

## ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ К ЭПОКСИЕНОНАМ

А.М. Звонок

Белорусский государственный технологический университет  
г. Минск, ул. Сведлова, 13а

В ходе исследований, направленных на разработку общих подходов синтеза гетероциклических соединений внутримолекулярной циклизацией ациклических функционально замещенных эпоксикетонов нами были обнаружены некоторые неизвестные ранее особенности протекания реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения к эпоксиенонам, которые, вероятно, могут иметь общий характер.

В докладе рассмотрены примеры реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения некоторых диполей к  $\beta$ -стирилоксиранилкетонам. Отмечается, что кроме обычных продуктов циклоприсоединения по кратной углерод-углеродной связи, в случае замещенных в ароматическом кольце  $\beta$ -стирилоксиранилкетонов наблюдается образование аддуктов по карбонильной группе. В случае циклоприсоединения diazometana к *para*- или *ortho*-метокси- $\beta$ -стирилоксиранилкетонам соответствующие 1,2,3-оксадиазолины были выделены и охарактеризованы. Примеры реакций циклоприсоединения diazoalkanov по карбонильной группе  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов с сохранением кратной связи в литературе отсутствуют. Проведено детальное исследование циклоприсоединения diazometana к другим эпоксиенонам и халконам, содержащим электронодонорные заместители в ароматическом цикле. Обсуждаются влияние эпоксицикла и заместителей на региохимию циклоприсоединения.

Обнаружено влияние температурных условий проведения реакции diazoalkanov по кратной связи  $\beta$ -стирилоксиранилкетонов на образование обычных и аномальных продуктов циклоприсоединения. Показано, что при низких температурах наблюдается аномальное (против правила Ауверса) циклоприсоединение с образованием изомерных  $\Delta^2$ -пиразолинов, в которых отсутствует сопряжение карбонильной и азометиновой связей. Это приводит к значительному увеличению диполярофильной активности карбонильной группы изомерного пиразолина. Последующее циклоприсоединение diazoalkana по C=O связи завершается образованием 1,2,3-оксадиазолинов.

В случае реакции циклоприсоединения нитрилоксидов к эпоксиенонам наблюдается аномально высокая активность карбонильной группы, что приводит к образованию аддуктов двойного циклоприсоединения по C=O и C=C связям.

Циклоприсоединение нитрилилидов и нитрилиминов к эпоксиенонам протекает не региоспецифично.