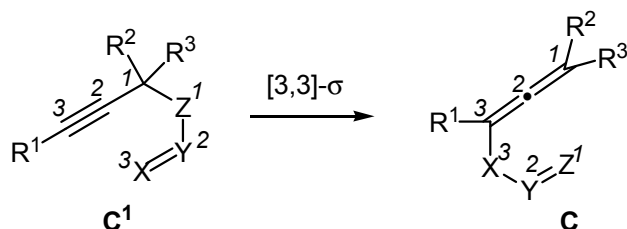


No.	група – XZ	наименование на функционализираните алени	No.	група – XZ	наименование на функционализираните алени
Ba	–N=N–R	азосъединения [53]	Bj	–P(O)(NR ₂) ₂	амидофосфонати [84-87]
Bb	–NR ¹ –NR ₂	хидразини ^a [54,55]	Bk	–P(O)(SR) ₂	тиофосфонати [85-90]
Bc	–NH–SR	сулфенамида ^a [56]	Bl	–CR ₂ –SR ¹	сулфиди [91-94]
Bd	–O–NR ₂	хидроксиламини [57-62]	Bm	–S(O)R	сулфоксиди [95-98]
Be	–O–SR	сулфенати ^a [63,64]	Bn	–S(O)OR	сулфинати [99-101]
Bf	–O–SeR	селененати [65,66]	Bo	–S(O)NR ₂	сулфинамиди [102-105]
Bg	–P(O)R ₂	фосфин оксиди [67-75]	Bp	–SO ₂ R	сулфони [106-121]
Bh	–P(O)Cl ₂	дихлорофосфонати [76-78]	Bq	–SO ₂ –OR	сулфонати [122,123]
Bi	–P(O)(OR) ₂	диалкилфосфонати [79-83]			

^aГенерирани *in situ*.

Друг синтетичен подход са $[3,3]$ -сигматронните прегрупировки на пропаргилови съединения. Функционалната група е изградена от три атома ($-XYZ$), като два от тях (X и Z) са хетероатоми, такива като O , N , P , S , Se и V , а атомът Y може да бъде както хетероатом, така и въглероден атом.

Таблица 3. $[3,3]$ -Сигматронна прегрупировка до функционализираните алени C



No.	група – XYZ	наименование на функционализираните алени	No.	група – XYZ	наименование на функционализираните алени
Ca	$-N=C=O$	изоцианати [124-127]	Cj	$-OP(O)(OR)_2$	фосфати [153]
Cb	$-NHC(O)CCl_3$	ацетамиди [128-130]	Ck	$-SP(O)(OR)_2$	тиолфосфати [154]
Cc	$-NHC(O)NR_2$	карбамиди ^a [131]	Cl	$-OSO_2R$	сулфонати [153]
Cd	–	тиокарбамиди ^b [132]	Cm	$-SC\equiv N$	тиоцианати [155-160]
Ce	$NHC(S)NHR^1$	изотиоцианати [133-137]	Cn	$-SC(O)OR$	тиолкарбонати [161-163]
Cf	$-N=C=S$	изоселеноцианати [138]	Co	$-SC(O)SR$	дитиокарбонати [164]
Cg	$-N=C=Se$	азиди [139-143]	Cp	$-SC(S)OR$	(дитиолкарбонати) дитиокарбонати ^a [165-167]
Ch	$-N=N^{\oplus}=N^{\ominus}$	естери [144-147]			(тионтиолкарбонати)
Ci	$-OC(O)R$	ванадати ^a [148-152]			
	$-OV(O)(OR)_2$				

^a Генерирани *in situ*.

^b Имат циклична структура – N-аленил бензимидазолтиони [132].

II. РЕАКЦИИ НА ЕЛЕКТРОФИЛНА ЦИКЛИЗАЦИЯ НА МОНОФУНКЦИОНИЗИРАНИ АЛЕНИ

Добре известно е, че една от най-важните реакции на алени е присъединяването на електрофилни реагенти. Аленовите въглеводороди и техните производни съдържат кумулирана система от двойни връзки, което при реакциите с електрофили, предполага образуването на повече моноадукти в зависимост от следните три фактори [168-172]:

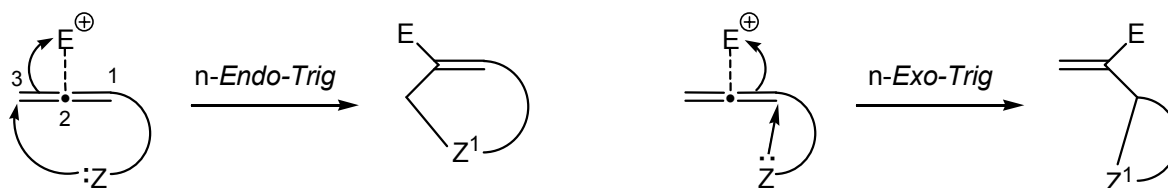
- i) коя от двете двойна връзка се атакува от реагента;
- ii) дали електрофилната част на реагента атакува централния или някои от терминалните (крайните) въглеродни атоми на аленовата система; и
- iii) дали моноадуктите са с (*E*)- или (*Z*)-конфигурация.

Установено е [168-172], че в зависимост от структурата на алена и от природата на реагента, както и от условията на реакцията, се реализират само някои направления, т. е. реакциите на електрофилно присъединяване към алени са хемо-, регио- и стереоселективни. Хемоселективността предполага предпочетена атака на реагента по 1,2- или 2,3-двойната връзка. Както при алкените, присъединяването към алени може да е стереоселективно син

(suprafacial) или *анти* (antarafacial) и *региоселективно* с образуване на адукти по правилото на Марковников (М) или против правилото на Марковников (аМ, анти-Марковников).

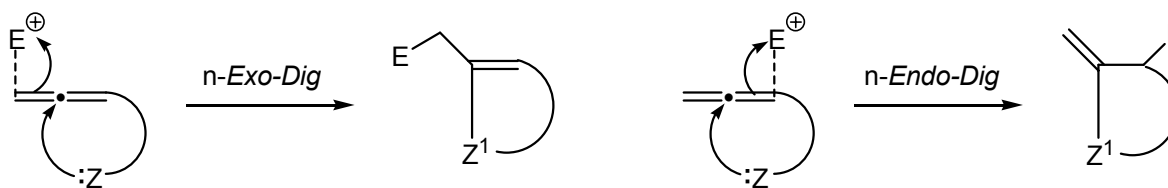
През 1976 год. Prof. Sir Jack Baldwin [173] е предложил набор от емпирични правила за реакциите на циклизация. Съгласно правилата на Baldwin, възможните електрофилни реакции на циклизация на функционализирани алени са:

- i) при атака на електрофила върху централния въглероден атом и следващо участие на съседната функционална група*, влизаща в ролята на вътрешен нуклеофил чрез атака върху C³-атома (*n-Endo-Trig*);
- ii) или C¹-атома (*n-Exo-Trig*);



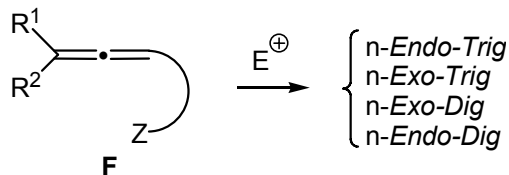
- iii) при атака на функционалната група (вътрешен нуклеофил) върху централния атом (*n-Exo-Dig*), предшествана от атака на електрофила по C³-атома;

- iv) или върху C¹-атома (*n-Endo-Dig*).



В таблица 4 са систематизирани данните от литературните източници за продуктите от реакциите на електрофилна циклизация на функционализираните алени **F**.

Таблица 4. Продукти на електрофилна циклизация на функционализираните алени **F**



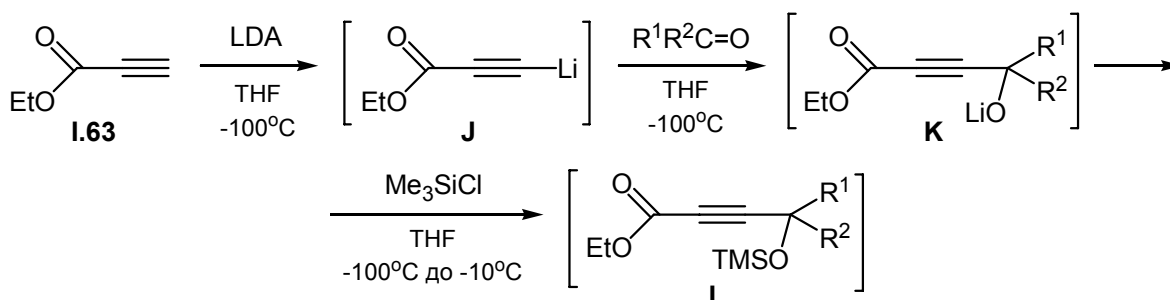
* Neighbouring-group participation (анг.). Съседната група оказва анхимерно съдействие (anchimeric assistance).

№	група -Z	наименование на функционализираните алени	наименование на продуктите на електрофилна циклизация	литература
Fa	CH=CH ₂	винилалени	2-циклопентенони	[174-175]
Fb	Ar	арилалени	индени	[176,177]
Fc	ОН	α-аленоли β-аленоли γ-аленоли δ-аленоли β, γ'-алендиоли α-аленови феноли	2,5-дихидрофурани 5,6-дихидропирани тетрахидрофурани тетрахидропирани дихидропирани+тетрахидрофурани бензофурани	[178-185] [186,187] [188] [189] [190] [191,192]
Fd	CHO	α-аленали β-аленали	фурани 2-циклопентенони	[193,194] [195]
Fe	C(O)R	α-аленони α-аленони α-аленони β-аленони	γ-пирони 2-циклоалкенони фурани α-пирани	[196-198] [199] [200,201] [202]
Ff	CO ₂ H(R)	α-аленкарбоксилни киселини α-аленкарбоксилати α-аленкарбоксамиди β-аленкарбоксилни киселини β-аленкарбоксилни киселини	5H-фуран-2-они (γ-лактони) 5H-фуран-2-они (γ-лактони) дихидрофурани+дихидропироли 5,6-дихидро-α-пирони (δ-лактони) 5H-фуран-2-они (γ-лактони)	[203-209] [210-215] [216] [217] [218]
Fg	NH-R	α-аленил амини γ-аленил амини δ-аленил амини	пиролени пиролидини пиперидини	[219-225] [226] [226]
Fh	NH-Ts	γ-аленсулфонамиди δ-аленсулфонамиди ε-аленсулфонамиди ζ-аленсулфонамиди η-аленсулфонамиди	5- + 7-атомни азапръстени 6- + 8-атомни азапръстени 7- + 9-атомни азапръстени 8- + 10-атомни азапръстени 9- + 11-атомни азапръстени	[227-229] [227-229] [227-229] [227-229] [227-229]
Fi	CH=N-R	β-аленил имини	1,2,5,6-тетрахидропиридини	[230]
Fj	CH=N-OH	β-аленил оксими	1,2,5,6-тетрахидропиридини	[231]
Fk	RP(O)(OH)	аленфосфинати	2,5-дихидро-1,2-оксафосфоли	[232-237]
Fl	P(O)(OH) ₂	аленфосфонати	2,5-дихидро-1,2-оксафосфоли	[236-246]
Fm	HP(O)(OH)	аленфосфонити	2,5-дихидро-1,2-оксафосфоли	[247-252]
Fn	P(O)R ₂	аленил фосфин оксиди	2,5-дихидро-1,2-оксафосфоли	[234,239,253]
Fo	S(O)R	аленил сулфоксиди	5H-1,2-оксатиоли (γ-султини)	[254,255]
Fp	S(O)OR	аленсулфинати	5H-1,2-оксатиоли (γ-султини)	[207,256]
Fq	SO ₂ R	аленил сулфони	5H-1,2-оксатиоли (γ-султини)	[256-258]

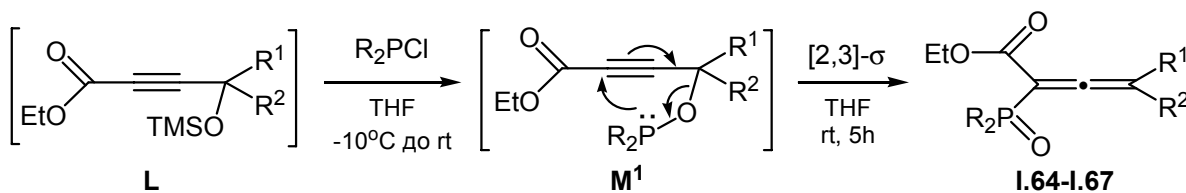
III. СИНТЕЗ НА 1,1-БИФУНКЦИОНАЛИЗИРАНИ АЛЕНИ

Целта на изследванията, описани в този раздел, бе да се създадат удобни и високо региоселективни методи за синтез на 1,1-бифункционализирани с карбоксилна, P- и S-съдържащи функционални групи алени. Ние се нуждаехме от методи за въвеждане на фосфорни и серни групи в α -положение спрямо естерната група и на разнообразни други функции в същото положение спрямо фосфорилната група на аленовата система. Освен това, важно изискване към тези методи бе те да позволяват вариране на заместителите както в аленовата система, така и в карбоксилната, фосфорната и сярната функции. В изпълнение на горепосочената цел, ние създадохме и използвахме два нови високо селективни методи за получаване на 1,1-бифункционализирани алени с възможност за осъществяването им в една колба, без изолиране на междинните продукти.

Първият [259-261] от методите се състои във взаимодействие на литиевия пропионат **J**, получен *in situ* от пропионата **I.63** и LDA, с ацетон или циклохексанон, при което протича междинно образуване на литиевите 2-алкин-4-олати **K**. Последните при реакция с триметил хлоросилан се превръщат в междинните 4-силилокси-2-алкиноати **L**. По-нататък от тях се получават различни 2-P- или 2-S-функционализирани аленкарбоксилати в зависимост от вида на фосфор- или сяра-съдържащия реагент, с който се обработват.

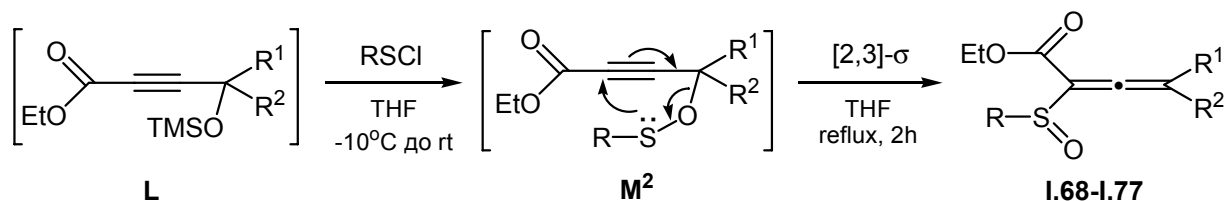


Взаимодействието [259,260] на силилокси-алкиноатите **L** с диметил хлорофосфит или дифенил хлорофосфин води до междинно образуване на фосфитите или фосфините **M¹**, които сравнително лесно търпят [2,3]-сигматропна прегрупировка при стайна температура до желаните 2-фосфорил-2,3-алкадиеноати **I.64-I.67**.



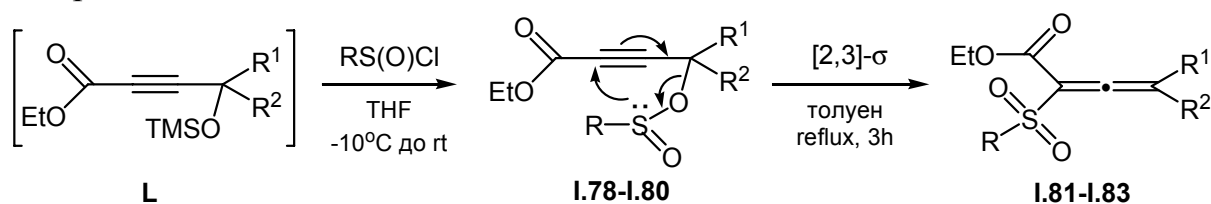
4 примера, добив 36-42%
 $R = \text{MeO}, \text{Ph}; R^1 = R^2 = \text{Me}; R^1 + R^2 = -(\text{CH}_2)_5-$

Чрез реакцията [259,260] на силилокси-алкиноатите **L** със сулфенил хлориди или хлоросулфоксилати получихме 2-сулфинил-2,3-алкадиеноатите **I.68-I.77**. Синтезите се осъществяват чрез междинно образуване на сулфенатите или сулфоксилатите **M²**, които се превръщат в очакваните 2-сулфинил-аленкарбоксилати **I.68-I.77** чрез предизвикване на [2,3]-сигматропна прегрупировка при кипенето им в THF в продължение на 2 часа.



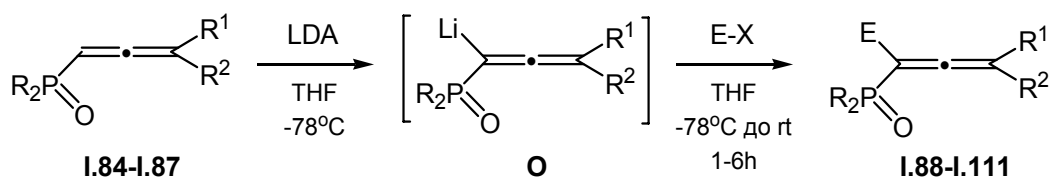
10 примера, добив 32-43%
 R = Me, CCl₃, Ph, MeO, EtO; R¹ = R² = Me; R¹ + R² = -(CH₂)₅-

Реакцията [259-261] на сулфинил хлориди със силилокси-алкиноатите **L** води до образуване на 4-сулфинилокси-2-алкиноатите **I.78-I.80**, които могат да бъдат изолирани чрез препаративна TLC с добив 70-73% и охарактеризирани спектрално. По-нататък, при кипене в толуен в продължение на 3 часа, сулфинилокси-алкиноатите **I.78-I.80** търпят [2,3]-сигматропна прегрупировка и получаване с добри добиви на очакваните 2-сулфонил-заместени аленкарбоксилати **I.81-I.83**.



3 примера, добив 45-49%^a (60-63%)^b
 R = Me, CCl₃; R¹ = R² = Me; R¹ + R² = -(CH₂)₅-
^aДобиви без изолиране на **I.78-I.80**; ^bОбщи добиви при изолиране на **I.78-I.80**.

При втория метод решихме да използваме подхода за киселинността на водорода при C¹-атома на аленовата система при въвеждането на разнообразни функции в молекулите на фосфорилирани алени. Ние установихме [261-263], че фосфорилираните алени **I.84-I.87** сравнително лесно се депротонират в α-положение на аленовата система под действие на LDA. Реакцията на междинно образуваните литиеви аленфосфонати или аленил фосфин оксиди **O** с различни електрофилни реагенти води до получаване с добри до много добри добиви на 1-заместените аленфосфонати **I.88-I.102** и аленил фосфин оксиди **I.103-I.111**.



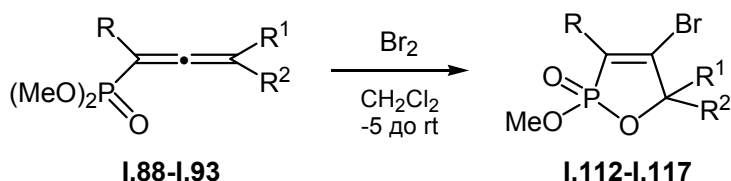
24 примера, добив 41-65%
 R = MeO, Ph; R¹ = R² = Me; R¹ + R² = -(CH₂)₅-
 E = Me, PhCH₂, CH₂=CHCH₂, CH≡CCH₂, PhS, PhSe, MeS=O, CCl₃S=O, PhS=O,
 Me₃SiOSO₂, MeOS=O; X = Cl, Br, I

Използването на предложения от нас подход за получаване на 1-функционализирани аленифосфонати **I.88-I.102** и аленил фосфин оксиди **I.103-I.111**, както и на описания по-горе метод за синтез на 2-P- и 2-S-функционализирани аленикарбоксилати **I.64-I.77** и **I.81-I.83**, направиха лесно достъпни 1,1-бифункционализираните алени.

IV. РЕАКЦИИ НА ЕЛЕКТРОФИЛНА ЦИКЛИЗАЦИЯ НА 1,1-БИФУНКЦИОНАЛИЗИРАНИ АЛЕНИ

Предложените синтетични подходи направиха лесно достъпни бифункционализираните алени, които да бъдат изследвани в реакции с електрофилни реагенти с оглед проучване на възможностите и ограниченията на протичащата циклизация при конкурентното участие на едната и/или другата функции, свързани с аленовата система. Интересно бе да се изследва дали изменяйки заместителите в самите функционални групи е възможно насочване на цикличните реакции в едно от двете направления и от там получаване на разнообразни хетероцикленни съединения.

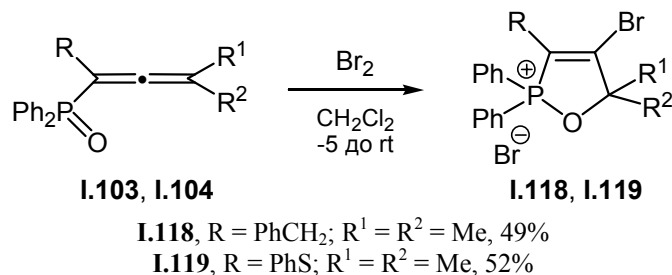
Ние установихме [264], че бромирането на 1-заместените аленифосфонати **I.88-93** протича региоселективно с участието само на фосфонатната група в циклизацията като вътрешен нуклеофил и получаване на 3-заместените 2,5-дихидро-1,2-оксафосфоли **I.112-I.117** с добри добиви.



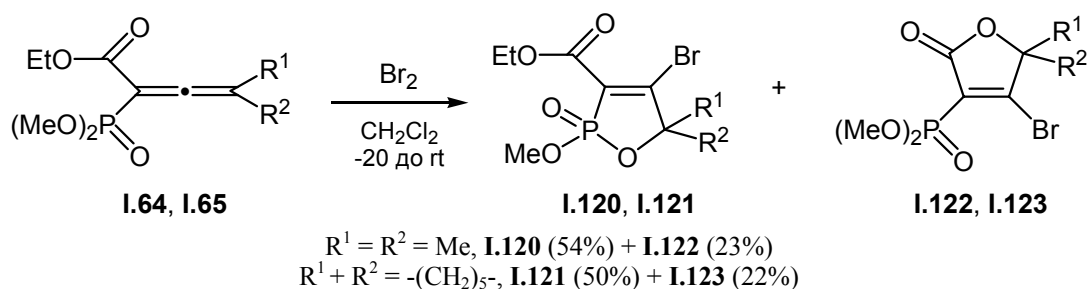
6 примера, добив 54-69%
 R = Me, PhCH₂, CH₂=CHCH₂, CH≡CCH₂, PhS, PhSe
 R¹ = R² = Me; R¹ + R² = -(CH₂)₅-

От друга страна [264], бромирането на 1-бензил- и 1-фенилтио-заместените 1,2-алкадиенил фосфин оксиди **I.103** и **I.104** също води до оксафосфолова циклизация и образуване с добри добиви само на цикличните петатомни фосфониеви соли **I.118** и **I.119** като резултат от анхимерното съдействие на фосфин оксидната група в циклизацията и поради

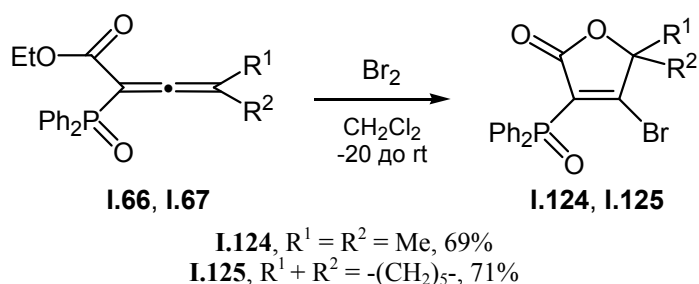
невъзможността за протичане на процес аналогичен на втория стадий на реакцията на Арбузов.



Интересни субстрати за изследване на реакциите на електрофилна циклизация са алените, притежаващи като функционални групи (и потенциални вътрешни нуклеофили) етоксикарбонилна и фосфонатна групи. Нашите изследвания показаха [265], че бромирането на етил 2-диметоксифосфорил-2,3-алкадиеноатите **I.64** и **I.65** води до протичане на два типа циклизация с едновременното участие на фосфонатната и на естерната групи като вътрешни нуклеофили и образуване на смес от 2,5-дихидро-1,2-оксафосфолите **I.120** и **I.121** и фуран-2(5*H*)-оните (γ -лактони) **I.122** и **I.123** в съотношение приблизително 2.3: 1.

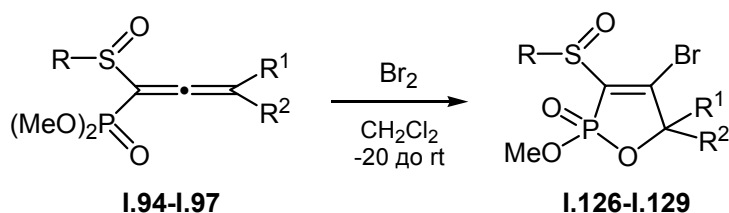


При същите реакционни условия, бромирането на 2-дифенилфосфорил-2,3-алкадиеноатите **I.66** и **I.67**, съдържащи в молекулата си като потенциални вътрешни нуклеофили естерна и фосфин оксидна групи, също протича с циклизация [265], но с участието само на етоксикарбонилната група и образуване с много добри добиви на γ -лактоните **I.124** и **I.125**.



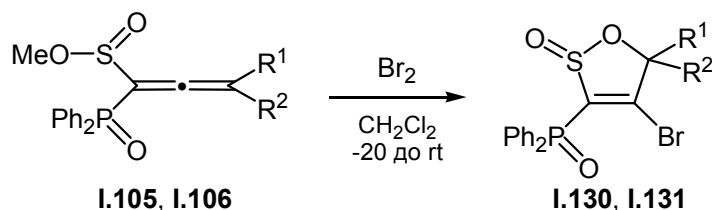
Изненадващо, взаимодействието на бром с 1-сулфинил-заместените аленфосфонати **I.94-I.97**, т. е. аленови съединения, в които съществуват като

потенциални вътрешни нуклеофили сулфоксидна и фосфонатна групи, води до оксафосфолова циклизация [266] и получаване с много добри добиви само на 2,5-дихидро-1,2-оксафосфолите **I.126-I.129**.



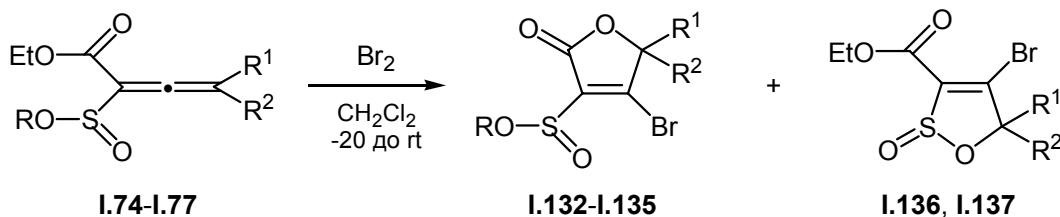
4 примера, добив 64-70%
 R = Me, CCl₃, Ph; R¹ = R² = Me; R¹ + R² = -(CH₂)₅-

От друга страна [266], когато в молекулите на аленовите субстрати **I.105** и **I.106** се съдържат сулфинатна и фосфин оксидна групи, ходът на реакция на циклизация се променя и бромирането се осъществява с участието само на сулфинатната група като вътрешен нуклеофил и получаване на 1,2-оксатиол-2(5H)-оните (γ-султини) **I.130** и **I.131**.



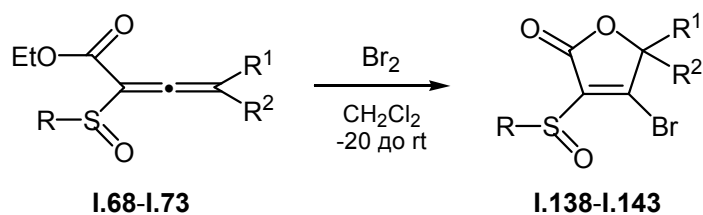
I.130, R¹ = R² = Me, 73%; **I.131**, R¹ + R² = -(CH₂)₅-, 71%

Бромиране на бифункционализирани алени, притежаващи в молекулите си като потенциални вътрешни нуклеофили етоксикарбонилна и сулфинатна групи се извършва [267] с получаване на смеси от γ-лактоните **I.132-I.135** и γ-султините **I.136** и **I.137** в съотношение приблизително 1: 1.



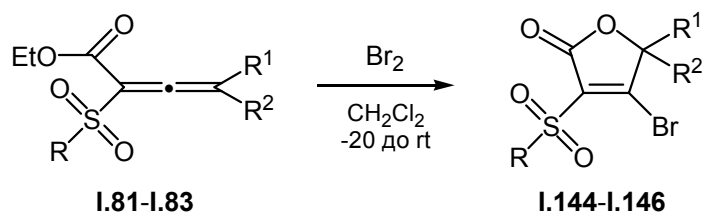
R = Me, R¹ = R² = Me, **I.132** (39%) + **I.136** (35%)
 R = Et, R¹ = R² = Me, **I.133** (38%) + **I.136** (37%)
 R = Me, R¹ + R² = -(CH₂)₅-, **I.134** (41%) + **I.137** (37%)
 R = Et, R¹ + R² = -(CH₂)₅-, **I.135** (38%) + **I.137** (35%)

Региоселективна, с получаване само на γ-лактоните **I.138-I.143** като следствие от участието като вътрешен нуклеофил на естерната група, е реакцията [267] на бромиране на 2-сулфинил-2,3-алкадиеноатите **I.68-I.73**.



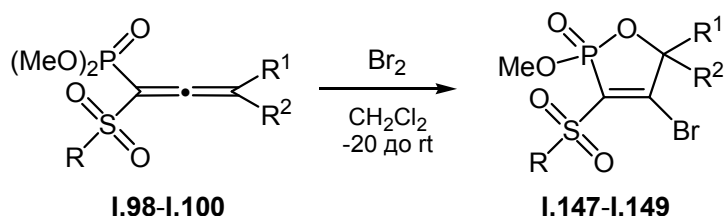
6 примера, добив 69-77%
 R = Me, CCl₃, Ph; R¹ = R² = Me; R¹ + R² = -(CH₂)₅-

Интерес представляваха изследванията върху реакциите на бромиране на 1,1-бифункционализирани аленови съединения, в които една от функционалните групи е сулфонова или сулфонатна групи. Първоначално изследвахме бромирането на аленови субстрати съдържащи при първия въглероден атом на аленовата система етоксикарбонилна и сулфонова групи, които биха могли да предизвикат различни по вид хетероциклизации. Ние установихме [268], че реакцията на 2-сулфонил-2,3-алкадиеноатите **I.81-I.83** протича с циклизация с анхимерно съдействие само на естерната група и получаване с много добри добиви на γ -лактоните **I.144-I.146**.



3 примера, добив 71-75%
 R = Me, CCl₃; R¹ = R² = Me; R¹ + R² = -(CH₂)₅-

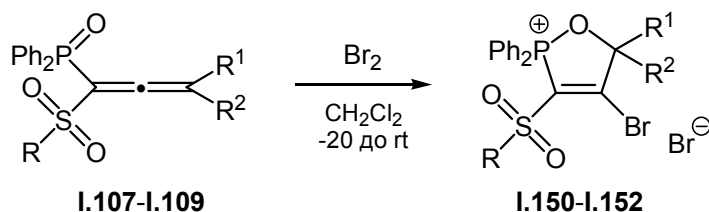
В случаите, когато към аленовата система са свързани сулфонова и фосфорилна функции, ние установихме, че независимо от вида на последната, протича само оксафосфолова хетероциклизация [268]. Така например, бромирането на 1-сулфонил-аленфосфонатите **I.98-I.100** се осъществява с получаването само на 2,5-дихидро-1,2-оксафосфолите **I.147-I.149** с много добри добиви.



3 примера, добив 72-79%
 R = Me, CCl₃; R¹ = R² = Me; R¹ + R² = -(CH₂)₅-

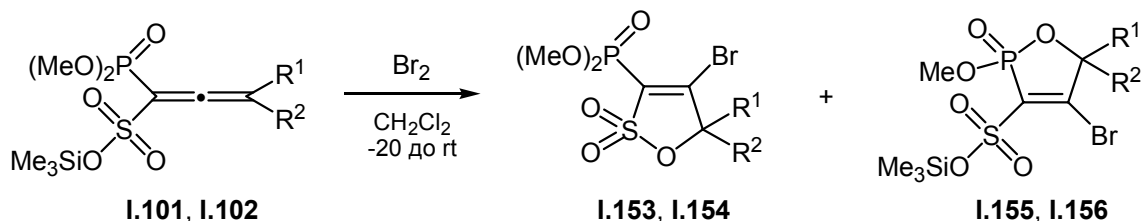
От друга страна [268], реакцията на бромиране на 1-сулфонил-аленил фосфин оксидите **I.107-I.109** спира на етапа на получаване на 1,2-оксафосфол-2-ониевите бромиди **I.150-I.152** поради невъзможността за протичане на процес

аналогичен на втория стадий на реакцията на Арбузов и образуване на циклични продукти с тетракоординиран фосфорен атом.



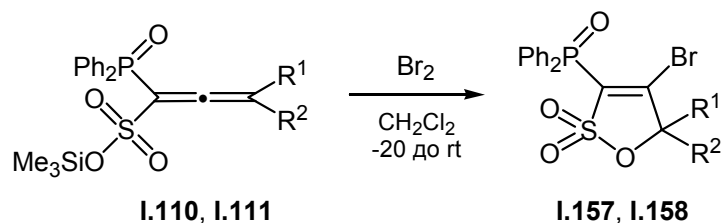
3 примера, добив 62-65%
 R = Me, CCl₃, Ph; R¹ = R² = Me; R¹ + R² = -(CH₂)₅-

Ние установихме, че функционализираните със сулфонатна и фосфорна функционални групи аленови субстрати, т. е. фосфорилираните триметилсилил 1,2-алкадиенсулфонати, при бромиране, дават различни продукти в зависимост от вида на заместителите при фосфорния атом. Бромирането на 1-силилоксисулфонил-аленфосфонатите **I.101** и **I.102** води до получаване на смеси от 2,5-дихидро-1,2-оксатиол-2,2-дионите (γ -султони) **I.153** и **I.154** и 2,5-дихидро-1,2-оксафосфолите **I.155** и **I.156** в съотношение 2.5÷2.9: 1, т. е. в процеса на циклизация като вътрешни нуклеофили участват както сулфонатната, така и фосфонатната групи [268].



R¹ = R² = Me, **I.153** (54%) + **I.155** (22%)
 R¹ + R² = -(CH₂)₅-, **I.154** (58%) + **I.156** (20%)

Когато в аленовата система, фосфонатната група се замени с фосфин оксидна, в реакцията на бромиране на 1-силилоксисулфонил-заместените аленил фосфин оксиди **I.110** и **I.111** участие като вътрешен нуклеофил има само сулфонатната група с получаване [268] с много добри добиви на γ -султоните **I.157** и **I.158**.



I.157, R¹ = R² = Me, 78%
I.158, R¹ + R² = -(CH₂)₅-, 73%

По-този начин, променяйки вида на заместителите в аленовите субстрати става възможно насочването на цикличните реакции в едно от двете направления или и в двете и от там получаване на разнообразни хетероциклени съединения. Освен това, ние показахме [269], че независимо от вида на двете функционални групи, свързани с аленовата система от двойни връзки, реакциите на бромиране на синтезираните от нас 1,1-бифункционализирани алени **I.64-I.77** и **I.81-I.111** протичат във всички случаи само с *5-Endo-Trig* циклизация съгласно правилата на Baldwin [173] за образуване на пръстенни системи.

Проведените от нас изследвания върху реакциите на електрофилна циклизация на моно- и бифункционализирани алени показаха [269], че получените резултати могат да намерят приложение за синтези на разнообразни хетероциклени съединения. Освен това, тези изследвания допринесоха, от една страна – за разширяване на синтетичния потенциал на реакциите на циклизация, от друга – за получаване на различни типове функционализирани продукти, и от трета гледна точка – способстват за разбиране същността на реакциите, предизвикани от електрофилна атака по двойни връзки.

Благодарност.

Настоящата работа е част от научно-изследователски проект № 9702/2008, финансиран от фонд „Научни изследвания“ на Шуменския университет „Епископ Константин Преславски“.

ЛИТЕРАТУРА

1. Van't Hoff, J. H. *La Chimie dans L'Espace*, Bazendijk, Rotterdam, **1875**.
2. *Modern Allene Chemistry*, Vol. 1 & 2, Krause, N.; Hashmi, A. S. K., Eds., Wiley-VCH: Weinheim, **2004**.
3. Saalfrank, R. W.; Lurz, C. -J. in *Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl)*, Kropf, H.; Scheumann, E., Eds., Thieme: Stuttgart, **1993**, pp. 2959-3102.
4. Zimmer, R. *Synthesis* **1993**, 165.
5. Weiberth, F. J.; Hall, S. S. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5308.
6. Hayes, B. L.; Adams, T. A.; Pickin, K. A.; Day, C. S.; Welker, M. E. *Organometallics* **2000**, *19*, 2730.
7. Arnold, T.; Orschel, B.; Reissig, H. -U. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1084; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1033.
8. Rochet, P.; Vatele, J. M.; Gore, J. *Synlett* **1993**, 105.
9. Rochet, P.; Vatele, J. M.; Gore, J. *Synthesis* **1994**, 795.
10. Mereyala, H. B.; Gurralla, S. R.; Mohan, S. K. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 11331.
11. Lysek, R.; Krajewski, P.; Urbanczyk-Lipkowska, Z.; Furman, B.; Kaluza, Z.; Kozerski, L.; Chmielewski, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 61.
12. Jacobs, T. L.; McClenon, J. R.; Muscio Jr., O. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6038.

13. Kumaran, S. S.; Lim, K. P.; Michael, J. V.; Tilson, J. L.; Suslensky, A.; Lifshitz, A. *Isr. J. Chem.* 1996, 36, 223.
14. Wu, Y. -W.; Hwang, M. -L.; Hsu, W. -L.; Fang, F. -H. *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* 1998, 45, 307.
15. Baker, C. S. L.; Landor, P. D.; Landor, S. R.; Patel, A. N. *J. Chem. Soc.* 1965, 4348.
16. Marshall, J. A.; Liao, J. J. *Org. Chem.* 1998, 63, 5962.
17. Larock, R. C.; Chow, M. -S.; Smith, S. J. *J. Org. Chem.* 1986, 51, 2623.
18. Eglinton, G.; Jones, E. R. H.; Mansfield, G. H.; Whiting, M. C. *J. Chem. Soc.* 1954, 3197.
19. Miesch M. *Synthesis* 2003, 746 and references cited therein.
20. Snider, B. B.; Snindell, D. K. *J. Org. Chem.* 1980, 45, 5017.
21. Broggin, G.; Bruche, L.; Zecchi, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1990, 533.
22. Broggin, G.; Molten, G.; Zecchi, G. *J. Chem. Res. (S)* 1993, 203.
23. Broggin, G.; Zecchi, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1991, 1843.
24. Galons, X.; Bergerat, I.; Combet-Farnoux, C.; Miocque, M.; Decodts, G.; Bram, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985, 1730.
25. Wei, L.-L.; Xiong, H.; Douglas, C. J.; Hsung, R. P. *Tetrahedron Lett.* 1999, 40, 6903.
26. Wei, L.-L.; Mulder, J. A.; Zificksak, C. A.; Douglas, C. J.; Hsung, R. P. *Tetrahedron* 2001, 57, 459.
27. Huang, J. H.; Xiong, H.; Hsung, R. P.; Rameshkumar, C.; Mulder, J. A.; Grebe, T. P. *Org. Lett.* 2002, 4, 2417.
28. Katritzky, A. R.; Li, J.; Gordeev, M. F. *J. Org. Chem.* 1993, 58, 3038.
29. Zwikker, J. W.; Stephany, R. W. *Synth. Commun.* 1973, 3, 19.
30. Петров, А. А.; Корнер, В. А. *ЖОХ* 1960, 30, 1073.
31. Hewertson, W.; Taylor, I. C.; Trippett, S. J. *J. Chem. Soc. (C)* 1970, 1835.
32. Lang, H.; Lay, U.; Leise, M.; Zsolnai, L. *Z. Naturforsch. Teil B* 1993, 48, 27.
33. Zapata, A. J.; Gu, Y.; Hammond, G. B. *J. Org. Chem.* 2000, 65, 227.
34. Marshall, J. A.; DuBay, W. J. *J. Org. Chem.* 1993, 58, 3435.
35. Пудовик, А. Н.; Файзуллин, Е. М. *ЖОХ* 1968, 38, 1908.
36. Ogawa, A.; Sakagami, K.; Shima, A.; Suzuki, H.; Komiya, S.; Katano, Y.; Mitsunobu, O. *Tetrahedron Lett.* 2002, 43, 6387.
37. Normant, N.; Mantione, R.; C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* 1964, 259, 1635.
38. Mantione, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 4514.
39. Brandsma, L.; Wijers, H. E.; Arens, J. E. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 1963, 82, 1040.
40. Riyadh, S. M.; Ishii, H.; Fuchigami, T. *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 3009.
41. Riyadh, S. M.; Ishii, H.; Fuchigami, T. *Tetrahedron* 2002, 58, 5877.
42. Appleyard, G. D.; Stirling C. J. M. *J. Chem. Soc. (C)* 1969, 1904.
43. Cinquini, M.; Colonna, S.; Cozzi, F.; Stirling C. J. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1976, 2061.

44. Stirling C. J. M. J. Chem. Soc. 1964, 5856.
45. Truce, W. E.; Markley, L. D. J. Org. Chem. 1970, 35, 3275.
46. Smith, G.; Stirling, C. J. M. J. Chem. Soc. (C) 1971, 1530.
47. Braverman, S.; Mechoulam, H. Tetrahedron 1974, 30, 3883.
48. Cao, X. -P.; Chan, T. -L.; Chow, H. -F. Tetrahedron Lett. 1996, 37, 1049.
49. McDowell, S. T.; Stirling, C. J. M. J. Chem. Soc. (B) 1967, 351.
50. Braverman, S.; Zafrani, Y.; Gottlieb, H. E. Tetrahedron Lett. 2000, 41, 2675.
51. Braverman, S.; Zafrani, Y.; Gottlieb, H. E. Tetrahedron 2001, 57, 9177.
52. Braverman, S.; Zafrani, Y.; Gottlieb, H. E. J. Org. Chem. 2002, 67, 3277.
53. Banert, K.; Hagendorn, M.; Schlott, J. Chem. Lett. 2003, 32, 360.
54. König, K.-H.; Zeeh, B. Chem. Ber. 1970, 103, 2052.
55. Sashida, H.; Tsuchiya, T. Heterocycles 1982, 19, 281.
56. Tamura, Y.; Matsushima, H.; Minamikawa, J.; Ikeda, M.; Sumoto, K. Tetrahedron 1975, 31, 3035.
57. Thyagarajan, B. S.; Hillard, J. B.; Reddy, K. V.; Majumdar, K. C. Tetrahedron Lett. 1974, 1999.
58. Craig, J. C.; Ekwuribe, N. N.; Gruenke, L. D. Tetrahedron Lett. 1979, 4025.
59. Khuthier, A.-H.; Al-Iraqi, M. A.; Hallström, G.; Lindeke, B. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 9.
60. Hallström, G.; Lindeke, B.; Khuthier, A. H.; Al-Iraqi, M. A. Tetrahedron Lett. 1980, 21, 667.
61. Albin, A. Synthesis 1993, 263.
62. Majumdar, K. C.; Jana, G. H.; Das, U. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1996, 517.
63. Majumdar, K. C.; Thyagarajan, B. S. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 83.
64. Makisumi, Y.; Takada, S. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 848.
65. Reich, H. J.; Shah, S. K. J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 263.
66. Reich, H. J.; Shah, S. K.; Gold, P. M.; Olson, R. E. J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 3112.
67. Grissom, J. W.; Klingberg, D.; Huang, D.; Slattery, B. J. J. Org. Chem. 1997, 62, 779.
68. Gibbs, R. A.; Bartels, K.; Lee, R. W. K.; Okamura, W. H. J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 3717.
69. Crandall, J. K.; Ayers, T. A. Tetrahedron Lett. 1991, 32, 3659.
70. Saalfrank, R. W.; Welch, A.; Haubner, M.; Bauer U. Liebigs Ann. Chem. 1996, 171.
71. Nicolaou, K. C.; Maligres, P.; Shin, J.; de Leon, E.; Rideout, D. J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 7825.
72. Schmittel, M.; Strittmatter, M.; Vollmann, K.; Kiau, S. Tetrahedron Lett. 1996, 37, 999.
73. Darcel, C.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. Synthesis 1996, 711.

74. Iglesias, B.; Torrado, A.; de Lera, A. R.; Lopez, S. J. *Org. Chem.* 2000, 65, 2696.
75. Schmittel, M.; Steffen, J.-P.; Maywald, M.; Engels, B.; Helten, H.; Musch, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 2001, 1331.
76. Macomber, R. S.; Kennedy, E. R. *J. Org. Chem.* 1976, 41, 3191.
77. Macomber, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 3072.
78. Игнатъев, В. М.; Ионин, Б. И.; Петров, А. А. *ЖОХ* 1966, 36, 1505.
79. Sevin, A.; Chodkiewicz, W. *Tetrahedron Lett.* 1967, 2975.
80. Chodkiewicz, W.; Guillern, D. *Compt. rend. (C)* 1979, 289, 61.
81. Simonnin, M.; Borecka, V. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 3842.
82. Savage, M.; Trippett, C. *J. Chem. Soc. (C)* 1968, 591.
83. Игнатъев, В. М.; Ионин, Б. И.; Петров, А. А. *ЖОХ* 1967, 37, 2135.
84. Ангелов, Х. М.; Кирилов, М.; Ионин, Б. И. *ЖОХ* 1979, 49, 1960.
85. Пастушков, В. Н.; Абрисман, Я. С.; Кондратьев, Ю. А.; Ивин, С. З.; Васильева, А. С. *ЖОХ* 1968, 38, 1405.
86. Verlan, J.; Carman, M.; Chodkiewicz, W. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975, 2259.
87. Брель, В. К.; Догадина, А. В.; Ионин, Б. И.; Петров, А. А. *ЖОХ* 1979, 49, 1165.
88. Брель, В. К.; Ионин, Б. И.; Петров, А. А. *ЖОХ* 1982, 52, 816.
89. Пастушков, В. Н.; Кондратьев, Ю. А.; Ивин, С. З.; Вдовина, Э. С.; Васильева, А. С. *ЖОХ* 1968, 38, 1407.
90. Пудовик, А. Н.; Файзуллин, Э. М. *ЖОХ* 1968, 38, 1908.
91. Grieco, P. A.; Meyer, M.; Finkelhor, R. S. *J. Org. Chem.* 1974, 39, 119.
92. Veniard, L.; Pourcelot, G. *Compt. Rend. (C)* 1971, 273, 1190.
93. Pourcelot, G.; Veniard, L.; Cadiot, P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975, 1275, 1281, 1283.
94. Braverman, S.; Zafrani, Y.; Rahimipour, S. *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 2911.
95. Braverman, S.; Duar, Y.; Freund, M. *Isr. J. Chem.* 1985, 26, 108.
96. Турута, А. М.; Камерницки, А. В.; Ху, Л. Д.; Богданов, В. С. *Изв. АН, Сер. Хим.* 1992, 2661.
97. Турута, А. М.; Фадеева, Т. М.; Камерницки, А. В.; Коробов, А. А.; Черепанова, Е. Г.; Ху, Л. Д.; *Изв. АН, Сер. Хим.* 1990, 675.
98. Harusawa, S.; Moriyama, H.; Kase, N.; Ohishi, H.; Yoneda, R.; Kurihara, T. *Tetrahedron* 1995, 51, 6475.
99. Cinquini, M.; Colonna, S.; Cozzi, F.; Stirling C. J. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1976, 2061.
100. Cinquini, M.; Colonna, S.; Stirling C. J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1975, 256.
101. Braverman, S.; Pechenick, T. *Synthesis* 2003, 2079.
102. Baudin, J. -B.; Julia, S. A.; Wang, Y. *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 4965.
103. Baudin, J. -B.; Bkouche-Waksman, I.; Julia, S. A.; Pascard, C.; Wang, Y. *Tetrahedron* 1991, 47, 3353.
104. Baudin, J. -B.; Julia, S. A.; Lorne, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1992, 440.

105. Baudin, J. -B.; Julia, S. A.; Wang, Y. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 739.
106. Block, E.; Putman, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4072.
107. Padwa, A.; Bullock, W. H. Norman, B. H.; Perumattam, J. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4252.
108. Craig, A. S.; Norman, A. W.; Okamura, W. H. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4374.
109. Gray, M.; Parsons, P. J.; Neary, A. P. *Synlett* **1993**, 281.
110. Harmata, M.; Gamlath, C. B.; Barnes, C. L.; Jones, D. E. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5077.
111. Padwa, A.; Lipka, H.; Watterson, S. H. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4521.
112. Taing, M.; Moore, H. W. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 329.
113. Banert, K.; Fendel, W.; Schlott, J. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3488; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3289.
114. Raj, C. P.; Dhas, N. A.; Cherkinski, M.; Gedanken, A.; Braverman, S. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5413.
115. Raj, C. P.; Braverman, S. *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 2629.
116. Braverman, S.; Kumar, E. V. K. S.; Cherkinsky, M.; Sprecher, M.; Goldberg, I. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6923.
117. Mukai, C.; Yamashita, H.; Hanaoka, M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3385.
118. Ma, S.; Ren, H.; Wei, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4817.
119. Mukai, C.; Nomura, J.; Kitagaki, S. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1376.
120. Maier, M. E. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3945.
121. Jeganathan, S.; Okamura, W. H. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4763.
122. Beetz, T.; Kellogg, R. M.; Kiers, C. T.; Piepenbroek, A. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3308.
123. Tamaru, Y.; Nagao, K.; Bando, T.; Yoshida, Z. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1823.
124. Banert, K. *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 2005.
125. Banert, K. Groth, S. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 865; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 866.
126. Banert, K. in *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)*, 4th edn., Vol. *E15*, Thieme: Stuttgart, **1993**, pp. 3103-3105.
127. Casara, P. B.; Metcalf, W. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1581.
128. Overman, L. E. *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 218.
129. Overman, L. E., Clizbe, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2352, 8295.
130. Overman, L. E., Marlowe, C. K., Clizbe, L. A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 599.
131. Overman, L. E.; Tsuboi, S.; Roos, J. P.; Taylor, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 747.
132. Balasubramanian, K. K.; Venugopalan, B. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2643.
133. Banert, K.; Hückstädt, H.; Vrobel, K. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 72; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 90.
134. Banert, K.; Fendel, W.; Schlott, J. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3488; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3289.
135. Banert, K.; Schlott, J. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5413.

136. Banert, K.; Groth, S.; Hückstädt, H.; Lehmann, J.; Schlott, J.; Vrobel, K. *Synthesis* **2002**, 1423.
137. Banert, K.; Fendel, W.; Müller, A.; Müller, B.; Schlott, J. *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1999**, 153/154, 325.
138. Banert, K.; Toth, C. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1627.
139. Banert, K. *Chem. Ber.* **1989**, 122, 911.
140. Banert, K.; Hagedorn, M. *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1675.
141. Banert, K. in *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)*, 4th edn., Vol. E15, Thieme: Stuttgart, **1993**, pp. 3105-3107.
142. Banert, K. *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1175.
143. Banert, K. *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1963.
144. Landor, P. D.; Landor, S. R. *J. Chem. Soc.* **1956**, 1015.
145. Schlossarczyk, H.; Sieber, W.; Hesse, M.; Hansen, H. -J.; Schmidt, H. *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 875.
146. Trahanovsky, W. S.; Emeis, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3773.
147. Oelberg, D. G.; Schiavelli, M. D. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1804.
148. Pauling, H. *Chimia* **1973**, 27, 383.
149. Erman, M. B.; Aul'chenko, I. S.; Kheifils, L. A.; Dulova, V. G.; Novikov, J. N.; Vol'pin, M. E. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2981.
150. Olson, G. L.; Morgan, K. D.; Saucy, G. *Synthesis* **1976**, 25.
151. Olson, G. L.; Cheung, H. -C.; Morgan, K. D.; Borer, R.; Saucy, G. *Helv. Chim. Acta* **1976**, 59, 567.
152. Pauling, H.; Andrews, D. A.; Hindley, N. C. *Helv. Chim. Acta* **1976**, 59, 1233.
153. Oelberg, D. G.; Schiavelli, M. D. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1804.
154. Yamada, Y.; Suzukamo, G.; Yoshioka, H.; Tamaru, Y.; Yoshida, Z. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 3599.
155. Zbiral, E. *Monatsh. Chem.* **1966**, 97, 180.
156. Zbiral, E.; Hengstberger, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 727, 121.
157. Braverman, S.; Freund, M.; Goldberg, I. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 3617.
158. Braverman, S.; Duar, Y.; Freund, M. *Isr. J. Chem.* **1985**, 26, 108.
159. Braverman, S.; Freund, M. *Tetrahedron* **1990**, 46, 5759.
160. Турута, А. М.; Фадеева, Т. М.; Камерницки, А. В.; Коробов, А. А.; Черепанова, Е. Г.; Ху, Л. Д.; *Изв. АН, Сер. Хим.* **1990**, 675.
161. Harusawa, S.; Moriyama, H.; Kase, N.; Ohishi, H.; Yoneda, R.; Kurihara, T. *Tetrahedron* **1995**, 51, 6475.
162. Harusawa, S.; Kase, N.; Yoneda, R.; Kurihara, T. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1255.
163. Harusawa, S.; Moriyama, H.; Ohishi, H.; Yoneda, R.; Kurihara, T. *Heterocycles* **1994**, 38, 1975.
164. Tomita, K.; Nagano, M. *Chem. Pharm. Bull.* **1968**, 16, 1911.

165. Schuijl, R. J. W.; Bosand, H. J. T.; Brandsma, L. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1969**, *88*, 597.
166. Boivin, J.; Tailhan, C.; Zard, S. Z. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7853.
167. Zard, S. Z. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 724; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *56*, 672.
168. de la Mare, P. B. D.; Bolton, R. *Electrophilic Addition to Unsaturated Systems*, Elsevier: Amsterdam, **1966**, pp. 250-266.
169. Caserio, M. C. *Selectivity in Addition Reactions of Allenes in Selective Organic Transformations*, Thyagarajan, B. S., Ed., John Wiley&Sons: New York, **1970**, pp. 239-299.
170. de la Mare, P. B. D.; Bolton, R. *Electrophilic Addition to Unsaturated Systems*, Elsevier: Amsterdam, **1982**, pp. 317-325.
171. Jacobs, T. L. *Electrophilic Addition to Allenes in The Chemistry of the Allenes*, S. R. Landor, Ed., Academic press: New York, **1982**, *Vol. 2 Ch. 5*, pp. 417-510.
172. Smadja, W. *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 263.
173. Baldwin, J. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 734.
174. Pittman Jr., C. U. *Chem. Commun.* **1969**, 122.
175. Abdul-Malik, N. F.; Awad, S. B.; Sakla, A. B. *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1872.
176. Delbecq, F.; Gore, J. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3459.
177. Baudony, R.; Delbecq, F.; Gore, J. *Tetrahedron* **1980**, *36*, 189.
178. Gelin, R.; Gelin, S.; Albrand, M. *Compt. Rend. (C)* **1969**, *269*, 241.
179. Olsson, L. I.; Claesson, A.; Bogentoft, C. *Acta Chim. Scand.* **1973**, *27*, 1629.
180. Marshall, J. A.; Wang, X. -j. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4913.
181. Freisen, R. W.; Biomin, M. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1653.
182. Krause, N.; Laux, M.; Hoffmann-Roder, A. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9613.
183. Hoffmann-Roder, A.; Krause, N. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2537.
184. Krause, N.; Hoffmann-Röder, A.; Canisius, K. *Synthesis* **2002**, 1759.
185. Young, J. -j.; Jung, L. -j.; Chen, K. -m. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3411, 3415.
186. Olsson, L. I.; Claesson, A. *Synthesis* **1979**, 743.
187. Jacobs, T. L.; Macomber, R. S.; Zumker, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7001.
188. Jacobs, T. L.; Macomber, R. S. *Quart. Reports Sulfur Chem.* **1967**, *2*, 307.
189. Audin, P.; Doutheau, A.; Ruest, L.; Gore, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1981**, 313.
190. Audin, P.; Doutheau, A.; Gore, J. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4337.
191. Chilot, J. -J.; Doutheau, A.; Gore, J. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4393.
192. Andersen, W. K.; LaVoie, E. J. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3832.
193. Andersen, W. K.; LaVoie, E. J.; Whitkop, P. G. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 881.
194. Marshall, J. A.; Wang, X. -j. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6246.
195. Marshall, J. A.; Wang, X. -j. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1242.
196. Tuis, M. A.; Astrab, D. P. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1539.

197. Bertrand, M.; Rouvier, C. *Compt. Rend. (C)* **1967**, 264, 1208.
198. Bertrand, M.; Rouvier, C. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 2926.
199. Nagao, Y.; Woo, S. L.; Jeong III, Y.; Shiro, M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 2799.
200. Marshall, J. A.; Wang, X. -j. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 960.
201. Hashmi, A. S. K.; Schwarz, L.; Choi, J. -K.; Frost, T. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2285.
202. Fujita, F.; Nakatani, N.; Matsui, M. *Agric. Biol. Chem.* **1973**, 37, 1737.
203. Kohler, E. P.; Whitcher, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1489.
204. Kresze, G.; Runge, W.; Ruch, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, 756, 112.
205. Kresze, G.; Kloimstein, L.; Runge, W. *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 979.
206. Shingu, K.; Hagishita, S.; Nakagawa, M. *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4371.
207. Braverman, S.; Reisman, D. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1753.
208. Ma, S.; Pan, F.; Hao, X.; Huang, X. *Synlett* **2004**, 85.
209. Ma, S.; Shi, Z. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6387.
210. Musierowicz, S.; Wroblewski, A.; Krawczyk, H. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 437.
211. Musierowicz, S.; Wroblewski, A. E. *Tetrahedron* **1978**, 34, 461.
212. Marshall, J. A.; Wallace, E. M.; Coan, P. S. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 796.
213. Marshall, J. A.; Wolf, M. A.; Wallace, E. M. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 367.
214. Marshall, J. A.; Wang, X. -j. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2995.
215. Marshall, J. A.; Wang, X. -j. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4813.
216. Negolya, N. A.; Schlyakhtina, N. I.; Zinov'eva, V. P.; Albanov, A. I.; Brandsma, L. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 1569.
217. Grimaldi, J. *Compt. Rend. (C)* **1978**, 286, 593.
218. Андреев, В. Г.; Коломиец, А. Ф.; Фокин, А. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1991**, 2805.
219. Claesson, A.; Sahlberg, C.; Luthman, K. *Acta Chem. Scand.* **1979**, B33, 309.
220. Amombo, M. O.; Hausherr, A.; Reissig, H. -U. *Synlett* **1999**, 1871.
221. Ohno, H.; Toda, A.; Miwa, Y.; Taga, T.; Osawa, E.; Yamaoka, Y.; Fijii, N.; Ibuka, T. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2992.
222. Karstens, W. F. J.; Klomp, D.; Rutjes, F. P. J. T.; Hiemstra, H. *Tetrahedron* **2001**, 57, 5123.
223. Kang, S. -K.; Kim, K. -J. *Org. Lett.* **2001**, 3, 511.
224. Dieter, R. K.; Yu, H. *Org. Lett.* **2001**, 3, 3855.
225. Ma, S.; Yu, F.; Gao, W. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 5943.
226. Arseniyadis, S.; Gore, J. *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3997.
227. Show, R.; Anderson, M.; Gallagher, T. *Synlett* **1990**, 584.
228. Shaw, R. W.; Gallagher, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 3553.
229. Davies, I. W.; Shaw, R. W.; Wisedate, R.; Gallagher, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 3557.
230. Grimaldi, J.; Cormons, A. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 6609.
231. Grimaldi, J.; Cormons, A. *Compt. Rend.* **1989**, 309, 1753.
232. Macomber, R. S.; Rardon, D. E.; Ho, D. M. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3874.

233. Braverman, S.; Reisman, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 605.
234. Прудникова, О. Г.; Брель, В. К.; Ионин, Б. И.; Петров, А. А. *ЖОХ* **1987**, *57*, 1472.
235. Ангелов, Х. М. *ЖОХ* **1989**, *50*, 2448.
236. Angelov, Ch. M. *Phosphorus, Sulfur* **1983**, *15*, 177.
237. Алабугин, И. В.; Брель, В. К. *Усп. химии* **1997**, *66*, 225.
238. Хусаинова, Н. Г.; Наумова, Л. В.; Бердников, Е. А.; Пудовик, А. Н. *ЖОХ* **1982**, *52*, 1040.
239. Khusainova, N. G.; Naumova, L. V.; Berdnikov, E. A.; Kutyrev, G. A.; Pudovik, A. N. *Phosphorus, Sulfur* **1982**, *13*, 147.
240. Хусаинова, Н. Г.; Бердников, Е. А.; Наумова, Л. В.; Пудовик, А. Н. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1983**, 1851.
241. Macomber, R. S.; Krudy, G. A.; Seft, K.; Rendon-Diazmiron, L. E. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1425.
242. Angelov, Ch. M.; Vachkov, K. V.; Petrova, J.; Kirilov, M. *Phosphorus, Sulfur* **1982**, *14*, 7.
243. Ангелов, Х. М.; Вачков, К. В.; Ионин, Б. И.; Кирилов, М. *ЖОХ* **1979**, *49*, 2438.
244. Алабугин, И. В.; Брель, В. К.; Зефиоров, Н. С. *ЖОХ* **1993**, *63*, 2387.
245. Angelov, Ch. M.; Vachkov, K. V. *Phosphorus, Sulfur* **1984**, *21*, 237.
246. Алабугин, И. В.; Брель, В. К. *ЖОХ* **1995**, *65*, 1670.
247. Юделевич, В. И.; Белахов, В. В.; Комаров, Е. В.; Ионин, Б. И.; Петров, А. А. *ДАН СССР* **1983**, *269*, 1377.
248. Белахов, В. В.; Юделевич, В. И.; Комаров, Е. В.; Ионин, Б. И.; Петров, А. А. *ЖОХ* **1983**, *53*, 2139.
249. Белахов, В. В.; Юделевич, В. И.; Комаров, Е. В.; Ионин, Б. И. *ЖОХ* **1986**, *56*, 333.
250. Белахов, В. В.; Юделевич, В. И.; Ионин, Б. И. *ЖОХ* **1986**, *56*, 718.
251. Белахов, В. В.; Ионин, Б. И. *ЖОХ* **1989**, *59*, 2143.
252. Белахов, В. В.; Ионин, Б. И. *ЖОХ* **1986**, *56*, 1421.
253. Михайлова, Т. С.; Скворцов, Н. К.; Игнатъев, В. М.; Ионин, Б. И.; Петров, А. А. *ДАН СССР* **1978**, *241*, 1095.
254. Horner, L.; Binder, V. *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *757*, 33.
255. Braverman, S. *Rearrangements Involving Sulfoxides in The Chemistry of Sulphones and Sulphoxides*, Patai, S.; Rappoport, Z.; Stirling, C. J. M., Eds., John Wiley & Sons: **1988**, Ch. 14, pp. 717-757.
256. Braverman, S.; Duar, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1061.
257. Braverman, S. *Phosphorus, Sulfur* **1985**, *23*, 297.
258. Braverman, S.; Reisman, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 605.
259. Christov, V. Ch.; Nikolova, R. *Main Group Chemistry News (MGCN) Commun.* (<http://www.gbhap.com/physical/>) **1998**, 3 p.
260. Christov, V. Ch.; Nikolova, R.; Prodanov, B. *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **2000**, *166*, 275-281.

261. Christov, V. Ch.; Ivanova, J. G. *Synthetic Commun.* **2006**, 36, 2231.
262. Christov, V. Ch.; Prodanov, B. *Main Group Chemistry News (MGCN) Commun.* (<http://www.gbhap.com/physical/>) **1998**, 3 p.
263. Christov, V. Ch.; Prodanov, B. *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **2000**, 166, 265-273.
264. Christov, V. Ch.; Prodanov, B. *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **2002**, 177, 243-249.
265. Christov, V. Ch.; Prodanov, B. *Heterocyclic Commun.* **2002**, 8, 349-354.
266. Christov, V. Ch.; Prodanov, B. *Heterocycles* **2002**, 57, 1777-1780.
267. Christov, V. Ch.; Prodanov, B. *Synthetic Commun.* **2004**, 34, 1577-1588.
268. Christov, V. Ch.; Ivanova, J. G. *Synthesis* **2008**, to be submitted.
269. Христов, В. Х. *Дисертация (дхн)*, ШУ „Епископ Константин Преславски“, Шумен, **2006**.

