

Каркасные и полициклические пространственно-затрудненные алкены

Б.М.Лерман

*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, просп. Октября, 71, факс (3472)35–6066*

Обобщены данные по химии напряженных тетразамещенных алкенов с каркасными и полициклическими фрагментами. Систематизированы сведения о методах их получения, приведены данные о деформации геометрии молекул по сравнению с обычной. Рассмотрены особенности реакционной способности каркасных соединений этого типа — образование необычных продуктов присоединения и замещения в реакциях с электрофилами. Обсуждены реакции окисления указанных алкенов, продемонстрирована их ценность как объектов для получения устойчивых диоксетанов, которые находят практическое применение в качестве хемилюминесцентных меток и зондов в иммунологии и молекулярной биологии.

Библиография — 152 ссылки.

Оглавление

I. Введение	3
II. Методы синтеза пространственно-затрудненных алкенов	3
III. Геометрические и термодинамические параметры пространственно-затрудненных алкенов	13
IV. Реакции пространственно-затрудненных алкенов	15
V. Применение диоксетанов на основе пространственно-затрудненных алкенов	24

I. Введение

Эффективные пути синтеза многих органических веществ лежат через реакции присоединения к алкенам, что является постоянным стимулом для расширения ассортимента последних. С каждым годом растет число новых непредельных соединений, вовлекаемых в практику органического синтеза; помимо обычных, ненапряженных алкенов в синтезе все чаще начинают использовать напряженные соединения, в том числе пространственно-затрудненные алкены (ПЗА). Двойная связь в ПЗА замещена объемными группами или напряженными фрагментами, экранирующими эту связь. Присутствие таких заместителей вызывает стерическое напряжение в молекуле и может приводить к определенным структурным деформациям. В группу ПЗА входят замещенные этилены с разветвленными алкильными заместителями, полицикланы и каркасные соединения с экзоциклической двойной связью, включенной в жесткую полициклическую систему, а также алкилиденполицикланы с объемными заместителями в боковой цепи и α -октаметилзамещенные циклоалкилиденцикланы.

Пространственно-затрудненные алкены занимают особое место в химии непредельных соединений. Они менее доступны, чем обычные алкены, поэтому их получение пред-

ставляет собой самостоятельную синтетическую задачу. Активность экранированной двойной связи в ПЗА существенно отличается от активности этой связи в обычных алкенах; направленность реакций с ее участием, особенно в случае каркасных ПЗА, также иная.

Необычные химические свойства каркасных ПЗА привлекли к ним в последнее десятилетие значительное внимание исследователей. Между тем химия ПЗА не нашла должного освещения в обзоре¹, посвященном напряженным органическим молекулам; отдельные ее аспекты (по состоянию на 1977 г.) рассмотрены Тидвеллом² в обзоре по стерически затрудненным молекулам. И даже в известном обзоре по химии алкенов³, а также в монографиях^{4,5} и обзорах^{6–8} по химии каркасных соединений химии ПЗА уделено очень мало внимания.

В настоящем обзоре предпринята попытка обобщить данные по синтезу, строению и химическим свойствам полициклических и каркасных ПЗА с тетразамещенной двойной связью, а также применению диоксетанов, полученных на их основе (при обсуждении границ применимости синтетических методов, степени деформации молекул и относительной напряженности ПЗА привлечены данные по соединениям алифатического и ароматического рядов).

II. Методы синтеза пространственно-затрудненных алкенов

Для получения пространственно-затрудненных алкенов используются лишь немногие из синтетических подходов, которые известны для обычных алкенов. Прежде всего это методы, ведущие к созданию углеродного скелета с одновременным введением двойной связи; они базируются на димеризации (сочетании) кетонов или их производных. Многочисленные модификации этих методов, связанные с переходом ко все более реакционноспособным синтонам,

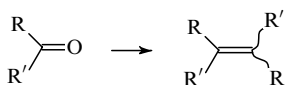
Б.М.Лерман. Доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории тонкого органического синтеза ИОХ УНЦ РАН.
Телефон: (3472) 35–6144;
E-mail: AAhCZrk8k1@chemorg.bashkiria.su
Область научных интересов: химия каркасных и сераорганических соединений.

расширили их возможности и сделали доступными многие ПЗА.

Другой путь к напряженным алкенам этого типа лежит через синтез Дильса–Альдера. Для отдельных ПЗА предложены оригинальные схемы синтеза, включающие элиминирование, использование серосодержащих синтонов, участие металлоорганических реагентов и т.д.

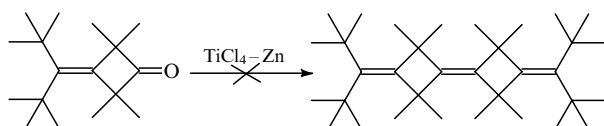
1. Синтезы пространственно-затрудненных алкенов путем восстановительного сочетания кетонов (метод Мак-Мерри)

Некоторые напряженные ПЗА симметричного строения можно получить в одну стадию по реакции Мак-Мерри — путем межмолекулярного восстановительного сочетания кетонов под действием низковалентных титановых реагентов.^{9–12} Последние получают *in situ* из $TiCl_3$ или $TiCl_4$ под действием восстановителей и используют в виде систем $TiCl_4-Zn$, $TiCl_3-K$, $TiCl_3-Li$, $TiCl_3-LiAlH_4$ и др.[†]

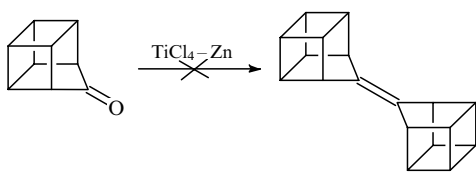


Таким путем были синтезированы тетраалкилэтилены **1–7**, полициклические и каркасные алкены **8–16**. Используемые для их получения реагенты и выходы алкенов представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что метод особенно эффективен для синтеза адамантилиденадамантана (2,2'-бисадамантилидена) **10**, для которого достигнут почти количественный выход. Выход других ПЗА существенно зависит от затрудненности двойной связи, он уменьшается с возрастанием разветвленности заместителей при самой связи (тетразамещенные этилены) или с введением алкильных заместителей в α -положения к ней (диалкиладамантилиденадамантаны). Существенно сказываются на выходе ПЗА выбор системы в целом — природа восстановителя и растворителя. Это видно на примере 1,1,2-тетраизопротилэтилена (**1**) и адамантилиденадамантана (**10**). Высокая стереоселективность — образование только *транс*-изомера — характерна для реакций, ведущих к диметил- (**11**) и диэтилзамещенным (**12**) адамантилиденадамантанам. Соотношение *E*- и *Z*-изомеров 1,2-диметил-1,2-ди-*трет*-бутилэтилена (**3**) зависит от природы восстановителя.

Ограничения рассматриваемого метода связаны в основном со сложностью вовлечения в реакцию восстановительного сочетания кетонов с разветвленными алкильными заместителями — изопротил-*трет*-бутилкетона, ди-*трет*-бутилкетона, *трет*-бутилнеопентилкетона,¹⁶ а также 3-(ди-*трет*-бутилметил)-2,2,4,4-тетраметилциклобутанона (**17**).³¹ Неу-



17



18

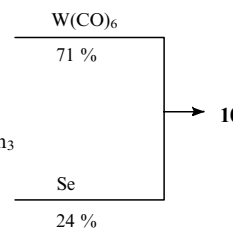
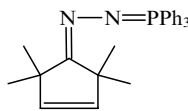
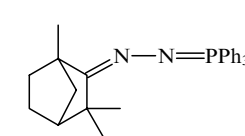
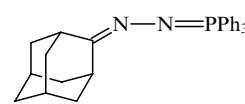
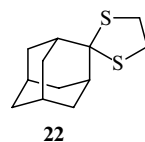
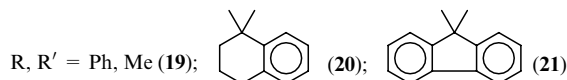
† Различные аспекты приготовления этих реагентов, механизмы их действия и применение в органическом синтезе изложены в обзоре Ленера.¹³

дачной оказалась попытка одностадийного синтеза бикарбонного алкена **18** из гомокубанона.³²

Наряду с восстановительным сочетанием самих кетонов описаны также примеры подобных превращений для тио- и селенопроизводных. Так, десульфуризация ароматических дитиокеталей под действием $W(CO)_6$ приводит к соответствующим алкенам **19–21**, а аналогичное превращение дитиокетала адамантана **22** — к адамантилиденадамантану (**10**).³³ Последний получен также в реакции трифенилфосфорилденгидраза адамантана с селеном. Тем же путем синтезированы фенхилиденфенхан (**23**)³⁴ и 1,1'-бис(2,2,5,5-тетраметилциклопент-3-енилиден) (**24**).^{35, 36}



19–21



71 %

Se

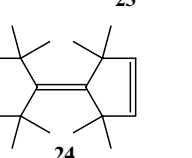
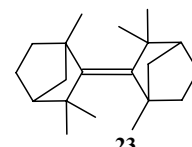
24 %

Se

24 %

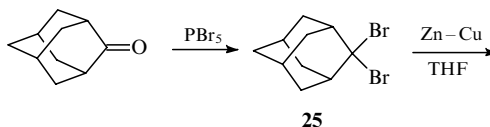
Se

65 %

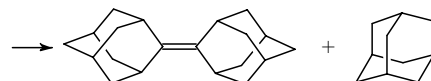


2. «Карбеноидный» метод синтеза пространственно-затрудненных алкенов

Синтез одного из наиболее известных ПЗА — алкена **10** — из адамантана через 2,2-дибромадамантан (**25**) с последующим дебромированием **25** под действием цинк-медной пары предложен Гелюком.³⁷ Этот метод долгое время широко использовался как препаративный. К его недостаткам следует отнести невысокий выход адамантилиденадамантана (60–75%) за счет протекания на второй стадии побочной реакции **25** → **26**, и необходимость многократного повторения этой стадии. Выход целевого продукта зависит от каче-



25



10

26

Таблица 1. Синтезы пространственно-затрудненных алкенов по методу Мак-Мерри

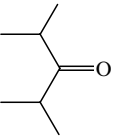
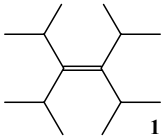
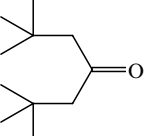
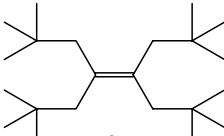
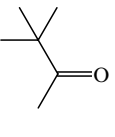
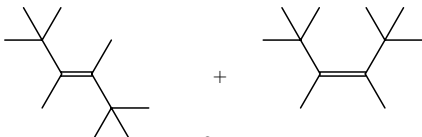
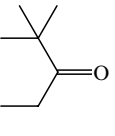
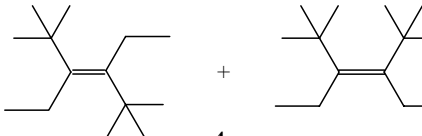
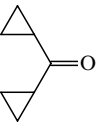
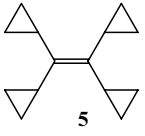
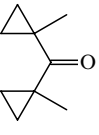
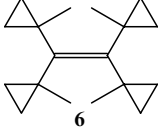
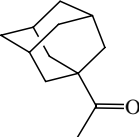
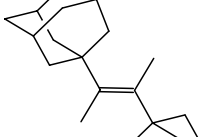
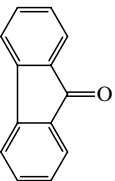
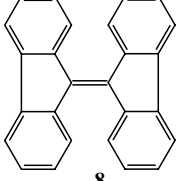
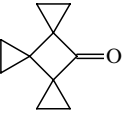
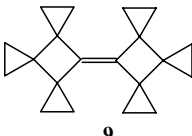
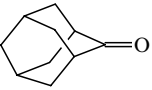
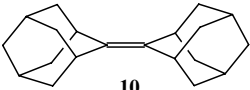
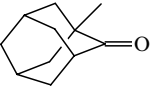
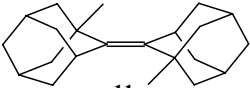
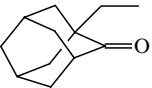
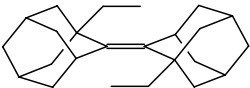
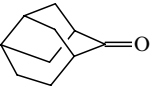
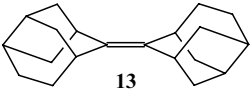
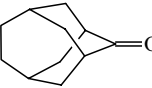
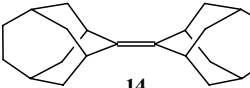
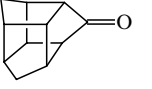
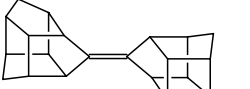
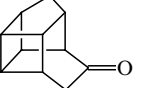
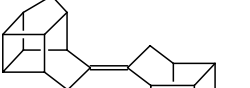
Исходный кетон	Продукт реакции	Титановый реагент	Выход, %	Ссылки
		TiCl ₃ -K TiCl ₃ -LiAlH ₄ TiCl ₃ -Zn-Cu	37 12 87	11, 14 15 12
		TiCl ₃ -LiAlH ₄	40	16
		TiCl ₃ -Zn TiCl ₄ -LiAlH ₄	68 ^a 70 ^b	17 18
		TiCl ₃ -LiAlH ₄	8 ^c	19
		TiCl ₄ -Zn TiCl ₃ -LiAlH ₄	25 15	20 21
		TiCl ₃ -LiAlH ₄	13	22
		TiCl ₄ -Zn	15	20
		TiCl ₃ -K TiCl ₃ -Mg-Hg	85 -	11 23
		TiCl ₃ -LiAlH ₄	8	24

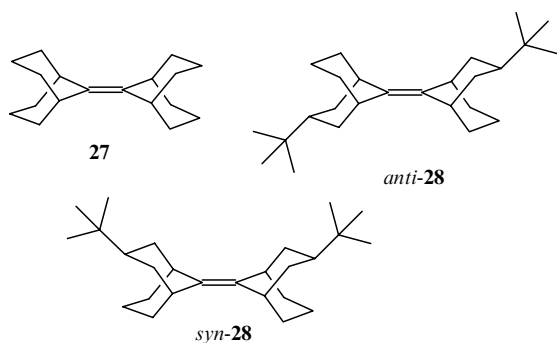
Таблица 1 (окончание)

Исходный кетон	Продукт реакции	Титановый реагент	Выход, %	Ссылки
	 10	TiCl ₃ -LiAlH ₄ TiCl ₃ -K TiCl ₃ -Li TiCl ₄ -Zn	85 82 91 98	9 11 11 25
	 11	TiCl ₃ -K	52	26
	 12	TiCl ₃ -K	40	27
	 13	TiCl ₃ -K	45	20, 28
	 14	TiCl ₃ -K	40	29
	 15	TiCl ₄ -Zn	51	30
	 16	TiCl ₃ -LiAlH ₄	32	30

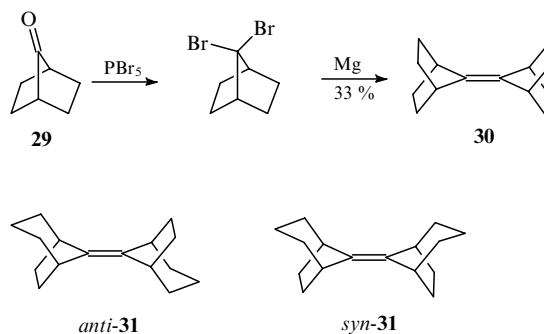
^a Приведен выход *E*-изомера; ^b Отношение *E*:*Z* равно 1:1; ^c Отношение *E*:*Z* составляет 12:1.

ства цинка и активности цинк-медной пары. В дальнейшем этот метод получил название «карбеноидного».

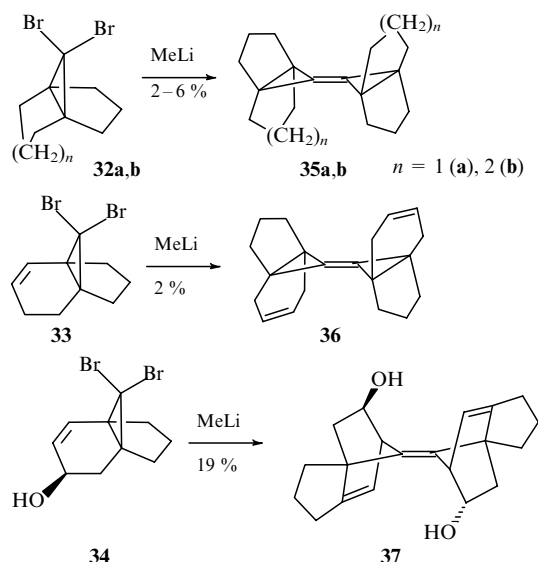
Аналогично был синтезирован бис(бицикло[3.3.1]нон-9-илиден) (**27**), а также его ди-*трет*-бутилпроизводное **28** в виде смеси двух стереоизомеров.³⁹



Использование магния вместо цинк-медной пары позволяет повысить выход алкена **10** до 83% (см.⁴⁰). Тем же путем синтезированы бис(бицикло[2.2.1]гепт-7-илиден) (**30**)⁴⁰ и бис(бицикло[3.2.1]окт-8-илиден) (**31**) в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров.⁴¹

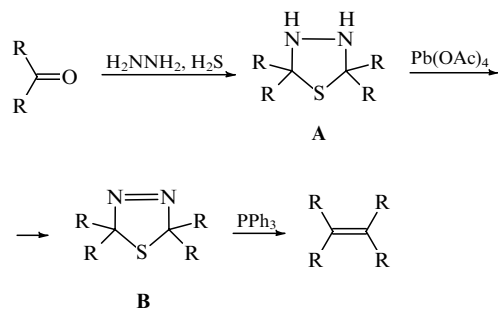


Пространственно-затрудненные алкены **35–37** образуются в качестве побочных продуктов (2–19%) в реакциях MeLi с *gem*-дибромзамещенными трицикланами и трицикленами пропеллановой структуры. Из дибромидов **32a,b** и **33** получены соответствующие димеры карбенов **35a,b** и **36** с фрагментами исходной пропеллановой структуры, а из дибромидов **34** — димер **37** перегруппированной структуры. Строение последнего подтверждено данными рентгеноструктурного анализа.^{42,43}

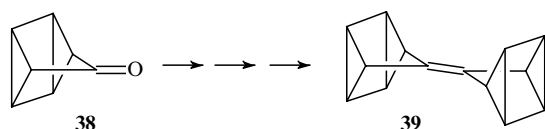


3. Двойная экструзия (тиа- и селендиазолиновый метод) в синтезе пространственно-затрудненных алкенов

Для получения ряда несимметричных и напряженных симметричных ПЗА был использован тиадиазолиновый метод. Последний основан на предложенном Бартоном с сотр.⁴⁴ принципе двойной экструзии — элиминировании азота и серы из синтонов общей формулы **B**.⁴⁴

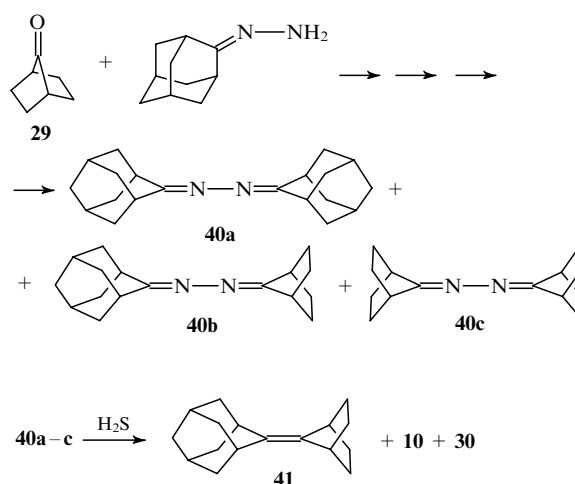


В первоначально предложенном варианте из соответствующего кетона под действием гидразина и H_2S (или при обработке последним азина) получали тиадиазолидин **A**. Окисление его $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ приводило к Δ^3 -1,3,4-тиадиазолину **B**, последний под действием PPh_3 превращался в алкен. Указанным путем из кетона **38** был синтезирован бисквадрициклен (**39**).⁴⁵

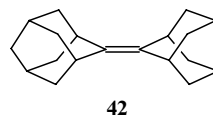


а также ряд симметричных алкенов: при этом выход алкена **10**, полученного по тиадиазолиновому методу, такой же, как по карбеноидному,⁴⁶ а алкенов **27**, **28** и **30** — существенно ниже.³⁹

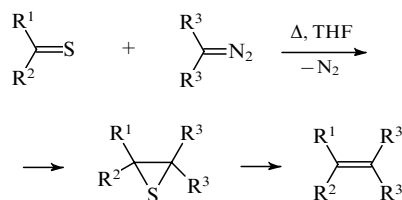
На примере бицикло[2.2.1]гептилиденадамантана⁴¹ показано применение тиадиазолинового метода для получения несимметричных алкенов. Образующуюся при взаимодействии кетона **29** с гидразоном адамантана смесь азидов **40a–c** обрабатывали сероводородом, затем окисляли и элиминировали. С помощью препаративной ГЖХ алкен **41** выделяли из смеси его с алкенами **10** и **30**.



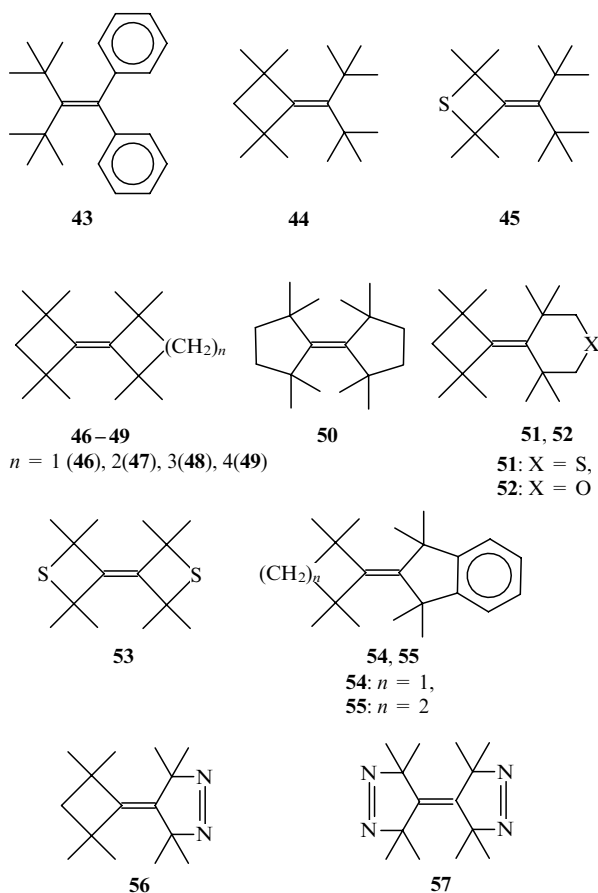
Аналогично получен бицикло[3.3.1]нонилиденадамантан (**42**).³⁹



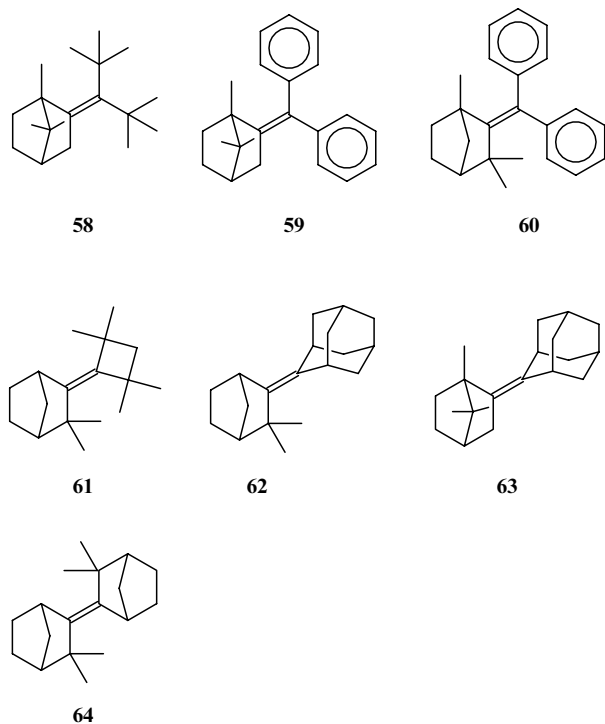
Некоторые более затрудненные несимметричные алкены, которые не удавалось получить по указанной схеме, синтезировали по двухстадийному варианту с использованием в качестве синтонов тиона и диазосоединения.⁴⁷



Этим способом исходя из ди-*tert*-бутилтиокетона и дифенилдиазометана (или из тиобензофенона и ди-*tert*-бутилдифенилэтилен (**43**)).⁴⁸ Данный путь оказался эффективным и для синтеза таких напряженных ПЗА, как 1,1,2,2-тетра(метилциклопропил)этилен (**6**),⁴⁹ 2-(ди-*tert*-бутилметил)-1,1,3,3-тетраметилциклобутан (**44**) и его тиааналог **45**,⁵⁰ кетоалкен **17**,³¹ октаметилзамещенные бициклоалкилены **46–50** и их гетероаналоги **51–53**, циклоалкилиден-инданы **54**, **55**, а также триен **24**,^{52,53} циклобутилен(Δ^1 -пиразолин) **56** и ди(Δ^1 -пиразолилен) **57**.^{54,55}



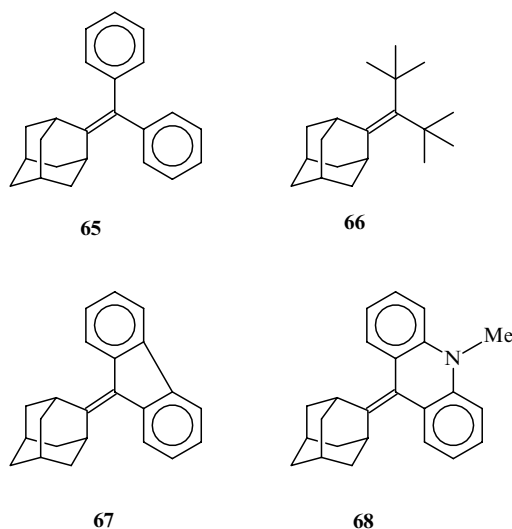
По такой двухстадийной схеме из (\pm)-тиокамфоры и ди-*трет*-бутилдiazометана получен ди-*трет*-бутилметиленакамфан (58), из того же тиона и дифенилдiazометана — (\pm)-дифенилметиленакамфан (59).⁴⁷ Аналогично синтезированы (\pm)-2-дифенилметиленакамфан (60)⁴⁸ и его индивидуальные



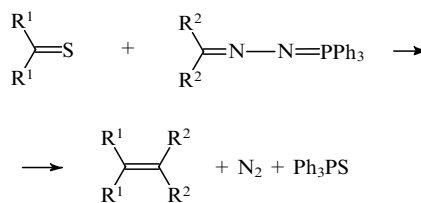
(+)- и (-)-формы,⁴⁷ а также камфенилидентетрамилциклобутан (61), камфенилиденадамтан (62), адамантилиденкамфан (63), камфенилиденкамфенилан (64)⁵⁶ и алкен 23.^{52, 53}

По той же схеме синтезирован ряд метиленадамтанов, таких как дифенилметиленадамтан (65)⁵⁷ и ди-(*трет*-бутилметиленадамтан) (66),⁵⁸ адамантилиденфлуорен (67)⁵⁸ и адамантилиден-*N*-метилакридин (68).⁵⁹

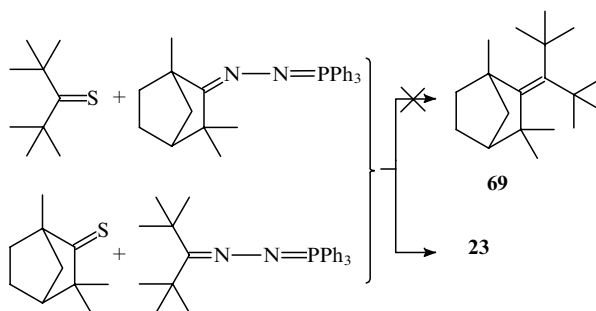
Получение адамантана 66 на стадии разложения триадианолина осложняется образованием адамантилиденадамтана (10), содержание которого в смеси с адамантаном 66 достигает 53%.



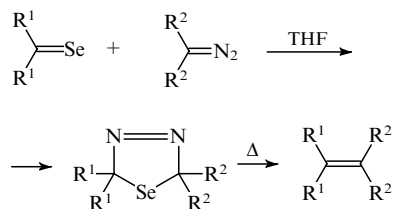
Возможность применения в рассматриваемых реакциях фосфорилидгидразонов вместо diaзосоединений показана на примере получения алкенов 58–60. Этот вариант позволяет получать алкены 58–60 в одну стадию, однако выход продуктов при этом ниже, чем при двухстадийном синтезе через diaзосоединения.⁴⁷



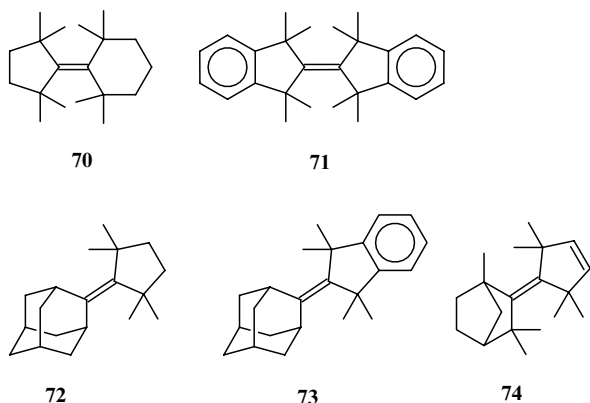
Попытки получить таким путем напряженный ди-*трет*-бутилметиленакамфан (69) не увенчались успехом, был выделен только алкен 23.⁴⁷



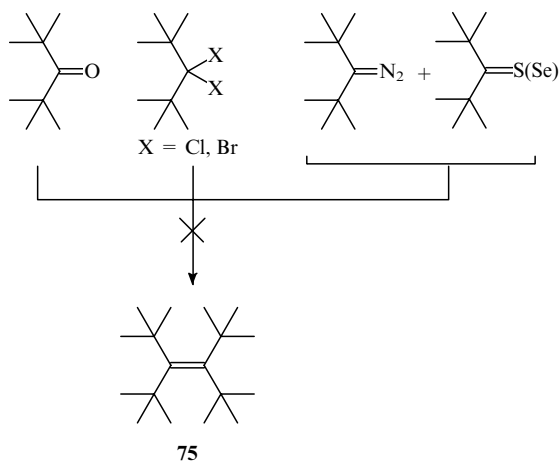
Для синтеза ряда ПЗА, которые не удалось получить по тиадиазолиновому пути, эффективным оказался селендiazолиновый метод. Образование соответствующих тиа- и селендiazолинов происходит в одинаковых условиях. Для получения алкена **42** из тиадиазолина необходимы более жесткие условия, чем из селеноаналога.⁶⁰



С применением селендiazолинового метода были синтезированы алкен **24**,³⁶ октаметилзамещенные дициклоалкилены **70** и **71**,⁵¹ адамантансодержащие алкены **72** и **73**.³⁹ Получение 1,1'-бис(2,2,5,5-тетраметилциклопент-3-енилиден)фенхана (**74**) указанным путем осложняется из-за образования побочных продуктов (60%) — алкена **23** и триена **24**.³⁶

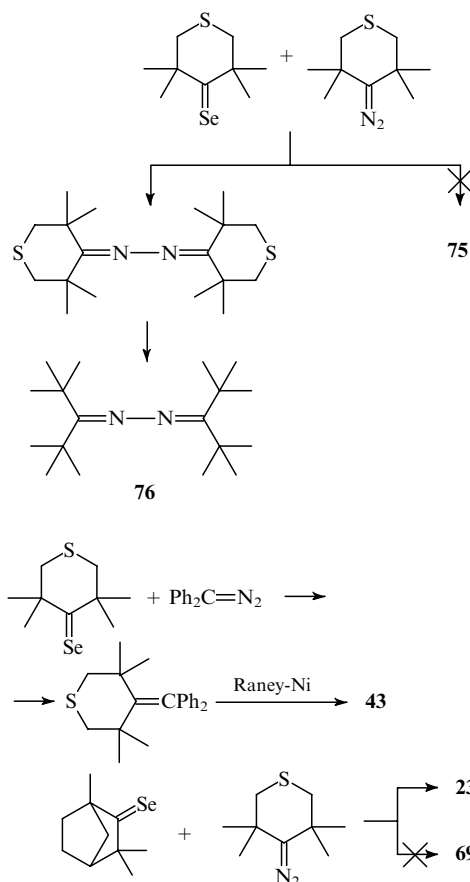


Однако попытка получить указанными выше методами напряженный тетра-*трет*-бутилэтилен (**75**) оказалась безуспешной.^{36, 47, 48, 51, 52} Не удалось синтезировать алкен **75** и путем фотолитического разложения ди-*трет*-бутилдiazометана.⁶¹



Не привела к алкену **75** и особая стратегия, сочетающая селендiazолиновый метод и использование серосодержащих синтонов (связанных «сзади» синтонов): вместо алкена **75** был выделен азин ди-*трет*-бутилкетона (**76**). Ранее такой подход был успешно применен для синтеза алкена **43**.

Не удалось синтезировать по этой же схеме и пространственно-затрудненный алкен **69**, вместо него был получен алкен **23**.⁶²



Таким образом, получение соединения **75** до сих пор остается заманчивой и пока недостижимой целью.

4. Синтезы за счет модификации пространственно-затрудненных алкенов

Некоторые из алкенов, которые можно получить рассмотренными выше методами, явились, в свою очередь, предшественниками в синтезе более напряженных ПЗА. Так, ряд 4-замещенных адаманталиденадамантанов получен исходя из адаманталиденадамантана (**10**) по схемам, включающим галогенирование алкена **10** с образованием 4*e*-галогеналкенов (**77**, **78**) (см.^{63, 64-67}) и дальнейшие синтетические трансформации в боковой цепи.

Таким путем (см. схему 1) получены кетоалкен **79**,⁶³ и малениминопроизводные **80**, **81a-c** и **82**.⁶⁸

Из кетоалкена **79** и оптически активного чистого (-)-2,3-бутандиола получена смесь диастереоизомерных кеталей (+)-**83**- и (-)-**83**, из которой кеталь (-)-**83** выделен с 95%-ной чистотой.⁶⁹

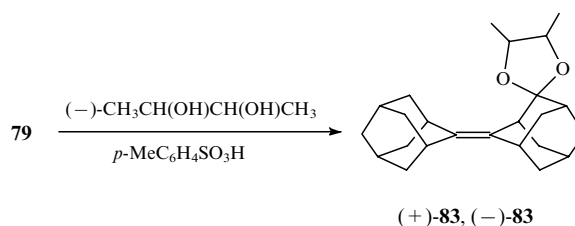
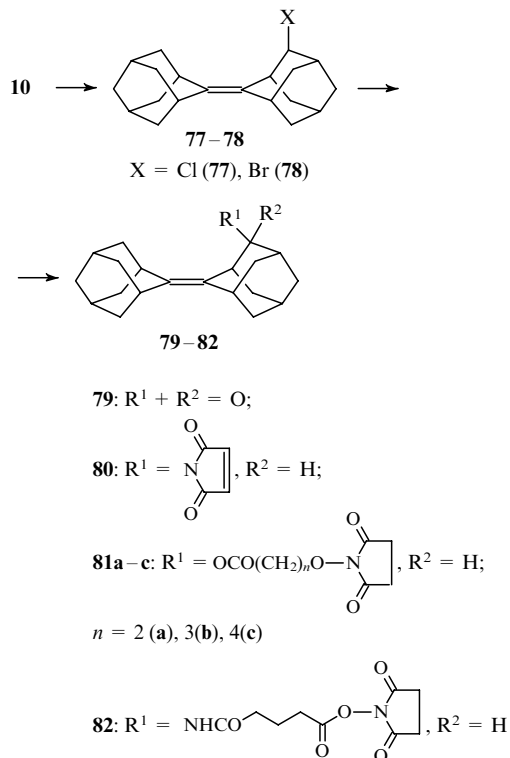
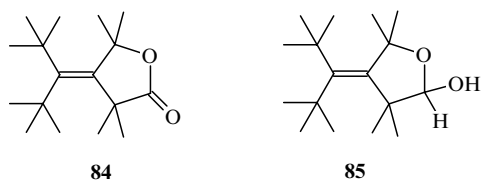


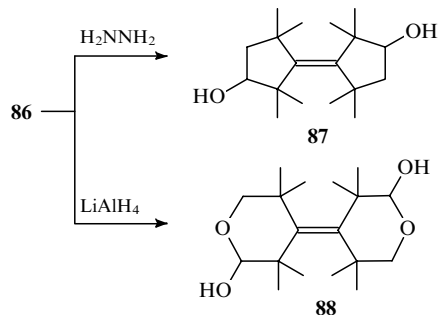
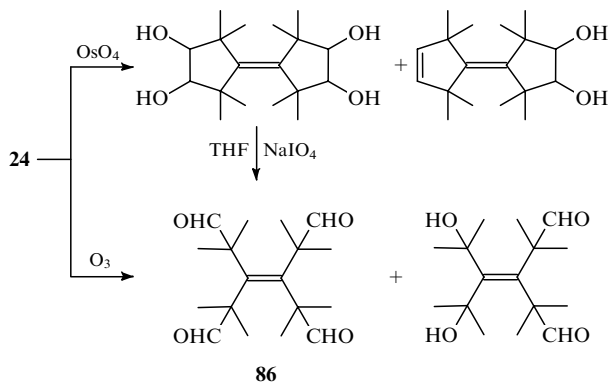
Схема 1



Очень напряженные ди-*tert*-бутилсодержащие алкены с лактонным **84** и лактольным **85** фрагментами получены из кетоалкена **17** путем превращений с расширением цикла.³¹



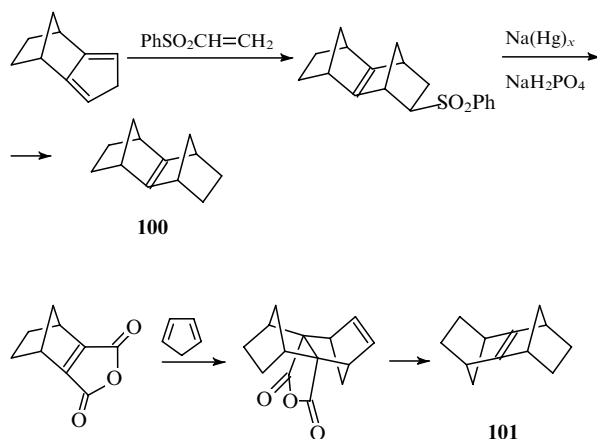
В поисках подходов к гипотетическому алкену **75** в качестве синтона был использован триен **24**. Последний путем озонлиза или гидроксирования с последующим окислительным раскрытием цикла превращали в тетраальдегид **86**. Попытки перейти от тетраальдегида **86** к алкену **75** не увенчались успехом, были получены лишь дилактол **87** и диол **88**.^{52, 53}



Исходя из бисквадрициклидиена (**39**) получена серия ПЗА, не содержащих квадрицикловые фрагменты. Трансформации одного или обоих квадрицикловых фрагментов в метиленнорборненовые осуществлены по реакции диенового синтеза с использованием таких диенофилов, как диметилловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты (ДЭАК), дицианацетилен, малеиновый ангидрид, винилиденкарбонат, диметилловый эфир азодикарбоновой кислоты (см. схему 2). Полученные 1:1- (**89–92**) и 2:1-аддукты (**93–98**) представляют собой два новых структурных типа ПЗА. Кроме того, из 1:1-аддуктов в результате изомеризации квадрициклового фрагмента в норборнадиеновый можно получить ПЗА третьего структурного типа (соединение **99**).⁷⁰

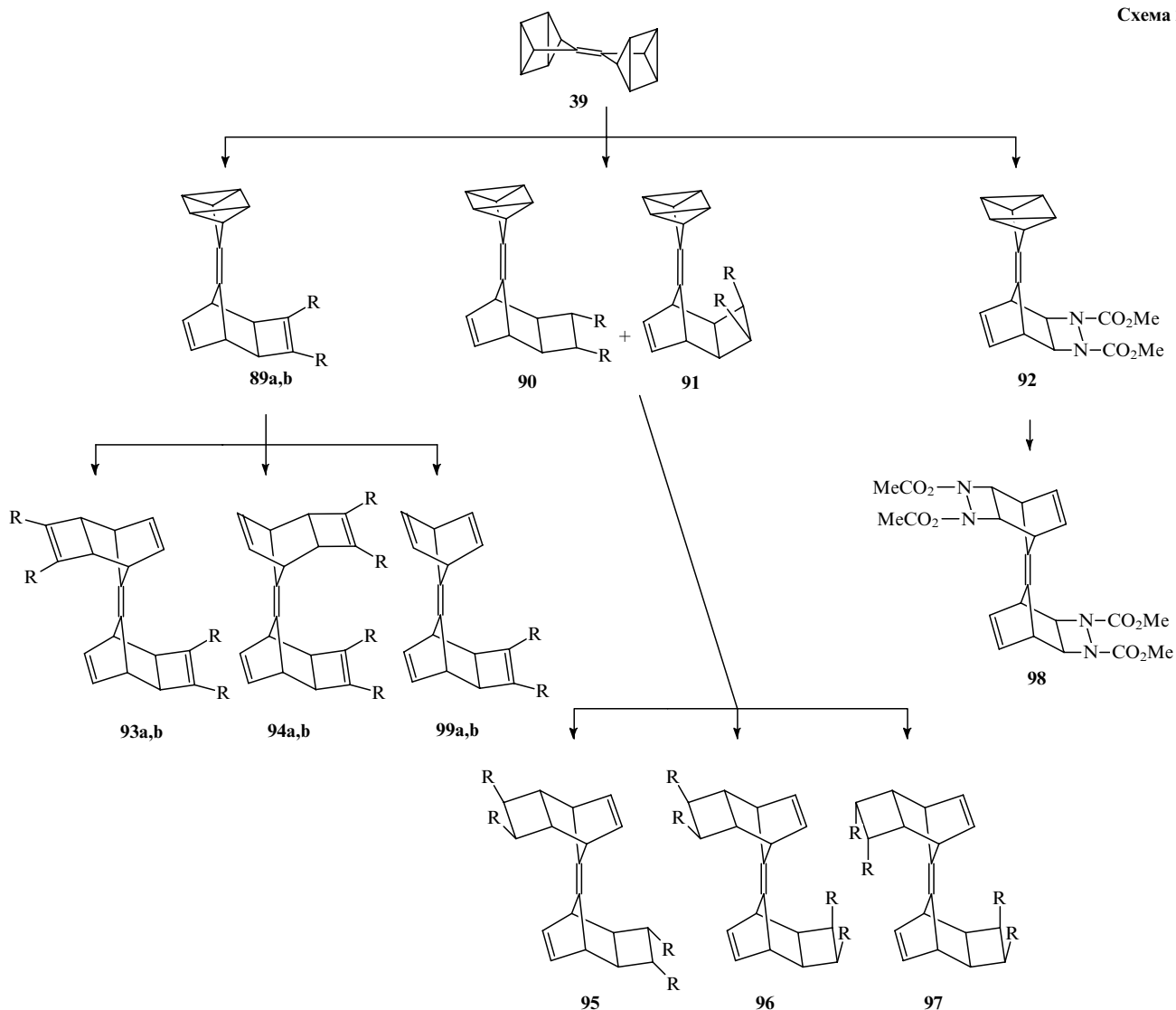
5. Пространственно-затрудненные алкены, полученные на основе диенового синтеза с участием 1,3-диенов и фульвенов

В данном разделе рассмотрены синтезы ПЗА, базирующиеся на реакциях диенового синтеза 1,3-циклодиенов и каркасных фульвенов с различными диенофилами. Таким образом были получены *син*- (**100**) и *анти*-сесквиборборнены (**101**). Схема синтеза норборнена **100** включает стереоспецифическое циклоприсоединение винилфенилсульфона к изоциклопентадиену и последующее восстановительное десульфенирование аддукта.^{71, 72} Синтез алкена **101** осуществлен путем циклоприсоединения циклопентадиена к ангидриду норборнендикарбоновой кислоты, последующего гидрирования и декарбокислирования аддукта.⁷³



Другую группу ПЗА, доступных на основе диенового синтеза, составляют функциональнозамещенные несимметричные алкены с экзоциклической двойной связью, включенной в полициклический и каркасный фрагменты. Эти соединения получают из каркасных фульвенов, причем при использовании в качестве диенофила малеинового ангидрида

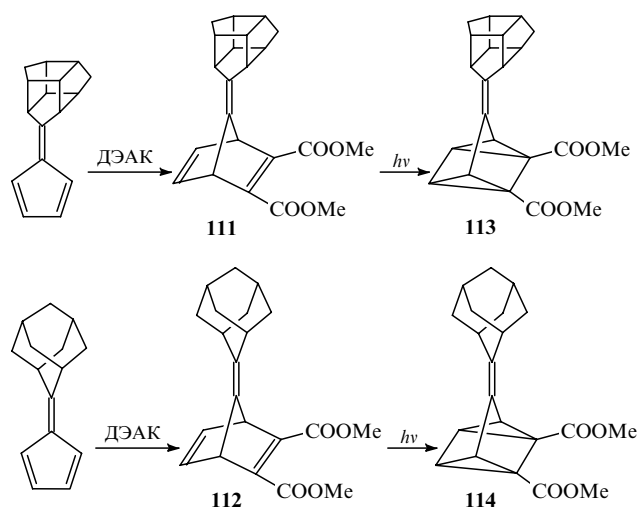
Схема 2



осуществляется достройка моноциклического фрагмента указанных фульвенов до норборненового, а при использовании ДЭАК или гексафтордиметилацетилен — до норборнадиенового. Дальнейшие синтетические трансформации аддуктов (гидрирование, фотоциклизация) позволяют перейти к ПЗА с норборнановыми и квадрициклановыми фрагментами соответственно.

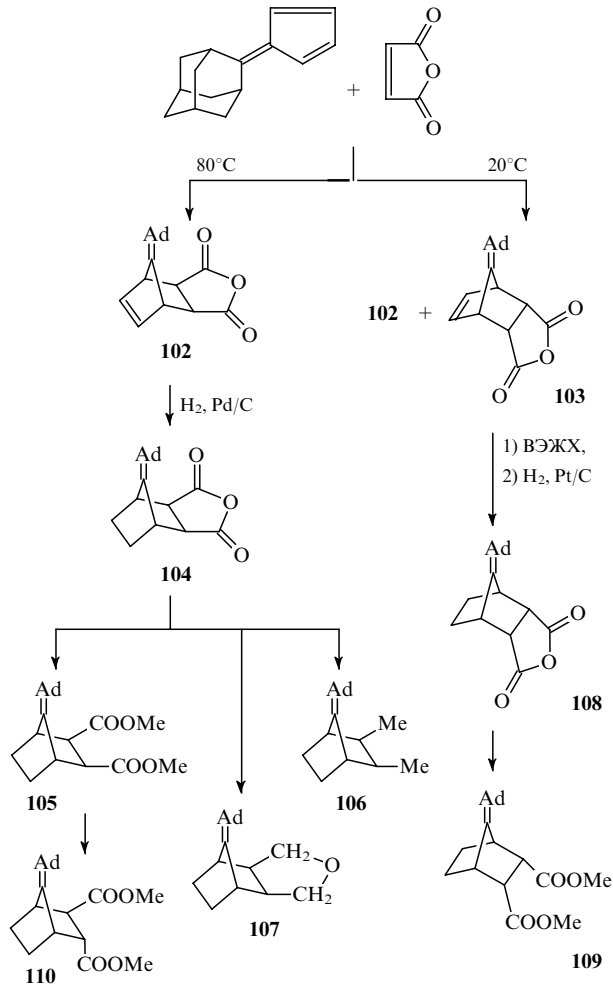
Серия изомерных 2,3-дизамещенных 7-адамантилиденнорборнанов получена по схеме, включающей реакцию диенового синтеза циклопентадиенилиденадаммантана с малеиновым ангидридом (схема 3). При 80°C образуется *экзо,экзо*-аддукт **102**, а при 20°C — смесь *экзо,экзо*- и *эндо,эндо*-изомеров **102** и **103** в отношении 1:1. Далее осуществляют выделение *эндо,эндо*-изомера из указанной смеси. В результате соответствующих синтетических трансформаций, из *экзо,экзо*-аддуктов получают алкены **104–107**, а из *эндо,эндо*-аддуктов — алкены **108, 109**. При изомеризации *экзо,экзо*-диэфира **105** образуется *экзо,эндо*-диэфир **110**.⁷⁴

Бикарбасные триены **111** и **112** получены по реакции диенового синтеза ДЭАК с соответствующими каркасными фульвенами. Последующая фотоциклизация триенов **111** и **112** приводит к ПЗА **113** и **114** с квадрициклановым фрагментом.⁷⁵



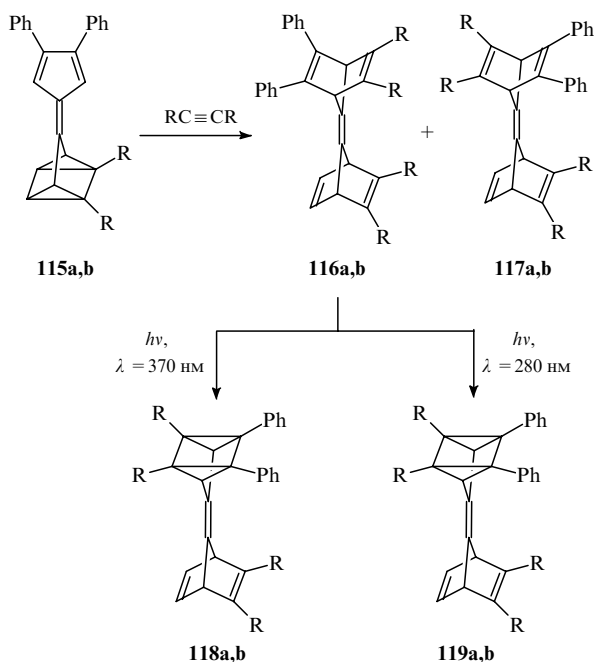
Реакции тетразамещенных циклопентадиениленкватрицикланов **115a,b** с ДЭАК или гексафтордиметилацетиленом сопровождаются изомеризацией квадрицикланового фрагмента и приводят к смесям соответствующих изомерных ПЗА (**116a,b** + **117a,b**) со структурой биснорборнадиена. Последующая фотоциклизация в одном или обоих норбор-

Схема 3



Здесь и далее для адамантилидена сохранено обозначение Ad

надиеновых фрагментах ведет к полизамещенным производным квадрициклиденнорборнадиена (**118a,b**) и бисквадри-

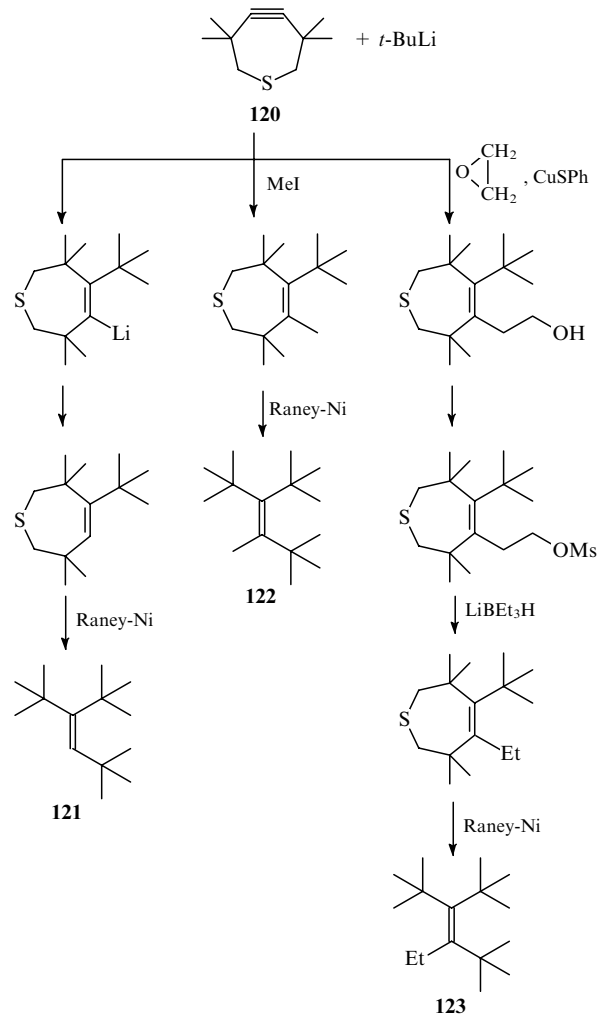


R = COOMe (a), CF₃ (b)

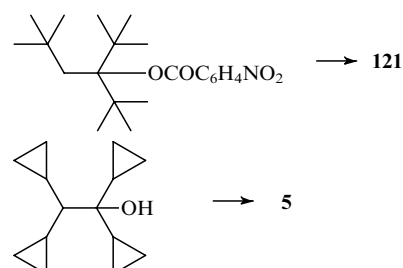
циклидена (**119a,b**) соответственно.⁴⁶ О вовлечении подобных аддуктов в диеновый синтез с получением новых ПЗА мы говорили выше.

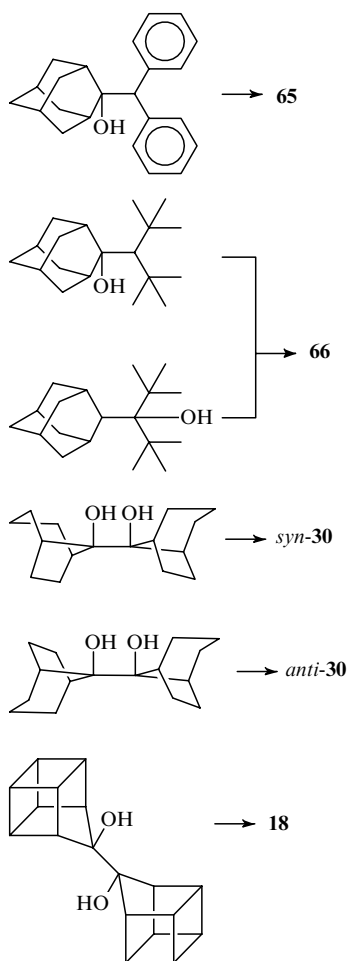
6. Другие синтезы

Для некоторых типов ПЗА или отдельных их представителей предложены иные, отличные от рассмотренных выше, синтетические подходы. Так, синтезы три-*прет*-бутилэтилена (**121**) и его гомологов **122**, **123** осуществлены по следующим схемам исходя из серосодержащего синтона **120** (см.^{52,53}):

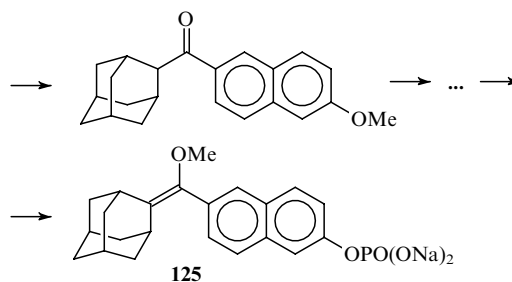
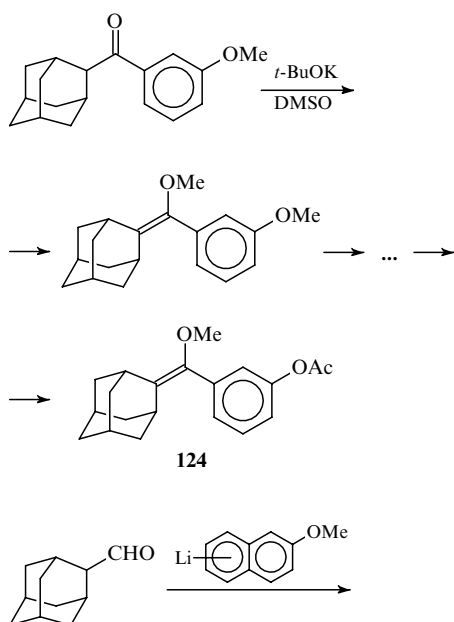


Описаны синтезы ряда ПЗА, включающие реакции элиминирования гидроксилсодержащих интермедиатов или их производных. Так, алкен **121** получен путем пиролиза разветвленного тетрадецил-*n*-нитробензоата,^{76,77} алкены **5**, **65** и **66** — дегидратацией соответствующих карбинолов,^{78,79} *син*- и *анти*-алкены **30** и бикаркасный алкен **18** — дегидроксилированием диолов.^{32,41}





Синтез метоксиарилметилендамамантов (енолэфиров), базирующийся на реакции О-алкилирования адамантиларилакетонов, приведен ниже на примере 2-(метокси-(3'-ацетоксифенил)метилен)адамантана (**124**)⁸⁰ и динатриевой соли 2-(метокси-(6'-фосфорилокси)-2-нафтилметилен)адамантана (**125**).⁸¹



Исходя из адамантанона и ксантена олефинированием по Петерсону получен в одну стадию 9-ксантилиденадамантан (**126**).⁸²

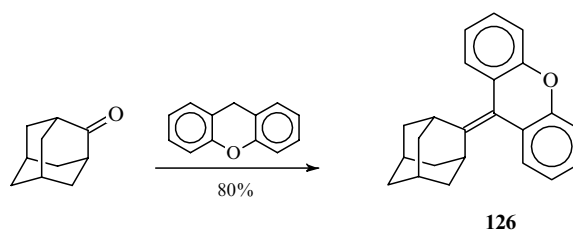
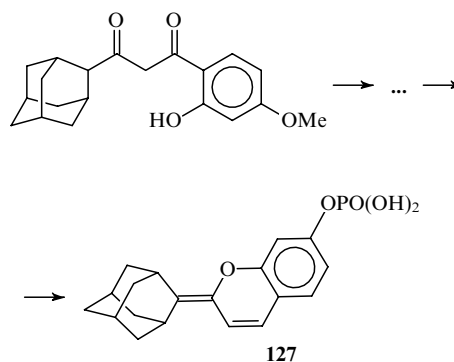


Схема синтеза фосфата адамантилиденхромена (**127**) включает в качестве ключевой стадии внутримолекулярную циклизацию в соответствующем дикетоне.⁸³



III. Геометрические и термодинамические параметры пространственно-затрудненных алкенов

Наличие в ПЗА объемных заместителей при двойной связи или включение последней в жесткую полициклическую систему приводит к значительным внутримолекулярным отталкивающим взаимодействиям и, как следствие, к существенному стерическому напряжению. Изучение влияния этого фактора на структурные параметры и термодинамические характеристики ПЗА представляет значительный теоретический интерес.

Данные рентгеноструктурного анализа напряженных ПЗА представлены в табл. 2. Эти соединения имеют деформированную (по сравнению с обычными алкенами) геометрию молекул и прежде всего двойной связи, при этом сама связь растягивается вплоть до 1.358 Å (в этилене этот параметр равен 1.313 Å). Кроме того, происходит удлинение связей С–С, соседних с двойной связью, и деформация углов. У самых напряженных ПЗА имеет место твист-скручивание двойной связи, причем наибольшие значения торсионного угла (24.0–37.5°) характерны для алкенов с *tert*-бутильными заместителями и для соединения **86** — структур-

Таблица 2. Торсионные углы и длины связей в пространственно-затрудненных алкенах (данные PCA)

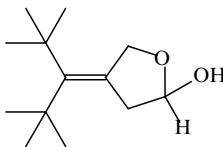
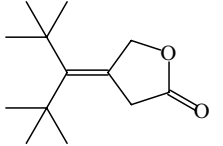
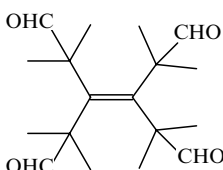
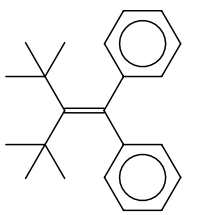
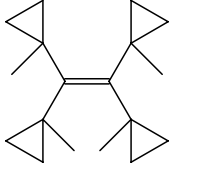
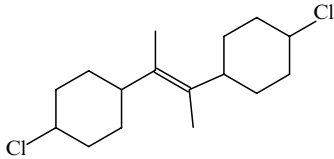
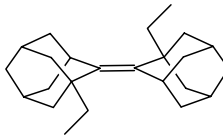
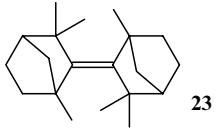
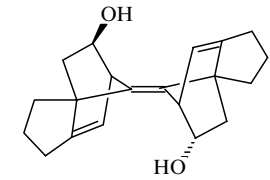
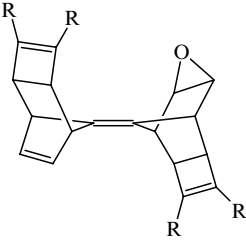
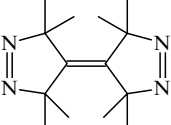
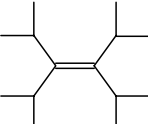
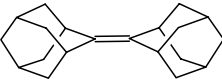
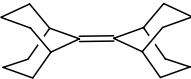
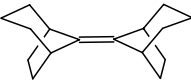
Соединение	Торсионный угол C = C, град	Длина связи C = C, Å	Ссылки
	37.5	1.367	31
	33.8	1.357	31
	28.6	1.357	53, 84
	24.0	1.357	85
	19.7	1.353	86
	16.0	1.353	87
	12.3	1.358	27
	11.8	1.349	88
	8.3	1.302	42

Таблица 2 (окончание)

Соединение	Торсионный угол C=C, град	Длина связи C=C, Å	Ссылки
	5.4	1.314	70
	0.0	1.356	54
	0.0	1.347	89
	0.0	1.336	90
	0.0	1.324	91
	0.0	1.307	43

ного аналога гипотетического тетра-*трет*-бутилэтилена (для последнего это значение может составить, по расчетным данным, 44°). По тем же данным структурные аналоги алкена **75** — полизамещенные циклоалкалиденциклоалканы **46–57** — существенно менее напряжены (табл. 3). Как видно, степень структурных деформаций в этом ряду зависит от строения циклических фрагментов, в которые включена двойная связь.

Значительные синтетические трудности, которые пришлось преодолеть на пути к отдельным представителям ПЗА, и не увенчавшиеся пока успехом попытки синтезировать алкен **75** обусловили значительный интерес к термодинамическим параметрам ПЗА. Были проведены расчеты энергии напряжения, а также энтальпии образования ряда полиалкилзамещенных этиленов, адамантанов и адамантилиденадамантанов (табл. 4). Как видно, в рядах каркасных алкенов четко прослеживается рост энергии двойной связи, обусловленной увеличением замещенности в адамантановом ядре.

IV. Реакции пространственно-затрудненных алкенов

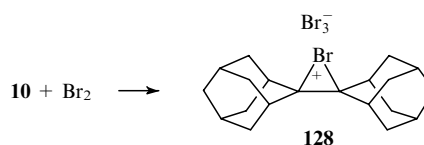
Структурные особенности ПЗА определяют существенные различия в химическом поведении этих соединений по сравнению с обычными алкенами. Так, успешное гидрирование двойной связи ПЗА описано лишь на примере алкена **121**.⁹⁵ Многие алкены этого типа инертны к электрофилам; исключение составляют каркасные ПЗА, причем их реакции ведут, как правило, к иным продуктам, чем аналогичные реакции обычных алкенов. Так, ПЗА с сильно

экранированной двойной связью инертны по отношению к окислительным агентам; озонирование каркасных ПЗА ведет к эпоксидам вместо озонидов.

1. Реакции каркасных пространственно-затрудненных алкенов с электрофилами

В большинстве работ, в которых изучались реакции ПЗА с электрофилами, в качестве модельного соединения использовали синтетически доступный адамантилиденадамантан (**10**). Описаны лишь отдельные примеры вовлечения в обсуждаемые реакции других каркасных ПЗА.

Реакция алкена **10** с бромом приводит к образованию необычного продукта присоединения — устойчивой бромониевой соли **128**.⁹⁶ Строение последней подтверждено данными РСА.⁹⁷ Найденная структура стала настоящей научной сенсацией, поскольку именно через подобные интермедиаты постулировалось долгие годы протекание реакций обычных алкенов с бромом.^{98,99} Сложное поведение системы **10** + Br₂ в растворе исследовано в работе¹⁰⁰.

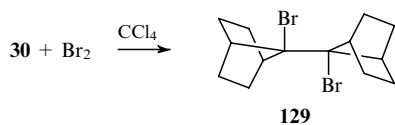


В реакции *транс*-1,1'-диметиладмантилиденадамантана (**11**) с бромом также получена бромониевая соль — нерастворимый в эфире и гексане аддукт состава C₂₂H₃₃Br₄ (см.²⁶). В

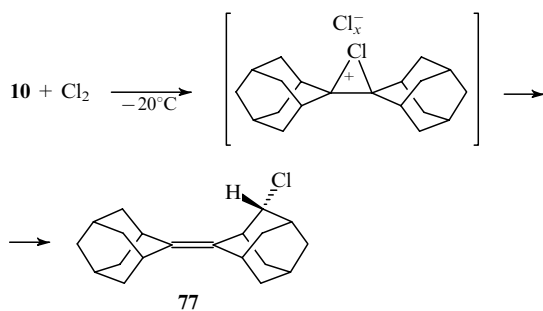
Таблица 3. Торсионные углы и длины связей в пространственно-затрудненных алкенах (расчетные данные⁹²)

Соединение	Торсионный угол C=C, град	Длина связи C=C, Å	Соединение	Торсионный угол C=C, град	Длина связи C=C, Å
	44.0	1.379		4.2	1.373
	12.1	1.369		3.5	1.347
	5.5	1.371		1.0	1.370
	5.1	1.351		0.1	1.344
	5.0	1.366		0.05	1.330
	4.9	1.379			

отличие от алкенов **10** и **11** алкен **30** реагирует с бромом с образованием обычного продукта 1,2-присоединения — дибромиды **129**.⁴⁰



При взаимодействии алкена **10** с хлором с количественным выходом получен продукт замещения — хлоралкен **77**. На начальном этапе хлорирования визуально наблюдалось выпадение хлорониевой соли, выделить которую из реакционной смеси ввиду ее неустойчивости не представилось возможным.⁶³



Для указанной реакции предложен механизм, ключевой стадией которого является образование протоадамантенподобного интермедиата **130**.

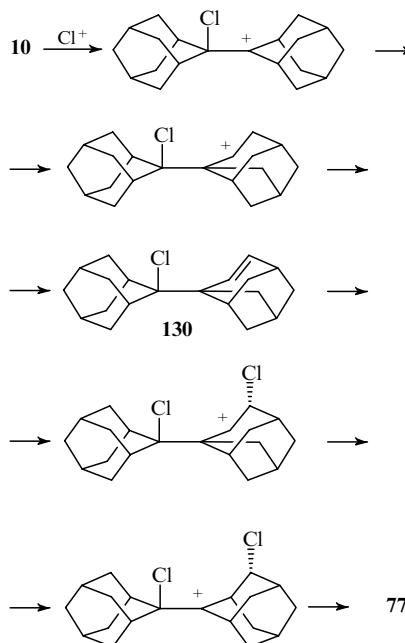
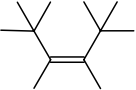
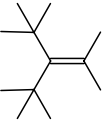
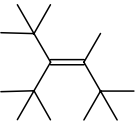
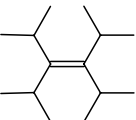
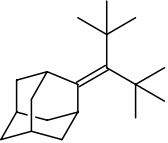
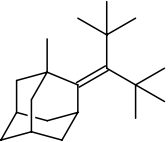
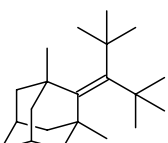
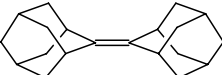
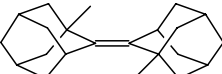
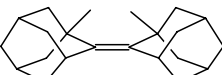
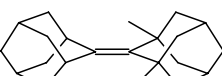
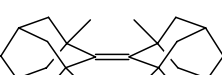


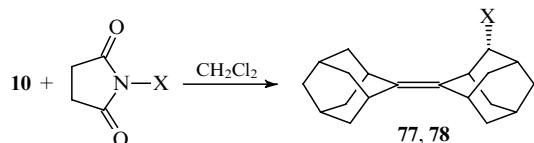
Таблица 4. Термодинамические параметры пространственно-затрудненных алкенов (расчетные данные)

Соединение	Стандартная энтальпия образования, ккал · моль ⁻¹	Энергия напряжения, ккал · моль ⁻¹	Ссылки
	—	11.1	93, 94
	—	12.0	93, 94
	—	32	93, 94
	—	18	93, 94
	-28.92	46.14	58
	-17.73	66.20	58
	-6.16	86.64	58
	-30.36	13.54	26, 37, 58
	-26.10 (26.49)	35.54	27
	-18.20	43.44	26, 27
	-24.34	37.30	26, 27
	-61.07	75.31	26, 27

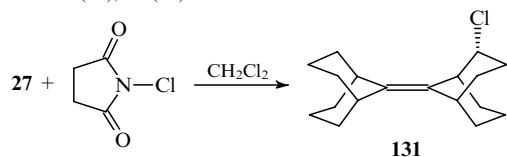
Образование иодониевой соли в реакции алкена **10** с системой $\text{ICN}-\text{SbF}_5$ (1 : 1) в SO_2 зафиксировано спектроскопически.¹⁰¹

Описано галогенирование алкенов **10** и **27** по радикально-цепному типу. Реакция алкена **10** с *N*-хлорсукцинимидом количественно ведет к галогеналкенам **77** и **78**; данная реакция является самым простым и удобным препаративным методом синтеза хлоралкена **77**. Аналогичные гало-геналкены образуются при хлорировании *трет*-бутил-гипохлоритом или системой $\text{NaOCl}-\text{MeCOOH}$. Реакция алкена **27** с *N*-хлорсукцинимидом приводит к хлоралкелену **131**.⁶⁴⁻⁶⁷

Рассматриваемые реакции протекают как селективное



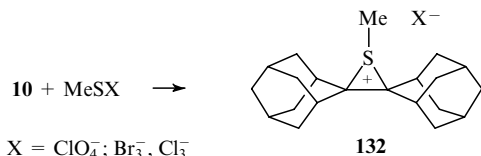
X = Cl (**77**), Br (**78**)



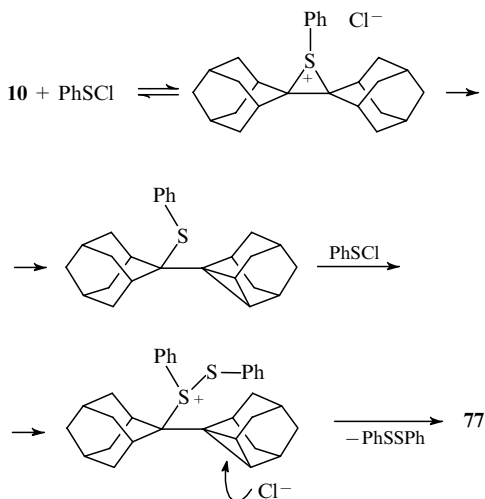
гомоаллильное галогенирование, тогда как из обычных алкенов под действием тех же реагентов образуются продукты аллильного галогенирования.

Необычно протекают реакции адамантилиденадамантана **10** с галогенсеро- и галогенселенодержащими электрофилами. Так, реакции указанного алкена с метансульфенилгалогенидами приводят к получению устойчивых эписульфониевых солей **132**.¹⁰² Образование подобных соединений в качестве интермедиатов ранее постулировалось в реакциях присоединения алкансульфенилгалогенидов к обычным алкенам.

Реакция алкена **10** с 2 экв. PhSeCl приводит к хлоралкелену

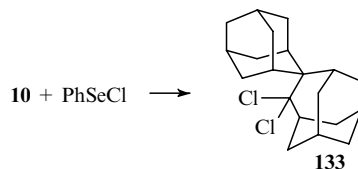


77.¹⁰³

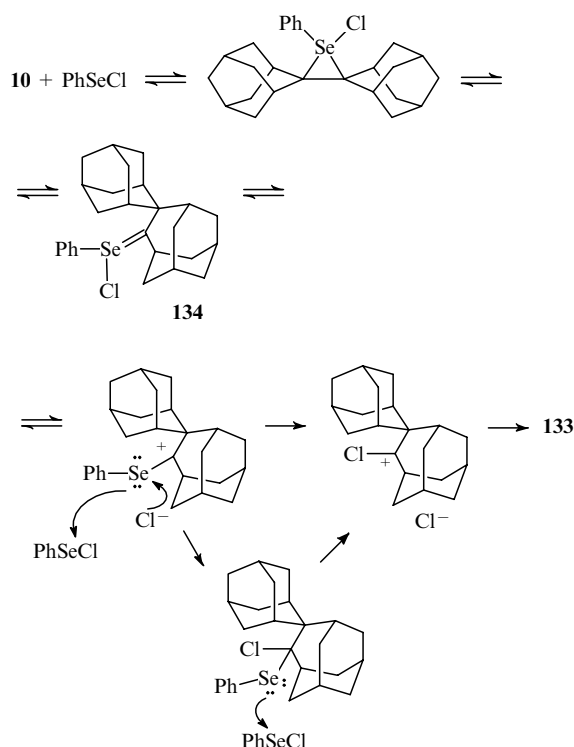


Как и при взаимодействии с хлором в рассматриваемой реакции вместо продукта 1,2-присоединения образуется продукт замещения.

К неожиданному продукту — 3,3'-дихлорспиро(адамантан-2,2-гомоадамантану) (**133**) — приводит реакция алкена **10** с PhSeCl .¹⁰⁴



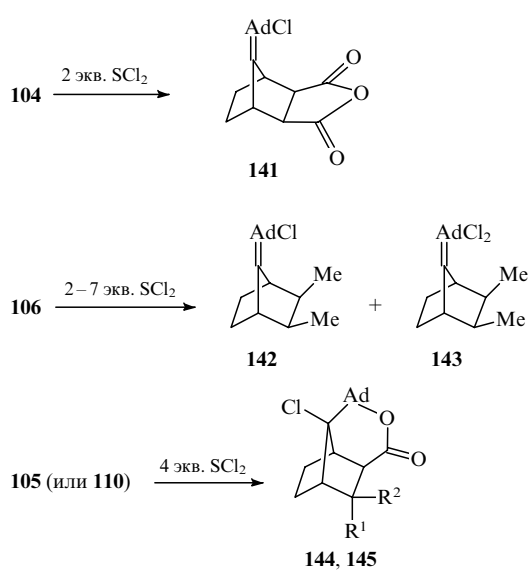
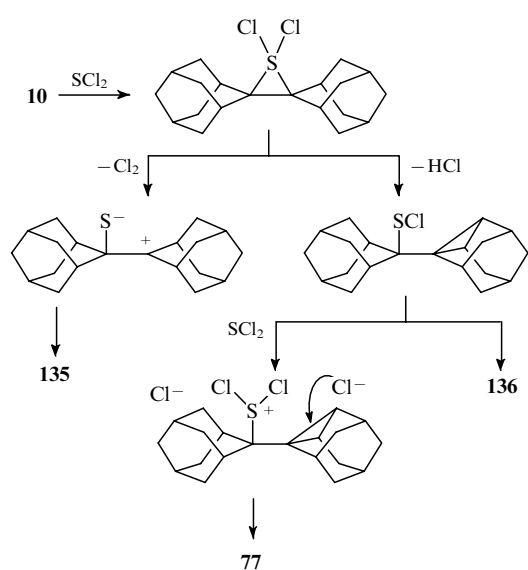
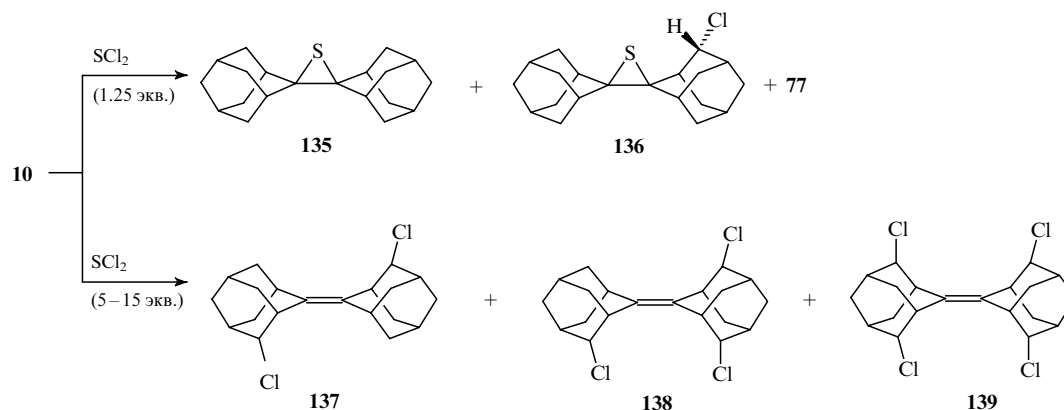
Предполагаемый механизм рассматриваемой реакции включает скелетную перегруппировку в интермедиате **134**, взаимодействие перегруппированного производного со второй молекулой реагента и расщепление образующейся соли.



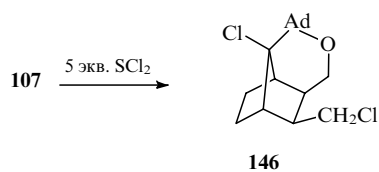
Реакция алкена **10** с SCl_2 приводит к эпитиосоединениям **135**, **136** и (поли)хлоралкеленам **77**, **137**–**139** (схема 4). Соединения **77**, **135**, **136** образуются при отношении алкен : реагент, равном 1 : 1, при этом тиран **135** получается преимущественно в CHCl_3 , тиранхлорид **136** — в CH_2Cl_2 , а хлорид **77** — в гексане. Направленный синтез (поли)хлоралкеленов **137**–**139** осуществляли в CH_2Cl_2 при 5-, 7- и 15-кратном избытке реагента соответственно.^{105, 106} Реакция алкена **10** с S_2Cl_2 , в которой получаются те же эпитиосоединения и хлоралкелены, отличается меньшей селективностью относительно эписульфониевых солей и образованием менее хлорированных продуктов, чем в реакции с SCl_2 , протекающей в тех же условиях.¹⁰⁷ Строение тиранхлорида **136** подтверждено данными РСА.

Многообразие продуктов, образующихся в реакциях алкена **10** с SCl_2 и S_2Cl_2 , можно объяснить существованием нескольких вариантов стабилизации ключевых интермедиатов — первичного сульфурана и сульфенхлорида, — а также последовательным хлорированием непредельных продуктов реакции.

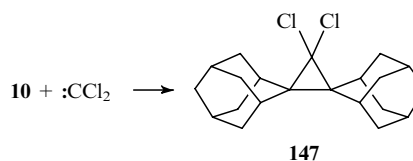
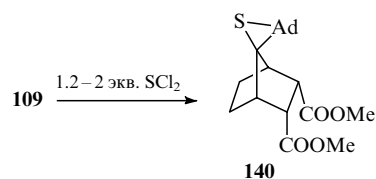
Схема 4



105, **144**: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{COOMe}$;
110, **145**: $\text{R}^1 = \text{COOMe}$, $\text{R}^2 = \text{H}$

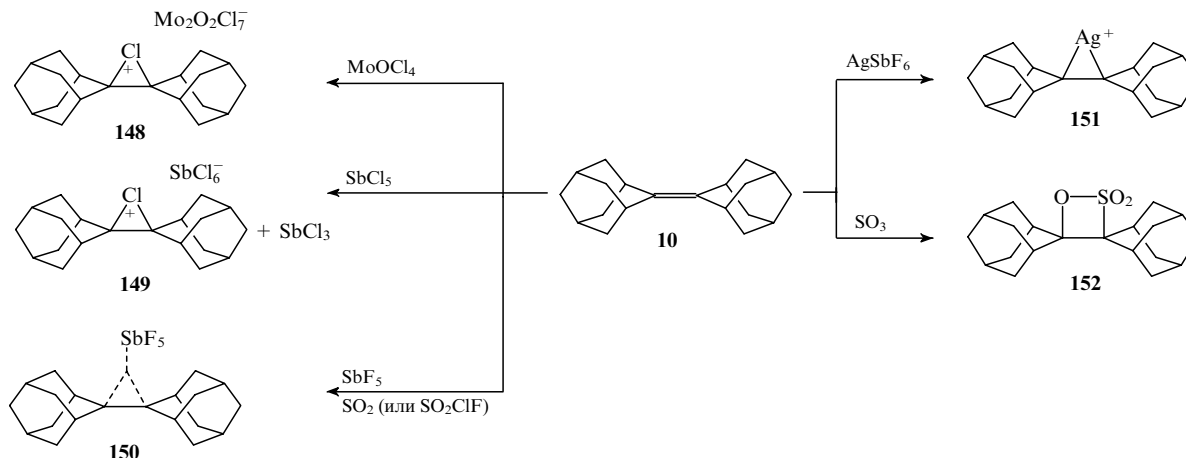


В ряду дизамещенных адамантилиденнорборнанов характер продуктов, образующихся в реакциях с SCl_2 , существенно зависит от природы и пространственного расположения заместителей. Так, реакция SCl_2 с *эндо,эндо*-диэфиром **109** в CHCl_3 приводит только к тирану **140**, а в CH_2Cl_2 — к сложной смеси продуктов, содержащей 17% последнего. Из *экзо,экзо*-аддуктов **104** и **106** с 1.2–2 экв. SCl_2 в растворе CH_2Cl_2 получены хлоралкены **141** и **142** соответственно, а из алкена **106** с 7 экв. SCl_2 — смесь пяти изомерных дихлоралкенов **143а–е**.⁷⁴ Реакции *экзо,экзо*-диэфира **105** и *экзо,эндо*-диэфира **110** с 4 экв. SCl_2 сопровождаются лактонизацией, в результате которой с высокими выходами были выделены хлорлактоны **144** и **145** соответственно. Из циклического эфира **107** получен дихлорэфир **146** — продукт расщепления тетрагидрофуранового фрагмента в эфире **107** и последующей этерификации.⁷⁴

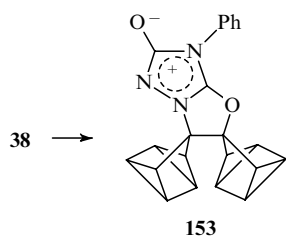


Нормальный продукт циклоприсоединения — аддукт **147** образуется в реакции алкена **10** с дихлоркарбеном; указанное присоединение протекает медленнее, чем с обычными алкенами, такими как 2-метиленадамантан (в 20 раз) и 2-изопропилиденадамантан (в 200 раз).¹⁰⁸

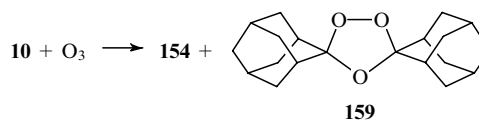
Схема 5



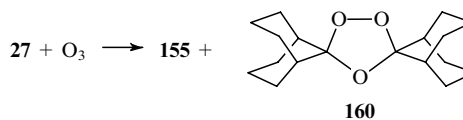
Реакции алкена **10** с MoOCl_4 и SbCl_5 в присутствии кислот Льюиса (схема 5) приводят к стабильным солям адамантиленадмантанхлорония **148** и **149** соответственно.¹⁰⁹ Методами ЯМР ^1H и ^{13}C в реакционных смесях зафиксированы аддукты алкена **10** с SbF_5 и AgSbF_6 — соединения **150** и **151** соответственно,¹⁰¹ а также β -сульфон **152**.¹¹⁰ Из алкена **38** и *N*-фенил-1,2,4-триазолиндиона получен 1 : 1-аддукт **153**.⁷⁰



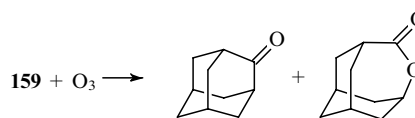
Озонирование ПЗА в большинстве случаев не приводит к озонидам — нормальным продуктам реакции обычных алкенов с озоном. Исключение составляет алкен **121**, озонирование которого протекает нормально и дает (после соответствующей обработки продукта реакции) ди-*трет*-бутилкетон и пивалевый альдегид.⁹⁵ Реакции других ПЗА с озоном протекают иначе. Так, реакция алкена **10** с озоном в неполярных растворителях приводит к смеси эпоксида **154** и озонида **159** в соотношении, зависящем от природы растворителя: в полярных растворителях образуется исключительно эпоксид. Аналогично протекают реакции O_3 с алкеном **27**, приводя к смеси эпоксида **155** и озонида **160** или только к первому из них.^{38,72} При термическом разложении озонида **159** образуется смесь адамантанона и лактона в отношении 1 : 1 (см.³⁸).



Растворитель	Выход, %	
	154	159
C_5H_{12}	60	33
$\text{C}_5\text{H}_{12}-\text{MeCOOEt}$	66	28
MeCOOEt	92	0



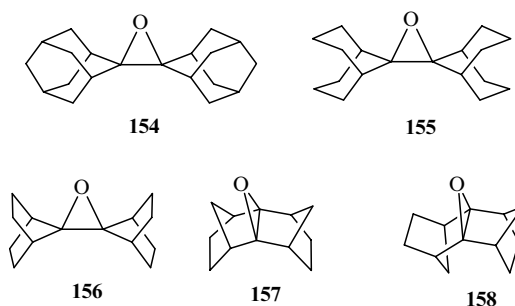
Растворитель	Выход, %	
	155	160
C_5H_{12}	77	18
MeCOOEt	100	0



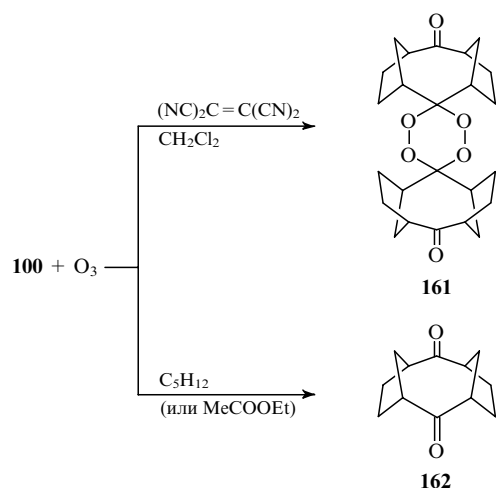
2. Реакции окисления пространственно-затрудненных алкенов

Поведение ПЗА в окислительных процессах изучено на таких модельных реакциях, как эпосидирование, озонирование и 1,2-циклоприсоединение с участием синглетного или триплетного кислорода.

Образование эпоксидов из ПЗА под действием *m*-хлорнадбензойной кислоты описано на примере алкенов **9**,²⁴ **23**,⁴⁸ **42**⁴⁸ и **50**.⁹⁰ Тем же путем из соответствующих алкенов с хорошими выходами получены эпоксиды **154**,¹¹¹ **155**,³⁸ **156**,⁴⁰ **157**⁷² и **158**.⁷³



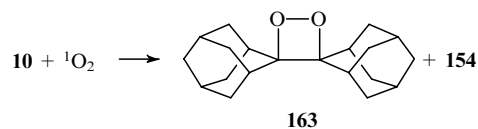
В реакции O_3 с алкеном **30** получен только эпоксид **156**.⁴⁰ Озонирование алкенов **23** и **100** сопровождается разрывом двойной связи; из первого алкена образуется фенон,⁴⁸ а из второго (в зависимости от условий) — пероксидкетон **161** или дикетон **162**.⁷² Отмечена инертность по отношению к O_3 алкенов **65** и **66**.¹¹²



Окисление ПЗА по типу 1,2-присоединения приводит к нормальным продуктам — диоксетанам. Последние более стабильны, чем диоксетаны, полученные из обычных алкенов. Так, диоксетан **163**, синтезированный из алкена **10**, можно хранить в обычных условиях. Эта особенность диоксетанов, полученных на основе ПЗА, привлекла к ним значительное внимание, что связано с проблемой яркой хемилюминесценции, возникающей при термическом распаде соединений указанного класса.

Объектами окисления по типу 1,2-присоединения явились многие ПЗА, особенно адамантансодержащие. Эти алкены вовлекались в несколько типов реакций, ведущих к диоксетанам: фотосенсибилизированное окисление синглетным кислородом, катион-радикальное и электрохимическое окисление кислородом. В данном обзоре рассмотрены в основном синтетические возможности и стереохимические особенности указанных реакций, поскольку механизмы последних и различные аспекты хемилюминесценции диоксетанов при их распаде подробно освещены в монографии¹¹³. Синтез и свойства различных диоксетанов кратко рассмотрены в обзоре¹¹⁴.

Для получения диоксетанов из ПЗА чаще всего применяется фотоокисление синглетным кислородом, сенсибилизированное красителями. Именно этим методом из алкена **10** был синтезирован диоксетан **163**. В этой реакции использовали в качестве сенсибилизатора метиленовый голубой (МГ).¹¹⁵ Строение указанного диоксетана подтверждено данными РСА¹¹⁶ (методика препаративного синтеза диоксетана **163** приведена в работе¹¹⁷).



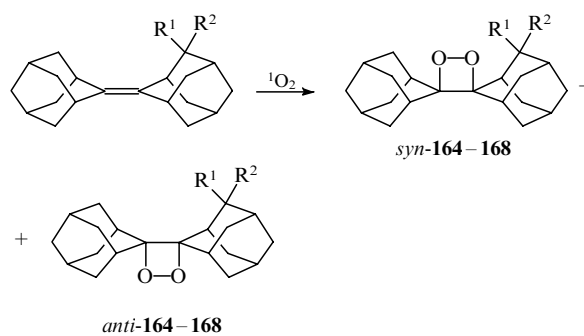
При указанном фотоокислении алкена **10** наряду с диоксетаном **163** образуется также эпиксид **154**; соотношение этих продуктов зависит от природы красителя и растворителя (табл. 5). Видно, что указанный диоксетан селективно образуется в присутствии МГ или тетрафенилпорфина (ТФП).^{118, 119}

Фотоокисление 4-замещенных адамантилиденадамantanов синглетным кислородом в условиях селективного синтеза диоксетанов протекает не стереоселективно, а дает смесь двух изомерных диоксетанов. Так, из хлоралкена **77** получена смесь *син*- и *анти*-диоксетанов **164** в отношении 3.1 : 1 (см.¹²⁰). Окисление функциональноразмещенных алкенов **80–82** ведет к соответствующим диоксетанам **165–167** в виде смесей двух

Таблица 5. Фотоокисление адамантилиденадаманта (**10**) в ацетоне^{118, 119}

Сенсибилизатор	Выход продуктов реакции, %	
	163	154
<i>m</i> -Тетрафенилпорфин	95	Следы
Метиленовый голубой	95	Следы
Родамин Б	95	5
Эозин	95	5
Флуоресцеин	90	10
Эритрозин	30	70
Бенгальская роза	Следы	95

изомеров.⁶⁸ Аналогичное окисление кетоалкена **79** дает смесь *син*- и *анти*-диоксетанов **168** в отношении 1 : 2 (см.^{121, 122}), а из кетала (*-*)-**83** получен оптически активный 1,2-диоксетан **169** в виде единственного изомера.⁶⁹



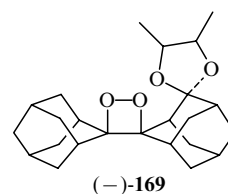
164: R¹ = Cl, R² = H;

165: R¹ = NHCOCH₂CH₂COO-N, R² = H;

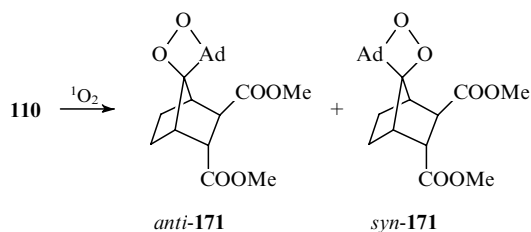
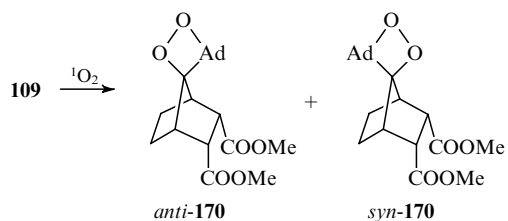
166: R¹ = O(CH₂)_nCOO-N, R² = H;

167: R¹ = —N, R² = H;

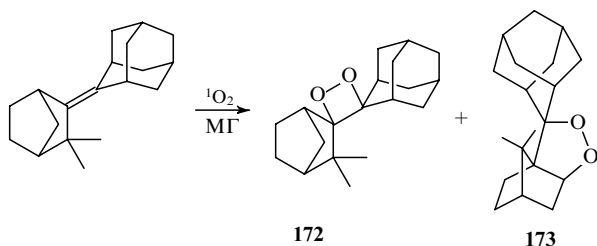
168: R¹ + R² = O



Фотоокисление ряда изомерных 2,3-дизамещенных 7-адамантилиденнорборнанов под действием ¹O₂ проведено в CH₂Cl₂ в присутствии МГ. Из *эндо,эндо*-диэфира **109** с выходом 90% получена смесь диоксетанов *анти*-**170** и *син*-**170** в отношении 2 : 1, а из *экзо,эндо*-диэфира **110** с выходом 92% — смесь диоксетанов *анти*-**171** и *син*-**171** в отношении 1.4 : 1. Из соответствующих смесей индивидуальных диоксетанов выделены с помощью ВЭЖХ. Соединения *экзо,экзо*-ряда (**104–106**) инертны по отношению к синглетному кислороду.^{121–124}

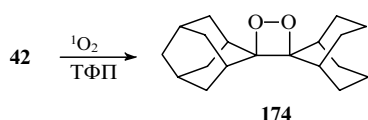


При фотоокислении алкена **62** в присутствии МГ образуется смесь диоксетана **172** и диоксолана **173** в соотношении, зависящем от природы растворителя.^{56, 125}



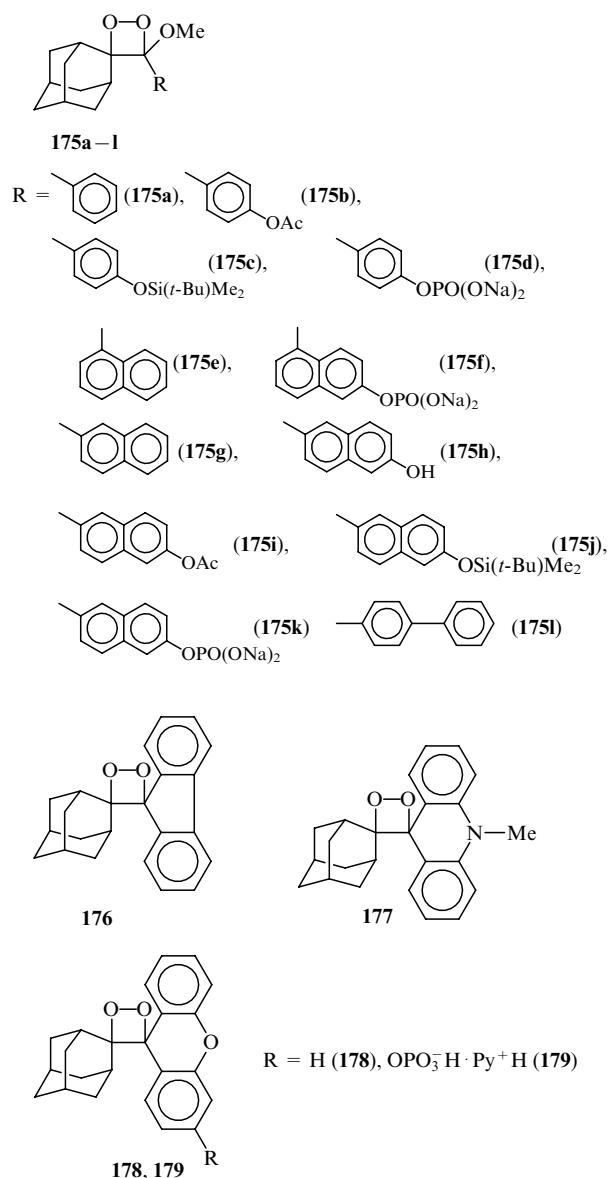
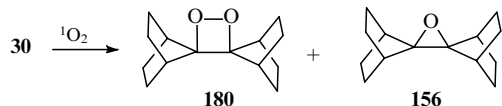
Растворитель	Отношение 172:173
CH ₂ Cl ₂	7 : 3
MeCN	3 : 7
Me ₂ CO	1 : 9

Фотоокисление алкена **42** в CH₂Cl₂ в присутствии ТФП с высоким выходом дает диоксетан **174**.¹²⁶



Аналогично на основе соответствующих алкенов синтезированы диоксетаны **175–179** адамантанового ряда, содержащие наряду с метоксильной группой также фенильный (**175a–d**), нафтильный (**175e–k**),⁸¹ флуореновый (**176**),^{127, 128} метилакридиновый (**177**)^{129–131} и ксантеновый (**178**)⁸² фрагменты. Фосфатное производное диоксетана **178** (соединение **179**),¹³² а также диоксетаны **175b,c,g–j** (см.^{80, 133, 134}) получены в присутствии полимерсвязанной Бенгальской розы (БР).

Фотоокисление алкена **30** синглетным кислородом в различных растворителях и с использованием различных красителей во всех случаях приводит к смеси диоксетана **180** и эпоксида **156** (содержание диоксетана **180** колеблется от 16 до 60%, табл. 6).⁴⁰ Из алкена **27** с ТФП в CH₂Cl₂ с количественным выходом получен диоксетан **181** (с МГ выход диоксетана составил 83%,¹³⁵ а по данным³⁸ — 51%).



При окислении *анти*-алкена **28** синглетным кислородом (сенсбилизатор ТФП) получен только *цис,транс*-диоксетан **182**, а при окислении *син*-**28** — смесь диоксетанов *транс,транс*-**182** и *цис,цис*-**182** в отношении 2 : 1 (см.^{39, 126}). Строение последнего установлено с помощью РСА.⁵¹

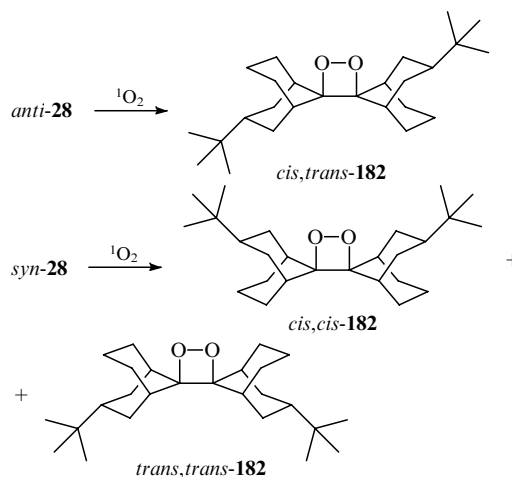


Таблица 7. Окисление адамантилиденадамантана (10) кислородом в CH_2Cl_2 в присутствии окислителей¹³⁶

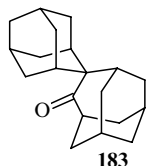
Окислитель	Содержание окислителя, мол. %	Время, мин	Выход продуктов реакции, %			
			163	154	183	26
МБФА · SbCl_6^- ^a	11.1	260	42	—	—	57
$\text{NO}^+ \text{PF}_6^-$	103	2.5	6	86	—	—
$\text{NO}^+ \text{PF}_6^-$	12.5	30	21	55	—	—
$\text{NO}_2^+ \text{PF}_6^-$	3.5	180	40	7	—	40
$\text{NO}^+ \text{PF}_6^-$	1.6	80	15	—	—	84
$\text{NO}_2^+ \text{PF}_6^-$	95	2	—	—	73	—
$\text{NO}_2^+ \text{PF}_6^-$	2.7	30	24	33	—	38

^a МБФА — трис(*n*-бромфенил)амин

К числу алкенов, инертных к $^1\text{O}_2$, относятся алкены **23**, **64**, **104–106** (см.⁵⁶). Неудачными оказались также попытки получения диоксетанов фотоокислением алкенов **100** и **101**. Из алкена **100** в бензоле с БР образуется только эпоксид **157**, а в ацетонитриле с МГ и в 1,2-дихлорэтано с ТФП — дикетон **162**.⁷² Из алкена **101** в бензоле (сенсibilизатор — диацетил) получен лишь эпоксид **158**.⁷³

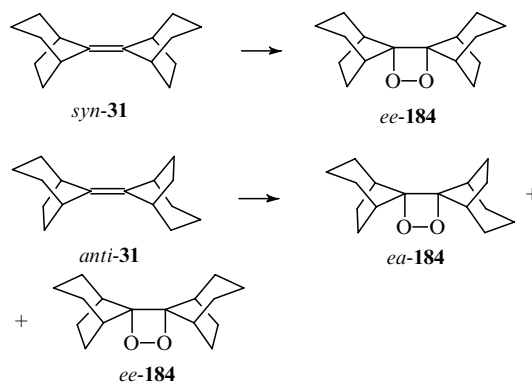
К образованию диоксетанов наряду с фотоокислением синглетным кислородом ведет также окисление ПЗА кислородом в условиях катион-радикального цепного процесса, инициируемого одноэлектронными окислителями. Такими окислителями являются гексагалогенантимонаты стабильных катион-радикалов: $(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}^{+\cdot} \cdot \text{SbCl}_6^-$, $(2,4\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{N}^{+\cdot} \cdot \text{SbCl}_6^-$, $(2,4\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{N}^{+\cdot} \cdot \text{SbF}_6^-$ и $\text{NO}^+ \text{PF}_6^-$, $\text{NO}_2^+ \text{PF}_6^-$, а также сенсibilизаторы, способные при фотооблучении генерировать катион-радикалы из алкена, как, например, 9,10-дицианантрацен (ДЦА). Катион-радикалы генерируются также и при электрохимическом окислении кислородом.

При окислении алкена **10** кислородом в присутствии $(2,4\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{N}^{+\cdot} \cdot \text{SbCl}_6^-$ селективно образуется диоксетан **163**,¹³⁵ с другими окислителями — смесь диоксетана **163** с эпоксидом **154** и спирокетонем **183** в соотношении, зависящем от природы окислителя и условий (табл. 7).¹³⁶



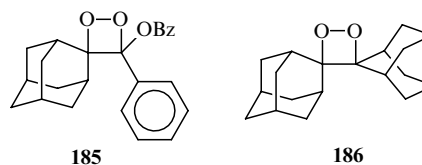
Окисление серии енолэфиров указанным путем (в присутствии $(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}^{+\cdot} \cdot \text{SbCl}_6^-$) приводит количественно к соответствующим диоксетанам **175a** и **175g**.¹³⁷ Аналогично с $(2,4\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{N}^{+\cdot} \cdot \text{SbF}_6^-$ из хлоралкена **77** получена смесь *син*- и *анти*-диоксетанов **164** в отношении 25:1 (см.¹¹⁸), в данной реакции достигается более высокая селективность, чем при фотоокислении указанного алкена синглетным кислородом. При окислении изомеров алкена **31** кислородом в присутствии $(2,4\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{N}^{+\cdot} \cdot \text{SbCl}_6^-$ из *син*-изомера получен только *ee*-диоксетан **184**, а из *анти*-изомера — смесь *ea*- и *ee*-диоксетанов в отношении 4:1.¹³⁸

Получение диоксетанов из ПЗА путем сенсibilизированного ДЦА фотоокисления кислородом описано на примерах алкенов **10**, **27**, **28** и **42**. При окислении таким способом стереоизомеров алкена **28** получены те же продукты, что и



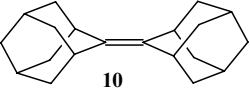
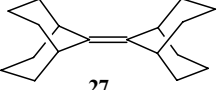
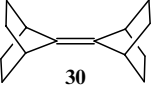
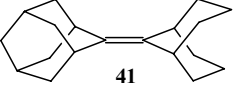
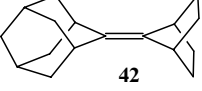
при окислении их $^1\text{O}_2$, но отношение *цис,цис*- и *транс,транс*-диоксетанов составляет в этом случае 27:22. Из алкена **30** в этих условиях диоксетан не образуется.^{39, 126} При сенсibilизированном фотоокислении серии енолэфиров с высоким выходом получены соответствующие диоксетаны **175a, e, g, i** и **185**.¹³⁹

Наряду с описанными выше методами окисления для получения диоксетанов из алкенов **10**, **27**, **28**, **42** применяют также электрохимическое окисление кислородом; при этом отношение относительной активности алкенов **10**, **27** и **42** составляет 1:0.74:0.06. Образование из *син*- и *анти*-стереоизомеров алкена **28** смесей *цис,транс*-, *цис,цис*- и *транс,транс*-диоксетанов **182** в отношении 34:24:21 (из *анти*-изомера) и 23:51:11 (из *син*-изомера) свидетельствует в пользу иного механизма реакции, чем при других типах окисления. Тем же путем из алкена **41** получен диоксетан **186**, а алкен **30** в указанных условиях инертен по отношению к кислороду.^{39, 126, 140}



Проведенное на примерах алкенов **10**, **27**, **30**, **41**, **47** сравнение трех методов окисления (синглетное, сенсibilизированное ДЦА и электрохимическое) показало, что для получения диоксетанов из указанных алкенов наиболее эффективно окисление синглетным кислородом (табл. 8). Из всех рассмотренных алкенов наименее активен алкен **30**.¹²⁶

Таблица 8. Синглетное, сенсibilизированное ДЦА и электрохимическое окисление ряда алкенов^{39, 126}

Алкен	Выход диоксетана, %		
	¹ O ₂	ДЦА	³ O ₂
	98	66	87
	100	21	80
	15	Не реагирует	Не реагирует
	—	—	69
	92	59	72

Более высокую относительную термическую стабильность диоксетанов на основе ПЗА по сравнению с диоксетанами на основе обычных алкенов иллюстрируют данные табл. 9, в которой для ряда диоксетанов приведены значения энергии активации (E_a) термоллиза (это одна из характеристик стабильности соединений этого типа). Из таблицы видно, что адамантовый и мостиковые бициклические фрагменты повышают стабильность диоксетанов, а из двух стереоизомеров *анти*-изомеры более стабильны, чем *син*-изомеры.

V. Применение диоксетанов на основе пространственно-затрудненных алкенов

В последнее десятилетие выявлена перспектива применения функциональнoзамещенных адамантансодержащих диоксетанов в качестве хемиллюминесцентных меток и зондов в системах мечения и определения ДНК, гормонов и других биологических объектов. Различные аспекты использования диоксетанов в молекулярной биологии, иммунологии и биотехнологии подробно освещены в обзорах^{146, 147} и патентах^{80, 83, 148–152}.

Свечение в обсуждаемых системах генерируется под действием энзимов — щелочной фосфатазы (с динатрийфосфатами), арилэстеразы (с ацетатами), а также фтор-иона (с триалкилсилиловыми эфирами). Запуск свечения происходит в результате отщепления соответствующей функциональной группы, что приводит к нестабильному интермедиату. Последний, в свою очередь, претерпевает спонтанный распад по диоксетановому циклу, сопровождающийся хемиллюминесценцией.^{132, 134} Указанные превращения показаны ниже на примере диоксетана **175d** — 3-(2'-спироадамантан)-4-метокси-4-(3''-фосфорилокси)фенил-1,2-диоксетана (АМФД) (схема 6).

В качестве хемиллюминесцентных меток предложено использовать диоксетаны на основе 4-замещенных адамантилиденадамантанов **165**, **166**,⁶⁸ адамантилидензамещенных (гетеро)трицикланов **176–179**,^{82, 127–132} соединений ряда

Таблица 9. Энергия активации термораспада при хемиллюминесцентном термоллизе диоксетанов

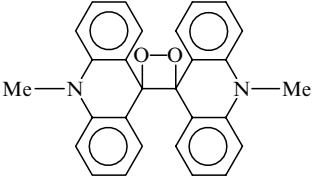
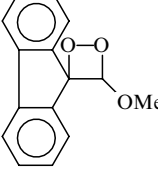
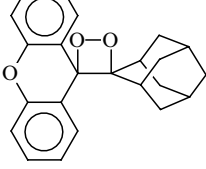
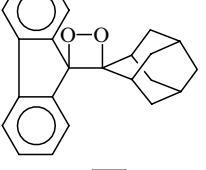
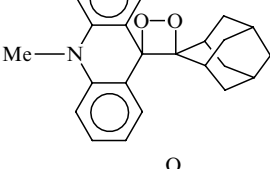
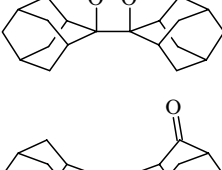
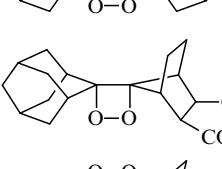
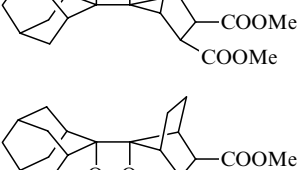
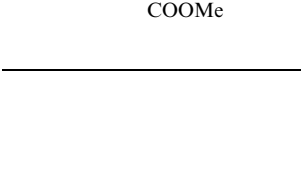

Диоксетан	E_a , ккал · моль ⁻¹	Ссылки
	18.7	141, 142
	21.0	143
	23.8	82
	25.8	127
	26.3	131
	33.2	122
	33.5	122
	29.5	122
	33.0	122
	33.5	122

Таблица 9 (окончание)

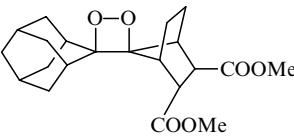
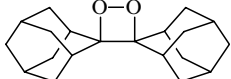
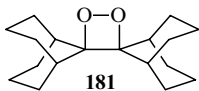
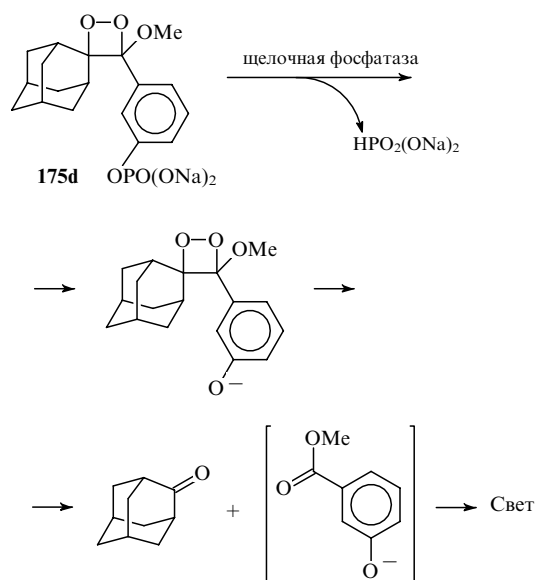
Диоксетан	E_a , ккал·моль ⁻¹	Ссылки
	36.3	122
	34.6	144
	35.6	145

Схема 6



метоксиарилметилендамантана (**175d–i**)^{80, 81, 83, 148} и другие. Реальное практическое воплощение к настоящему времени получила система, в которую входят АМФД и щелочная фосфатаза. Указанная система выпускается фирмой «Торіх». Достоинством таких систем является сочетание высокой скорости анализа с высокой чувствительностью (на порядок выше, чем при использовании обычных люминесцентных реагентов), безопасностью (по сравнению с радиоактивным мечением) и многообразием использования.

Литература

- J.F.Liebman, A.Greenberg. *Chem. Rev.*, **76**, 311 (1976)
- T.T.Tidwell. *Tetrahedron*, **34**, 1855 (1978)
- Г.Х.Уитхем. В кн. *Общая органическая химия. Т. 1.* (Под ред. Н.К.Кочеткова). Химия, Москва, 1981. С. 169
- R.C.Fort. *Adamantane. The chemistry of diamond molecules.* Marcel Dekker, New York, 1976
- Е.И.Багрий. *Адамантаны: получение, свойства, применение.* Наука, Москва, 1989
- В.В.Севастьянова, М.М.Краюшкин, А.Г.Юрченко. *Успехи химии*, **39**, 1721 (1970)
- Н.С.Зефирова, С.С.Трач, О.С.Чижов. В кн. *Органическая химия. Т. 3. (Сер. Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1979. С. 50

- Е.И.Багрий, А.Т.Сагинаев. *Успехи химии*, **52**, 1538 (1983)
- J.E.McMurry, M.P.Fleming. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4708 (1974)
- J.E.McMurry. *Account. Chem. Res.*, **7**, 281 (1974)
- J.E.McMurry, M.P.Fleming, K.L.Kees, L.R.Krepky. *J. Org. Chem.*, **43**, 3255 (1978)
- J.E.McMurry, T.Lectka, J.G.Rico. *J. Org. Chem.*, **54**, 3748 (1989)
- D.Lenoir. *Synthesis*, 883 (1989)
- R.F.Langler, T.T.Tidwell. *Tetrahedron Lett.*, 777 (1975)
- D.S.Bomse, T.H.Morton. *Tetrahedron Lett.*, 781 (1975)
- G.A.Olah, G.K.S.Prakash. *J. Org. Chem.*, **42**, 580 (1977)
- D.Lenoir. *Chem. Ber.*, **111**, 411 (1978)
- J.E.Gano, D.Lenoir, B.-S.Park, R.A.Roesner. *J. Org. Chem.*, **52**, 5635 (1987)
- D.Lenoir, D.Malwitz, B.Meyer. *Tetrahedron Lett.*, 2965 (1984)
- D.Lenoir. *Synthesis*, 553 (1977)
- J.M.Timberlake, Y.M.Jun. *J. Org. Chem.*, **44**, 4729 (1979)
- G.Böhner, R.Knorr. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3675 (1984)
- A.R.Carrol, W.C.Taylor. *Aust. J. Chem.*, **43**, 1439 (1990)
- H.Wenck, A.de Meijere, F.Gerson, R.Gleiter. *Angew. Chem.*, **98**, 343 (1986)
- G.A.Tolstikov, B.M.Lerman, T.A.Belogaeva. *Synth. Commun.*, **21**, 877 (1991)
- D.Lenoir, R.M.Frank. *Tetrahedron Lett.*, 53 (1978)
- D.Lenoir, R.M.Frank, F.Cordt, A.Gieren, V.Lamm. *Chem. Ber.*, **113**, 739 (1980)
- R.S.Villasenor, C.R.Johnson. *Org. Synth.*, **60**, 113 (1981)
- G.A.Olah, G.K.S.Prakash. *Synthesis*, 607 (1976)
- P.Grübmüller. ThD, Friedrich Alexander Univ., Erlangen-Nurnberg, 1979
- R.J.Garratt, D.Payne, D.A.Tocher. *J. Org. Chem.*, **55**, 1909 (1990)
- A.R.Marchand, V.V.Vidyasagar. *J. Org. Chem.*, **56**, 282 (1991)
- L.L.Yeung, Y.C.Yip, T.Y.Luh. *J. Org. Chem.*, **55**, 1874 (1990)
- R.M.Kellog, S.Wasserman, J.Buter. *Tetrahedron Lett.*, 1987 (1970)
- T.G.Back, D.H.R.Barton, M.R.Britten-Kelly, F.S.Guziec. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 539 (1975)
- E.R.Cullen, F.S.Guziec, C.J.Murphy. *J. Org. Chem.*, **47**, 3563 (1982)
- H.W.Geluk. *Synthesis*, 652 (1970)
- H.Keul. *Chem. Ber.*, **108**, 1207 (1975)
- Y.Kabe, T.Takata, K.Ueno, W.Ando. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8174 (1984)
- P.D.Bartlett, M.S.Ho. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 627 (1974)
- S.F.Nelsen, D.L.Kapp. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1265 (1986)
- P.Warner, S.-C.Chang, D.R.Powell, R.A.Jacobson. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5125 (1980)
- P.Warner, S.-C.Chang, D.R.Powell, R.A.Jacobson. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 533 (1981)
- D.H.R.Barton, B.J.Willis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 305 (1972)
- H.Sauter, H.G.Hoerster, H.Prinzbach. *Angew. Chem.*, **85**, 24, 1106 (1973)
- A.R.Schaap, G.R.Faler. *J. Org. Chem.*, **38**, 3061 (1973)
- D.H.R.Barton, F.S.Guziec, J.Shahak. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1794 (1974)
- T.G.Back, D.H.R.Barton, M.R.Britten-Kelly, F.S.Guziec. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2079 (1976)
- T.Loerzer, R.Gerke, W.Lüttke. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5861 (1983)
- A.Krebs, W.Rüger. *Tetrahedron Lett.*, 1305 (1979)
- A.Krebs, W.Rüger, B.Ziegenhagen, M.Hebold, G.Hardike, R.Müller, M.Shutz, M.Wietzke, M.Wike. *Chem. Ber.*, **117**, 277 (1984)
- A.Krebs, W.Rorn, B.Kaletta, W.-U.Nickel, W.Rüger. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 4821 (1983)
- A.Krebs, B.Kaletta, W.-U.Nickel, W.Rüger, L.Tikwe. *Tetrahedron*, **42**, 1693 (1986)
- R.J.Bushby, M.D.Pollard, W.S.McDonald. *Tetrahedron Lett.*, 3851 (1978)
- R.J.Bushby, M.D.Pollard. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2401 (1979)
- F.McCapra, J.Beheshti. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 517 (1977)
- W.Adam, L.A.A.Encarnacion. *Chem. Ber.*, **115**, 2592 (1982)
- F.Cordt, M.M.Frank, D.Lenoir. *Tetrahedron Lett.*, 505 (1979)

59. F.McCapra, D.Watmore. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 5226 (1982)
60. T.G.Back, D.H.R.Barton, M.R.Britten-Kelly, F.S.Guziec. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 539 (1975)
61. J.E.Gano, R.H.Wettach, M.S.Platz, V.P.Senthilnathan. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2326 (1982)
62. F.S.Guziec, Jr, C.J.Marphy. *J. Org. Chem.*, **45**, 2890 (1980)
63. J.H.Wieringa, J.Strating, H.Wynberg. *Tetrahedron Lett.*, 4579 (1970)
64. E.W.Meijer, R.M.Kellogg, H.Wynberg. *J. Org. Chem.*, **47**, 2005 (1982)
65. C.Walling, B.B.Jacknow. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6108 (1960)
66. C.Walling, B.B.Jacknow. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6113 (1960)
67. C.Walling, W.Thaler. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3877 (1961)
68. J.C.Hummelen, T.M.Luider, H.Wynberg. *Methods Enzymol.*, **133**, 531 (1986)
69. H.Wynberg, H.Human. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 603 (1977)
70. K.-H.Lehr, J.Werp, H.Bingmann, C.Kruger, H.Prinzbach. *Chem. Ber.*, **115**, 1835 (1982)
71. L.A.Paquette, R.V.C.Carr, M.C.Böhm, R.Gleiter. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1186 (1980)
72. L.A.Paquette, R.V.C.Carr. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7553 (1980)
73. P.D.Bartlett, A.J.Blakeney, M.Kimura, W.H.Watson. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1383 (1980)
74. Г.А.Толстикова, Б.М.Лерман, Т.А.Белогаева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1823 (1988)
75. Г.А.Толстикова, Б.М.Лерман, Т.А.Белогаева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1700 (1989)
76. G.J.Abruscato, T.T.Tidwell. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4125 (1970)
77. G.J.Abruscato, R.G.Binder, T.T.Tidwell. *J. Org. Chem.*, **37**, 1787 (1972)
78. A.Nierth, H.M.Ensslin, M.Hanack. *Liebigs Ann. Chem.*, **733**, 187 (1970)
79. H.Wieringa. ThD, Gron. Univ., Groningen. 1973
80. Пат. 140197 США; *Chem. Abstr.*, **112**, 77166x (1990)
81. B.Edwards, A.Sparks, J.C.Voyta, R.Strong, O.Murphy, I.Bronstein. *J. Org. Chem.*, **55**, 6225 (1990)
82. A.C.Brouwer, J.C.Hummelen, T.M.Luider, F.van Bolnuijs, H.Wynberg. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3137 (1988)
83. Пат. 140035 США; *Chem. Abstr.*, **112**, 55837q (1990)
84. A.Krebs, W.-U.Nickel, L.Tikwe, J.Kopf. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1639 (1985)
85. A.Mignolli, M.Simonetta. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1831 (1976)
86. J.Deuter, H.Rodewald, H.Irngartinger, T.Loerzer, W.Luttke. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1031 (1985)
87. D.Mootz. *Acta Crystallogr., B*, **24**, 839 (1968)
88. T.Pilati, M.Simonetta. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1435 (1977)
89. G.Casalone, T.Pilati, M.Simonetta. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2345 (1980)
90. S.C.Swen-Walstra, G.J.Visser. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 82 (1971)
91. W.H.Watson, D.A.Grossie, I.F.Taylor. *Acta Crystallogr.*, **38**, 3159 (1982)
92. A.Krebs, W.Ruger, W.-U.Nickel. *Chem. Ber.*, **117**, 310 (1984)
93. O.Ermer, S.Lifson. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4121 (1973)
94. O.Ermer, S.Lifson. *Tetrahedron*, **30**, 2425 (1974)
95. G.J.Abruscato, T.T.Tidwell. *J. Org. Chem.*, **37**, 4151 (1972)
96. J.Strating, J.H.Wieringa, H.Wynberg. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 907 (1969)
97. H.Stebecka-Tilk, R.G.Ball, R.S.Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4504 (1985)
98. R.S.Brown, R.Gedye, H.Stebecka-Tilk, J.M.Buschler, K.R.Kopeccky. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4515 (1984)
99. I.Roberts, G.E.Kimball. *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 947 (1937)
100. G.Bellucci, R.Bianchini, C.Chiappe. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2640 (1989)
101. G.A.Olah, P.Schilling, P.W.Westerman, H.C.Lin. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3581 (1974)
102. J.Bolster, R.M.Kellogg. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 630 (1978)
103. J.Bolster, R.M.Kellogg, E.W.Meijer, H.Wynberg. *Tetrahedron Lett.*, 285 (1979)
104. D.G.Garratt. *Tetrahedron Lett.*, 1915 (1978)
105. G.A.Tolstikov, B.M.Lerman, L.I.Umanskaya. *Tetrahedron Lett.*, 4189 (1980)
106. Г.А.Толстикова, Б.М.Лерман, Л.И.Уманская, Ю.Т.Стручков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 661 (1982)
107. Г.А.Толстикова, Б.М.Лерман, Т.А.Белогаева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 617 (1986)
108. Р.Р.Костиков, Е.Н.Гришина, Я.М.Слободин. *Журн. орг. химии*, **15**, 331 (1979)
109. W.A.Nugent. *J. Org. Chem.*, **45**, 4533 (1980)
110. В.Н.Ваккер, Н.Серфонтан, Н.Р.Томассен. *J. Org. Chem.*, **54**, 1680 (1989)
111. H.Winberg, E.Boelema, J.H.Wieringa, J.Strating. *Tetrahedron Lett.*, 3613 (1970)
112. H.Keul. *Chem. Ber.*, **108**, 1198 (1975)
113. Г.Л.Шарипов, В.П.Казаков, Г.А.Толстикова. *Химия и хемилюминесценция 1,2-диоксетанов*. Наука, Москва, 1990
114. W.Adam. In *The Chemistry of Functional Groups, Peroxides*. (Ed. S.Patai). Wiley, New York, 1983. P. 829
115. J.H.Wieringa, J.Strating, H.Wynberg, W.Adam. *Tetrahedron Lett.*, 169 (1972)
116. H.Numan, J.H.Wieringa, H.Wynberg, J.Hess, A.Vos. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 591 (1977)
117. W.Adam, J.C.Liu, J.Strating, J.H.Wieringa, H.Wynberg. *Org. Photochem. Synth.*, **2**, 10 (1976)
118. C.W.Jefford, A.F.Boschung. *Tetrahedron Lett.*, 4771 (1976)
119. C.W.Jefford, A.F.Boschung. *Helv. Chim. Acta*, **60**, 2673 (1977)
120. S.F.Nelsen, D.L.Kapp, R.Akaba, D.H.Evans. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6863 (1986)
121. Б.М.Лерман, Т.А.Белогаева, Г.Л.Шарипов, А.И.Волошин, В.П.Казаков. В кн. *Тез. докл. V Всесоюз. симп. по органическому синтезу «Новые методы и реагенты в тонком органическом синтезе»*. ИОХ АН СССР, Москва, 1988. С. 133
122. Г.Л.Шарипов, А.И.Волошин, Б.М.Лерман, Т.А.Белогаева, В.П.Казаков, Г.А.Толстикова. Препринт, РТФ БНЦ УрО АН СССР, Уфа, 1989
123. Г.А.Толстикова, В.П.Казаков, Г.Л.Шарипов, А.И.Волошин, С.С.Остахов, Б.М.Лерман, Т.А.Белогаева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2412 (1984)
124. Г.А.Толстикова, В.П.Казаков, Г.Л.Шарипов, А.И.Волошин, Б.М.Лерман, Т.А.Белогаева, А.А.Берг, В.Р.Султанмуратова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1912 (1987)
125. P.V.Hitchcock, I.Beheshti. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 126 (1979)
126. W.Ando, Y.Kabe, T.Takata. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7314 (1982)
127. W.Adam, L.A.A.Encarnacion. *Synthesis*, **9**, 388 (1979)
128. W.Adam, L.A.A.Encarnacion, K.Zinner. *Chem. Ber.*, **116**, 839 (1983)
129. F.McCapra, J.Beheshti, A.Burford, R.A.Hann, K.A.Zaklika. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 944 (1977)
130. F.McCapra. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 946 (1977)
131. F.McCapra, D.Watmore. *Tetrahedron Lett.*, 5225 (1982)
132. A.P.Schaap, M.D.Sandison, R.S.Handley. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1159 (1987)
133. A.P.Schaap, T.-S.Chen, R.S.Handley, R.D.Silva, P.P.Giri. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1155 (1987)
134. A.P.Schaap, R.S.Handley, V.P.Giri. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 935 (1987)
135. S.F.Nelsen, D.L.Kapp, M.F.Teasley. *J. Org. Chem.*, **49**, 579 (1984)
136. S.F.Nelsen, R.Akaba. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2096 (1981)
137. R.Curci, L.Lopez, L.Troisi, S.M.K.Rashid, A.P.Schaap. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 5319 (1987)
138. S.F.Nelsen, D.L.Kapp. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1265 (1986)
139. L.Lopez, L.Troisi. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 485 (1989)
140. E.L.Clennan, W.Simmons, C.W.Almgren. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2098 (1981)
141. C.Lee, L.A.Singer. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3823 (1980)
142. K.-W.Lee, L.A.Singer, K.D.Legg. *J. Org. Chem.*, **41**, 2685 (1976)
143. A.L.Baumstark, T.Wilson, M.E.Landis, P.D.Bartlett. *Tetrahedron Lett.*, 2397 (1976)
144. G.B.Schuster, N.J.Turro, H.-C.Steinmetzer, A.P.Schaap, G.Faler, W.Adam, J.-C.Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7110 (1975)
145. P.Lechtken. *Chem. Ber.*, **109**, 2862 (1976)
146. S.Beck, H.Koster. *Anal. Chem.*, **62**, 2258 (1990)

147. H.Wynberg, E.W.Meijer, J.C.Hummelen. In *Bioluminescence and Chemiluminescence*. (Eds M.A.Deluca, W.D.McElroy). Academic Press, New York, 1981. P. 687
148. Пат. 254051 Европа; *Chem. Abstr.*, **110**, 231610e (1989)
149. Пат. 4931223 США; *Chem. Abstr.*, **110**, 72157n (1989)
150. Пат. 4952707 США; *Chem. Abstr.*, **113**, 74255k (1990)
151. Пат. 4975614 США; *Chem. Abstr.*, **115**, 131404a (1991)
152. Пат. 01,311,272 (89,311,272) Япония; *Chem. Abstr.*, **113**, 128997z (1990)

CAGE AND POLYCYCLIC STERICALLY HINDERED ALKENES

B.M.Lerman

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Research Centre of Russian Academy of Sciences
71, Prosp. Oktyabrya, 450054 Ufa, Russian Federation, Fax +7(3472)35-6066*

The data on the chemistry of strained alkenes containing cage and polycyclic fragments are generalized. The information on the methods of their synthesis is summarized, the data are presented on molecules deformation in comparison with those of usual alkenes. The peculiarities of the reactivity of such cage compounds — the formation of unusual adducts and substitution products in reactions with electrophiles — are considered. The oxidation reactions of alkenes mentioned are discussed, their value as stable dioxetanes precursors is shown, which are chemiluminescence marks and probes in the immunology and molecular biology.

Bibliography — 152 references.

Received 27th May 1994