

Л. А. Яновская  
В. А. Домбровский  
А. Х. Хусид

---

# ЦИКЛОПРОПАНЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Л. А. Яновская  
В. А. Домбровский  
А. Х. Хусид

---

# ЦИКЛОПРОПАНЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1980

УДК 547.512

Яновская Л. А., Домбровский В. А., Хусид А. Х. Циклопропаны с функциональными группами (синтез и применение). М.: Наука, 1980. 224 с.

Монография посвящена синтезу, превращениям и применению функционально замещенных циклопропанов в органическом синтезе. В ней изложены современные, широко распространенные методы синтеза разнообразных соединений, в том числе сложных природных.

Монография рассчитана на широкий круг химиков-органиков, работающих в области органического синтеза в научно-исследовательских учреждениях, вузах и заводских лабораториях.

Таблиц 30. Иллюстраций 6. Библ. 1175 назв.

Ответственный редактор

доктор химических наук

В. Ф. КУЧЕРОВ

## ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние 10—15 лет наблюдается бурное развитие химии циклопропанов. Еще сравнительно недавно малодоступные и экзотические циклопропановые соединения в настоящее время становятся вполне доступными исходными соединениями, которые могут быть использованы и используются в широких областях органического синтеза. Однако в отечественной и зарубежной литературе нет монографии, в которой были бы отражены в полной мере синтетические аспекты химии циклопропана. Опубликовано лишь несколько обзоров по отдельным вопросам химии циклопропана (в том числе обзор двоих из авторов настоящей монографии: «Успехи химии», 1975, 4, № 2). В очередном томе (т. IV/4) известного справочника Губен-Вайля (под ред. Е. Мюллера, 4-е изд., 1971 г.) рассмотрены методы построения циклопропанового кольца.

В монографии авторы не ставили целью охватить все аспекты химии циклопропанов и не стремились к исчерпывающему обзору литературы. Авторы ограничились рассмотрением синтеза и превращений только простых функционально замещенных циклопропанов, исключив полностью би- и полициклические соединения, содержащие циклопропановые кольца, спиро-соединения, а также соединения с экзоциклическими двойными связями. В монографии не отражены также физико-химические вопросы химии циклопропана, которые безусловно заслуживают отдельного рассмотрения.

Основной целью данной монографии является ознакомление широких кругов химиков-органиков, в первую очередь специалистов в области органического синтеза, с теми широчайшими возможностями, которые предоставляет в настоящее время использование функционально замещенных циклопропанов в органическом синтезе в качестве важных исходных соединений или синтетических интермедиатов. Применение таких легкодоступных циклопропанов позволяет осуществить переход к разнообразным циклобутанам, циклопентанам или циклопентенам, циклогептанам и циклооктанам, к разнообразнейшим, зачастую труднодоступным, гетероциклическим соединениям. Превращение насыщенных альдегидов или кетонов в силилоксициклопропаны с последующим раскрытием циклопропанового кольца позволяет провести монометилирование в  $\alpha$ -положение, а в случае несимметричных кетонов — избирательное метилирование в  $\alpha$ - или  $\alpha'$ -положения.

Исключительный интерес для синтеза представляет применение циклопропановых реагентов, таких, как, например, борфторид дифенилциклопропилсульфония или фенилциклопропилсульфида. Эти реагенты дают возможность легко и просто образовывать новые углерод-углеродные связи, в частности, их использование позволяет провести спироаннелирование и аннелирование циклопентана, геминальное алкилирование, секоалкилирование. Большое значение в органическом синтезе приобрели также цикло-



пропилоксираны для стереоселективного построения трехзамещенной двойной связи, для получения ряда гетероциклов и соединений других классов. Широкое применение нашли кетоны ряда циклопропана, циклопропилалканола и другие соединения в синтезе многих природных веществ, в частности, аттрактантов, феромонов, простагландинов.

Помимо синтетического значения функционально замещенных циклопропанов следует указать еще на факт их широкого распространения в природе. Достаточно отметить, что циклопропановое кольцо входит в состав многочисленных сложных конденсированных систем (бициклические терпены ряда карана и карена, трициклены, дитерпены, тритерпены, лигнаны и многие другие). Кроме того, в природе встречаются и многочисленные простые функционально замещенные циклопропаны (миколовые кислоты, дигидрострекуловая кислота, 5,6-диоксиполигановая кислота, гипоглицины, хризантемовая и пиретровая кислоты и многие другие). Все эти соединения обладают разнообразной физиологической активностью и выполняют важные функции в растительных организмах, бактериях, грибах, насекомых. Циклопропановые соединения являются также в ряде случаев важными промежуточными продуктами биосинтеза, как, например, прескваленовый и префитоеновый спирты в биосинтезе сквалена и фитоена. Это делает перспективными исследования в области синтеза циклопропанов с целью поиска практически полезных соединений, прежде всего обладающих физиологической активностью. И действительно, помимо давно известных пиретроидов (прототипами которых являются природные пиретрины), среди функционально замещенных циклопропанов, обладающих инсектицидной активностью, обнаружены гербициды, фунгициды, противогрибковые препараты, антидепрессанты, антиспазмолитики, анальгетики. Некоторые из этих соединений уже вошли в практику (например, противогрибковый препарат октоцил).

Наконец, в монографии также кратко обсуждено строение циклопропана, включая, вопросы сопряжения циклопропанового кольца с примыкающими  $\pi$ -системами и передачи влияния заместителей через циклопропановое кольцо. Подавляющее большинство цитированных в монографии работ относится к периоду после 1960 г., среди которых авторами отобраны, по их мнению, наиболее существенные работы.

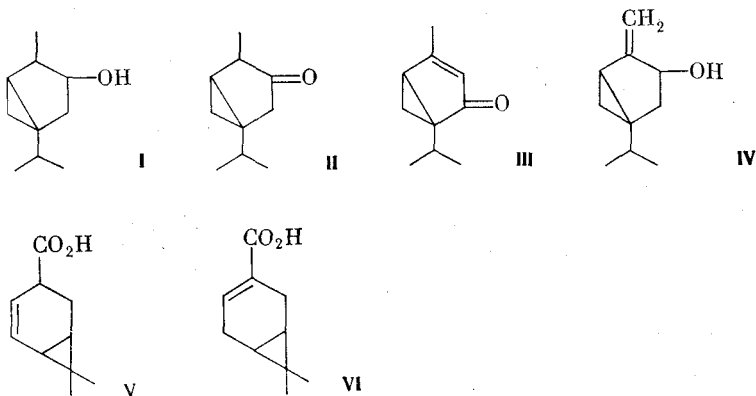
В соответствии со сказанным монография состоит из четырех глав: первая посвящена природным и физиологически активным циклопропанам; вторая — методам синтеза функционально замещенных циклопропанов; третья — реакциям таких циклопропанов (в этой главе рассмотрены также вопросы строения циклопропана); четвертая — применению функционально замещенных циклопропанов в органическом синтезе.

*Авторы*

# ПРИРОДНЫЕ И ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЦИКЛОПРОПАНЫ

Функционально замещенные циклопропаны достаточно широко распространены в природе. Чаще всего циклопропановые производные встречаются в растениях. Кроме простых замещенных циклопропанов, в природе найдены многочисленные сложные конденсированные полициклические системы, в состав которых входит циклопропановое кольцо. К таким системам относятся разнообразные бициклические терпены ряда карана, карена, туйана, туйена, трициклены, дитерпены, тритерпены, лигнаны, алкалоиды. Подробные сведения о сложных циклопропановых производных можно найти в руководствах [1—5]. Здесь для иллюстрации мы ограничимся лишь немногими типичными примерами функционально замещенных простых и сложных циклопропановых соединений. Функциональный заместитель может быть присоединен непосредственно к циклопропановому кольцу или содержаться в боковой цепи.

Среди наиболее распространенных циклопропановых бициклических функциональных производных следует упомянуть о туйиловом, или танацетоновом, спирте (3-окси-4-метил-1-изопропилбицикло[3,1,0]гексане) (I), присутствующем в свободном состоянии или же в виде ацетата в эфирных маслах ряда растений, например, в эфирном масле *Artemisia absinthium* [6,7], стереоизомерных  $\alpha$ - и  $\beta$ -туйоне (3-оксо-4-метил-1-изопропилбицикло[3,1,0]гексане) (II), выделенных из *Thuja occidentalis* [8], *Artemisia taurica* [9] и других растений.

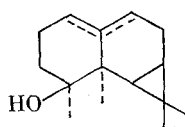


В эфирном масле *Umbellularia californica* и *Chrysanthemum vulgare* обнаружен умбеллулон (4-оксо-2-метил-5-изопропилбицикло[3,1,0]гексен-2) (III) — кетон ряда туйена [10]. К группе туйена принадлежит также спирт

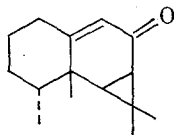
$\alpha$ -сабинол (3-окси-1-изопропил-4-метиленбицикло[3,1,0]гексан) (IV), содержащийся в эфирном масле *Juniperus sabina* [11, 12].

В группу карена входит хамовая кислота (7,7-диметилбицикло[4,1,0]-гептен-2-карбоновая-4 кислота) (V) и хаминовая кислота (7,7-диметилбицикло[4,1,0]гептен-3-карбоновая-4 кислота) (VI), найденные в эфирном масле *Chamaecyparis nootkatensis* [13, 14].

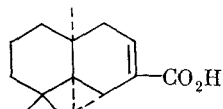
К циклопропановым дитерпенам относятся, например, спирт каларенол (смесь изомеров 11-окси-1,3,3,11-тетраметилтрицикло[5,4,0,0<sup>2,4</sup>]ундецена-6 и -7) (VII) из *Nardostachys jatmansi* [15], кетон аристон (5-оксо-1,3,3,11-тетраметил[5,4,0,0<sup>2,4</sup>]ундецен-6) (VIII) из корней *Aristolochia debilis* [16] и гиноковая кислота (7,11,11-триметил[6,5,0,0<sup>1,3</sup>]ундецен-4-карбоновая-4 кислота) (IX), выделенная из растений семейства Cupressaceae [17, 18].



VII

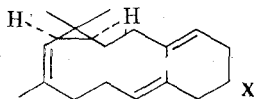


VIII

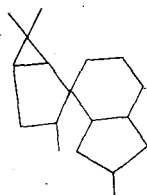


IX

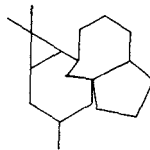
Интересный бициклический терпен касбен (X) был выделен из семян *Ricinus communis* [19]. Этот терпен является, по-видимому, родоначальником трех типов кислородсодержащих терпенов со скелетами типа XI (латриол, тангол и др.), XII (гениолы и др.) и XIII (форбол, дафнетоксин, мизерин и др.), содержащихся в растениях семейств Euphorbiaceae и Thymelaeaceae [20, 24].



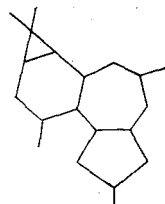
X



XI

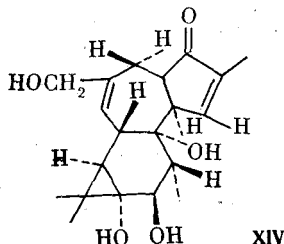


XII

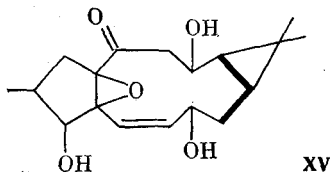


XIII

Следует отметить, что эфиры тетрациклического дитерпенового спирта форбола (XIV), выделенного из семян *Croton tiglium*, являются наиболее мощными из канцерогенных агентов [22].



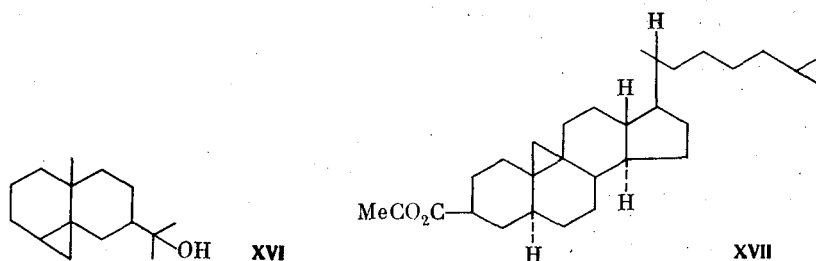
XIV



XV

Из латекса *Euphorbia ingens* был выделен дитерпеновый спирт ингенол (XV), также обладающий канцерогенным действием [23].

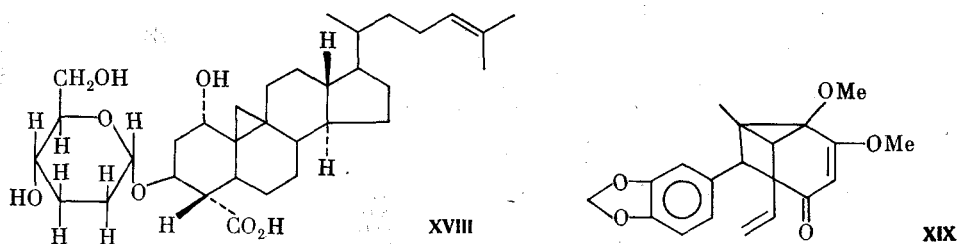
Сесквитерпеновый спирт — циклоэвдесмол (XVI) — был обнаружен в водоросли *Chondria oppositoclada* [24].



Этот сесквитерпен обладает сильно выраженным антибиотическим действием на *Staphylococcus aureus* и *Candida albicans*.

Важную группу представляют собой циклопропановые тритерпены типа циклоартенола (3-β-окси-4,4,14α-триметил-5α,9,19-циклохолестена-24) [25, 26]. К этой группе относится ацетат поллинастанола (XVII), который был выделен из нескольких видов папоротника (*Polypodium vulgare* и др.) и высших растений *Smilax medica* и др. [27]. Предполагают, что поллинастанол является промежуточным продуктом в биосинтезе холестерина из циклоартенола в высших растениях [28].

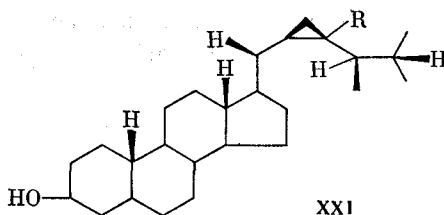
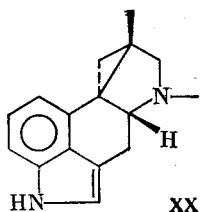
В ацетоновом экстракте листьев *Combretum molle* был найден новый сапонин тритерпеновой кислоты, для которого было установлено строение 3-β-*D*-глюкозида моллевой кислоты (XVIII) [29].



В этом тритерпене оксигруппа находится в α-положении к циклопропановому кольцу и, таким образом, это производное можно отнести к циклопропан-метанолам.

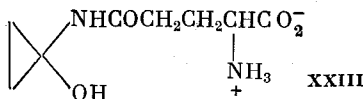
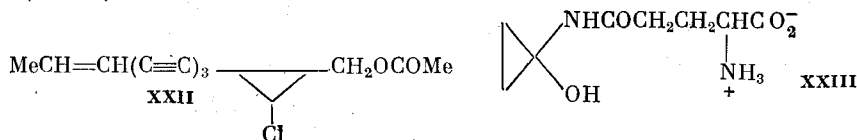
В природе встречаются и другие полициклические системы с циклопропановыми кольцами. Так, из четырех новых неолигнанов, выделенных из *Piper futokadzura*, неолигнан А (XIX) обладает строением замещенного метоксициклопропана, в котором метоксигруппа связана уже непосредственно с циклопропановым кольцом [30].

В корнях *Winde ipomea* содержится алкалоид циклолавин (XX), представляющий собой сложную конденсированную систему, содержащую циклопропановое кольцо [31].



Среди простых замещенных природных циклопропанов следует прежде всего отметить ряд необычных стероидов, которые были обнаружены во многих морских водорослях. Все эти стероиды — горгостерол [32, 33], десметилгоргостерол [34], акантастерол [35, 36], 9-оксо-9,11-секогоргостен-5-диол-3 $\beta$ ,11 [37] — можно рассматривать как производные циклопропана, в котором один из заместителей в кольце является стероидным остатком. Эти стероиды обладают R-конфигурацией атомов углерода в положениях 22, 23 и 24 и имеют общий скелет XXI. Высказано предположение [38], что введение метильных групп в боковую цепь холестерина в процессе его биосинтеза в растениях проходит через образование циклопропановых стероидов приведенного выше типа.

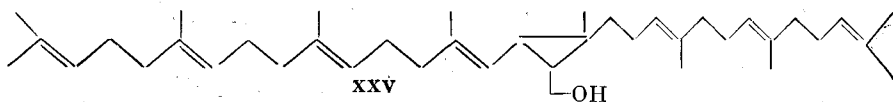
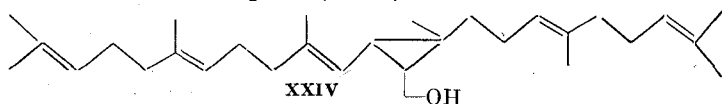
В природе найдены и другие многочисленные представители простейших функционально замещенных циклопропанов. Например, в *Centaurea ruthe-nica* был обнаружен ацетат циклопропанметанола с высоконенасыщенной боковой цепью: 1-ацетоксиметил-2-хлор-3-(нонен-7-триин-1,3,5-ил)циклопропан (XXII) [39].



Из американского таракана *Periplaneta americana* был выделен аттрактант, для которого было предложено строение замещенного циклопропанола — 2,2-диметил-3-изобутилиден-1-пропионилоксициклопропанола [40] (см. также [41, 42]).

Из гриба *Coprinus atramentarius* был выделен циклопропановый аминоспирт коприн — N'-(1-оксициклопропил)- $\alpha$ -глутамин (XXIII), который по своему действию сходен с антабусом [43].

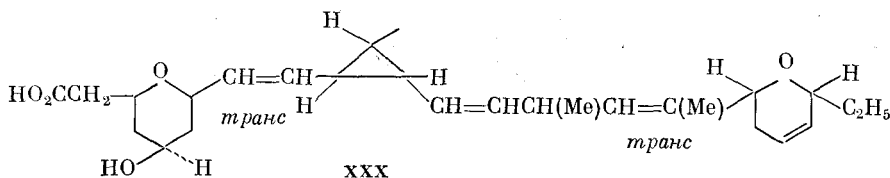
В процессе изучения биосинтеза каротиноидов в растениях были выделены и идентифицированы пиродифосфатные эфиры циклопропанметанолов с боковыми изопrenoидными цепями — пиродифосфаты прескваленового (XXIV) и пиритенового спиртов (XXV).



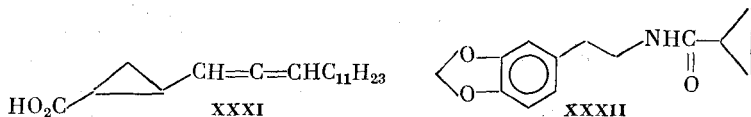
Пиродифосфат прескваленового спирта является одним из промежуточных со-



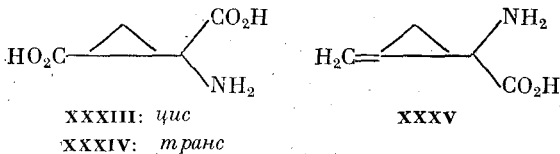
cellulosum var. fulvum.



В природе довольно широко распространены циклопропановые кислоты и их производные, в которых карбоксильная группа непосредственно связана с циклопропановым кольцом. Так, в масле семян *Leontica nepetaefolia* была найдена лабелловая кислота (2-*транс*-тетрадекадиен-1,2-илциклопропанкарбоновая-1 кислота) (XXXI) [78]. В экстракте коры корней *Fagara rubescens* присутствует рубесамид (3,4-метилendioксифенилэтил-циклопропанкарбоксамид) (XXXII) [79].



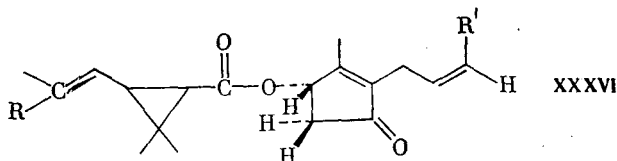
В семенах *Aesculus parviflora* была обнаружена *цис*- $\alpha$ -(2-карбоксциклопропил)аминоуксусная кислота (XXXIII) [80], а в семенах *Blighia sapida* — *транс*- $\alpha$ -(2-карбоксциклопропил)аминоуксусная кислота (XXXIV) [80, 81].



$\alpha$ -(2-метилен)циклопропиламиноуксусная кислота найдена в *Litchi chinensis* (XXXV) [82].

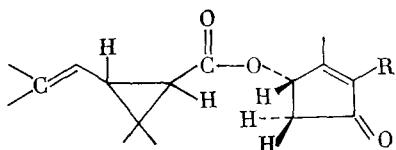
Из семян незрелых плодов *Blighia sapida* [83—91] были выделены гипоглицин А — 2-амино-3-(2-метиленциклопропил)пропионовая кислота — и гипоглицин В — 2-(1-амино-1-карбоксипропионил)амино-3-(2-метиленциклопропил)пропионовая кислота. Эти аминокислоты циклопропанового ряда обладают гипогликемическим действием.

В семенах *Aesculus californica* содержится 2-амино-3-(2-метиленциклопропил)масляная кислота [92]. Однако наибольшее значение среди циклопропанкарбоновых кислот имеют хризантемовая кислота — (+)-*транс*-(изобутил-1)-2,2-диметилциклопропанкарбоновая кислота — и пиретровая кислота — (+)-*транс*-3-(2-карбокси-2-метилпропенил-1)-2,2-диметилциклопропанкарбоновая кислота. Дело в том, что эфиры этих кислот со спиртами цинеролоном, пиретролоном и жасмолоном являются природными инсектицидами, которые содержатся в цветках некоторых видов ромашки (например, *Chrysanthemum cinerarifolium*). Эти природные эфиры типа XXXVI, которые называются пиретрин-I ( $R = \text{Me}$ ,  $R' = \text{CH}=\text{CH}_2$ ), пиретрин-II ( $R = \text{CO}_2\text{Me}$ ,  $R' = \text{CH}=\text{CH}_2$ ), цинерин-I ( $R = R' = \text{Me}$ ), цинерин-II ( $R = \text{CO}_2\text{Me}$ ,  $R' = \text{Me}$ ), жасмолин-I ( $R = \text{Me}$ ,  $R' = \text{Et}$ ) и жасмолин-II ( $R = \text{CO}_2\text{Me}$ ,  $R' = \text{Et}$ ), объединяются под общим названием пиретрины.



Пиретрины обладают широким спектром активности к насекомым и крайне малой токсичностью к теплокровным. Пиретрум — смесь природных пиретринов (в основном пиретринов-I и -II и цинераринов-I и -II) — является первым инсектицидом, который получил практическое применение уже с 1820 г.

После выяснения структуры пиретринов [93—95] начались широкие поиски путей синтеза природных пиретринов, пригодных для их промышленного производства, а также исследования в области синтеза аналогов природных пиретринов (синтетические аналоги пиретринов называют обычно пиретроидами [96]). Большое количество работ было посвящено синтезу разнообразных пиретроидов на основе природной хризантемовой кислоты. Среди многочисленных полученных соединений наибольшее практическое значение приобрели эфиры хризантемовой кислоты и некоторых производных циклопентенола, а именно аллетролина (циклопентен-1-он-ола-5, аллетрин) (XXXVII), 2-фуриллалетролона (фуретрин) (XXXVIII) и 2-циклопентен-1-ил-3-метилааллетролона (циклетрин) (XXXIX). Эти эфиры достаточно широко используются для борьбы с вредными насекомыми.



xxxvii:  $R = -CH_2CH=CH_2$

xxxviii:  $R = -CH_2-$  (furan ring)

xxxix:  $R = -CH_2-$  (cyclopentene ring)

Большую активность обнаружили также 2-бензилфурил-4-метилвый эфир хризантемовой кислоты (продажное название ресметрин, фоксим или пиестрин) [96] и 3,4,5,6-тетрагидрофталимидометилвый эфир хризантемовой кислоты (продажное название фталетрин, тетраметрин, неопинамин) [97].

Несмотря на то что к настоящему времени синтезировано и испытано в качестве инсектицидов несколько тысяч синтетических аналогов пиретринов — пиретроидов — и среди полученных соединений отобрано несколько десятков практически полезных препаратов, поиски аналогов пиретринов продолжаются. Волна работ по синтезу различных эфиров хризантемовой кислоты сейчас стихает, хотя все еще появляются такие работы [98—101]. В основном же работы в этой области направлены на усовершенствование способов синтеза хризантемовой кислоты или ее эфиров [96, 102—104]. Основные же усилия направлены в настоящее время в сторону получения аналогов пиретринов из других кислот циклопропана с более простым строением и на поиски пиретроидов с большей инсектицидной активностью, чем природные пиретрины или известные синтетические препараты.

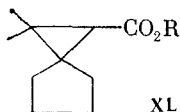
Наиболее интересным достижением в этой области является обнаружение значительной инсектицидной активности у эфиров ряда других циклопропан- или циклопропаналкилкарбоновых кислот помимо хризантемовой и пиретриновой кислот. Так, в качестве инсектицидов предложены эфиры циклопропаналкилкарбоновых кислот [105—107] типа



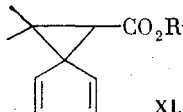


Наиболее интересные результаты были получены в случае эфиров тетразамещенных циклопропанкарбоновых кислот типа 2,2,3,3-тетраметилциклопропанкарбоновой кислоты [96, 119—128]. Оказалось, что многие из этих эфиров по своей инсектицидной активности превосходят природные пиретрины [119—122, 124, 125].

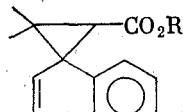
Высокой инсектицидной активностью отличаются также эфиры *гем*-дихлор-*гем*-диметилциклопропанкарбоновых кислот [129—134] и спироциклопропанкарбоновых кислот типа XLII, XLIII, XLIV [132, 133]:



XLII



XLIII



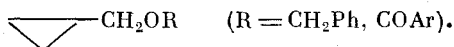
XLIV

В настоящее время разворачиваются исследования в области синтеза и изучения других производных циклопропанкарбоновых кислот и поиски инсектицидов среди других функционально замещенных циклопропанов, которые проходят довольно успешно. Так, установлено, что не только эфиры, но и тиоэфиры циклопропанкарбоновой кислоты активны против клещей семейства Tetranychidae [134]. N,N'-Дициклопропилдитиооксамид оказался активным против личинок Lepidoptera семейства Noctuidae [135]. n-Гептил-ω-циклопропилнонилкетон нарушает развитие клещей [136].

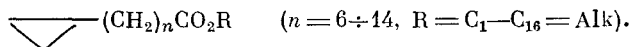
Инсектицидную активность обнаружили различные эфиры циклопропилметанола [137—141], такие, как, например, *бис*-дициклопропилметилловый эфир терефталевой кислоты [137, 138] или N,N'-диалкиламиноэтилциклопропилметилловый эфир [140] или циклопропил-(5-X-тиенил)-(n-Y-фенил)метанол [141] (соединения этого типа проявляют также моллюскоцидную активность).

Инсектицидное действие отмечено для циклопропилметиламинов [142] и (2-циклопропиламино)-сим.триазинов [143].

Широкое распространение производных циклопропана в природе и их физиологическая активность побудили к широкому изучению биологической активности функционально замещенных циклопропанов, в результате чего были обнаружены другие виды активности, помимо инсектицидной и моллюскоцидной. Так, имеются указания, что циклопропилметилкарбонаты и некоторые простые эфиры циклопропилметанола обладают акарицидным действием [144].

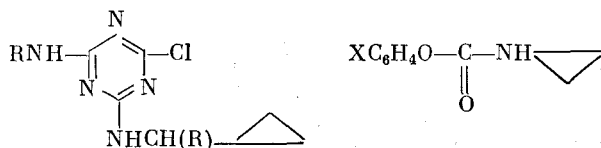
(R = CH<sub>2</sub>Ph, COAr).

Эфиры циклопропилаalkилкарбоновых кислот [145] оказывают овицидное и ларвицидное действие на клещей семейств Tetranychidae и Torsnonemidae.

(n = 6÷14, R = C<sub>1</sub>—C<sub>16</sub> = Alk).

Предложен ряд гербицидов, включающих циклопропановое кольцо, таких, как 2-хлор-4-циклопропиламино-сим.триазины [146], 2-хлор-4-циклопропиламино-6-алкиламинотриазины [147, 148], циклопропилкарбаматы [149]

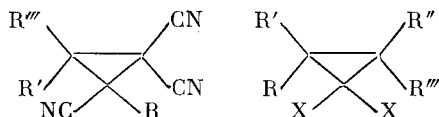
и циклопропилтиокарбонилокси-N-фенилмочевины [150].



Гербицидной активностью обладают производные циклопропилметил-сульфида типа [151]

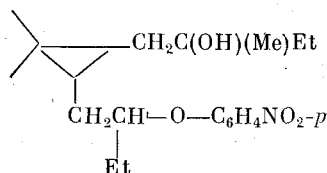


Фунгицидная активность найдена у производных 1,1,2-трицианциклопропанов [152] и некоторых *гем*-дигалогенциклопропанов [153].



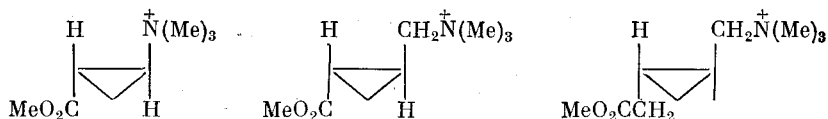
Некоторые функционально замещенные циклопропаны обнаружили аттрактивные свойства. Так, циклопропилкарбоксилаты гераниола и других алифатических спиртов являются аттрактантами некоторых видов восточных шершней [154].

Активными аналогами ювенильного гормона оказались (диметилциклопропил)(1-метил-1-*n*-карбметоксифенилциклопропил-2)-метан [155], 3-(4-метилциклогексен-3-ил-1)-бутиловый эфир циклопропанкарбоновой кислоты [156], производное диола циклопропанового ряда [157].



Ювенильно-гормональная активность диола в отношении *Dysdercus koenigii* сравнима с активностью метилового эфира фарнезола.

Функционально замещенные циклопропаны обладают весьма широким спектром физиологической активности. Так, установлено, что 1-амино-2-арилоксициклопропаны угнетают моноаминоксидазу [158, 159]. Как выяснено в ряде работ [160—162], четвертичные аммониевые соли *транс*-2-ацетоксидициклопропиламина обладают холинэргическим эффектом и обнаруживают мускариноподобную активность [160, 163, 164]. Такой же активностью обладают четвертичные аммониевые соли *цис*- и *транс*-1-ацетокси-2-аминометилциклопропана и 1-ацетоксиметил-2-аминопропана (аналоги ацетил-γ-гомохолина).



Отмечено, что N-циклогексил-N'-циклопропил-N'-арилмочевины блокиру-

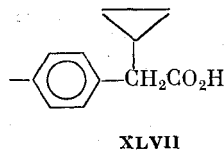
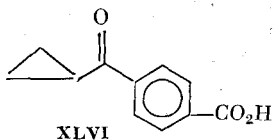
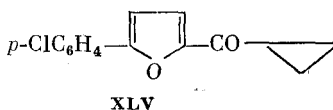
ют  $\beta$ -рецепторы [165].



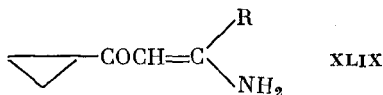
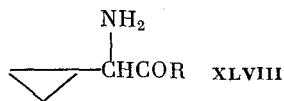
После того как были обнаружены анестезирующие свойства циклопропана и он вошел в медицинскую практику [166, 167], было предложено использовать для ингаляционного наркоза ряд других замещенных циклопропанов, в частности метилциклопропан [168], 1-хлор-1,2,2-трифторциклопропан [169], 1,2,2-трифторциклопропан [170], 1-хлор-2,2-дифторциклопропан [170], 1,2-дихлор-2-фтор-1-метилциклопропан [171], 1,1-дифтор-2,2-дихлор-3-фтордихлорметилциклопропан [171] и 1-хлор-1,2-дифтор-3-трифторметилциклопропан [172].

Моно-*n*-алкилциклопропанкарбоновые кислоты обладают бактериостатической активностью к кислотоупорным бактериям и патогенным грибкам [173]. Среди них 2-октилциклопропанкарбоновая кислота (октоцил) нашла применение как противогрибковый препарат [174]. Высокую бактерицидную активность к грамположительным и грамотрицательным бактериям проявляют четвертичные аммониевые соли 2-алкилциклопропилметиламинов [175].

Циклопропил-(5-хлорфенилфурил-2)-кетон (XLV) обнаруживает антигельминтное действие [176]. ( $\alpha$ -Циклопропил-*n*-толил)уксусные кислоты и родственные соединения обладают противовоспалительной активностью [177—182]. Среди многочисленных синтезированных соединений наивысшей активностью обладали *n*-карбоксифенилциклопропилкетон (XLVI) и сама  $\alpha$ -циклопропил-*n*-толилукусная кислота (XLVII).



Ряд патентов взят на производные циклопропана, обладающие анальгетической активностью [183—185], болеутоляющим действием [186], обезболивающим и жаропонижающим действием [187]. Анальгетиками являются 1-(3-*R*-4-циклогексилфенил)циклопропанкарбоновые кислоты [183], циклопропил-2-*R*-этилкетоны [184], 1-циклопропил-1-арил- $\omega$ -аминоалканоли и их ацильные производные [185]. Болеутоляющим действием обладают галогенциклопропилгалогенметилловые эфиры [186]. Наконец, обезболивающей и жаропонижающей активностью характеризуются аминокетоны типа XLVIII, XLIX [187] (*R* = пиридил или пирозинил).

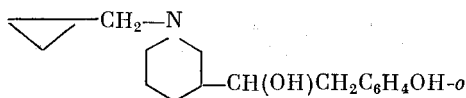


Многие функциональные производные циклопропана имеют нейролептическую активность [188—190], например, 1-аминометил-2-арилциклопропаны. Диалкиламиноалкильные эфиры 1-фенилциклопропанткарбоновой кислоты [191], эфиры ацилциклопропанкарбоновых кислот [192], 2,3-дифенилциклопропиламины [193] обладают антиспазматическими свой-

ствами. Эфиры фенилзамещенных циклопропанкарбоновых кислот обнаруживают антиспазматическую, противотуберкулезную и анестезирующую активность [194]. Антиспазматическое и местноанестетическое действие обнаруживают эфиры 2-пиридил- и 2-тиенилциклопропанкарбоновых кислот [195].

Циклопропил-1,2,4-оксадиазолилпиперазины [196], 3-R-5-циклопропил-1,2,4-оксадиазолы [197] являются депрессантами. Напротив, 1-циклопропил-1-фенил- $\omega$ -амино-1-алканола [198] и дифенилциклопропилметиламины [199] представляют собой антидепрессанты.

Некоторые производные циклопропиламина, например,



предложены как транквилизаторы [200]. Отдельные препараты, как 1,2-(1-метилциклопропил)изопропилгидразин [201] и сульфат (—)-*транс*-2-фенилциклопропиламина [202], нашли применение для лечения депрессий.

Отмечено, что N-( $\gamma$ -пиперидинопропил)-N-(1-тетрагидронафтил)циклопропанкарбоксамид является эффективным мочегонным средством [203].

Эфиры 2,2-дифенилциклопропанкарбоновых кислот предложены как препараты, облегчающие кашель [204].

Наконец, имеются указания, что смешанные ангидриды циклопропанкарбоновой кислоты с алкилугольными кислотами можно использовать для стерилизации [205].

Таким образом, приведенные примеры позволяют прийти к заключению о том, что циклопропаны могут представить собой широкое поле деятельности для поиска разнообразных практически полезных препаратов с высокой физиологической активностью. Несомненно также, что по мере развития исследований в области функционально замещенных циклопропанов будет обнаруживаться все больше и больше природных производных циклопропанов и все большее и большее значение их в биосинтезе важнейших природных соединений.

## МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ

Синтез функционально замещенных циклопропанов можно осуществить многочисленными методами [206—208]. Во-первых, можно ввести желаемую функцию непосредственно в циклопропановую молекулу. Такие специфические методы введения функциональных заместителей будут рассмотрены в третьей главе. Во-вторых, можно синтезировать циклопропаны, содержащие функциональные заместители, исходя из алифатических, изоциклических или гетероциклических соединений, используя реакции циклизации, циклоприсоединения, элиминирования и перегруппировки. Именно эти методы будут обсуждены в данной главе.

В первую очередь мы рассмотрим методы синтеза, в которых циклопропановое кольцо образуется за счет элиминирования. Затем — реакции циклоприсоединения, приводящие к образованию функционально замещенных циклопропанов, и, наконец, методы, основанные на перегруппировках изоциклических или гетероциклических соединений.

### СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ МЕТОДАМИ, ОСНОВАННЫМИ НА РЕАКЦИИ 1,3-ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

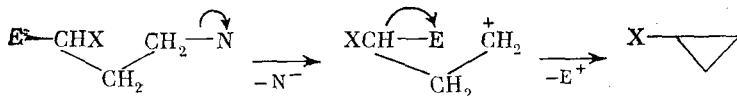
Элиминирование с образованием функционально замещенных циклопропанов может осуществляться из алифатических соединений типа  $\text{E-CHX-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ , где E и N — группы, уходящие в виде катиона, аниона, радикальных частиц, или из функционально замещенных гетероциклических соединений.

Элиминирование может проходить как:

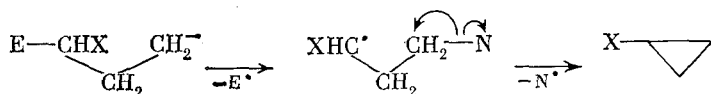
1) внутримолекулярное нуклеофильное замещение карбанионом, образующимся при гетеролизе связи C—E по общей схеме:



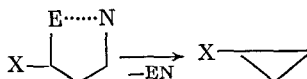
2) внутримолекулярное электрофильное замещение карбокатионом, образующимся при гетеролизе связи C—N:



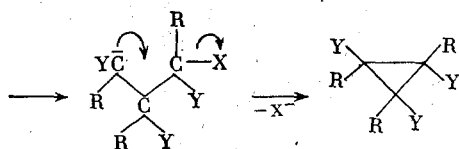
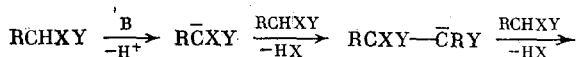
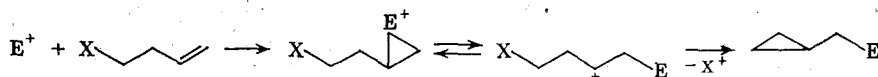
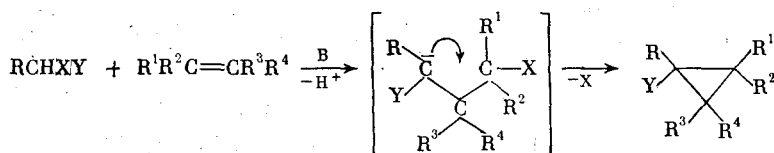
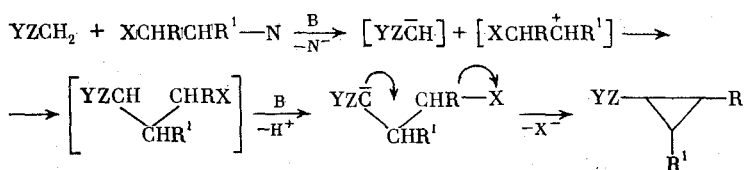
3) внутримолекулярное свободнорадикальное замещение радикалом, образующимся при гомолизе связи C—N или C—E:



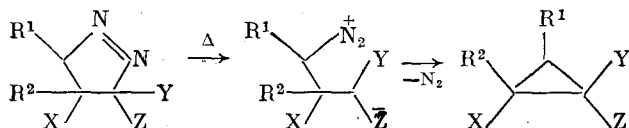
4) внутримолекулярный согласованный процесс, при котором элиминирование и циклизация идут одновременно:



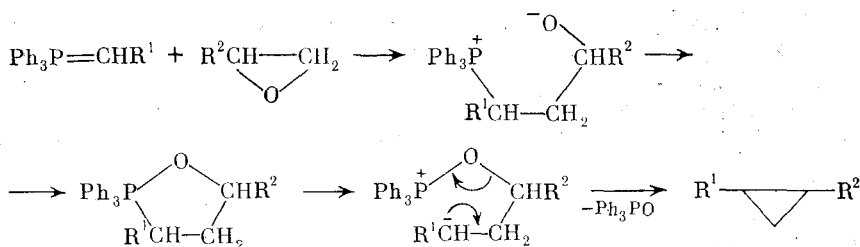
Функционально замещенное циклопропановое кольцо может образоваться путем сочетания процессов конденсации или присоединения с последующей циклизацией промежуточно образующихся карбанионов или карбокатионов по схемам:



В случае гетероциклических соединений 1,3-элиминирование следует за раскрытием цикла с образованием биполярной частицы. Например, циклопропаны образуются при термическом распаде 1-пиразолинов и при



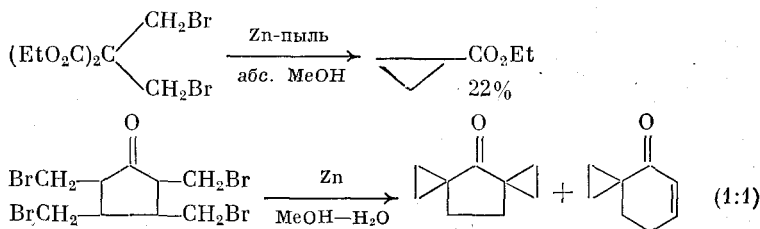
реакции фосфоранов с окисями, проходящей через фосфоланы



### Элиминирование из 1,3-дизамещенных алифатических соединений

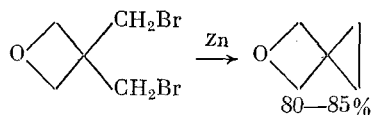
Этот способ может быть использован для получения многих замещенных циклопропанов. Элиминирование может проходить из 1,3-дигалогенпроизводных, 1,3-диолов, их диацетатов или дитозилатов и т. п.

Наиболее старым способом создания циклопропанового кольца является 1,3-элиминирование из 1,3-дигалогенпроизводных, что приводит к функциональным циклопропанам, если функциональная группа содержится в исходной молекуле. Как пример можно привести образование этилового эфира циклопропанкарбоновой кислоты с выходом 22% из *бис*-(бромметил)-малонового эфира действием цинковой пыли в абсолютном спирте [209] или синтез циклопропановых кетонов кипячением *бис*-(бромметил)циклопропанов в присутствии цинка в водном спирте [240].

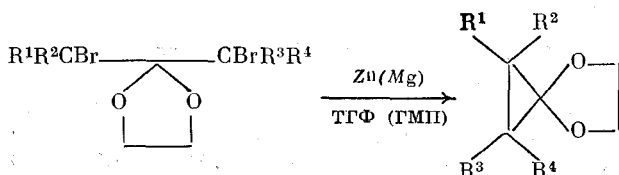


Вместо 1,3-дибромидов для синтеза спироциклопропановых кетонов используются также соответствующие 1,3-диоли и их тозилаты.

Действием цинка в водном растворе сульфата натрия на 1,1-*бис*-(бромметил)-3-оксациклобутан был получен 2-оксаспиро[3,2]гексан [211] — внутрениий эфир 1,1-*бис*-(оксиметил)циклопропана [211].

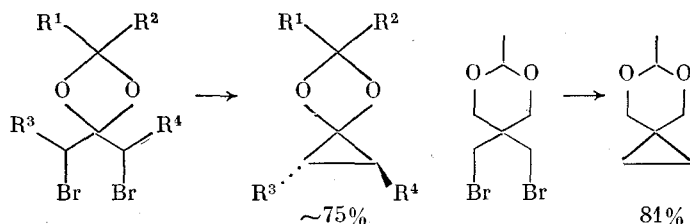


Аналогично при действии цинка или магния на этиленацетали 1,3-дибром-кетонов [212] были приготовлены этиленацетали циклопропанов.



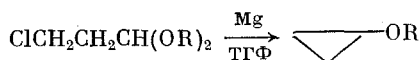


Недавно [213] для синтеза циклических ацеталей циклопропанонов и 1,1-бис-(оксиалкил)циклопропанов был предложен модифицированный синтез по Вюрцу восстановлением соответствующих ацеталей 1,3-дибромидов алифатических кетонов или разветвленных гликолей литием или натрием в жидком аммиаке в присутствии аммонийных солей.



### Элиминирование из соединений, содержащих заместители, активирующие $\alpha$ -положение

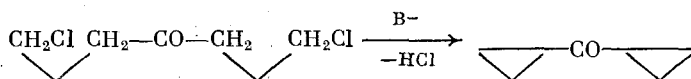
Элиминирование частицы  $HX$  из соединений типа  $R^1CHXCR^2R^3CHYR^4$ , содержащих заместитель  $Y$  ( $COR$ ,  $CO_2R$ ,  $CN$ ), активирующий  $\alpha$ -водородный атом, широко используется для синтеза функционально замещенных циклопропанов. Очень часто заместитель  $X$  является галогеном, но может быть ацетатной, тозилатной, трифлатной группами. Метод представляет собой типичное внутримолекулярное нуклеофильное замещение. Способ можно использовать, например, для синтеза алкоксициклопропанов действием металлического магния на  $\beta$ -галогенацетали в ТГФ [214, 215].



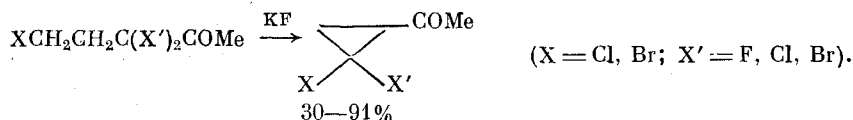
[R (выход, %): Et(41), *n*-Pr(54), *n*-Bu(50), *i*-Bu(51)].

Действием литийорганических соединений на  $\beta$ -галогенмеркапталы удается получать дитиоацетали циклопропанальдегидов [215].

Особенно гладко проходит элиминирование в случае  $\gamma$ -галогензамещенных кетонов, эфиров и нитрилов [216—225]. Этот способ имеет широкое применение для синтеза разнообразных циклопропилкетонов, и в частности дициклопропилкетонов [218].

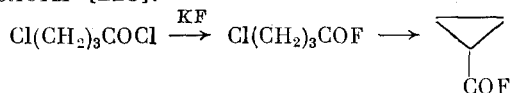


Таким же путем можно синтезировать 1,1'-дигалоген-1-ацетилциклопропаны [219, 226, 227].



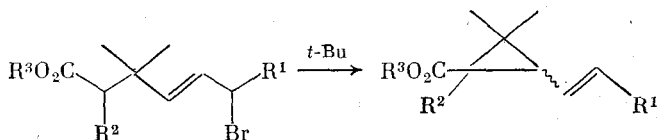
При действии гидроксида натрия на этиловый эфир 3-броммасляной кислоты с выходом 88% образуется этиловый эфир циклопропанкарбоновой кислоты [222]. При действии избытка фторида калия или цезия в тетраметилсульфоне при 195—200°С хлорангидрид 3-флормасляной кислоты превращается с выходом 70% во фторангидрид циклопропанкарбоновой

кислоты [228].



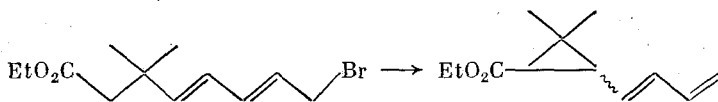
Реакция проходит в две стадии: сначала хлорангидрид превращается во фторангидрид, а затем происходит циклизация под действием фторида калия или цезия, играющих роль основания.

Разработан новый путь синтеза эфиров хризантемовой кислоты, основанный на дегидрогалогенировании аллильных галогенидов с одновременной аллильной перегруппировкой [229]. В оптимальных условиях для каждого заместителя при проведении реакции в ТГФ был получен ряд эфиров по схеме:

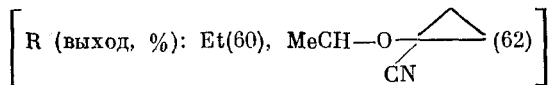
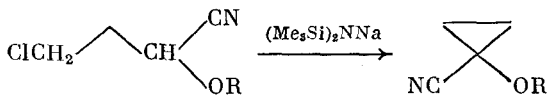


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	T, °C	Время, часы	Выход эфира, %	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	T, °C	Время, часы	Выход эфира, %
H	H	Et	60	4	85	H	Me	Et	-10	1,5	77
Me	H	Et	0-5	4	66	H	Et	Me	0-5	6	22
Et	H	Et	-30	1	69						

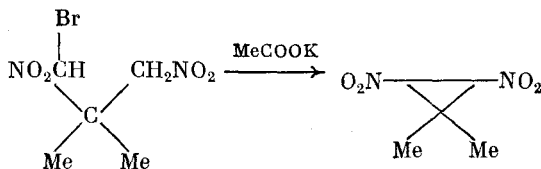
Таким путем удалось получить карбалкоксициклопропаны с бутадиенильной боковой цепью [229]:



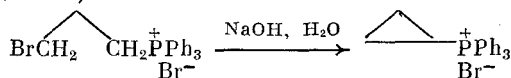
В присутствии такого сильного основания, как натриевая соль гексаметилдисилазана гладко проходит циклизация эфиров циангидрина 2-хлорпропионового альдегида с образованием эфиров 1-циан-1-оксициклопропана. Также циклизуется бис-(1-циан-3-хлорпропил)ацеталь ацетальдегида [224].



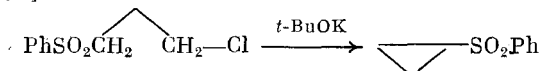
При действии ацетата калия на 3-бром-2,2-диметил-1,3-динитропропан образуется 1,2-динитро-3,3-диметилциклопропан [230].



$\omega$ -Бромпропилтрифенилфосфонийбромид реагирует с водным раствором едкого натра с образованием циклопропилтрифенилфосфонийбромида (выход 91%) [225].

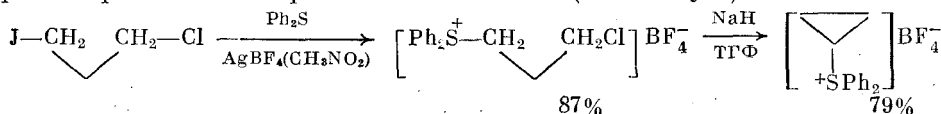


Фенилциклопропилсульфон образуется при внутримолекулярной циклизации фенил-3-хлорпропилсульфона под действием трет.бутилата калия [231].

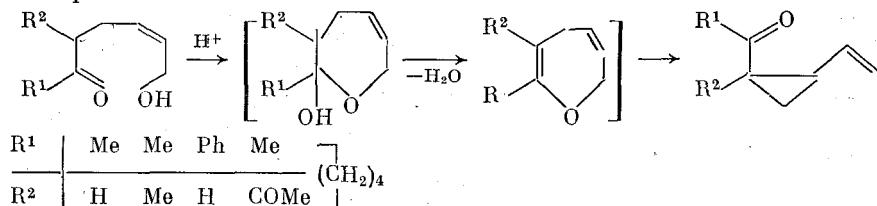


Однако дегидробромирование 1-арилсульфонил-3-бромпропанов этилатом натрия дает соответствующие арилсульфонилциклопропаны с небольшими выходами [232].

Внутримолекулярной циклизацией борфторида дифенил-3-хлорпропилсульфония в присутствии гидрида натрия в ТГФ был получен исключительно ценный в синтетическом отношении реагент — борфторид дифенилциклопропилсульфония [233], который в настоящее время нашел чрезвычайно широкое применение в органическом синтезе (см. главу 4).



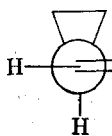
Ряд методик синтеза функционально замещенных циклопропанов основан на реакции внутримолекулярной дегидратации. Так, ионная дегидратация  $\varepsilon$ -кетолов *цис*-ряда (нагревание в присутствии следов кислоты) приводит к винилциклопропанам [234, 235]. *транс*-Изомеры непредельных  $\varepsilon$ -кетолов не дают циклопропанов в этих условиях. Интересно, что реакция проходит стереоспецифично и приводит предпочтительно к *цис*-винилциклопропилкетонам.



Стереоспецифичное протекание реакции объясняется тем, что промежуточно образуются дигидрооксепины. Изучение конформации полученных *цис*-циклопропилкетонов показало, что они представляют собой смесь 63—80% *S-транс*- и 20—37% *гош*-конформеров.

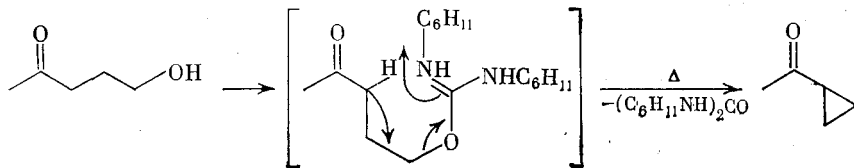


S-транс

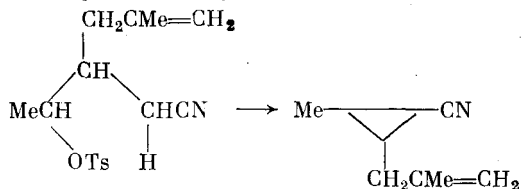


гош

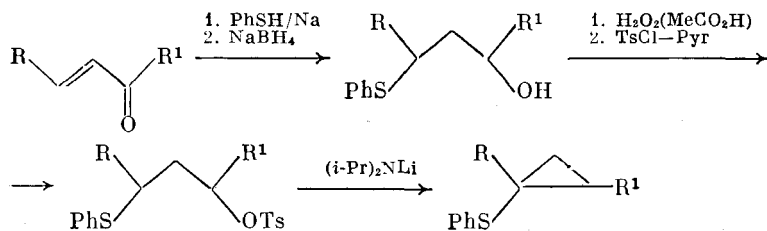
Циклопропилкетоны можно получить также дегидратацией кетолов с помощью дициклогексил- или дифенилкарбдиимида [236]. Общий выход продуктов реакции достигает 80%. Помимо циклопропилкетонов побочно образуются дигидрофураны. Для реакции образования циклопропанов предложена следующая схема:



Внутримолекулярная циклизация в циклопропаны может быть осуществлена отщеплением тозилных или трифлатных групп. Так, при действии гидрида натрия на нитрил 2-металлил-3-тозилоксивалерьяновой кислоты образуется с хорошим выходом 1-циан-2-метил-3-металлилциклопропан, который может быть легко превращен в 2-метил-3-изобутенилциклопропан-карбоновую кислоту [237].

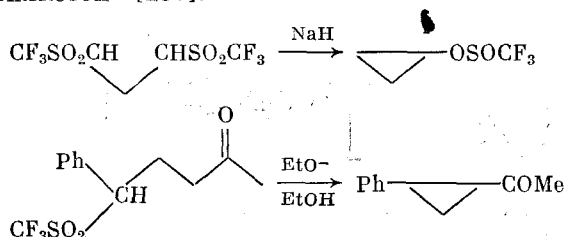


Общий метод синтеза широкого ряда функциональных циклопропанов из легкодоступных  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов, кетонов и сложных эфиров заключается в присоединении фенолмеркаптана по двойной связи, восстановлении полученного соединения боргидридом натрия, окислении полученного спирта, содержащего в  $\gamma$ -положении фенолсульфидную группу, в сульфон, тозилации полученного окисульфона и, наконец, дегидротозилировании в циклопропан действием диизопропиламида лития [238]:



R	R'	Выход циклопропана, %
H	H	100
H	Me	99
Ph	H	100
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	100

Очень легко проходит замыкание циклопропанового кольца при действии основных реагентов на трифлаты. Например, таким путем из бис-(трифлата)пропандиола-1,3 действием гидрида натрия был приготовлен трифлат циклопропана (выход 70%), а при обработке 5-трифилокси-5-фенилпентанона-2 этилатом натрия в спирте был получен 2-фенилциклопропилметилкетон [237].



Описано также приготовление циклопропанов пиролизом ацетатов (табл. 1). Так, ацилированный  $\gamma$ -ацетопропиловый спирт образует при пиролизе (250—450° C) в присутствии окисных катализаторов метилциклопропилкетон и 5-метил-2,3-дигидрофуран [239].

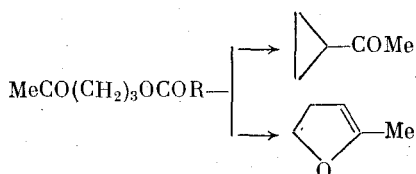
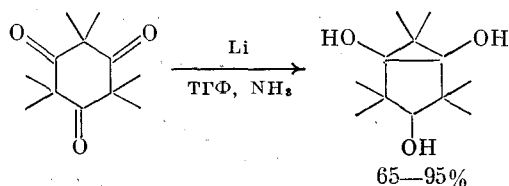


Таблица 1

Примеры образования циклопропанов каталитическим пиролизом ацетатов

Катализатор	T, °C	Выход, %	
		циклопропана	дигидрофурана
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —NiO	350	62	10
Ca(OH) <sub>2</sub>	350	52	25
CuO—Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —BaO	400	65	5

Описано образование циклопропанов внутримолекулярной циклизацией при восстановлении 1,3-дикетонов химическим путем (литием в жидком аммиаке [240], дисперсией натрия или сплава натрия с калием в эфире [241—243]) или электрохимическим путем [244]. При этом получают 1,2-циклопропандиолы.



Подробное исследование реакции восстановления 1,3-дикетонов с образованием циклопропанов было изучено на примере дикетонов типа  $\text{RCOC}(\text{Me})_2\text{COR}^1$  натрием в эфире в присутствии триметилсилилхлорида (табл. 2) [241]. Оказалось, что реакция идет сложно с образованием многочисленных продуктов по схеме:

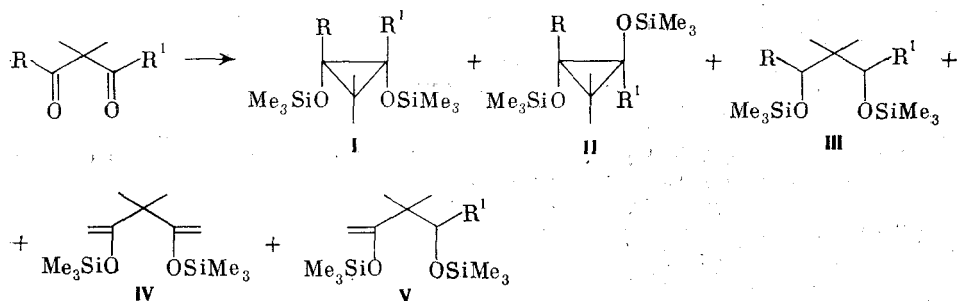
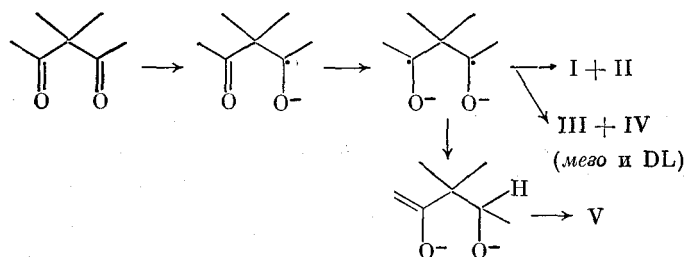


Таблица 2

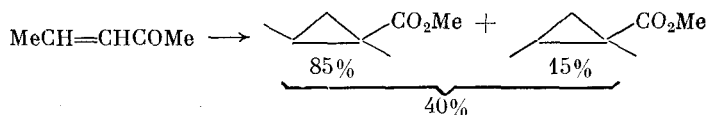
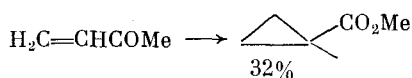
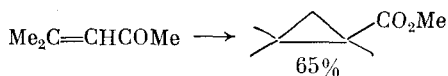
Примеры образования циклопропанов восстановлением 1,3-кетонов

R	R <sup>1</sup>	Выход, %		R	R <sup>1</sup>	Выход, %	
		I+II (отношение I:II)	III+IV+V			I+II (отношение I:II)	III+IV+V
Me	Me	30 (2)	70	Me	H	90 (1,5)	0
Et	Me	30 (2)	70	Me	OEt	80 (получен только I)	20 (получен только III)
Ph	Ph	90 (получен только I)	0	OEt	OEt	—	90 (получен только III)
Ph	H	40 (3)	0				

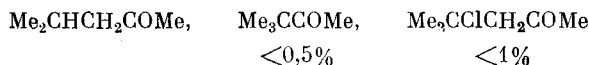
На основании полученных результатов предложена анион-радикальная схема реакции:



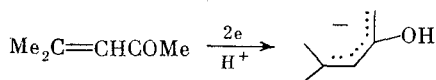
При восстановлении  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов по Клеменсену в безводных условиях (в типичном примере к суспензии кетона и амальгамы цинка в уксусном ангидриде, охлажденном до нужной температуры, добавляют насыщенный раствор хлористого водорода в эфире) образуются ацетаты циклопропанолов [245].



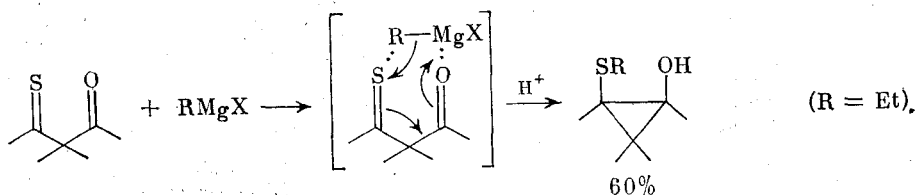
Помимо ацетатов циклопропанолов отмечено образование также небольших количеств ациклических продуктов. В качестве типичных приводим:



По мнению авторов, реакция проходит через аллильный анион.



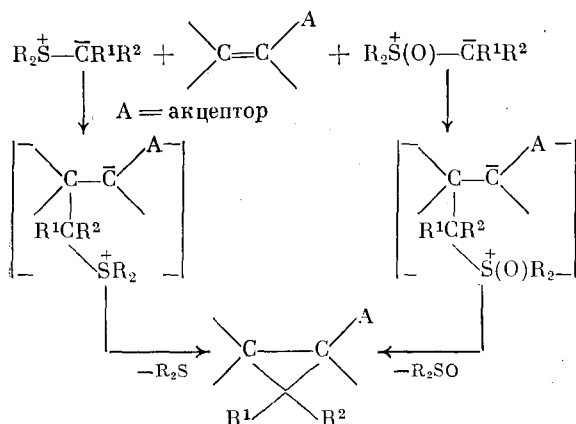
При действии гриньяровых реагентов на 3,3-диметил-4-оксо-пентантион-2 в ТГФ получают стереоспецифически *цис*-2-алкилтио-1,2,3,3-тетраметилциклопропанолы. Реакция проходит, по-видимому, по согласованному механизму с участием СО-группы [246].



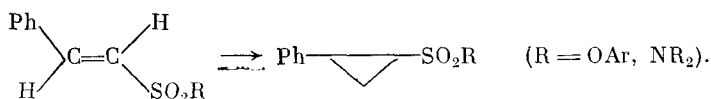
Выше мы рассмотрели ряд методов синтеза функциональных циклопропанов на основе реакции 1,3-элиминирования из соединений, содержащих заместители, активирующие  $\alpha$ -положение. Однако наиболее важным способом синтеза функционально замещенных циклопропанов является гомоэлиминирование в илидах, которое по важности заслуживает отдельного рассмотрения.

### Элиминирование из илидов

Наиболее интересным является элиминирование из илидов серы. Метод заключается в действии на олефины, активированные акцепторными заместителями, сульфоний- или сульфоксонийметилидов, генерированных действием оснований на соответствующие соли, с последующим элиминированием сульфида или сульфоксида из промежуточно образующего илида.



Для целей циклопропанирования были предложены диметилсульфонийметилид  $\text{Me}_2\text{S}^+-\text{CH}_2$  (VI) [247—250], диметилсульфоксонийметилид  $\text{Me}_2\text{S}^+(\text{O})-\text{CH}_2$  (VII) [251, 252], диметиламиноарилсульфоксонийметилиды  $\text{ArS}^+(\text{O})(\text{NMe}_2)-\text{CH}_2$  (VIII) [253, 254], диалкиламинометилсульфоксонийметилиды  $\text{MeS}^+(\text{O})(\text{NR}_2)-\text{CH}_2$  (IX) [255] и др. Среди предложенных илидов наиболее широкое распространение получили илид VII и очень реакционноспособный илид IX. Для синтеза циклопропанов можно использовать также функционально замещенные сульфилиды, такие, как диметилсульфонийфенацилид  $\text{RhCOCH}^+-\text{SMe}_2$  (X) [256—258], метилфенилсульфонийфенацилид  $\text{MePhS}^+(\text{O})-\text{CHNCOPh}$  (XI) [259, 260], диметилсульфонийкарбалкоксиметилиды  $\text{Me}_2\text{S}^+(\text{O})-\text{CHNCO}_2\text{R}$  (XII) [261—264], диметилсульфонийцианметилиды [265], диметилсульфонийилиды, стабилизированные фосфинильной группой  $\text{Me}_2\text{S}^+-\text{CHPR}(\text{O})(\text{OR})_2$  [266] и др. Используя сульфиды и подходящие олефины, можно синтезировать как моно-, так и полифункциональные циклопропаны. Естественно, что не все предложенные сульфилиды равноценны в синтетическом отношении. Например, сфера действия метилида VI ограничивается только эфирами и амидами  $\alpha, \beta$ -непредельных карбоновых и сульфоновых кислот [267]. Так, этиловый эфир коричной кислоты реагирует с илидом VI, образуя *транс*-2-фенил-1-карбэтоксциклопропан с выходом 54%. Аналогично эфиры и амиды *транс*-2-фенилэтиленсульфоновой кислоты превращаются в эфиры и амиды *транс*-2-фенилциклопропансульфоновой кислоты [267].

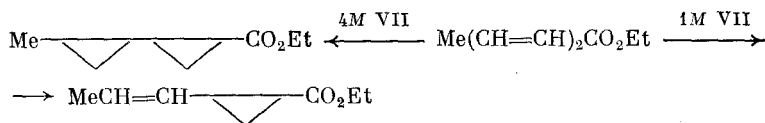


Однако  $\alpha, \beta$ -ненасыщенные альдегиды и кетоны дают с VI оксираны [249, 250, 252].

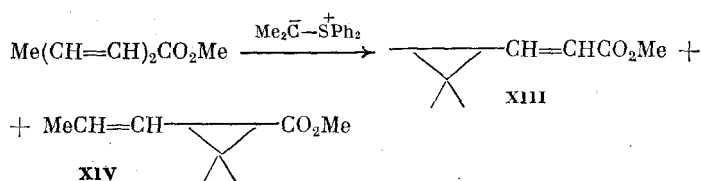
Метилид VII способен реагировать с эфирами  $\alpha, \beta$ -непредельных моно- и дикарбоновых кислот [248, 268—271] с образованием эфиров циклопро-



панкарбоновых и дикарбоновых кислот с высокими выходами. В случае эфиров сопряженных диеновых кислот реакция идет предпочтительно по  $\alpha,\beta$ -положению. Например, в работе [272] указывается, что при реакции VII с этиловым эфиром сорбиновой кислоты образуется этиловый эфир 2-пропенилциклопропанкарбоновой кислоты, а при использовании большого избытка метилица удастся получить дициклопропановое производное:

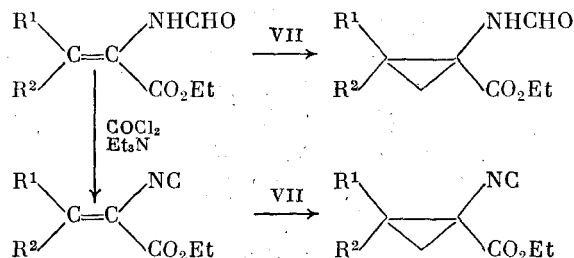


Интересно отметить, однако, что при использовании дифенилсульфонийизопропилида из метилового эфира сорбиновой кислоты образуется смесь метиловых эфиров 2-(2,3,3-триметилциклопропил-1)акриловой кислоты (XIII) и 2,2-диметил-3-пропенилциклопропанкарбоновой кислоты (XIV) [273].



Независимо от растворителя (ТГФ или ДМФА) присоединение идет предпочтительно по  $\gamma,\delta$ -двойной связи и соотношение XIII : XIV составляет (3,5 ~ 4) : 1.

Отмечено, что реакция метилица VII с эфирами  $\alpha$ -N-формиламино- $\alpha,\beta$ -непредельных кислот либо вовсе не идет, либо дает низкие выходы конечных продуктов, и только трансформация формиламинной группы в изонитрильную позволяет осуществить реакцию с метилидом VII с высоким выходом эфиров 1-карбокси-1-изоцианоциклопропанов [274].

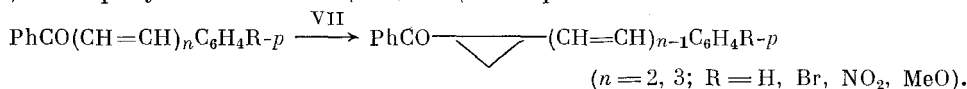


Следует подчеркнуть, что оптически активные эфиры 3-арилпропен-2-карбоновых кислот, например (—)-ментилловые или (+)-борнилловые эфиры коричной кислоты, при реакции с метилидом VII образуют оптически активные 2-арилциклопропанкарбоновые кислоты [275].

Нитрилы  $\alpha,\beta$ -непредельных кислот и их амиды также реагируют с метилидом VII [263, 270, 271, 276]. При этом из нитрилов образуются нитрилы циклопропанкарбоновых кислот. Например, нитрил коричной кислоты был превращен в нитрил 2-фенилциклопропанкарбоновой кислоты с выходом 52%. В случае же амидов в зависимости от строения могут образоваться



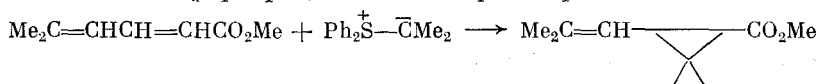
группы, при введении которой реакция с метилидом VII не идет. *o*-Замещенные халконы реагируют с VII, однако образуется смесь продуктов, содержащая лишь небольшие количества *o*-замещенного фенилбензоилциклопропана [281]. Винилоги халконов вступают во взаимодействие с метилидом VII, при этом реакция проходит по двойной связи, соседней с карбонильной группой, и образуются ненасыщенные циклопропилкетоны типа XVII [281].



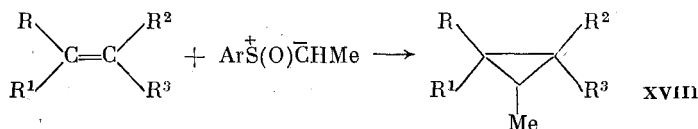
В случае замещенных винилогов халкона выходы конечных продуктов ниже, чем в случае самих халконов, а халкон  $\text{PhCO}(\text{CH}=\text{CH})_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-p$  вовсе не реагирует с VII.

Подобно илиду VI метилид VII при действии на альдегиды образует оксираны [247, 248, 251, 252].

Для синтеза геминальных диметилциклопропановых систем с карбонильными функциями можно использовать очень активный дифенилсульфонийизопропилид [286, 287] и арилдиметиламиносульфонийизопропилид [288]. С использованием первого был осуществлен с хорошим выходом синтез метилового эфира рацемической *транс*-хризантемовой кислоты.



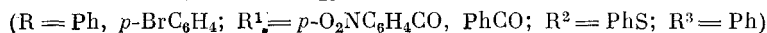
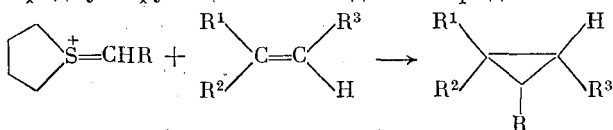
Использование разнообразных сульфидов позволяет строить различные замещенные циклопропаны. Так, при реакции  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов, нитрилов, эфиров кислот с арилдиметиламиносульфонийэтилидом можно получать функционально замещенные метилциклопропаны типа XVIII [288].



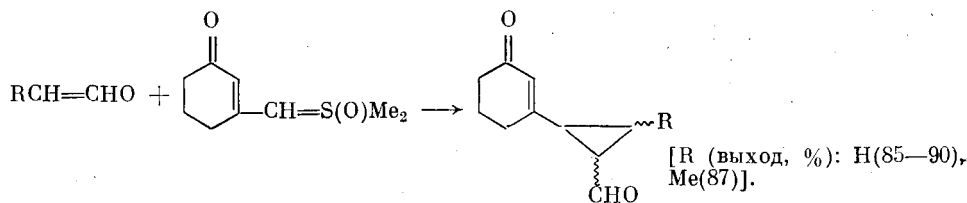
R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход XVIII, %	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход XVIII, %
CO <sub>2</sub> Me	H	CO <sub>2</sub> Me	H	66	PhCO	H	H	PhCO	93
CO <sub>2</sub> Me	H	H	CO <sub>2</sub> Me	73	Ph	H	H	CO <sub>2</sub> Me	86
Ph	H	H	CN	73	PhCO	H	H	Ph	85

Реакция с этим илидом идет нестереоспецифично, и в результате образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров.

Использование сульфидила, приготовленного из бромиды S-бензильтиофана и его замещенных производных, позволяет получать различные арилциклопропилкетоны и циклопропаны, несущие одновременно кетонную и сульфидную функции с выходами порядка 78–91% [289].

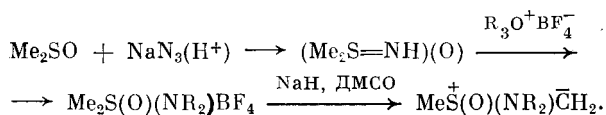


Устойчивый диметилсульфоксоний-(3-оксо-1-циклогексенил)метирид в отличие от метиридов VI и VII реагирует с  $\alpha,\beta$ -непредельными альдегидами, давая циклопропанальдегид [290—292].



Реакция проходит нестереоспецифично и в случае кротонового альдегида образуется смесь трех изомерных циклопропанальдегидов в отношении 5 : 3 : 2. Этот же метирид дает соответствующие циклопропаны, замещенные 3-оксо-1-циклогексеньевой группой с акрилонитрилом, нитроэтиленом, метилвинилкетонem и другими  $\alpha,\beta$ -непредельными соединениями [290—292].

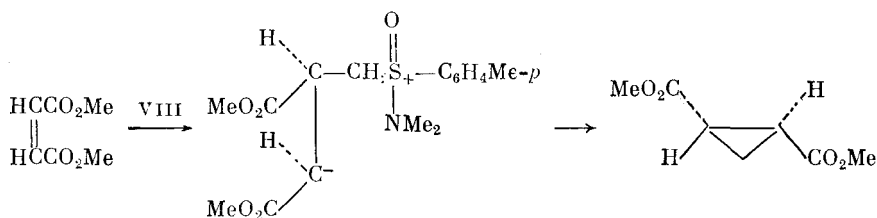
В последние годы для синтеза функционально замещенных циклопропанов рекомендовано использовать илиды VIII (Ar = Ph) [253, 254] и в особенности илиды IX [255, 293], легко доступные реагенты, образующиеся из диметилсульфоксида по схеме:



Илиды VIII и IX легко превращают в циклопропаны эфиры коричной кислоты, окись мезитила, бензальацетофенон, циклогексенон, нитрил коричной кислоты, фенилстирилсульфон и другие с выходами 50—98%. Однако при реакции с *n*-акрилолуидом основным продуктом реакции является *N*-*n*-толилпирролидон-2 (см. также [270]).

Применение оптически активного (R)(—)-(N,N-диметиламино)-*n*-толилсульфоксонийметирида позволяет получать оптически активные циклопропаны с достаточно высокой оптической чистотой. Так, при реакции этого илида с метиловым эфиром коричной кислоты образуется метиловый эфир *транс*-(1S,2S)-(+)-2-фенилциклопропанкарбоновой кислоты с выходом 76% и оптической чистотой 30,4% [294].

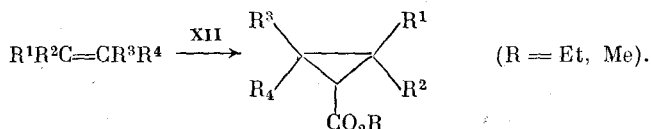
Протекание реакции с сульфилидами через промежуточный бетаин подтверждается образованием единственного продукта — диметилового эфира *транс*-(1S,2S)-циклопропандикарбоновой-1,2 кислоты (выход 50%, оптическая чистота 17,8%) при присоединении оптически активного илида VIII (R = *n*-толил) к диметилowому эфиру малеиновой кислоты.



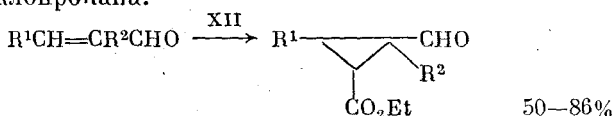
Образование *транс*-изомера из *цис*-исходного соединения можно было бы объяснить вращением вокруг ординарной связи в промежуточном бета-

ине при условии, что стадия образования бетаина обратима. Однако илид VIII ( $R = n$ -толил) способен изомеризовать диметилловый эфир малеиновой кислоты в диметилловый эфир фумаровой кислоты [294].

Среди функционально замещенных илидов X, XI и XII наиболее широкое применение нашел за последние годы карбэтоксид XII ( $R = Et$ ), использование которого позволяет легко получать полифункционально замещенные циклопропаны. Так, илид XII ( $R = Et$ ) легко реагирует с эфирами  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кислот (акриловой, метакриловой, кротоновой и др.),  $\alpha, \beta$ -ненасыщенными кетонами (метилвинилкетон, окись мезитила), нитрилами (акрилонитрил), образуя при проведении реакции в протонных растворителях (ацетон, бензол, хлористый метилен) при  $45-80^\circ C$  соответствующие циклопропаны с выходами от 45 до 90% [261—263, 295].

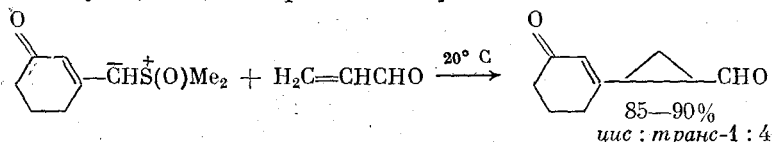


Интересной особенностью карбэтоксидила XII ( $R = Et$ ) является то, что он реагирует с  $\alpha, \beta$ -непредельными альдегидами не по карбонильной группе, как сульфиды VI и VII, а по двойной связи, образуя альдегиды ряда циклопропана.

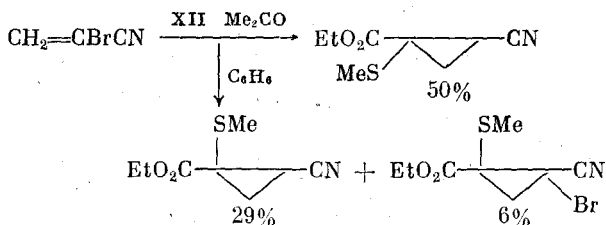


При проведении реакции с илдом XII в спиртах получают только ациклические производные [261].

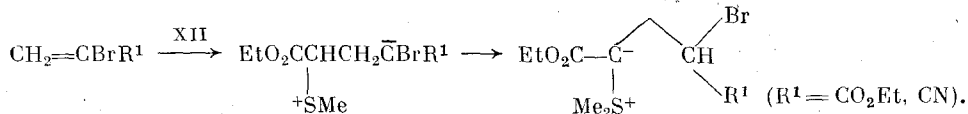
Эта особенность присуща также аллилсульфоксонийидам, стабилизированным карбонильной группой. Так, диметилсульфоксонийциклогексен-1-он-2-илметилд реагирует, например, с акролеином в ацетонитриле, давая соответствующий циклопропан [290].



При реакции карбэтоксидила XII ( $R = Et$ ) с этиловым эфиром 2-бром-акриловой кислоты в бензоле образуется смесь 1-бром-1,2-дикарбэтоксидциклопропана (выход 36%) и 1-метилмеркапто-1,2-дикарбэтоксидциклопропана (выход 25%), в то время как в ацетоне образуется только последний продукт с выходом 52%. Аналогичное течение реакции наблюдается также в случае 2-бромакрилонитрила.

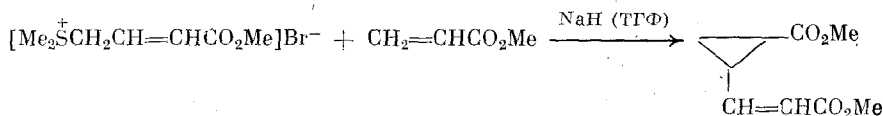


Это можно объяснить прототропным сдвигом в промежуточно образующимся бетине в полярных растворителях по схеме [262]:

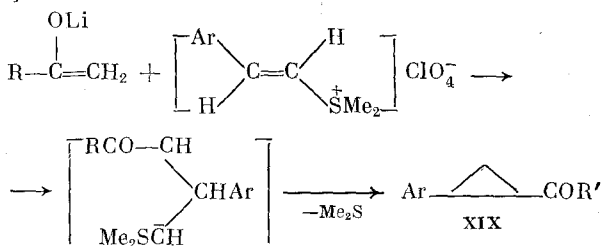


Аналогично XII с эфирами  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот и  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными кетонами реагирует илид XI, с использованием которого были получены 1,2-дibenzoил-3-фенилциклопропан (выход 77%) и 1,2,3-трибензоилциклопропан [258—260].

В реакцию можно ввести сульфиды, содержащие в метиленовой группе винильные заместители. Так, обычным путем из метилового эфира 3-бромкроновой кислоты действием диметилсульфида был приготовлен бромистый диметил-2-карбметоксиаллилсульфоний, который при действии гидрида натрия в ТГФ дал диметилсульфоний-3-карбметоксиаллилд, реагирующий, например, с метиловым эфиром акриловой кислоты нормальным образом, давая смесь *цис*- и *транс*-изомеров 1-карбметокси-2-карбметоксвинилциклопропана в отношении 3 : 97 [296].



Интересным вариантом реакции с винилсульфидами является взаимодействие диметилстирилсульфонийперхлората  $[\text{Me}_2\text{S}^+\text{CH}=\text{CHAr}]\text{ClO}_4^-$  с литиевым енолятом ацетофенона и некоторых других кетонов в смеси растворителей ТГФ и ДМФА, которое ведет к ацилциклопропанам типа XIX [297].



Ar	R	Выход XIX, %	Ar	R	Выход XIX, %
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	67
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	80	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	42

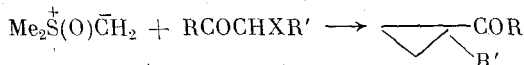
При реакции илидов типа  $\text{R}^1\text{COCHR}^2\text{CHR}^3\text{CH}_2\text{S}^+\text{Me}_2\text{CH}_2^-$  с енолятами образуются оксираны.

Как отмечалось выше, реакцию образования циклопропанов при действии сульфидов на непредельные соединения рассматривают обычно как нуклеофильное присоединение с последующим элиминированием сульфида

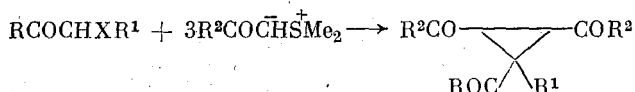
или сульфоксида. Однако в некоторых особых случаях, например при разложении бензилдифенилсульфонийтетрафторбората действием н.бутиллития в присутствии аценафтена в ТГФ при  $-40^\circ\text{C}$  с образованием 1,8-(3-фенилциклопропано)нафталина [298] или при термическом разложении фенацилдиметилсульфонийбромид в присутствии циклогексена с образованием 1-бензоил-2,3-тетраметиленилциклопропана [256], или при термическом разложении диметилсульфонийароилилидов до 1,2,3-триароилциклопропанов [299], возможна передача метиленовой группы через образование карбена.

В ряде случаев передача метиленовой группы сульфидидами проходит стереоспецифично с образованием исключительно *транс*-изомеров [268, 272, 278, 281, 284, 285]. Однако нередко при реакции илидов образуются смеси *цис-транс*-изомеров. Так, при действии илида IX на нитрил коричной кислоты образуется смесь, состоящая из 21% *цис*- и 70% *транс*-изомера [255], а при реакции илида XII ( $R = \text{Et}$ ) с метакролеином была получена смесь *цис-транс*-изомеров в отношении 68 : 2, в случае акролеина и кротонного альдегида в смеси циклопропанальдегидов содержалось 17–18% *цис*-изомера, метилвинилкетона — 2%, этилового эфира акриловой кислоты — 3%, а метилового эфира акриловой кислоты — 9% *цис*-изомера; из халкона же образовалась смесь примерно равных количеств *цис-транс*-изомеров [295].

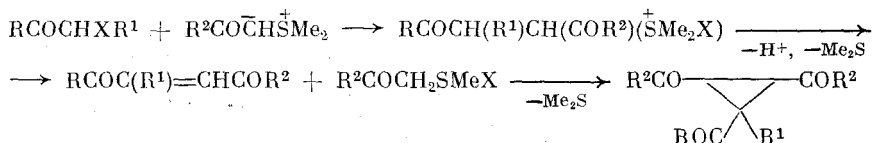
Применение сульфидов в синтезе циклопропанов не ограничивается реакциями с активированными двойными связями. В 1966 г. было отмечено, что илид XI реагирует с бромуксусным эфиром в хлороформе, давая 1,2-дифензоил-3-карбатоциклопропан, правда, с выходом всего лишь 4,1% [260]. Позже был предложен метод синтеза циклопропилкетонов и эфиров циклопропанкарбоновых кислот действием илида VII на  $\alpha$ -галогенкетоны (1-бром-4,4-диметилпентанон-3,2-хлорциклогексанон,  $\omega$ -бромацетофенон, ацетат 2- $\alpha$ -хлортестостерона) или эфиры  $\alpha$ -галогенкислот (этиловый эфир 2-броммасляной кислоты, метиловый эфир 2-бром-2-фенилуксусной кислоты) [300, 301].



Реакция протекает при  $(-20) - (-30)^\circ\text{C}$  в ТГФ при использовании избытка илида. Выходы продуктов реакции составляют от 13 до 40%. Использование илидов типа XI позволяет синтезировать трехзамещенные циклопропаны [302].

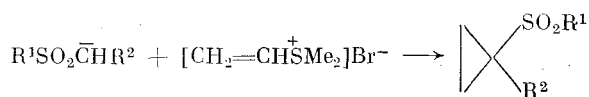
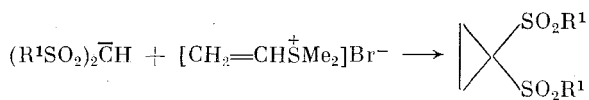


В случае бромкетонов и фенацилилидов выходы составляют от 65 до 87%, а в случае карбалкоксилидов — от 50 до 90%. Предложена следующая вероятная схема реакции:

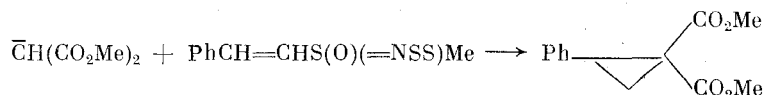


Еще один вариант реакции с сульфидидами состоит в том, что используют соли диметилвинилсульфония [303] и метилфенилвинилтозилимино-

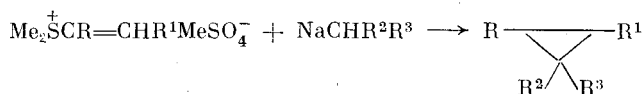
сульфоксония [304], способные реагировать с соединениями, содержащими активный атом водорода с образованием циклопропанов. Например, бромистый диметилвинилсульфоний реагирует с натриевой солью дисульфонилметана или сульфона с образованием 1,1-дисульфонилциклопропанов (выходы 13—20%) и соответственно 1-сульфонилциклопропанов (выходы 66—84%) по схемам:



Таким же образом карбанион из малонового эфира присоединяется по двойной связи метилфенилвинилтозилминоссульфоксония с элиминированием сульфоксида и образованием замещенного циклопропана [304].

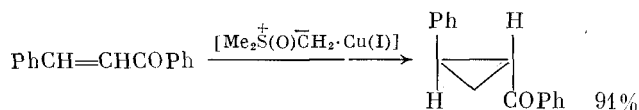


Еще один путь синтеза полифункциональных циклопропанов с использованием сульфидов заключается во взаимодействии натриевых производных органических кислот с моно- или дизамещенными диметилвинилсульфатами в спиртовом растворе при 0° C [305—307].



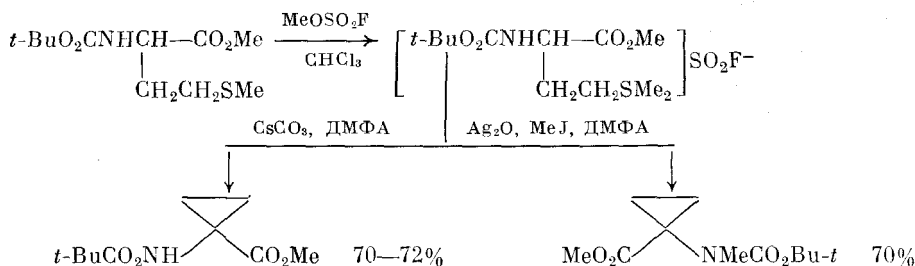
Так были получены 2-фенил-1,1-дицианциклопропан (выход 30%) из нитрила малоновой кислоты, 2-фенил-1-циан-1-карбэтоксциклопропан (выход 60%) из циануксусного эфира и 2-фенил-1,1-дикарбэтоксциклопропан (выход 60%) из малонового эфира. Во всех случаях образовались только *транс*-производные [307].

Попытки разработать новый метод синтеза циклопропанов реакцией олефинов с акцепторными заместителями с комплексом диметилсульфонийметилда с солями одновалентной меди были мало удачны. Реакция проходила успешно только с халконом по схеме [308]:

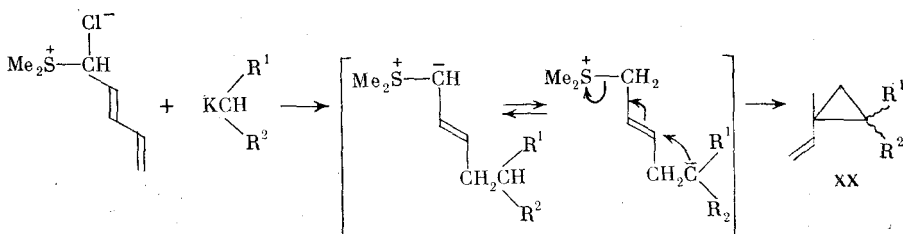


Как было недавно показано [309], замыкание сульфидов в циклопропаны может быть осуществлено обработкой соли сульфида углекислым цезием или окисью серебра и метилиодидом в ДМФА. Так был получен метиловый эфир 1-аминоциклопропанкарбоновой-1 кислоты (сама кислота содержится в экстракте груши и других плодов) из метионина по схеме:





Щелочные производные соединений с активным атомом водорода реагируют с бутadiенилсульфониевыми солями, давая циклопропаны XX по схеме [305]:

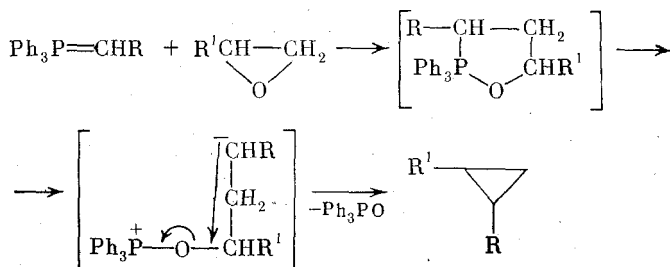


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход XX, %	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход XX, %
CO <sub>2</sub> Et	CO <sub>2</sub> Et	45	COPh	COPh	37
COMe	COMe	60	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	60

Схема реакции подтверждается тем, что при реакции диметилпропенилсульфонийбромида с калиймалоновым эфиром образуется 1,1-дикарбметокси-2-метил-2-винилциклопропан (выход 65%), а не 1,1-дикарбметокси-2-метил-2-изопропенилциклопропан.

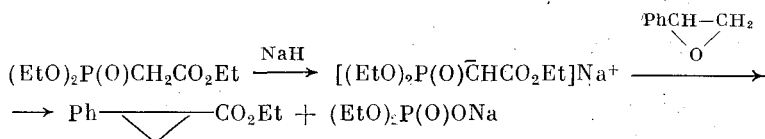
Фосфониевые илиды также могут применяться в синтезе функционально замещенных циклопропанов, однако в ограниченной степени. Наиболее интересным вариантом введения циклопропанового кольца с использованием фосфорилидов является реакция устойчивых фосфоранов с окисями, которая была описана впервые в 1959 г. [310—316].

Илид атакует оксиран, при этом образуется промежуточный оксафосфан, который далее разлагается термически с разрывом связи C—P, с последующей циклизацией возникающего карбаниона и одновременным отщеплением окиси трифенилфосфина.

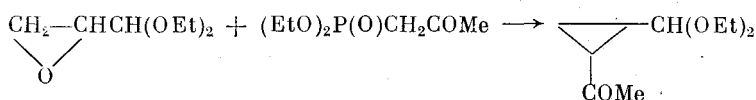


Таким образом проходит реакция между карбэтоксиметилентрифенилфосфораном и  $\alpha$ -окисями октена-1, циклогексена и стирола с образованием соответствующих эфиров циклопропанкарбоновых кислот и окиси трифенилфосфина. При использовании 1 (—)- $\alpha$ -окиси стирола образуется оптически активный *транс*-1-карбэтокси-2-фенилциклопропан, хотя и с низким оптическим выходом.

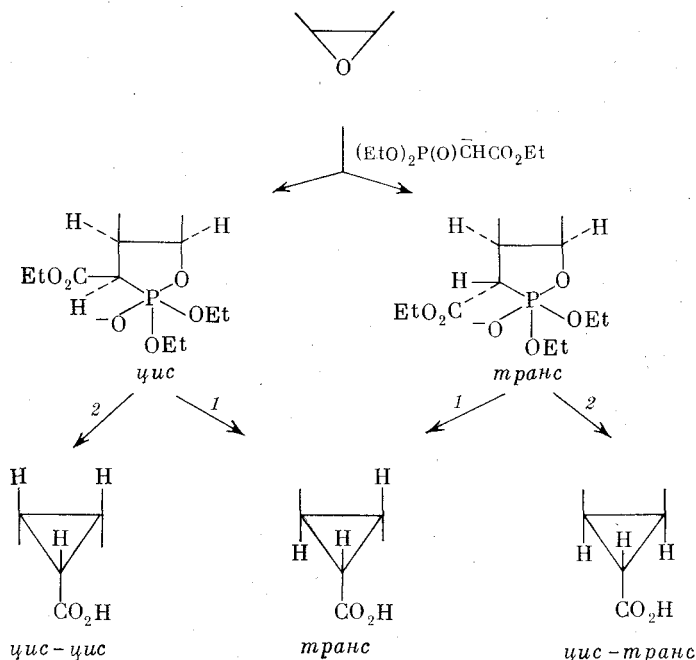
Фосфонатные карбанионы реагируют с  $\alpha$ -окисями олефинов подобно фосфоранам [317—321]. Так, взаимодействие карбэтоксиметилдиэтилфосфоната с  $\alpha$ -окисью стирола в присутствии гидрида натрия в диглиме при 85° С приводит к 1-фенил-2-карбэтоксциклопропану (выход 42%) [289].



Наиболее интересным примером является синтез ацеталля 1-ацетил-2-формилциклопропана с выходом 60% при реакции ацетилметилдиэтилфосфоната с 1,1-диэтокси-2,3-эпоксипропаном в диглиме при 100—110° С в присутствии гидрида натрия [322].

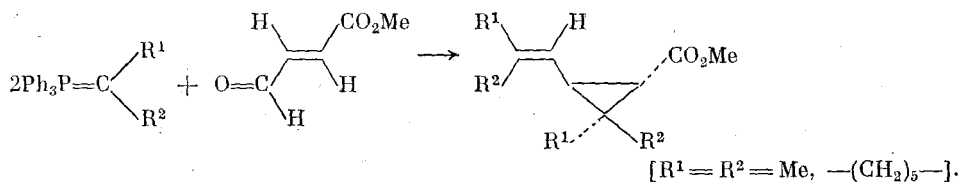


В результате довольно подробных исследований для реакции фосфонатов с окисями принят следующий механизм [314, 315, 318, 323]:

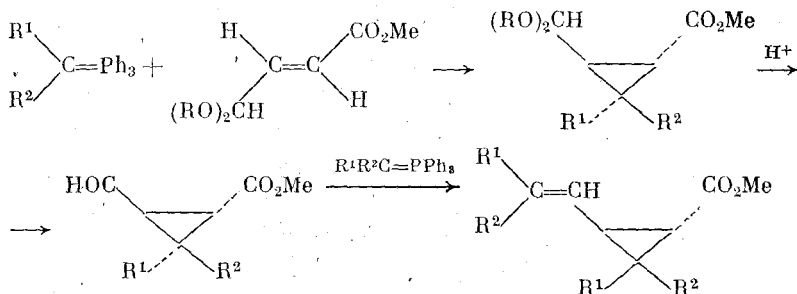


Такая схема подтверждается данными, полученными при изучении реакции оптически чистого *транс*-(—)(2R,3R)-2,3-диметилоксирана и соответствующего *цис*-изомера с карбэтоксиметилфосфонатом [322], в результате которой из оптически активного *транс*-изомера после гидролиза образуется смесь 90% *транс*-(+)(2S,3S)-2,3-диметилциклопропанкарбоновой кислоты, 6% *цис-цис*-2,3-диметилциклопропанкарбоновой кислоты и 1% *цис-транс*-2,3-диметилциклопропанкарбоновой кислоты, а из *цис*-изомера была получена смесь 4% рацемической *транс*-2,3-диметилциклопропанкарбоновой кислоты, 6% *цис-цис*-изомера и 90% *цис-транс*-изомера. Такое соотношение объясняется относительными количествами промежуточно образующихся циклических продуктов и(или) относительной возможностью процессов 2 (прямое разложение промежуточного цикла по синхронному механизму или через цвиттер-ион) и 1 (раскрытие цикла с последующей атакой с тыла) и при раскрытии *цис*-окиси, несомненно, отражает стерический контроль реакции после раскрытия фосфонатного кольца.

При реакции изоалкилидентрифенилфосфоранов с метиловым эфиром *транс*-бутен-2-аль-4-овой кислоты образуются с выходами порядка 60% соответствующие метиловые эфиры 2-изоалкилен-3,3-диалкилциклопропанкарбоновой-1 кислоты [324].

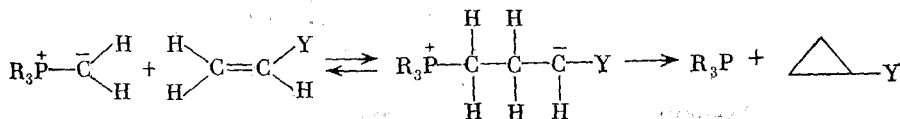


Интересно отметить, что при R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Et или R<sup>1</sup> = Me, Et, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> и R<sup>2</sup> = H образуются только диеновые эфиры. Реакцию можно провести ступенчато, используя ацеталь бутенальной кислоты.

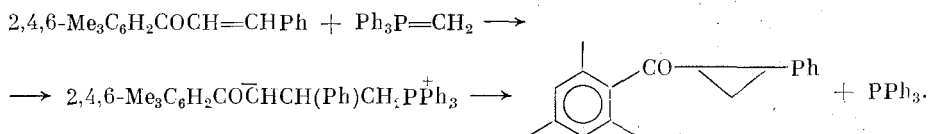


Таким способом были получены эфиры хризантемовой кислоты и «эфир группы».

Фосфилиды могут также присоединяться к активированным двойным связям с последующим выбрасыванием R<sub>3</sub>P и образованием циклопропана по схеме [325—327]:

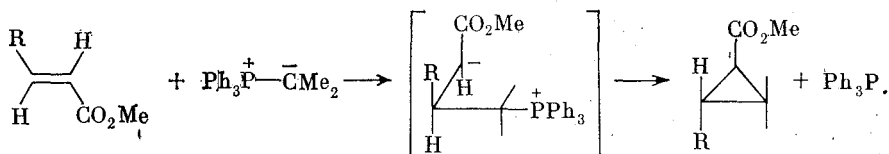


В некоторых случаях такая реакция идет с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными альдегидами или кетонами. Так, метилентрифенилфосфоран реагирует с мезитил- $\beta$ -стирилкетонем, образуя 1-мезитоил-2-фенилциклопропан и трифенилфосфин по схеме [325]:

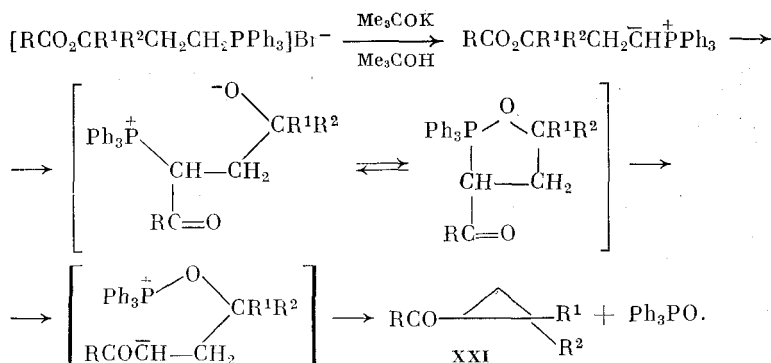


В данном случае реакции по карбонильной группе, вероятно, мешают пространственные затруднения, создаваемые мезитильной группой.

Удобный метод синтеза эфиров *транс*-2,2-диметилциклопропанкарбоновых кислот основан на 1,4-присоединении изопропилидентрифенилфосфорана к эфирам *транс*- $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот с последующей циклизацией интермедиата и отщеплением трифенилфосфина [327].



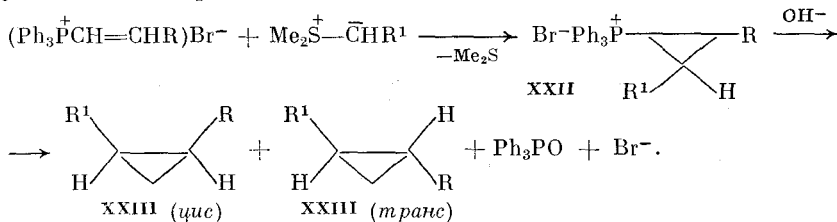
Еще одна возможность использования фосфилидов для синтеза функционально замещенных циклопропанов заключается в том, что при обработке эфиров 3-оксипропилфосфониевых солей трет.бутилатом калия в кипящем трет.бутаноле образуются циклопропилкетоны XXI. Для реакции предложена следующая схема [328]:



R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход XXI, %	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход XXI, %
Me	H	H	49	Me	Ph	COPh	42
Ph	H	H	59	Ph	Ph	COPh	51

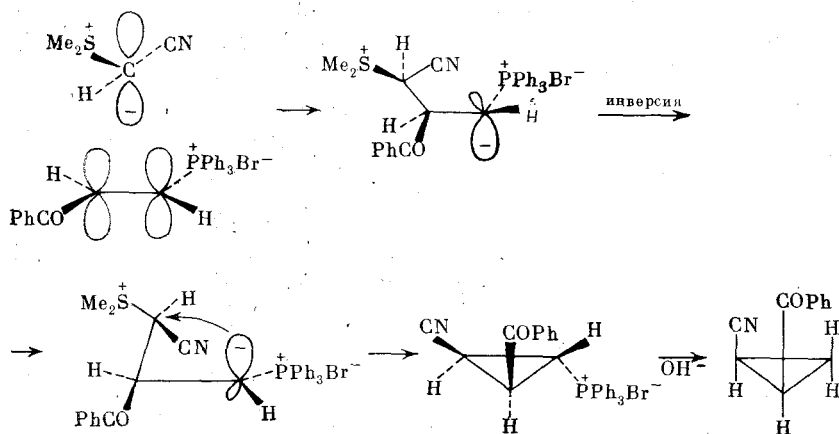
Таким образом, первоначально образующийся илид претерпевает внутримолекулярное ацилирование с образованием оксафосфолана, который легко расщепляется до фосфонийенолята, а после теряет окись трифенилфосфина.

Интересно отметить, что (2-*R*-винил)фосфониевые соединения типа  $[\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}=\text{CHR}]\text{Br}^-$ , где *R* — электрооакцепторный заместитель ( $\text{COR}''$ , CN или  $\text{CO}_2\text{R}''$ ), реагируют с сульфонидами типа  $\text{Me}_2\text{S}^+-\text{CHR}^1$  ( $\text{R}^1 = \text{COPh}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}''$  или CN), отщепляя диметилсульфид и образуя с хорошими выходами смесь стереоизомерных циклопропилфосфониевых солей XXII, которые при обработке щелочами отщепляют окись трифенилфосфина и дают соответствующие циклопропаны XXIII [329].

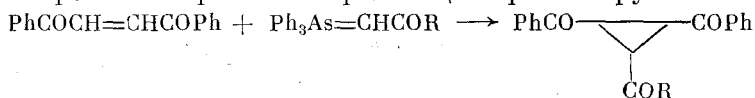


R <sup>1</sup>	R	Выход XXII, %	Выход XXIII, % (соотношение цис: транс-изомеров)	R <sup>1</sup>	R	Выход XXII, %	Выход XXIII, % (соотношение цис: транс-изо- меров)
COPh	COPh	90,7	88,6 (56:44)	COPh	H	20,2	68,8 (100:0)
COPh	COMe	99,7	85,0 (58:42)	CO <sub>2</sub> Et	COPh	96,5	77,8 (58:42)
COPh	CO <sub>2</sub> Me	83,3	81,0 (71:29)	CO <sub>2</sub> Et	COEt	71,9	56,9 (66:34)
COPh	CN	74,2	84,7 (75:25)	CO <sub>2</sub> Et	CN	65,7	63,9 (57:34)

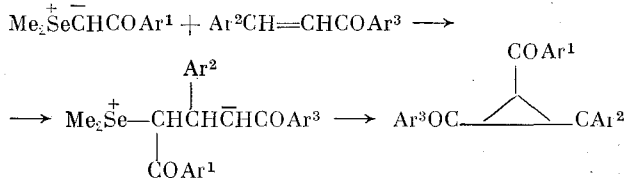
Предпочтительное образование *цис*-изомеров можно объяснить схемой с инверсией:



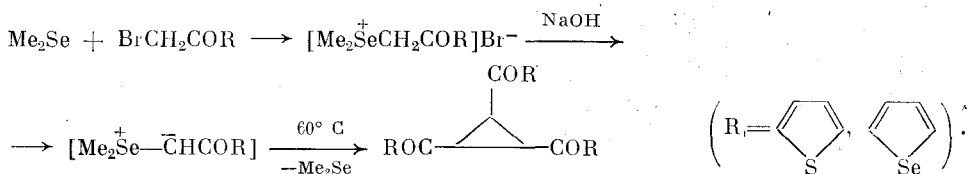
Стабильные илиды мышьяка ведут себя аналогично фосфилидам [330]. Так, арсенилиды реагируют с фумаровым эфиром и *транс*-дibenзоилэтиленом, образуя с хорошими выходами труднодоступные 1,2,3-тризамещенные циклопропаны с тремя электрооакцепторными группами.



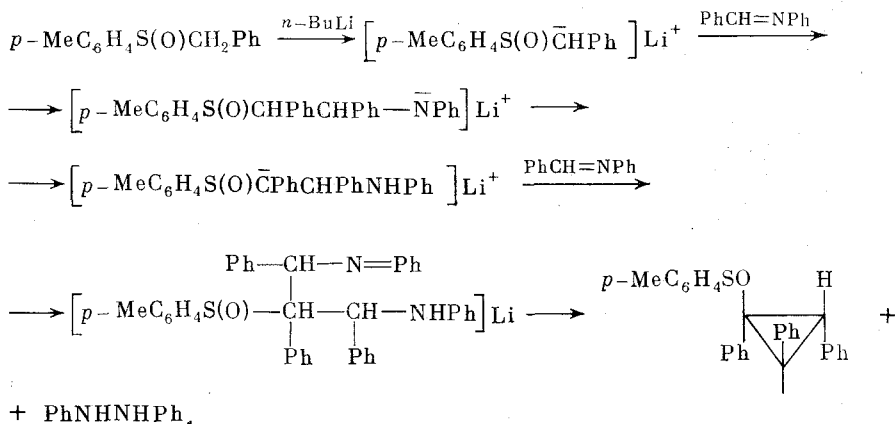
Недавно было отмечено, что диметилбензоилселенонийметирид реагирует с халконами аналогично сульфидам, давая с высокими выходами (70—84%) диароилциклопропаны [331].



Триароилциклопропаны образуются также при нагревании монокарбонилдов селена [331].

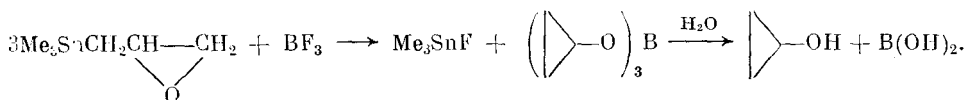


Любопытная реакция с элиминированием 1,2-дифенилгидразина и образованием циклопропана протекает между бензил-*n*-толилсульфоксидом и бензальанилином в присутствии *n*-бутиллития. В этих условиях образуется 1,2,3-трифенилциклопропил-*n*-толилсульфонамид (выход 56% в расчете на бензальанилин). Реакция проходит, по-видимому, через азотистый ирид [332].



### Элиминирование через карбкатионный механизм

1,3-Элиминирование, индуцированное возникновением карбкатионного центра, с образованием циклопропанов с функциональными заместителями было описано впервые на примере оловоорганических соединений. Было показано, например, что 3,4-эпоксипропилтриметилолово легко реагирует с эфиром трехфтористого бора, образуя циклопропилкарбинолборат, который гидролизруется уже влагой воздуха до циклопропилкарбинола с высоким выходом [333].



Аналогично 3,4-эпоксипентил-н.бутилолово превращается в производные циклопропилкарбинола при действии  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $2,4,6-(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$  (табл. 3).

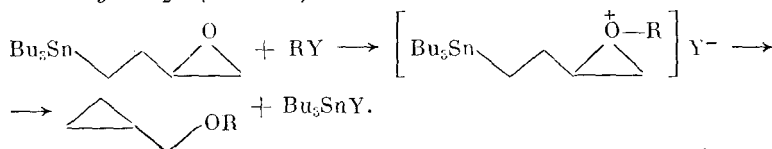
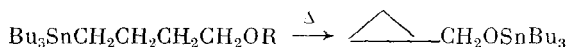


Таблица 3

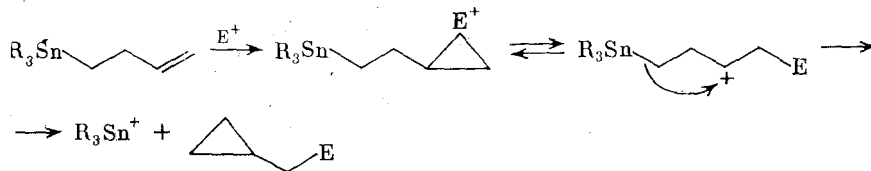
Циклодестаннирование производных 3,4-эпокси-н.бутилолова

Реактив	Растворитель	T, °C	R	Выход циклопропилкарбинола, %
$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	Эфир	-65	H	90
$2,4,6-(\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3\text{H}$	Эфир — $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0	H	65
$\text{HCl}$ (безводный)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0	H	29
$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	20	$\text{CH}_3$	86

Циклодестаннирование может быть осуществлено также термически при 150 °C.



Позже был разработан общий метод синтеза производных циклопропилкарбинолов циклодестаннированием алкен-3-ил-1-олова действием разнообразных электрофилов:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{PhSnCl}$  [334]. Предполагается, что первой стадией реакции является присоединение электрофила по двойной связи и возникновение карбкатионного центра в  $\gamma$ -положении к олову. Далее карбоний-ион вызывает гетеролитическую фрагментацию  $\sigma$ -связи  $\text{C}-\text{Sn}$  (электрофильное замещение  $\text{R}_3\text{Sn}^+$ ) с одновременной циклизацией (табл. 4).



Недавно разработан метод синтеза циклопропилметилкетонов по реакции триметилсилил-бутена-1 с хлорангидридами кислот в присутствии  $\text{TiCl}_4$  [335].

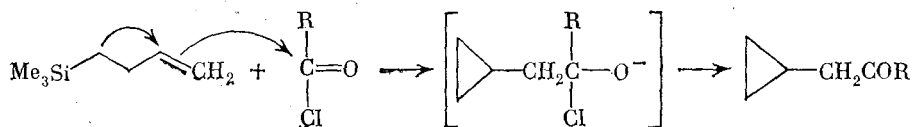


Таблица 4  
Циклодестаннирование алкен-3-ил-1-олова различными электрофилами

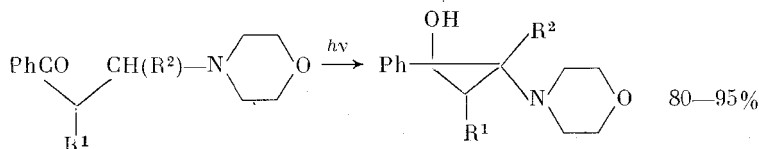
Растворитель	T, °C	E	Выход циклопропана, %
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-65	Cl <sup>-</sup>	72
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	J <sup>-</sup>	82
MeCN	35	HgCl <sup>-</sup>	73
MeCO <sub>2</sub> H	100	2,4-(O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	80
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0	SCl <sup>-</sup>	30

Реакция проходит как  $\alpha,\omega$ -циклодесилирование. Таким путем были получены циклопропилметилалкилкетоны, где алкилы: Me (выход 38%),  $i$  = Pr (выход 55%),  $n$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (выход 65%),  $t$ -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (выход 46%),  $n$ -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (выход 63%). Одновременно образуются  $\alpha,\delta$ -непредельные кетоны (выход 6—28%) и  $\beta$ -хлоркетоны (выход 4—22%). В реакцию помимо бутен-3-илсилана входят 3-метил-бутен-3-илсилан, пентен-3-илсилан и 2-метилпентенилсилан.

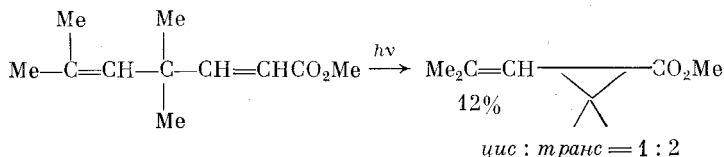
### Фотохимическая циклизация

Фотохимическая циклизация изучена мало. Имеются лишь отдельные примеры.

Так, показано, что при облучении растворов 3-аминокетонов в ТГФ или в смеси диоксана с бензолом (1 : 1) УФ-светом проходит циклизация в 2-аминоциклопропанола [158, 336].

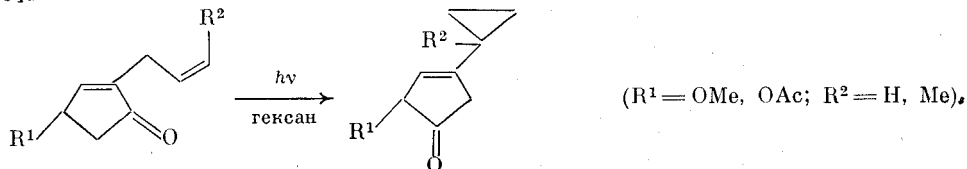


При действии УФ-света на некоторые  $\alpha,\beta$ -непредельные кислоты и их эфиры также может проходить циклизация с образованием циклопропанкарбоновых кислот и их производных [337, 338]. Так был получен, например, метиловый эфир хризантемовой кислоты [338].



цис : транс = 1 : 2

К ди- $\pi$ -метановой перегруппировке с образованием циклопропанов с функциональными заместителями способны некоторые циклопентеноны [339].

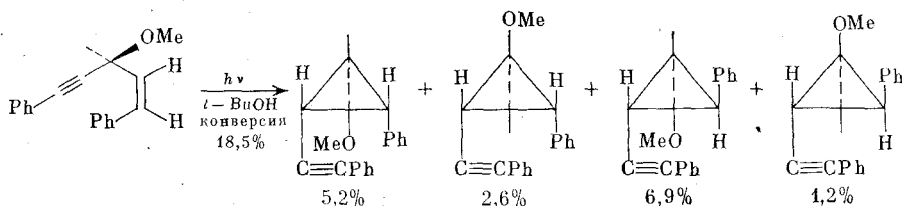
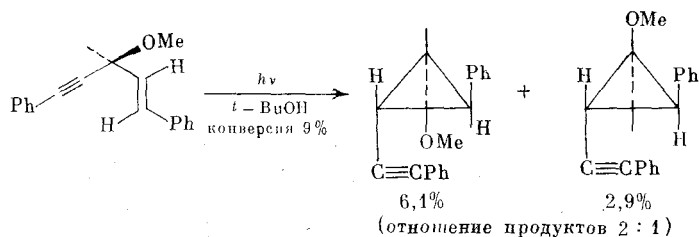




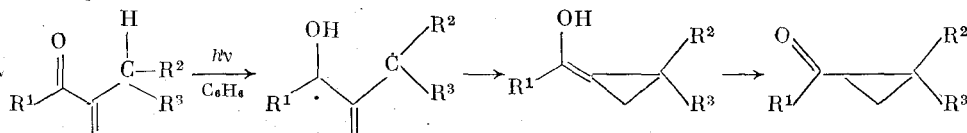
Присутствие сенсibilизаторов не повышает выходы. Для перегруппировки предложен следующий механизм:



К ди- $\pi$ -метановой перегруппировке с образованием циклопропанов способны также винилацетиленовые производные типа *цис*- и *транс*-изомеров 1,5-дифенил-3-метокси-3-метилпентен-1-инов-4 [340].

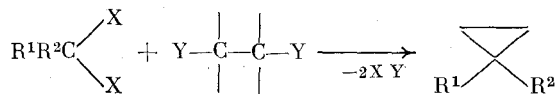


$\alpha$ -Метиленкетоны также циклизуются фотохимически в циклопропил-кетоны под влиянием УФ-света. Процесс осуществляется по радикальному механизму [341].



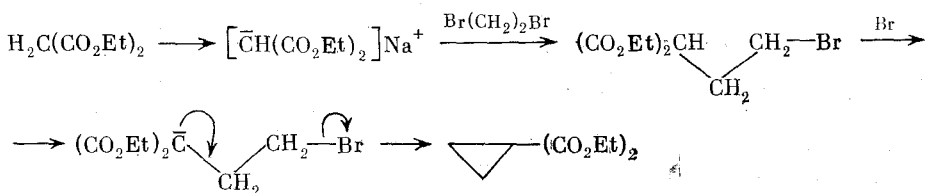
### Элиминирование из двух молекул

Выше мы рассмотрели методы анализа функциональных циклопропанов, основанные на 1,3-элиминировании элементов XY из первоначально взятой или образующейся в процессе реакции молекулы типа  $X-CH_2CH_2CH_2-Y$ , несущей функциональные заместители. Однако можно представить себе образование циклопропанового кольца за счет элиминирования элементов XY из двух разных молекул по схеме:

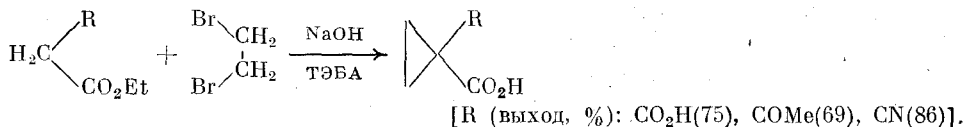


Такой метод действительно существует и использован также для синтеза функционально замещенных циклопропанов. В первоначальном варианте этот метод был разработан для синтеза 1,4-дикарбэтоксикиклопропана взаимодействием дибромэтана и натриймалонового эфира, генерированным обычным

способом действием алкоголята натрия в спиртовом растворе [207].



Недавно этот метод был усовершенствован применением катализаторов межфазного переноса для выделения карбаниона. В этом случае реакция между дибромэтаном и малоновым эфиром проводится действием 50%-ного раствора едкого натра в присутствии эквимольных количеств триэтилбензилламмонийхлорида (ТЭБА) и приводит к 1,1-дикарбоксициклопропану с выходом 75% [342]. Реакция была распространена также на ацетоуксусный и циануксусный эфиры и привела к хорошим выходам 1-карбокси-1-ацетилциклопропана и 1-циан-1-карбоксициклопропана.



Несколько позже было показано, что такое *гем*-алкилирование проходит, однако, без омыления сложноэфирных групп также при реакции дибромэтана с малоновым или циануксусным эфиром в ДМФА в присутствии избытка углекислого калия. Выходы сложных эфиров циклопропанкарбоновых кислот достигают 70—73% [343].

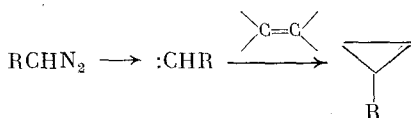
### Элиминирование из гетероциклов

Одним из старейших методов образования циклопропанового кольца является пиролиз 1-пиразолинов. Этот метод широко использовался и используется для построения циклопропанового кольца [5, 344—346]. Пиразолины получают обычно реакцией между олефинами и диазосоединениями. Однако существует также ряд способов, при использовании которых возможно проводить реакцию между олефинами и диазосоединениями таким образом, что в результате сразу образуются циклопропаны.

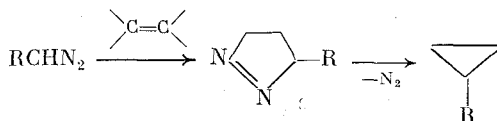
Для получения функционально замещенных циклопропанов можно использовать действие диазосоединений (например, диазоалканов) на функционально замещенные олефины или действие функционально замещенных диазосоединений (например, диазоуксусного эфира) на незамещенные олефины, не содержащие функциональных групп.

Взаимодействие диазосоединений с непредельными соединениями, приводящее к циклопропанам, можно объяснить различным образом [5, 344—354]:

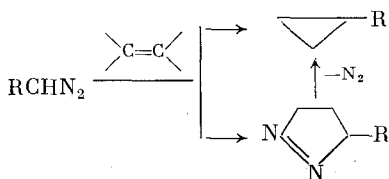
1. Через промежуточное образования карбенов, присоединяющихся затем по кратной связи олефина.



2. Через согласованное 1,3-диполярное присоединение диазосоединения к кратной связи олефина, образование 1-пиразолина и распад последнего с выделением азота и образованием циклопропана.



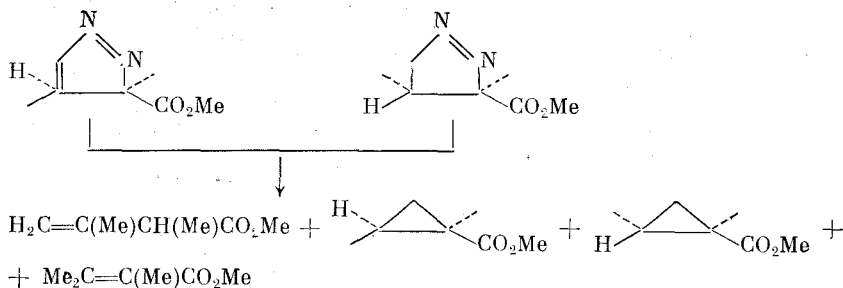
3. Через нуклеофильную атаку диазосоединения на двойную связь с образованием цвиттер-иона, превращающегося в циклопропан непосредственно или через 1-пиразолин.†



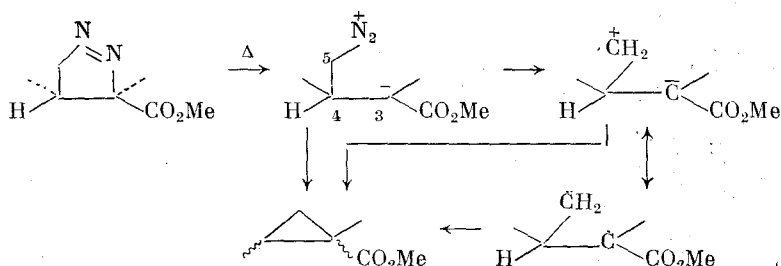
4. Через радикальную атаку диазосоединения на двойную связь олефина с образованием бирадикала, который далее может превращаться в циклопропан непосредственно или через 1-пиразолин.

Можно думать, что первая схема реализуется при фотохимическом, термическом или каталитическом возбуждении реакции между диазосоединениями и олефином [348—354]. Это было подтверждено, например, для фотохимического возбуждения обнаружением карбэтоксикарбена при фотолизе диазоацетата в матрице этилена при  $8^\circ K$  с помощью колебательной спектроскопии [355]. Реакции такого типа будут рассмотрены ниже отдельно.

Для термического расщепления 1-пиразолинов были предложены два механизма — ионный и бирадикальный. Однако подробное изучение с помощью газожидкостной хроматографии пиролиза *цис*- и *транс*-3-карбметокси-3,4-диметил-1-пиразолина показало, что, вопреки распространенному мнению, конфигурация исходной молекулы при термическом расщеплении этих соединений в ряде случаев не сохраняется, и процесс проходит более сложно. Так, пиролиз как *транс*-, так и *цис*-3-карбметокси-3,4-диметилпиразолина-1 дает смесь метилового эфира 2,3-диметилбутен-3-овой кислоты, *транс*-1-карбметокси-, *цис*-1-карбметокси-1,2-диметилциклопропана и метилового эфира 2,3-диметилбутен-2-овой кислоты (в случае *транс*-изомера соотношение продуктов составляет 0,15 : 1,22 : 1,00 : 1,16, а в случае *цис*-изомера — 0,24 : 0,70 : 1,00 : 3,73) [356].



Поскольку как ионный, так и бирадикальный механизмы предполагают сохранение конфигурации исходного продукта для объяснения нестереоспецифичности, наблюдаемой в описанном выше примере, предположено, что в первую очередь из 1-пиразолина образуется интермедиат, который затем теряет азот и превращается во второй интермедиат, циклизация которого приводит уже к циклопропанам. Потеря стереоспецифичности может иметь место в результате свободного вращения вокруг связи  $C_3-C_4$ , вероятнее всего в первом интермедиате, поскольку второй интермедиат, который может резонировать с бирадикалом, должен циклизироваться исключительно быстро [356].

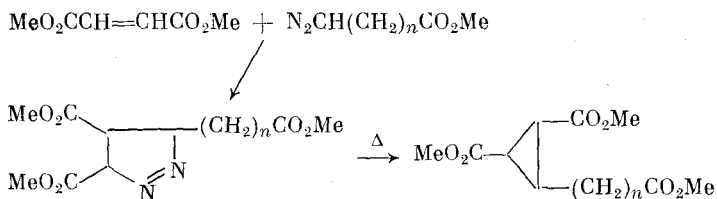


Кроме неопределенных соединений, при реакции термического разложения 1-пиразолинов всегда образуются в небольших количествах 2-пиразолины за счет изомеризации.

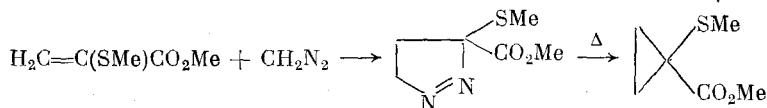
Необходимо отметить также, что образование 1-пиразолинов присоединением диазосоединений к двойным связям, активированным электроноакцепторными группами, часто рассматривалось как *цис*-присоединение. Однако детальное изучение стереохимии реакции присоединения диазометана к диметилловым эфирам изомерных цитраконовой и мезаконовой кислот показало, что при этом образуется смесь как *цис*-3,4-дикарбметокси-3-метил-1-пиразолина, так и *транс*-3,4-дикарбметокси-3-метил-1-пиразолина, а также небольшие количества 2-пиразолина. Смеси *цис-транс*-1-пиразолинов образуются также при реакциях диазометана с диметилловыми эфирами малеиновой или фумаровой кислоты или метилловыми эфирами ангеликовой или тиглиновой кислоты.

Область применения термического разложения 1-пиразолинов (пиролиз 2-пиразолинов также приводит к циклопропанам через первоначальную изомеризацию в 1-пиразолины) к синтезу функционально замещенных циклопропанов естественно ограничивается только доступными пиразолинами. Поскольку 1-пиразолинкарбоновые кислоты и их производные весьма доступны, этот способ был широко использован для синтеза циклопропанкарбоновых кислот и их производных [346, 357—367]. Так, описаны примеры синтеза эфиров монокарбоновых кислот, например, 1-метил-1-карбметоксциклопропана (выход 63%) из метилметакрилата через соответствующий 1-пиразолин, смеси *цис*- и *транс*-1-карбметокси-2-фенилциклопропанов из 1-пиразолинов, полученных из замещенных стиролов и диазоуксусного эфира [362]. Термическим разложением 1-пиразолинов из эфиров ненасыщенных дикарбоновых кислот были синтезированы различные эфиры циклопропандикарбоновых кислот, содержащие карбоксильные группы в кольце или в боковой цепи [363—366]. Особый интерес представляет присоединение эфиров  $\omega$ -диазоалканкарбоновых кислот типа  $N_2CH(CH_2)_nCOOMe$  ( $n = 1 \div 4$ ) к эфирам неопределенных дикарбоновых кислот, ведущее к образованию эфи-

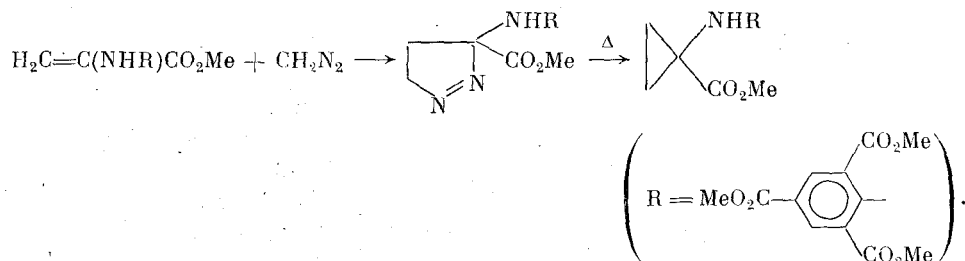
ров 1-пиразолинтрикарбоновых кислот, термическое разложение которых ведет к эфирам циклопропантрикарбоновых кислот [368, 369].



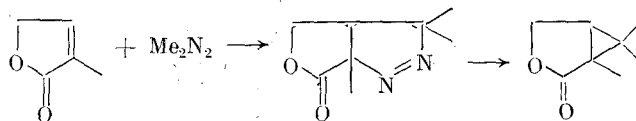
Описано несколько примеров синтеза эфиров циклопропанкарбоновых кислот, содержащих другие функциональные группы. Например, 1-пиразолин, полученный из метилового эфира  $\alpha$ -метилмеркаптоакриловой кислоты действием диазометана, превращается при нагревании ( $50^\circ\text{C}$ ) в 1-метилмеркапто-1-карбметоксциклопропан [370].



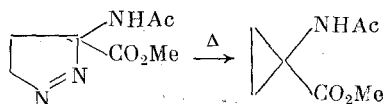
Аналогично кипячение в метаноле 1-пиразолина из метилового эфира  $\alpha$ -(2,4,6-трикарбметоксифениламино)акриловой кислоты и диазометана дает 1-карбметокси-1-(2,4,6-трикарбметоксифениламино)циклопропан [371, 372].



При взаимодействии диметилдiazометана с 2-метилбутен-3-олидом образуется 1-пиразолин, пиролиз или фотолиз которого в присутствии бензофенона в качестве сенсбилизатора приводит к лактону 1,2,2-триметил-3-оксиметилциклопропанкарбоновой-1 кислоты [373].

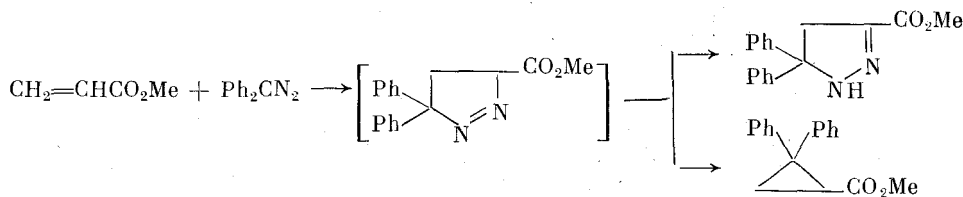


Пиролизом 3-ацетиламино-3-карбметоксипиразолина при  $90^\circ\text{C}$  был получен 1-ацетиламино-1-карбметоксциклопропан [374].

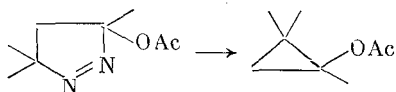


Интересно проходит реакция между дифенилдиазометаном и метакрилатом [375]. В присутствии следов кислот даже при ведении реакции при  $0^\circ\text{C}$

5° С количественно выделяется азот и с высоким выходом (89%) образуется 1-карбметокси-2,2-дифенилциклопропан. Однако если в реакционной смеси присутствуют следы основания (или добавлен триэтиламин), то образуется с высоким выходом 2-пиразолин.

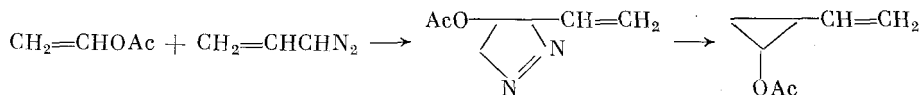


Пиразолиновый метод был использован также для синтеза некоторых других функционально замещенных циклопропанов помимо карбоновых кислот и их производных. Так было показано, что при кипячении 3-ацетокси-3,5,5-триметил-1-пиразолина образуется 1-ацетокси-1,2,2-триметилциклопропан [376].

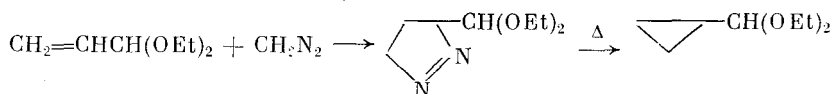


Пиролиз 3-ацетокси-3-метил-5-фенил-1-пиразолина привел к смеси *цис*- и *транс*-изомеров 1-ацетокси-1-метил-2-фенилциклопропана [377]. Поскольку 3-ацетоксипиразолины являются легкодоступными соединениями (они образуются при окислении тетраацетатов свинца 2-пиразолинов, полученных конденсацией  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов с гидразином), этот метод, вероятно, может быть общим для синтеза разнообразных алкил- или арилацетоксициклопропанов.

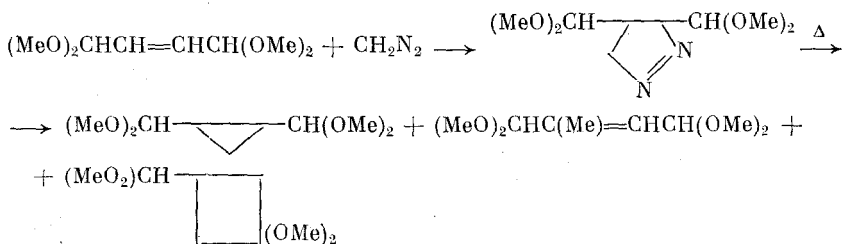
Используя винилдiazометан, можно осуществить винилциклопропанирование через соответствующие 3-винил-1-пиразолины. Таким путем из винилацетата и винилдiazометана через соответствующий пиразолин был получен 1-ацетокси-2-винилциклопропан, правда с небольшим выходом (9%) [378]. Пиролиз 1-пиразолина облегчается каталитическими добавками гексафтор-ацетилацетоната меди.



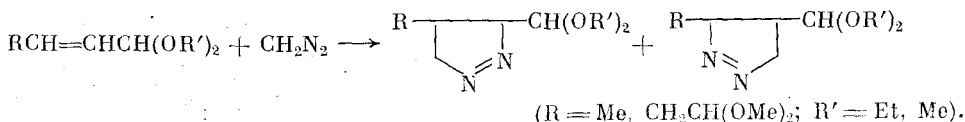
Дiazометан реагирует с диэтилацеталем акролеина и другими ацетальми этого альдегида, образуя ацетали 3-формил-1-пиразолина. В обычных условиях пиролиз этих пиразолинов в отвечающие им ацетали формилциклопропана осуществить не удается. Однако было показано, что пиролиз диэтилацетала 3-формил-1-пиразолина проходит при 400—450° С и 2—3 мм давления при очень кратком контакте с нагретой поверхностью (флеш-пиролиз) [379]. В результате образуется с высоким выходом диэтилацеталь 1-формилциклопропана.



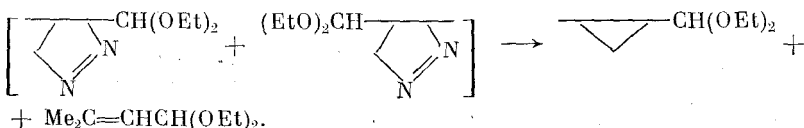
Изучение этого превращения для других ацеталей показало, что диэтил-ацетали  $\beta,\beta$ -дихлоракролеина, винилуксусного,  $\beta,\beta$ -диметилакрилового альдегида не реагировали с эфирным раствором диазометана в обычных условиях. При действии же диазометана на диэтилацеталь кротонового альдегида и тетраметилацеталь глутаконового диальдегида пиразолины хотя и образуются, но выходы их невелики (22—27 %) [380]. Высокий выход бис-диметилацетала 3,4-диформил-1-пиразолина (75—80 %) был получен, однако, при реакции между бис-диметилацеталем фумарового диальдегида и диазометаном в эфирном растворе при комнатной температуре в течение 10—15 дней [381]. Пиролиз этого пиразолина при 450° С и 2—3 мм давления привел к смеси продуктов, основным компонентом которой (76 %) являлся бис-диметилацеталь 1,2-диформилциклопропана; кроме того, в смеси содержались бис-диметилацеталь 2-метилбутен-2-диаля (18 %) и бис-диметилацеталь 1-формилциклобутанона-3 (~6 %). Таким образом, пиролиз бис-диметилацетала 3,4-диформил-1-пиразолина проходит неоднозначно, побочные продукты являются, по-видимому, результатом термической изомеризации и расщепления ацетала циклопропанового диальдегида.



Изучение состава продуктов реакции ацеталей кротонового и глутаконового альдегидов с диазометаном показало, что они представляют собой смеси. Использование метода хромато-масс-спектрометрии позволило прийти к выводу, что из диэтилацетала кротонового альдегида образуется смесь изомеров положения (диэтилацетали 3-формил-4-метил-1-пиразолина и 4-формил-3-метил-1-пиразолина в отношении 2 : 1). Аналогичная смесь изомеров положения получается из ацетала глутаконового альдегида.



При пиролизе смеси диэтилацеталей 3 (или 4)-формил-4(или 3)-метил-1-пиразолинов образовалась смесь с выходом 80 %, состоящая из 66 % диэтилацетала 1-метил-2-формилциклопропана и 34 % диэтилацетала  $\beta,\beta$ -диметилакрилового альдегида. Пиролиз смеси диэтилацеталей 3(или 4)-формил-4(или 3)-( $\beta,\beta$ -диметоксиэтил)-1-пиразолина дал с выходом 59 % смесь тетраметилацетала 1-формил-2-(формилметил)циклопропана (63 %), тетраметилацетала глутаконового альдегида (17 %) и неидентифицированный продукт (20 %), по-видимому, продукт раскрытия циклопропанового кольца [382].

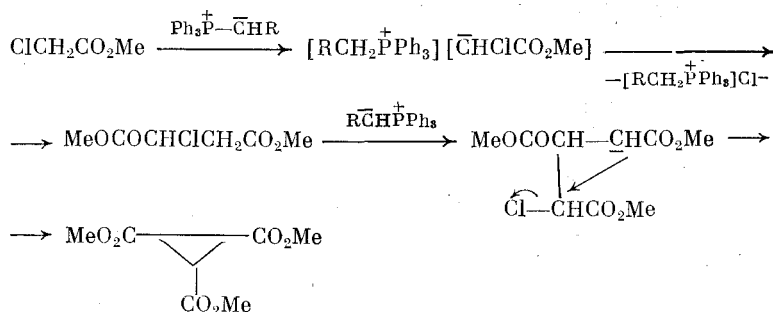


В настоящее время, однако, метод синтеза функционально замещенных циклопропанов через индивидуальные пиразолины уходит в прошлое.

Основные ограничения пиразолинового метода это: 1) трудная доступность многих пиразолинов (например, см. выше о синтезах пиразолинов из ацеталей  $\alpha, \beta$ -непредельных альдегидов); 2) неоднозначные результаты пиролиза многих пиразолинов — образование смеси изомеров положения, непредельных соединений; следует отметить, что иногда пиролиз пиразолинов, в особенности при наличии акцепторных групп в *гем*-положении, дает исключительно или предпочтительно олефины.

### СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ РЕАКЦИЕЙ КОНДЕНСАЦИИ (ИЛИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ) И ЦИКЛИЗАЦИИ

Выше была рассмотрена реакция образования функционально замещенных циклопропанов элиминированием из фосфилидов. В процессе этих работ было найдено, что некоторые фосфилиды реагируют с эфирами  $\alpha$ -галогенкислот с образованием 1,2,3-трикарбалкоксициклопропанов [383, 384]. Для этой реакции предложена следующая схема:



Таким образом, в этой реакции фосфилид играет роль оснований, аналогичную роли трет.бутилата калия, который при действии на  $\alpha$ -хлорацетамид дает *транс*-циклопропантрикарбамид [385]. Такие же превращения протекают при действии лития в жидком аммиаке на этилбромацетат [386] или гидрида натрия в гексаметаполе на бензилбромиды или галогенуксусные эфиры [387, 388].

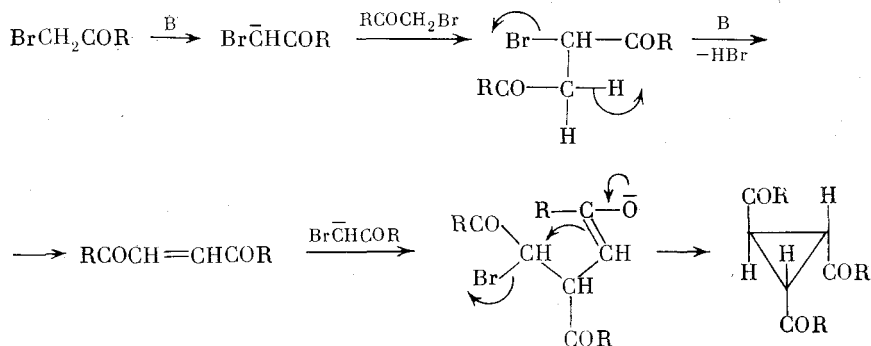












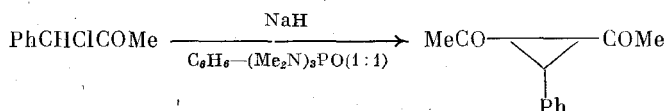
Таблица 5

## Примеры синтеза 1,2,3-трехзамещенных пропанов [388]

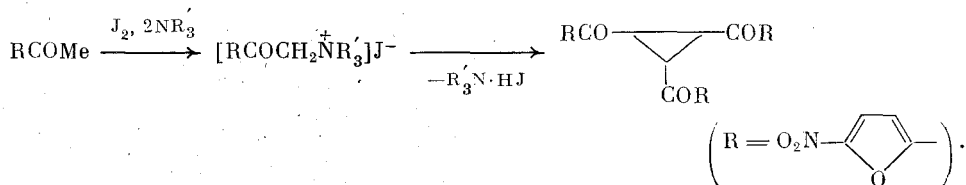
Исходное соединение	Циклопропан	Выход, %
$p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{Br}$	$p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CO}$ —  — $\text{COC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$  $\text{COC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$	75
$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{Br}$	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CO}$ —  — $\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br-}p$  $\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br-}p$	78
$p\text{-PhCOCH}_2\text{Cl}$	$\text{PhCO}$ —  — $\text{COPh}$  $\text{COPh}$	40
$\text{EtO}_2\text{CCH}_2\text{Cl}$	$\text{HO}_2\text{C}$ —  — $\text{CO}_2\text{H}$  $\text{CO}_2\text{H}$	80

Этот метод пригоден для синтеза 1,2,3-трехзамещенных производных циклопропана (табл. 5).

Аналогично реагируют  $\alpha$ -хлоркетоны [389].

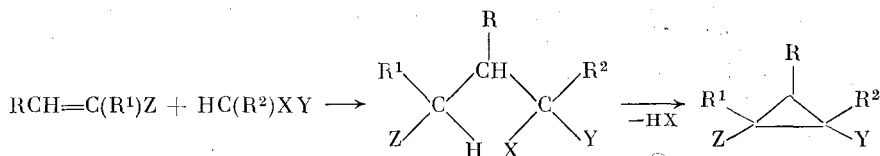


Описана тримеризация 5-нитрофурилметилкетона до *транс*-1,2,3-(5-нитрофурил)циклопропана под действием иода и трет. аминов [390].



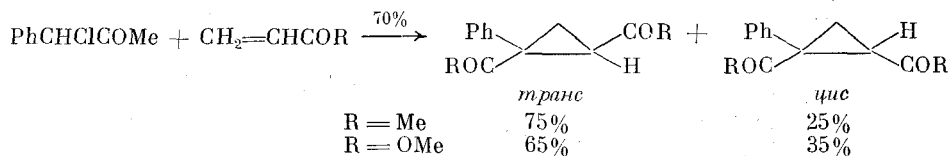
Образование непредельных соединений в ходе реакции подтверждается тем, что этилбромацетат в этих же условиях реагирует с этилакрилатом или диэтилфумаратом с образованием *транс*-1,2-дикарбэтоксикиклопропана (выход 32%) и *транс*-1,2,3-трикарбэтоксикиклопропана (выход 64%) соответственно [388]. Таким образом, описанные выше реакции являются частным случаем синтеза циклопропанов взаимодействием непредельных соединений, активированных электроноакцепторными заместителями с соединениями, содержащими галоген в  $\alpha$ -положении к электроноакцепторной группе в присутствии щелочных агентов. Такие реакции протекают по общей схеме

[391—398]:



Первой стадией является присоединение по Михаэлю соединения с активным водородом по двойной активированной связи с последующей внутримолекулярной циклизацией с отщеплением галогеноводорода.

Как показано в ряде работ [392—397], основным продуктом в реакции (иногда даже единственным) является тот из изомеров, в котором электроноакцепторные группы, активирующие исходные молекулы, расположены в *цис*-положении друг относительно друга. Так, при реакции метилметакрилата с метилхлорацетатом образуется с выходом 69—71% смесь 93% *цис*- и 7% *транс*-1,2-диметил-1,2-дикарбметоксициклопропана, с метилхлорацетатом получен только *цис*-2-хлор-1-метил-1,2-дикарбметоксициклопропан с выходом 74%. Однако метилметакрилат реагирует с этилиодацетатом, давая с выходом 21% смесь равных количеств *цис*- и *транс*-изомеров [394, 396, 397]. Отмечается, что на стереохимию реакции влияет природа растворителя. В растворителях с низкой диэлектрической постоянной (например, бензоле) образуются главным образом *цис*-изомеры, в то время как в растворителях с высокой диэлектрической постоянной (например, гексаметаполе) — *транс*-изомеры [399]. Так, при проведении реакции в смеси равных количеств гексаметаполя (ГМТП) и бензола между  $\alpha$ -хлоркетонами и метилвинилкетон или метилакрилатом получены в основном *транс*-изомеры.



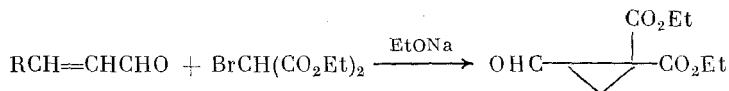
В качестве оснований используют растворы алкоголятов (этилата натрия, метилата натрия или трет.бутилата калия и др.) в соответствующих спиртах, или их взвеси в бензоле, толуоле, гексаметаполе, ДМФА, смесях полярных и неполярных растворителей, а также гидриды натрия, калия или лития.

Недавно для синтеза 1-циан-2-карбметоксициклопропана из акрилонитрила и метилового эфира хлоруксусной кислоты использовали амальгаму натрия [400]. Отмечено также, что бензальацетофенон реагирует с образованием соответствующих ацилциклопропанов натриевого производного бис-(триметилсилил)амин [401].

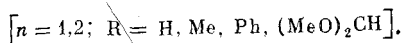
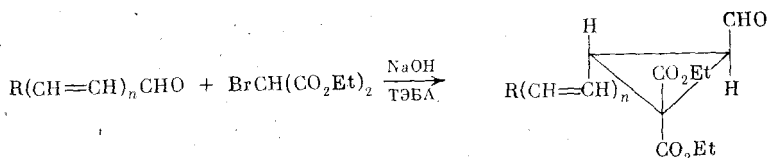
Однако крупнейшим достижением в этой области является использование для генерирования карбанионов условий межфазного катализа, т. е. проведение реакции добавлением 50%-ного водного раствора едкого натра к смеси олефина и галогенпроизводного (в растворителе типа бензола, пентана, хлористого метилена или без растворителя) в присутствии каталитических количеств ТЭБА или других катализаторов межфазного переноса [402—404].

Могут быть использованы разнообразные компоненты реакции и, таким образом, могут быть получены всевозможные полифункциональные цик-

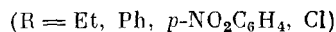
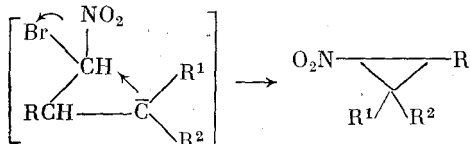
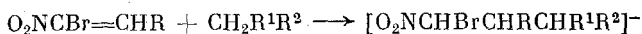
лопропаны, содержащие, помимо сложноэфирных групп, циангрупп или кетогруппировок, и другие функциональные заместители. Так, было показано, что в эту реакцию вступают  $\alpha,\beta$ -непредельные альдегиды [404—406]. Например, из акролеина и этилового эфира броммалоновой кислоты в присутствии спиртового раствора этилата натрия с выходом 50% образуется 1,1-дикарбэтоксиг-2-формилциклопропан [405, 406]. Аналогично реагируют кротоновый альдегид, однако в этом случае помимо 1,1-дикарбэтоксиг-2-формил-3-метилциклопропана образуется высококипящий продукт, для которого было принято строение 1,1-дикарбэтоксиг-2-(2,2-дикарбэтоксиг-3-метилциклопропил-1)-оксирана [403].



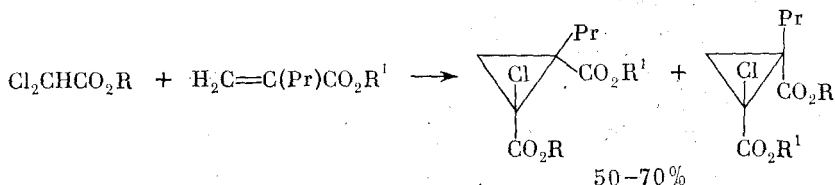
Коричный альдегид в этих условиях дает только 1,1,2,2-тетракарбэтоксиг-этилен [405]. Диметилацеталь фумарового альдегида, сорбиновый альдегид, 5,5-дихлорпентадиен-2,4-аль и 5-фенилпентадиеналь полимеризуются в присутствии алкоголята натрия. Однако использование для этой реакции условий межфазного катализа (см. выше) позволяет ввести в реакцию с броммалоновым эфиром, помимо акролеина, кротонового альдегида, и эти альдегиды [404]. Разработанная методика заключается в том, что к раствору броммалонового эфира и альдегида в дихлорметане добавляют каталитические количества ТЭБА и затем раствор 50%-ного едкого натра при температуре 5—7° С. Выходы искомых альдегидов составляют 40—60%. Образуются только *транс*-изомеры.



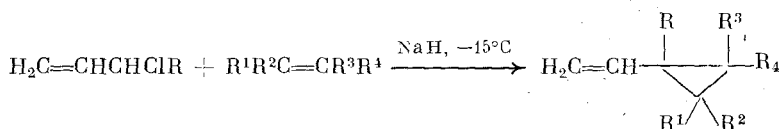
В реакцию входят разнообразные 1-бром-1-нитро-2-алкил(или арил)этилены [407—411], вторыми компонентами были использованы малоновый эфир [407, 408], динитрил малоновой кислоты [409], 1-фенил-3-метил-5-пиразолон [411]. Помимо алкил(арил)нитробромэтиленов удалось ввести в реакцию 1-нитро-1,2-дихлорэтилен [410]. Реакция проходит в спиртовом растворе в присутствии алкоголятов или ацетата калия. В результате был получен ряд нитроциклопропанов, для которых доказана *транс*-конфигурация. Для реакции была принята общая схема:



Метод позволяет синтезировать сложные эфиры циклопропанкарбоновых кислот с различными спиртовыми радикалами. С этой целью используют исходные сложные эфиры разных спиртов. Например, взаимодействие метилового эфира  $\alpha$ -пропилакриловой кислоты с этиловым эфиром дихлоруксусной кислоты в бензольном растворе в присутствии гидрида лития приводит смеси эфиров циклопропанкарбоновых кислот с различными спиртовыми остатками [412].

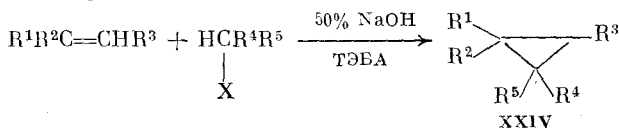


Использование в реакции производных  $\alpha$ -хлорвинилуксусной кислоты позволяет получать карбметокси- и цианвинилциклопропаны [413, 414].



При проведении реакции в толуоле образуются предпочтительно *цис*-изомеры, а в ГМТП — *транс*-изомеры, т. е. имеет место стереохимический контроль растворителем, как это было отмечено выше для реакций этого типа. Так, при взаимодействии нитрила  $\alpha$ -хлорвинилуксусной кислоты с метилакрилатом в толуоле образуется с общим выходом 33% 1-винил-1-циан-2-карбметоксициклопропан, представляющий собой смесь 73% *цис*- и 27% *транс*-изомера, в ГМТП образуется тот же циклопропан с выходом 41%, состоящий на 13% из *цис*-изомера и на 87% из *транс*-изомера [413].

При проведении реакции в условиях межфазного катализа образование XXIV и стереохимия реакции зависят от природы олефина и карбаниона [402—404].

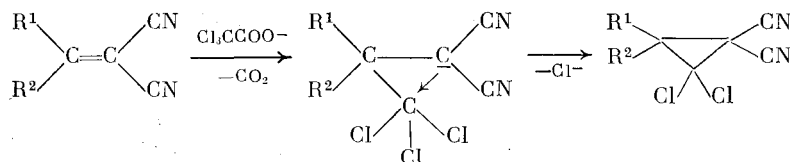


X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Выход XXIV, % (соотношение E/Z-изомеров)
Cl	H	CN	H	H	CO <sub>2</sub> Bu- <i>t</i>	45 (71:29)
Cl	H	CN	H	Me	CN	75 (54:46)
Cl	H	CO <sub>2</sub> Bu- <i>t</i>	H	Me	CN	67 (76:24)
Cl	Me	CN	H	Me	CN	75 (55:45)
Br	Me	H	CHO	CO <sub>2</sub> Et	CO <sub>2</sub> Et	65 (100:0)
Br	Ph	H	CHO	CO <sub>2</sub> Et	CO <sub>2</sub> Et	(100:0)
Br	(MeO) <sub>2</sub> CH	H	CHO	CO <sub>2</sub> Et	CO <sub>2</sub> Et	(100:0)

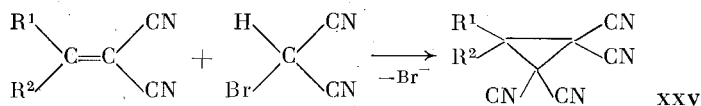
Описанные выше реакции синтеза функционально замещенных циклопропанов присоединением карбанионов, генерированных обычными способами

в безводных средах или в условиях межфазного катализа, несмотря на большую простоту, широкую область применения и большей частью высокие выходы целевых продуктов, не лишены и некоторых недостатков. Например, в реакцию не входят  $\alpha$ -замещенные и  $\beta,\beta$ -дизамещенные  $\alpha,\beta$ -непредельные альдегиды (метакролеин,  $\beta,\beta$ -диметилакриловый альдегид, цитраль); кроме того, некоторые олефины дают небольшие выходы желаемых циклопропанов при этой реакции (например, фенилвинилсульфон и др.). Не реагируют также галогениды с пространственными затруднениями, такие, как, например, этиловый эфир 3,3-диметил-2-броммасляной кислоты и другие.

Существуют и некоторые иные варианты рассмотренной выше реакции. Так, недавно показано, что под влиянием триэтиламина в реакцию с динитрилом алкилиденмалоновой кислоты входит трихлоруксусная кислота, причем в результате образуется 1,1-дициан-2,2-дихлор-3,3-диалкил(или арил)циклопропан [415]. Предполагается, что реакция проходит не через образование и присоединение дихлоркарбена, а через трихлорметильный интермедиат:

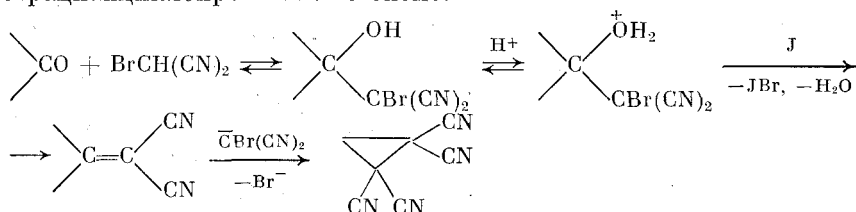


Установлено, что динитрилы алкилиденмалоновой кислоты чрезвычайно активны в реакциях с галогенидами. Так, они реагируют с броммалонитрилом в отсутствие каких-либо катализаторов, давая с хорошими выходами тетрацианциклопропаны XXV [206, 416].

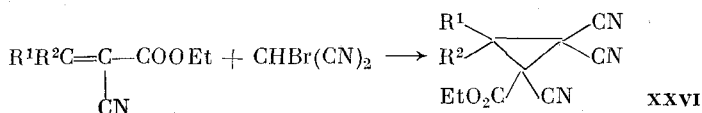


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход XXV, %	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход XXV, %
Ph	Me	86,6	Me	Me	86,0
Ph	Et	17,8	Me	Et	91,0
<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	81,2	Me	<i>n</i> -Pr	97,5
<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	51,2	Me	<i>i</i> -Pr	97,4
<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	68,1	<i>i</i> -Bu	<i>i</i> -Bu	55,7
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	46,3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	17,7
<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	41,5			

Реакция близка к реакции Видеквиста [206], которая проходит между броммалонитрилом и некоторыми карбонильными соединениями, приводя к тетрацианциклопропанам по схеме:



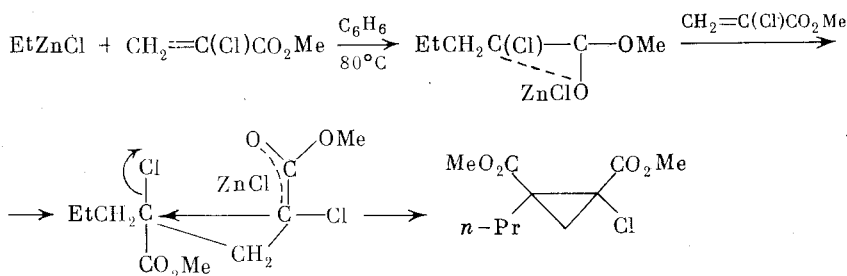
Аналогичная реакция проходит между броммалонитрилом и алкилиденциануксусным эфиром с образованием циклопропана типа XXVI [417].



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход XXVI, %	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход XXVI, %
Me	Me	74,0	Me	<i>i</i> -Pr	7,0
Me	Et	64,0	Ph	H	77,0
Me	<i>n</i> -Pr	37,0	<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	36,0

Реакция алкилиденмалонитрила с  $\alpha$ -бромциануксусным эфиром также проходит, однако не со всеми алкилиденмалонитрилами, и выходы конечных продуктов, как правило, значительно ниже.

Недавно предложен метод синтеза циклопропандикарбоновых кислот, основанный на реакции двух молей  $\alpha$ -хлоракрилатов с одним молем алкилцинкгалогенида [418—421]. Вместо алкилцинкгалогенидов можно использовать диалкилцинк [419]. В реакции активны также алкилкадмийхлориды, однако выход конечных продуктов в этом случае не превышает нескольких процентов [422], другие металлоорганические соединения, например, диэтилалюминийхлорид, этилалюминийдихлорид, этилмагнийбромид или комплекс дибутилборхлорида с бутиллитием, не вступают в эту реакцию [422]. Как показало распределение дейтериевой метки в продуктах реакции смеси 80% *цис*- и 20% *транс*- $\beta$ -D- $\alpha$ -бромметилакрилата с этилцинкхлоридом, реакция протекает нестереоспецифично и приводит к смеси *цис-транс*-циклопропанов в соотношении 1 : 1 [422]. Предполагают, что первым шагом реакции является присоединение по Михаэлю этилцинкхлорида к акрилату, образовавшийся аддукт далее реагирует со второй молекулой акрилата, и новый аддукт уже циклизуется внутримолекулярно с отщеплением хлористого цинка.



Используя оптически активный алкилалкоксидцинкхлорид или смесь диэтилцинка с оптически активным спиртом (например, ментолом), можно провести частичный асимметрический синтез. В табл. 6 приведены некоторые данные об удельном вращении конечного продукта при реакции метилакрилата с этилцинком, модифицированным различным образом.

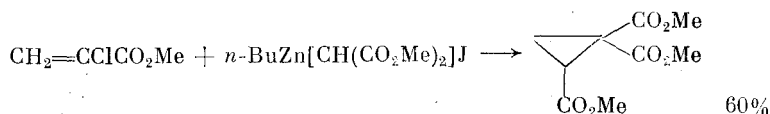
Таблица 6

Удельное вращение 1,2-дикарбметокси-1-хлор-2-н.-пропилциклопропанов, полученных в условиях частичного асимметрического синтеза

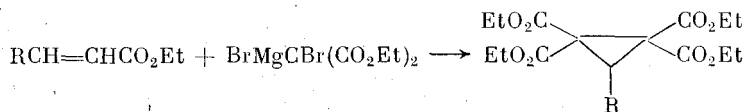
Реагент	$\alpha_D^{20}$
Этил- <i>l</i> -ментоксицинк	-0,7
Диэтилцинк- <i>l</i> -ментол (1:1,2)	-30,7
Этилцинкхлорид- $\alpha$ -хлор- <i>l</i> -амилакрилат	-0,09
Этилцинкхлорид- $\alpha$ -хлор- <i>l</i> -ментилакрилат	-3,7

Как следует из таблицы, наилучшие результаты получены в случае использования смеси диэтилцинка с *l*-ментолом.

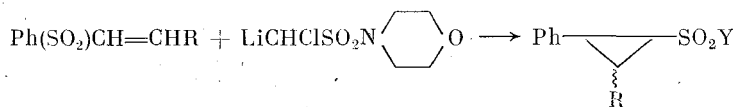
$\alpha$ -Галогенакрилаты входят в реакцию также с хелатными соединениями из алкилцинкгалогенидов и соединений, содержащих активную метиленовую группу [421].



Следует отметить, что магнийброммалонаты способны реагировать с активированными двойными связями, образуя циклопропаны через промежуточные продукты присоединения по Михаэлю [423—425].



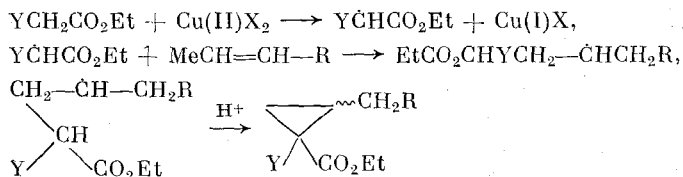
Может представить интерес реакция между  $\alpha$ -литийхлорметансульфморфолидом и стирилфенилсульфоном,  $\beta$ -нитростиролом или нитрилом коричной кислоты, приводящая также к циклопропанам [426].



Все обсужденные выше методы образования функционально замещенных циклопропанов основаны на промежуточном образовании карбанионов с последующей стабилизацией их за счет внутримолекулярного элиминирования из положения 3 к карбанионному центру и циклизации.

Однако, как показано сравнительно недавно, возможно проведение реакции между соединениями с активной метиленовой группой и олефинами с образованием циклопропанов по радикальному механизму. Таким путем проходит, например, реакция между циануксусным эфиром (или малоновым эфиром) и циклогексеном при нагревании в ДМФА в присутствии двухлористой меди и ацетата меди. В результате образуется смесь, состоящая из 85%

экзо- и 15% эндо-изомера. Считается, что реакция проходит через образование радикалов по схеме [427]:



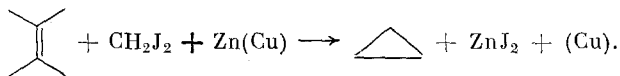
Кроме циклогексена, реакция проходит со стирилом, деценом-1, изобу-тенем. Наилучшие выходы конечного циклопропана (53—66%) получены из стирила, децена-1 и циклогексена с циануксусным эфиром, малоновый эфир образует циклопропаны с выходами порядка 8—18%. Помимо циклопропанов в ряде случаев образуются также олефины  $\text{EtO}_2\text{CCHYCH}_2\text{CH}=\text{CHR}$ , что подтверждает радикальный механизм реакции.

### СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ РЕАКЦИЕЙ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Построение циклопропанового кольца с помощью циклоприсоединения по схеме  $2 + 1$  включает комплекс методов, общей чертой которых является то, что по своей сути все они включают стадию присоединения промежуточно образующегося карбена или карбеноидной частицы к двойной связи. Мы начнем рассмотрение с реакции Симмонса—Смита.

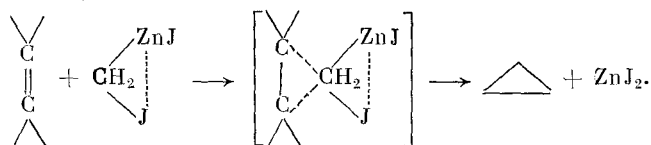
#### Реакция Симмонса—Смита [428]

Эта реакция является одним из наиболее широко распространенных методов построения циклопропанового кольца. Она заключается в действии цинк-органического реагента, приготовленного из иодистого метилена и цинк-медной пары, на ненасыщенные соединения с образованием циклопропанового кольца и была описана впервые Симмонсом и Смитом в 1958 г. [429].



Реакция проходит стереоспецифично относительно стереохимии исходных ненасыщенных соединений, обычно в мягких условиях, в эфире, как правило, не сопровождается побочными реакциями и часто приводит к хорошим выходам циклопропанов. Природа реагента из иодистого метилена и цинк-медной пары до конца не выяснена [428], обычно реагент изображают как  $\text{JCH}_2\text{ZnJ}$  (хотя возможно, что он имеет структуру  $\text{JCH}_2\text{ZnCH}_2\text{J}$  или даже представляет собой тетрамер).

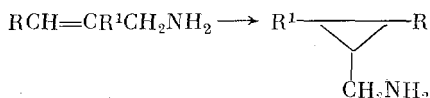
Для реакции наиболее принят одностадийный механизм, при котором квазитригональная метиленовая группа подметилцинкиодида присоединяется к  $\pi$ -связи олефина таким образом, что обе новые углерод-углеродные связи образуются одновременно.



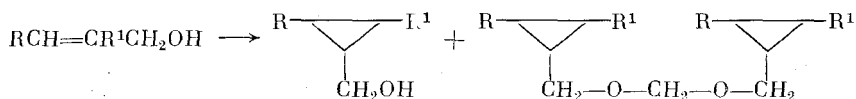


Реакция, как уже отмечалось выше, не осложняется побочными процессами и имеет общий второй порядок (первый по олефину и первый по реагенту), т. е. является бимолекулярной. Цинковый реагент является слабым электрофилом по отношению к двойной связи.

Наиболее широко реакция Симмонса—Смита используется для ненасыщенных углеводородов. Однако ее применяют и к функционально замещенным олефинам. Прежде всего в реакцию без особого труда входят олефины, функциональные заместители в которых (например, OH, OR, OCOR, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub>, NHCHO, COR, C(OR)<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>R, SO<sub>2</sub>) находятся не у двойной связи. Так, аллиламин [428] или 2-метил-3-аминопропен [430] реагирует с цинковым реагентом, давая соответствующие циклопропановые амины с выходами порядка 65—70%.

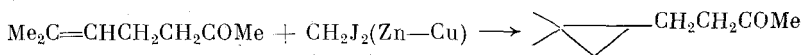


Аналогично аллиловые спирты, например, сам аллиловый спирт [431], метиллиловый спирт [430—432], *транс*-бутен-2-ол-1 [431] и другие [428] при действии цинкового реагента образуют соответствующие циклопропановые спирты и их формали.

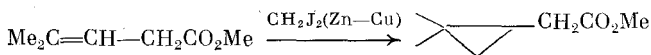


Выход формали снижается в случае более высокоатомных спиртов. Так, в случае самого аллилового спирта выход циклопропилкарбинола небольшой, основным продуктом является формаль, в случае *транс*-бутен-2-ола-1 образуется 45% формали и 20% карбинола, а из метиллилового спирта — 10% формали и 70% карбинола. В реакцию вступают и непредельные спирты, оксигруппа в которых находится не только в α,β-, но и в β,γ- или γ,δ-положениях [430, 432] [например, 4-оксибутен-1 образует 1-(β-оксиэтил)циклопропан с выходом 25%, а 6-окси-2-метилгептен-2 — 1,1-диметил-2-(δ-оксибутил)циклопропан с выходом 65%].

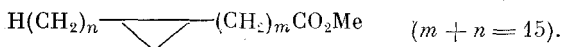
Несопряженные кетоны, например 2-метилгептен-6-он, дают 1,1-диметил-2-(3-оксобутил-4)циклопропан с выходом порядка 50% [432].



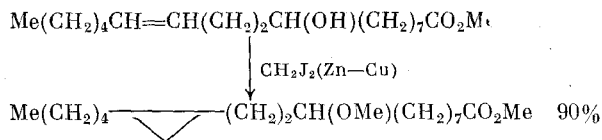
Обычным образом реагируют также несопряженные эфиры ненасыщенных кислот [433]. Таким путем из метилового эфира 4-метилпентен-3-овой кислоты была получена дигидрострекуловая кислота (DL-*цис*-9,10-метиленоктадекановая кислота) [434].



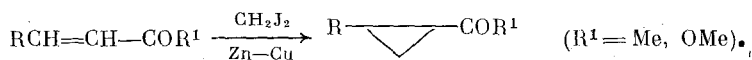
Аналогично были приготовлены с высокими выходами порядка 70—90% циклопропановые соединения из метилового эфира элаидиновой кислоты [435], метилового эфира пальмитолеиновой кислоты [436], метилового эфира вакциновой кислоты [436], метилового эфира линолевой кислоты [436] и многих других высших ненасыщенных жирных кислот [437—439].



Наличие в молекуле ненасыщенной кислоты оксигрупп не мешает реакции [440], однако оксигруппы превращаются в метоксигруппы.



Среди других ненасыщенных соединений с несопряженными группами можно отметить реакцию с диэтилацеталем акролеина [434], который реагирует с цинковым реагентом, образуя диэтилацетальформилциклопропан, однако с невысоким выходом (12%). Отметим, что сами  $\alpha,\beta$ -непредельные альдегиды полимеризуются в условиях реакции Симмонса—Смита [434]. Однако сопряженные кетоны (метилвинилкетон [441], *транс*-пентен-3-он-2 [441], 4-метилпентен-3-он-2 [430, 432, 441, 442]), эфиры сопряженных кислот (метилловый эфир коричной кислоты [442], диметилловый эфир фумаровой кислоты [442, 443]) циклопропанируются в условиях реакции Симмонса—Смита.

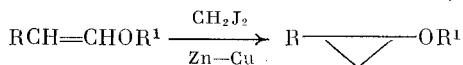


Выходы циклопропилкетонов или эфиров циклопропанкарбоновых кислот зависят от природы использованного исходного соединения. Так, 4-метилпентен-3-он-2 [430, 432, 441, 442], 3,4-диметилпентен-3-он-2 [441, 444], псевдоионон [445] и другие дают соответствующие циклопропилкетоны с выходами порядка 70—90%, в то время как метилвинилкетон [441], *транс*-пентен-3-он [441], 3,4-диметилгексен-3-он-2 [432], 2,6-диметилгептадиен-2,5-он-2 [441] образуют циклопропановые кетоны с низкими (15—20%) или умеренными (43—50%) выходами, а 3-метилциклогексен-2-он-1 [441], 3,4,4-триметилциклопентен-2-он-1 [441] или 2-изопропилиденциклопентанон [441] вовсе не вступают в реакцию. Эфиры  $\alpha,\beta$ -непредельных кислот обычно дают низкие выходы циклопропанов. Так, из метилкротоната образуется метилловый эфир циклопропанкарбоновой кислоты с выходом 9—24% [434, 442, 446] из диметилфумарата — диметилловый эфир циклопропандикарбоновой-1,2 кислоты с выходом 5% [443], из метилового эфира коричной кислоты — метилловый эфир 2-фенилциклопропанкарбоновой кислоты с выходом 7% [447, 448].

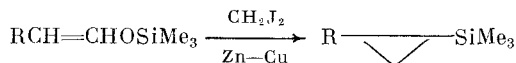
Из общих соображений (электрофильность цинкового реагента) вытекает, что циклопропанирование по Симмонсу—Смиту должно активироваться электронодонорными заместителями и дезактивироваться электроноакцепторными, однако если функциональная группа может взаимодействовать с цинковым реагентом (например, образовывать координационные связи, как это имеет место с карбонильной группой), то перенос метилена может осуществляться с достаточной скоростью даже в присутствии электроноакцепторных групп. Действительно, как отмечено выше,  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны дают высокие выходы циклопропилкетонов и даже эфиры  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот реагируют с цинковым реагентом.

Алкилвиниловые эфиры (винилметилловый эфир [449], винилэтиловый эфир [449], винилизопропилиловый эфир [449], *н*-бутилвиниловый эфир [446], *цис*- и *транс*-пропенилпропиловый эфир [446, 450]), арилвиниловые эфиры (фенилвиниловый эфир [451, 452], мезитилвиниловый эфир [452]), ацилоксиолефины (винилацетат [434, 453], изопропенилацетат [454, 455]),

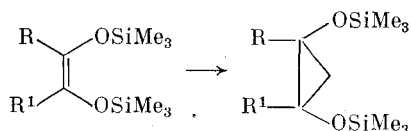
1-алкоксивиниловые эфиры (1-этоксивинилацетат [456]) и непредельные эфиры, в которых эфирная группировка отделена от двойной связи одной и более метиленовыми группами (диаллиловый эфир [457], трет.бутилаллиловый эфир [458]) при действии цинкового реагента быстро образуют соответствующие циклопропаны.



Очень легко входят в реакцию Симмонса—Смита триметилсилильные эфиры енолов. Таким путем был приготовлен с высокими выходами ряд триметилсилилциклопропиловых эфиров [243, 459, 460].



В реакцию вступают также *бис*-(триметилсилилокси)алкены [461].



Как будет показано ниже (см. главу 4), триметилсилилоксициклопропаны представляют собой исключительно ценные в органическом синтезе соединения, которые могут быть использованы как исходные реагенты для получения разнообразнейших алифатических, алициклических и других соединений.

Используя реакцию Симмонса—Смита, возможно провести частичный асимметрический синтез, поскольку перенос метилена цинковым реагентом не нарушает оптические центры, примыкающие к двойной связи [434]. Учитывая это обстоятельство и способность реагента к координированию с кислородсодержащими функциями наряду с высокой стереоселективностью переноса метилена образующимся комплексом, возможно наведение оптической активности и получение оптически активных циклопропанкарбоновых кислот при введении в реакцию оптически активных сложных эфиров непредельных кислот. Так, было показано, что (—)-ментилловые эфиры многих  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных или даже  $\beta,\gamma$ -ненасыщенных кислот дают правовращающие циклопропанкарбоновые кислоты [442]. В табл. 7 приведены общий и оптический выходы, абсолютная конфигурация циклопропанкарбоновых кислот, образующихся при циклопропанировании цинковым реагентом (—)-ментилловых эфиров некоторых непредельных кислот. Эти результаты подтверждают принятый одностадийный механизм переноса метилена и исключают двухстадийный механизм. Для комплекса реагент—субстрат в переходном состоянии принято следующее строение типа бидикло[3,1,0]структуры с цисоидной конформацией двойной связи.

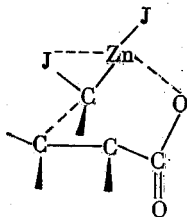


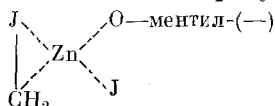
Таблица 7

Частичный асимметрический синтез циклопропанкарбоновых кислот из ментильных эфиров некоторых ненасыщенных кислот с последующим гидролизом по реакции Симмонса — Смита

(—)-Ментильный эфир кислоты	Циклопропанкарбоновая кислота		
	общий выход, %	оптический выход, %	конфигурация
Кротоновой	21,0	2,8	1S, 2S
<i>транс</i> -Пентен-3-овой	54,5	—	1R, 2S
3-Метилбутен-2-овой	16,5	—	S
Фумаровой	14,0	6,4	1S, 2S
<i>транс</i> -4-Фенилбутен-3-овой	35,0	1,4	1R, 2S
Коричной	33,0	9,3	1R, 2R

Именно в случае такой структуры переходного состояния  $(+)(1S, 2S)$ -и  $(+)(1R, 2S)$ -конфигурации будут преобладать над соответствующими  $(-)$ -энантиомерами. Кажущаяся аномалия в случае эфира коричной кислоты может быть также объяснена с учетом влияния фенильной группы [462]. Циклопропанирование  $(-)$ -ментильных эфиров *транс*-коричных кислот  $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{CH=CHCO}_2\text{-ментил-}( - )$  [ $X = \text{H, Me, MeO, Br, Cl, F, Me}_2\text{N}$  и  $\text{NO}_2$  [463]] привело к 2-(*p*-X-фенил)циклопропанкарбоновым кислотам (после гидролиза первоначально образующихся  $(-)$ -ментильных эфиров) с абсолютной конфигурацией  $(-)(1R, 2R)$ , оптический выход составил для  $X = \text{H}$  10,9%. Циклопропанирование соединений с  $X = \text{F, Me}_2\text{N}$  и  $\text{NO}_2$  не прошло.

Частичный асимметрический синтез можно осуществить также при проведении реакции в присутствии  $(-)$ -ментола [442]. В этом случае цинковый реагент сначала образует комплекс (или цинкат) с  $(-)$ -менолом.

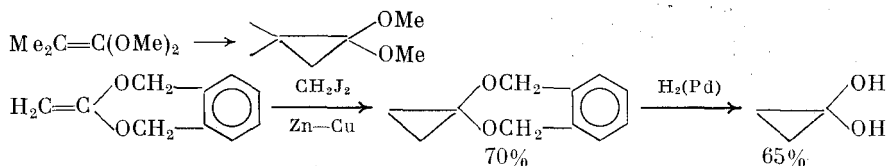


При реакции комплекса с  $\alpha, \beta$ -ненасыщенными кетонами или эфирами  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кислот образуются левовращающие циклопропилкетоны или циклопропанкарбоновые кислоты (или их эфиры), но с низкими синтетическими и оптическими выходами. Абсолютная конфигурация полученных циклопропанов относится к R или RR. Образование комплекса подтверждается тем, что метильный эфир  $(-)$ -ментола не вызывает оптической активности при введении его в реакционную смесь.

Непредельные силаны достаточно легко циклопропанируются реагентом Симмонса—Смита. В условиях реакции из триметилвинилсилана образуется циклопропилтриметилсилан с выходом 30—50% [464, 465]. Однако обычная методика не применима к винилсиланам, содержащим гидролитически неустойчивые группы. Модифицирование методики заменой порошкообразного цинка на гранулированный цинк и исключение водных растворов на всех стадиях синтеза позволило распространить метод Симмонса—Смита на винилалкоксисиланы и получить циклопропилсилан с выходом порядка 90%



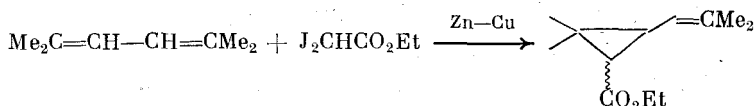
(оксиметил)бензола — кеталь циклопропанона и 1,2-бис-(оксиметил)бензола [470].



От кеталей циклопропанола можно перейти к гидрату циклопропанона. Этот путь является одним из наиболее простых путей синтеза циклопропанов и их производных.

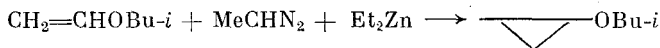
Описаны цинковые реагенты типа  $\text{RCHJ}(\text{ZnJ})$  и  $\text{ArCHJ}(\text{ZnJ})$  [428]. Они реагируют с олефинами аналогично  $\text{CH}_2\text{J}(\text{ZnJ})$ , однако их использование для синтеза функционально замещенных циклопропанов пока не отмечено.

Приведен единственный очень интересный пример использования для построения функционально замещенных циклопропанов этилового эфира дииодуксусной кислоты и цинк-медной пары. При действии этого реагента на 1,1,4,4-тетраметилбутadiен-1,3 образуется этиловый эфир DL-хризантемовой кислоты [471].

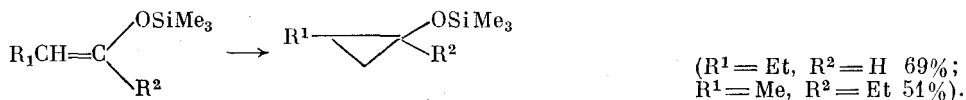


Был предложен ряд вариантов проведения реакции Симмонса—Смита. По одному из них вместо иодистого метилена используют диазосоединения в присутствии иодистого цинка в эфире [472]. Этот вариант был использован для синтеза функционально замещенных циклопропанов. Таким путем, например, был получен этиловый эфир DL-хризантемовой кислоты действием диазоуксусного эфира на 1,1,4,4-тетраметилбутadiен-1,3 в присутствии цинк-медной пары [473].

По второму варианту используют иодистый метилен и диэтилцинк в эфирном растворе [474]. Этот вариант особенно пригоден, когда необходимо использовать замещенный иодистый метилен. Например, при действии реагента, приготовленного из этилидениодида и диэтилцинка на винилизобутиловый эфир, с выходом 96% образуется смесь *цис*- и *транс*-циклопропанов (отношение *цис* : *транс* = 2, 3) [475, 476].



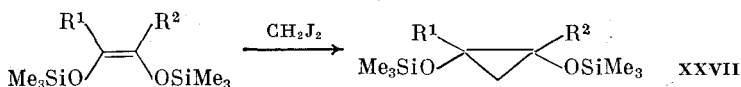
Сочетание диэтилцинка с хлориодметаном при 0—5° С в присутствии воздуха было применено для получения триметилсилилоксициклопропанов [477].



Синтез 1-триметилсилилокси-1-(*n*-анизил)циклопропана был осуществлен действием иодистого метилена и диэтилцинка на 1-триметилсилилокси-1-(*n*-анизил)этилен [478].

Следует отметить, что основным недостатком реакции Симмонса—Смита является трудная воспроизводимость приготовления равноактивных образ-

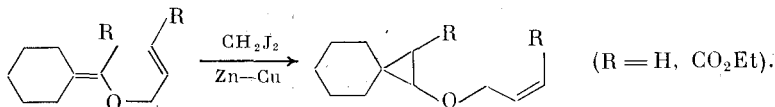
пов цинк-медной пары. Поэтому в разное время было предложено несколько способов приготовления этой пары, различающихся главным образом по исходной форме меди (в четырех наиболее распространенных методиках применяют окись меди [428, 429, 479], сульфат меди [479, 480], моногидрат ацетата меди [481] и полухлористую медь [482]) по условиям осаждения меди на порошкообразном цинке. С целью добиться воспроизводимых стандартных результатов в реакции Симмонса—Смита прежде всего с функциональными олефинами (в основном триметилсилильными эфирами енолов) была предложена еще одна модификация этой реакции, заключающаяся в использовании вместо медной пары цинк-серебряной пары [483, 484]. Этот вариант позволяет получать многие функционально замещенные циклопропаны с более высокими и устойчивыми выходами, чем по первоначальной методике с использованием цинк-медной пары. Это относится к  $\alpha,\beta$ -непредельным кетонам, простым и сложным енольным эфирам. Для иллюстрации приведем некоторые данные о сравнительном изучении реакции Симмонса—Смита с использованием цинк-медной и цинк-серебряной пар для метилирования 1,2-*bis*-триметилсилильных производных этиленов и образования циклопропанов типа XXVII [244].



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход XXVII, %		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход XXVII, %	
		Zn—Cu	Zn—Ag			Zn—Cu	Zn—Ag
Me	H	25	65	<i>t</i> -Bu	H	25	60
Et	H	45	70	Ph	H	8	10
<i>n</i> -Pr	H	55	70	Et	Me	45	70
<i>i</i> -Pr	H	25	70	<i>n</i> -Pr	Me	40	60

Как видно из приведенных данных, во всех случаях выходы циклопропанов выше при использовании цинк-серебряной пары. Реакция проходит нестереоспецифично.

В заключение отметим еще один пример реакции Симмонса—Смита с циклогексиденаллиловыми эфирами в присутствии цинк-медной пары. Из двух двойных связей, содержащихся в таких молекулах, вступает в реакцию только связь, сопряженная с кислородом [485].



### Каталитическая реакция диазосоединений с олефинами [347—354]

Выше мы рассмотрели способы синтеза циклопропанов путем элиминирования азота из пиразолинов, которые получают обычно при реакции диазосоединений с непредельными соединениями в отсутствие катализаторов. В настоящее время реакцию между олефинами и диазосоединениями чаще всего

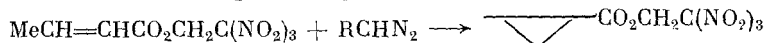
проводят в присутствии катализаторов, которые способствуют образованию из диазосоединений карбенов, которые уже непосредственно реагируют по двойной связи.

Таковыми катализаторами являются порошок меди, соли двухвалентной и одновалентной меди [345, 346]. В последнее же время обнаружены новые высокоэффективные катализаторы разложения диазосоединений, такие, как комплексы палладия [486—488], родия [489] и кобальта [490]. Реакция в этом случае проводится термokatалитическим разложением диазосоединения в среде олефина, при этом реагирующей частицей является комплекс карбена с катализатором и олефином [491]. Это подтверждается влиянием лигандов катализатора на стереоселективность [457, 492] и региоселективность [490, 493], влиянием концентрации на выход и распределение продуктов реакции [494—497], образованием оптически активных продуктов при использовании хиральных катализаторов [352, 490, 498, 499], появлением продуктов взаимодействия карбенов с лигандами [500—502], наконец, кинетическими измерениями [503]. Карбеновые комплексы обладают более низкой реакционной способностью, чем карбены, но имеют большую электрофильность.

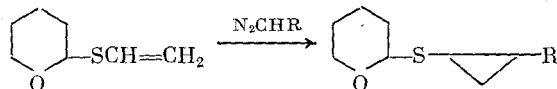
При использовании меди и ее соединений вопрос об истинном электронном состоянии меди в катализаторе остается не до конца выясненным. Можно было бы думать, что истинное каталитическое действие проявляет одновалентная медь [493, 500—509], однако в присутствии перекисей, которые могут окислять одновалентную медь, и при исключении свободнорадикальных процессов растворимые соли двухвалентной меди катализируют процесс образования карбенов и повышают выходы циклопропанов [510, 511].

Использование медных и других катализаторов позволяет прежде всего резко снизить температуру реакции диазосоединений с олефинами.

Прямой метод образования циклопропанов позволяет получать функционально замещенные циклопропаны быстро и с высокими выходами. Можно отметить ряд интересных примеров. Так, при действии на  $\beta,\beta,\beta$ -тринитроэтиловый эфир кротоновой кислоты диазоалканов получают с хорошими выходами трудно доступные иным путем  $\beta,\beta,\beta$ -тринитроэтиловые эфиры замещенных циклопропанкарбоновых кислот [512].

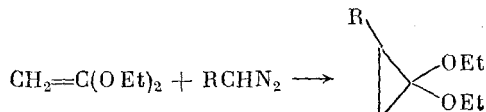


При действии диазоалканов в ксилоле при  $140^\circ\text{C}$  в присутствии порошка меди на тетрагидропиранил-2-винилсульфид с выходом 50% образуется главным образом *транс*-2-(2-тетрагидропиранилтио)циклопропан [513].



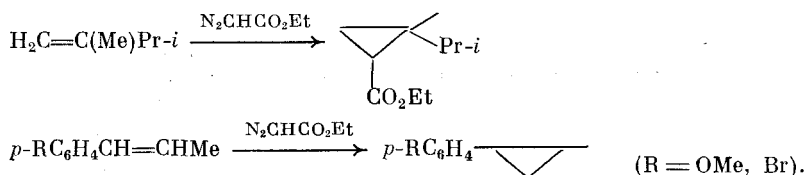
При введении в реакцию в тех же условиях диазоуксусного эфира образуется смесь 3-карбэтоксипиразола, 1,2,3-трикарбэтоксциклопропана и 1-(2-тетрагидропиранил)циклопропана (выход 10—30%, смесь *цис-транс*-изомеров в отношении 4 : 3).

Диазоалканы реагируют также с диэтилацеталем кетена с непосредственным выделением азота и образованием циклопропанонацеталей [514].



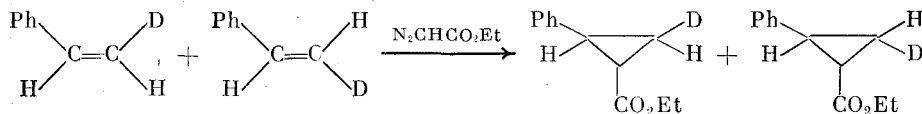


Наиболее широко в синтетической практике используются, однако, не диазоалканы, а диазоуксусный эфир. Реакция проводится обычно как жидкофазное разложение диазоуксусного эфира в присутствии катализаторов или без них. Метод был широко использован в приложении к разнообразным олефинам и позволил получать различные циклопропанкарбоновые кислоты и их производные. В реакцию с диазоуксусным эфиром вступают разнообразные олефины. Так, при нагревании 1,1-дизамещенных этиленов (2,3-диметилбутена-1 или 2,3,3-триметилбутена-1) с диазоуксусным эфиром при 100–110° С в присутствии медной бронзы и сульфата меди с выходами порядка 60–65 % образуются 1-карбэтокси-2-метил-2-алкилциклопропаны [515]. 1-Арил-2-алкилэтилены (1-*n*-R-фенил-2-метилэтилен) превращаются при действии диазоуксусного эфира в присутствии меди в 1-арил-2-алкилциклопропаны [516].



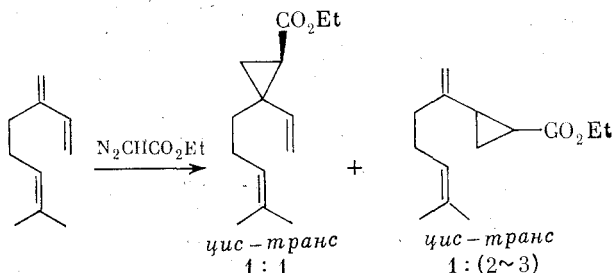
Таким способом при нагревании в присутствии сульфата меди 1,1-дизамещенных олефинов и диазоуксусного эфира был получен ряд 1-карбалкокси-2,2-диалкилциклопропанов [317]. В этих условиях *цис*- и *транс*-изомеры олефинов образуют смесь *цис-транс*-изомерных циклопропанов, обычно с преобладанием последних [517–520].

Метод был использован для синтеза дейтерированных циклопропанкарбоновых кислот. Например, при нагревании (80° С) смеси *цис*- и *транс*-β-дейтеростиролов с диазоуксусным эфиром в бензоле в присутствии меди получают смесь *цис*- и *транс*-1-карбэтокси-2-фенил-3-дейтероциклопропанов [521].



Алкенилфураны [522], 1-ферроценил-1-метилэтилен [523] образуют при реакции с диазоуксусным эфиром соответствующие эфиры фурил- и ферроценилциклопропанкарбоновых кислот.

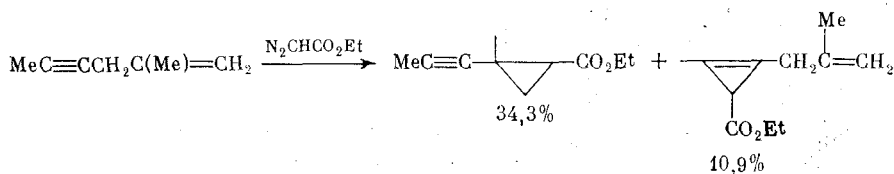
При реакции мирцена с диазоуксусным эфиром атака реагента проходит предпочтительно по наименее замещенной двойной связи [524].



Общий выход достигает 50—60%. При проведении реакции в кипящем кислороде соотношение продуктов реакции по метиленовой группе к продуктам реакции по винильной группе составляет 1 : 4, а при проведении реакции в присутствии сульфата меди при 20—25° С — 1 : 1,5. Соотношение *цис-транс*-изомеров продуктов присоединения по метиленовой группе в обоих случаях равно 1, а *цис-транс*-изомеров продуктов присоединения по винильной группе — в первом случае 3, а во втором 2. Таким образом, в данном примере присоединение карбэтоксиметилена проходит главным образом по менее экранированной двойной связи, т. е. основную роль играют стерические факторы.

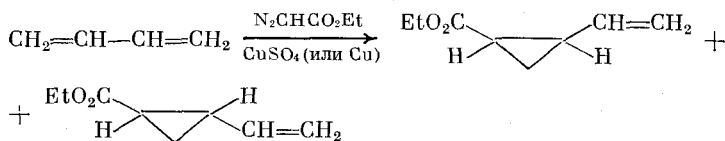
При конкурентной реакции смесей олефинов и ацетиленов с диазоуксусным эфиром ацетилены оказываются более реакционноспособными [520]. Так, при проведении реакции в присутствии сульфата меди отношение эфиров циклопропенкарбоновой кислоты и циклопропанкарбоновой кислоты в случае смеси октина-4 и *транс*-октена-4 составляет 3. Однако при проведении фотохимической реакции это же отношение становится равным 0,13; т. е. олефины в этих условиях более реакционноспособны, чем ацетилены.

Интересно, что енины реагируют с диазоуксусным эфиром предпочтительно по двойной связи [525—528].

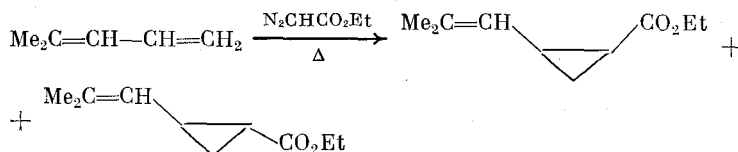


В ряде работ изучена реакция разложения диазоуксусного эфира в среде сопряженных диеновых углеводородов в присутствии солей меди или медного порошка [529—537]. В результате этой реакции образуются эфиры винилциклопропановых кислот. Этот метод является общим для синтеза таких функционально замещенных винилциклопропанов.

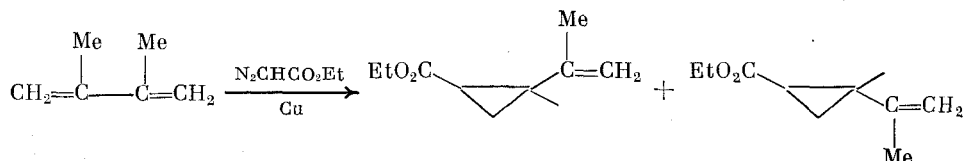
Бутадиен реагирует с диазоуксусным эфиром в отсутствие катализаторов при 100° С, а в присутствии сульфата меди при комнатной температуре. Реакция проходит только по одной двойной связи и образуется смесь эфиров *цис-транс*-2-винилциклопропанкарбоновой кислоты с выходом 20—38%, соотношение изомеров 55 : 45 соответственно [529—531, 533].



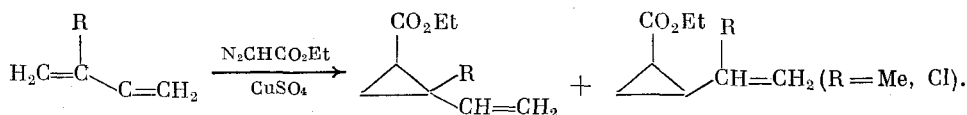
Присоединения в положение 1,4 никогда не наблюдалось. Также никогда не наблюдалось присоединения по обоим двойным связям алифатических диенов-1,3. 4-Метилпентадиен-1,3 образует с диазоуксусным эфиром только продукты реакции по концевой (наименее экранированной) двойной связи — *цис*- и *транс*-1-карбэтокси-2-изобутирилциклопропан с выходом 36% [345, 538].



В присутствии меди или сульфата меди диазоуксусный эфир реагирует с 2,3-диметилбутadiеном-1,3, давая смесь *цис-транс*-изомеров 1-карбэтокс-2-метил-2-изопропенилциклопропана [536, 539, 540].

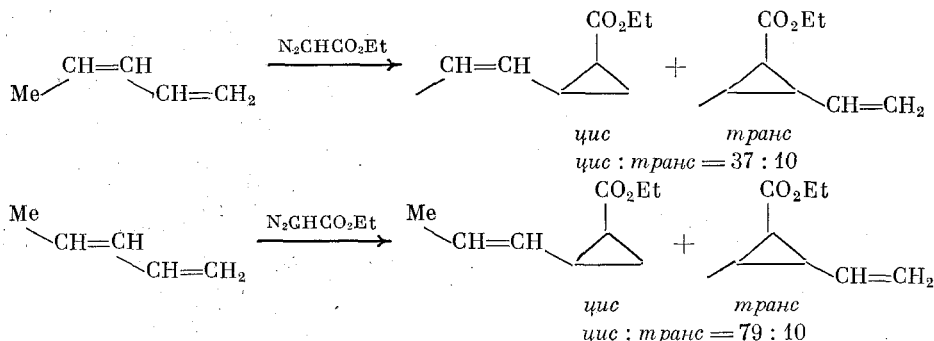


Циклопропанирование изопрена [533, 541] или хлоропрена [541] проходит предпочтительно по связи, несущей заместитель (метил или хлор), с образованием 1-карбэтокс-2-R-2-винилциклопропанов и 1-карбэтокс-2-β-R-винилциклопропанов в отношении (67—68) : (33—32).



Таким образом, здесь преобладает влияние электронного эффекта заместителей.

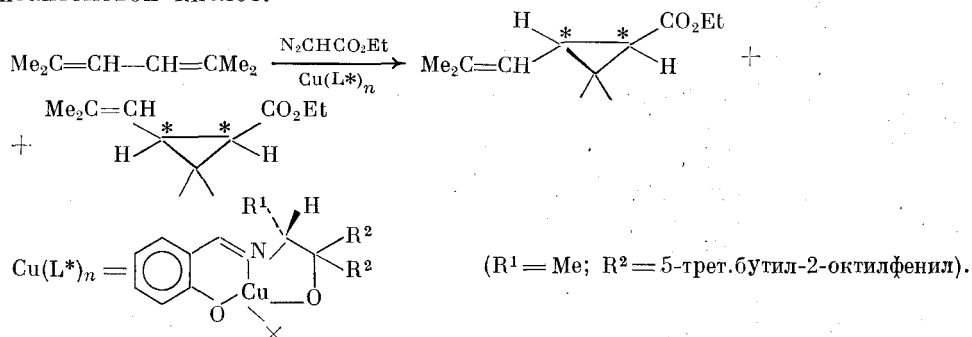
Аналогичная картина наблюдается при действии диазоуксусного эфира на *цис*- и *транс*-изомеры 1-метилбутadiена-1,3 [541, 542].



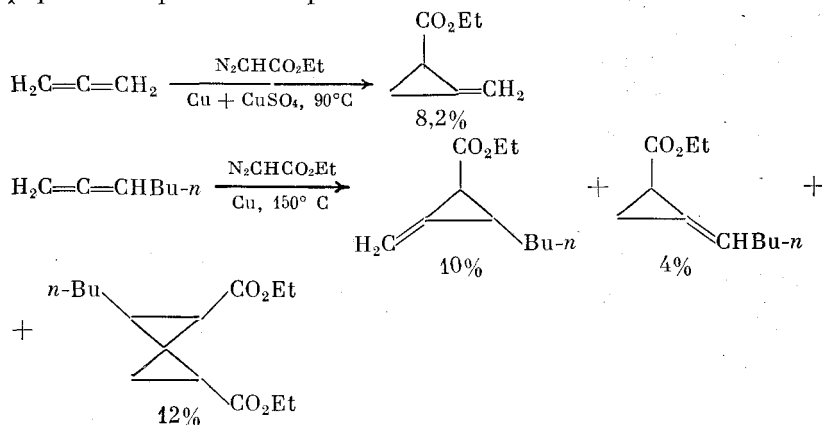
Однако в случае *цис*-1-хлорбутadiена-1,3 реакция проходит значительно более региоселективно: соотношение образующихся 1-карбэтокс-2-β-хлор-винилциклопропана и 1-карбэтокс-2-хлор-3-винилциклопропана составляет 97 : 7. Это объясняется тем, что хлор, будучи сильно электроотрицательным заместителем, благодаря значительному  $-I$  эффекту дезактивирует двойную связь, несущую хлор.

Использование в реакции *l*-ментилового эфира диазоуксусной кислоты и комплексы меди с оптически активными лигандами позволяет получать смесь диастереомеров с преобладанием какой-либо из оптически активных форм. Таким образом, в этом случае имеет место явление оптической индукции.

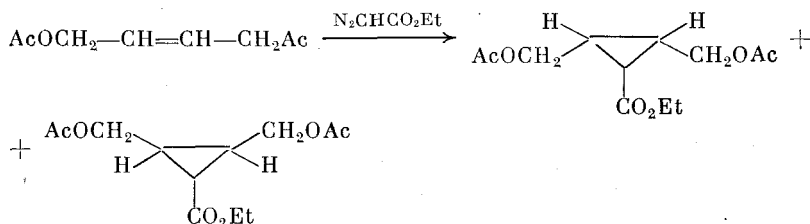
Это обстоятельство было использовано для частичного асимметрического синтеза хризантемовой кислоты из 1,1,4,4-тетраметилбутадиена-1,3 [543, 544]. Так, применение *l*-ментилового эфира диазоуксусной кислоты и катализатора с оптически активным лигандом R-конфигурации привело к образованию в основном (выход 89,9%) смеси правовращающих форм *цис*- и *транс*-хризантемовой кислот.



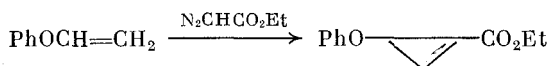
Аллен и его гомологи реагируют при нагревании в автоклаве в присутствии медного порошка или смеси его с сульфатом меди, при этом с низкими выходами образуются эфиры метиленициклопропановых кислот или их смеси с эфирами спиропентанкарбоновых кислот [544—546].



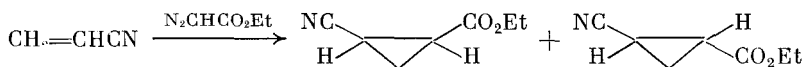
В реакции с диазоуксусным эфиром могут участвовать и функционально замещенные олефины. Это открывает путь к синтезу полифункционально замещенных циклопропанов. Например, ацетат *цис*-бутендиола гладко взаимодействует с диазоуксусным эфиром, образуя смесь *цис-транс*-изомеров 1-карбэтокси-2,3-бис-(ацетоксиметил)циклопропана [547—549].



Винилфениловый эфир также реагирует с диазоуксусным эфиром, образуя 1-карбэтокси-2-феноксциклопропан [550, 551].

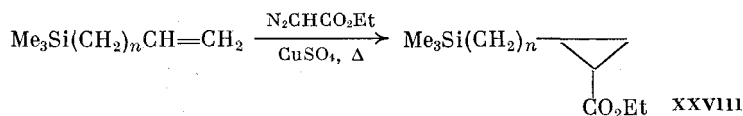


При нагревании (150—170° С) диазоуксусного эфира с акрилонитрилом образуется смесь *цис-транс*-изомеров 1-карбэтокси-2-цианциклопропанов в отношении 1 : 1,27 [552].



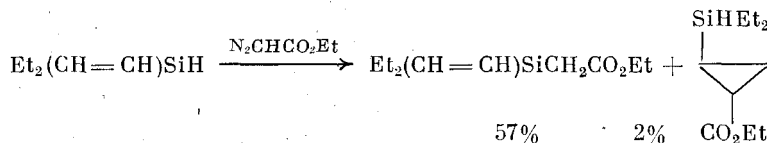
В данном случае реакция идет через образование 3-циан-5-карбэтокси-2-пиразолина, который может быть выделен.

Показано, что при кипячении смеси силанов типа  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$  с диазоуксусным эфиром в присутствии сульфата меди образуется смесь эпимерных силансодержащих циклопропанов типа XXVIII [553—555].



$n$	0	1	2	4
Выход XXVIII, %	12	66	54	50

Однако реакция диэтилвинилсилана протекает предпочтительно по типу внедрения в связь Si—H карбэтоксикарбена [556].



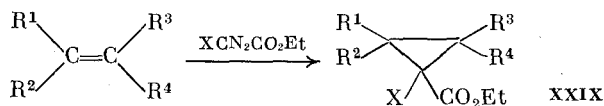
Изучение конкурентных реакций винилтриметилсиланов с диазоуксусным эфиром при 90—110° С показало, что изменение константы относительной скорости реакции симбатно изменению константы относительной скорости реакции этих же силанов с дихлоркарбеном (табл. 8) [554, 557].

Таблица 8

Зависимость относительной скорости реакции  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$  с карбенами от величины  $n$  и природы карбена

$n$	$:\text{CHCO}_2\text{Et}$	$:\text{CCl}_2$
0	0,52	0,0974
1	1,00	1,00
2	2,96	4,97
3	1,44	1,20

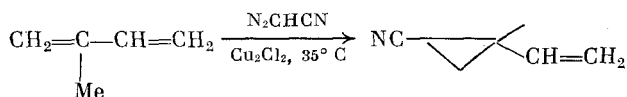
Кроме диазоуксусного эфира, в реакции были использованы также некоторые замещенные диазоуксусные эфиры. Так, показано, что галоген-диазоуксусные эфиры разлагаются в среде углеводородов при облучении УФ-светом и дают 1-карбэтокси-1-галогенциклопропаны XXIX [558].



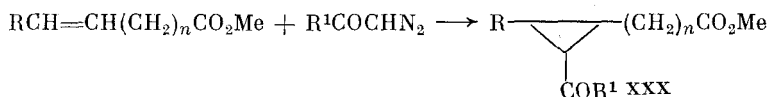
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Конфигурация XXIX	Выход XXIX, %		
					X = Cl	X = Br	X = J
Me	Me	H	H	—	14	34	40
Me	H	Me	H	<i>транс</i>	15	47	45
Me	H	Me	H	<i>цис</i>	15	45	43
Me	Me	H	Me	—	—	51	45
Me	Me	Me	Me	—	—	46	42

Для *цис*- и *транс*-бутенов реакция проходит стереоспецифично по двойной связи как *цис*-присоединение.

Нитрил диазоуксусной кислоты также способен реагировать с олефинами с образованием цианциклопропанов [559, 560]. Однако этот реагент значительно менее активен, чем диазоуксусный эфир, и выходы цианциклопропанов невысоки. Так, из изопрена и нитрила диазоуксусной кислоты в присутствии полухлористой меди при 35° С была получена смесь стереоизомеров 1-циан-2-метил-2-винилциклопропана с выходом только 10%.



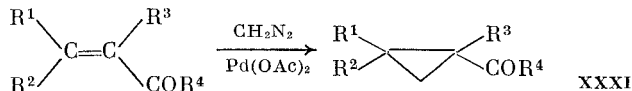
Наконец, отмечено, что диазоацетон и 1-диазопентанон-2 способны реагировать с некоторыми эфирами высших непредельных жирных кислот (таких, как олеиновая, элаидиновая), давая соответствующие циклопропановые производные XXX, содержащие алкоксильную группу, связанную непосредственно с циклопропановым кольцом, и карбалкоксильную группу, находящуюся в боковой цепи [561].



R	R <sup>1</sup>	n	Выход XXX, %
H	CoMe	8	15
H	CoPr-n	8	30
Me (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>	CoMe	7	17

Широкие возможности открывает использование в качестве катализатора реакции между олефинами и диазосоединениями Pd(OAc)<sub>2</sub> [487, 488]. Реакция

проходит строго стереоспецифично по отношению к двойной связи (*цис*-присоединение) и приводит к соответствующим циклопропанам типа XXXI с очень высокими выходами, причем в реакцию вступают не только углеводороды, но и  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны и эфиры  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот. Единственным ограничением является то, что трехзамещенные олефины не вступают в реакцию в этих условиях.

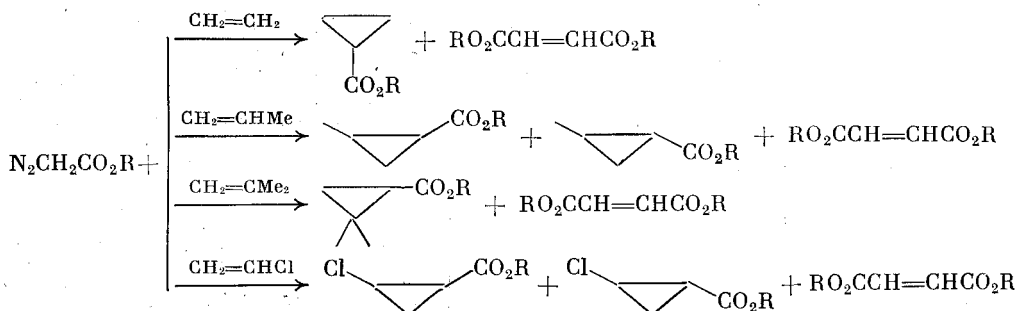


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Выход XXXI, %	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Выход XXXI, %
Ph	H	H	Ph	98	H	Ph	H	OEt	85
Ph	H	H	Me	85	Me	H	H	OMe	89
Ph	H	H	OEt	90	H	H	Me	OMe	88

3,4-Диметилпентен-3-он-2 и метиловый эфир 2,4-диметилбутен-3-овой кислоты не реагируют с диазометаном в присутствии  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ .

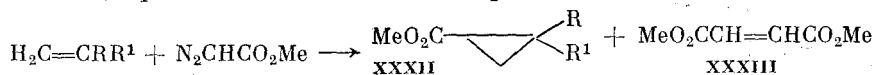
Описанные выше способы жидкофазного пиролиза диазосоединений в присутствии олефинов, однако, непригодны в обычном оформлении для низших газообразных или легкокипящих олефинов, для которых возможно только проведение реакции при повышенном давлении (см., например, приведенный выше пример для аллена). Недавно был разработан метод, позволяющий проводить реакцию между газообразными олефинами и алкилдиазоацетатами в проточном реакторе при атмосферном давлении и температуре от 50 до 200° С в присутствии в качестве катализатора пемзы с нанесенным в количестве 10% сульфатом меди (или окиси меди) [517, 562—566]. Это позволило впервые подробно исследовать реакцию между алкилдиазоацетатами и газообразными олефинами и разработать одностадийный способ синтеза эфиров низших циклопропанкарбоновых кислот, пригодный для промышленности.

Этилен, пропилен, изобутилен и винилхлорид гладко реагируют в приведенных выше условиях, образуя соответствующие эфиры циклопропановых кислот с выходами 20—52% (в случае дизамещенных производных образуются смеси *цис-транс*-изомеров).



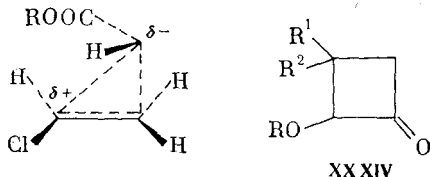
Наряду с эфирами циклопропанкарбоновой кислоты XXXII образуются эфиры фумаровой и малеиновой кислот XXXIII.

Состав продуктов реакции при мольном соотношении метилдиазоацетат : олефин = 1 : (90—100), катализаторе 10% CuO на пемзе, температуре 55—200° С, времени контакта 5 сек. приведены ниже.



R	R <sup>1</sup>	Выход XXXII, % (конфигурация)	Выход XXXIII, %
H	H	20—25	15
H	Me	35—40 (смесь <i>цис-транс</i> )	8—10
Me	Me	50—55	8—10
H	Cl	13—18 ( <i>транс</i> ) 5—6 ( <i>цис</i> )	15—20

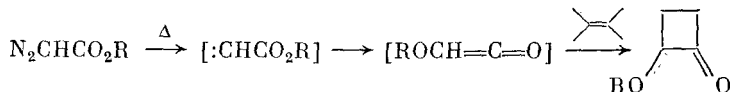
Следует отметить, что в случае пропилена образуется смесь почти равных количеств *цис*- и *транс*-изомеров соответствующих циклопропанкарбоновых кислот, а в случае винилхлорида всегда преобладает *транс*-изомер. Метилдиазоацетат дает при реакции большие выходы эфиров циклопропанкарбоновых кислот, чем этилдиазоацетат и в особенности бутилдиазоацетат. Как следует из приведенных данных, активность олефинов увеличивается с накоплением метильных групп у двойной связи. Необычно высокую активность винилхлорида объясняют способностью хлора стабилизировать частичный положительный заряд на соседнем атоме углерода в переходном комплексе.



Такая стабилизация должна понижать энергию переходного состояния.

Было изучено также термическое взаимодействие алкилдиазоацетатов с олефинами и установлено, что с повышением температуры ускоряется разложение диазоацетатов, увеличивается газо- и смолообразование, снижаются выходы эфиров циклопропанкарбоновых кислот (до 8—25% при 200° С и до 2,5—10% при 375° С), появляются изомерные эфирам циклопропанкарбоновых кислот алкоксициклобутаноны XXXIV (выходы их достигают 13—15% при 250—270° С, при 375° С они не образуются).

Образование алкоксициклобутанонов объяснено присоединением к олефинам алкоксикетонов, которые получают при перегруппировке Вольфа алкоксикарбонилкарбенов.



Возможность протекания этой перегруппировки указывает на синглетное состояние промежуточно образующихся карбалкоксикарбенов. Это предположение подтверждается тем, что в случае изобутилена и бутилдиазоацетата, когда перегруппировка карббутоксикарбена в кетон стерически за-





Реакция в газовой фазе между алленом и алкилдиазоацетатами над  $\text{CuO}$  или  $\text{CuSO}_4$  приводит к эфирам метиленициклопропанкарбоновой кислоты и эфирам спиропентандикарбоновых кислот. Однако выходы продуктов реакции значительно выше, чем при проведении реакции в жидкой фазе (в автоклаве), и достигают в оптимальных условиях для эфиров метиленициклопропанкарбоновых кислот 50 %.

Недавно было изучено циклопропанирование олефинов диазоалканами в присутствии катализаторов на основе  $\text{Ni(O)}$  и  $\text{Pd(O)}$  типа  $\text{ML}_2$ , где  $\text{M} = \text{Ni}$  или  $\text{Pd}$ , а  $\text{L} = t\text{-BuNO}$  или диазофлуорен, и типа  $\text{NL}_4$ , где  $\text{L} = \text{PPh}_3$  [567]. Было установлено, что диазометан не дает устойчивых комплексов с системами на основе  $\text{Ni(O)}$  или  $\text{Pd(O)}$ , однако в их присутствии при  $100^\circ \text{C}$  метилакрилат и диэтилмалеат образуют соответствующие циклопропаны. Одновременно проходит реакция внедрения, и образуется метиловый эфир кротоновой кислоты (табл. 9).

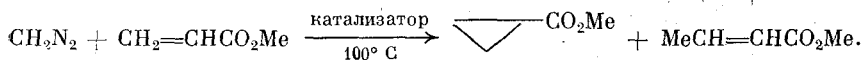


Таблица 9

Соотношение циклопропанов и олефинов при реакции метилакрилата с диазометаном в присутствии различных катализаторов

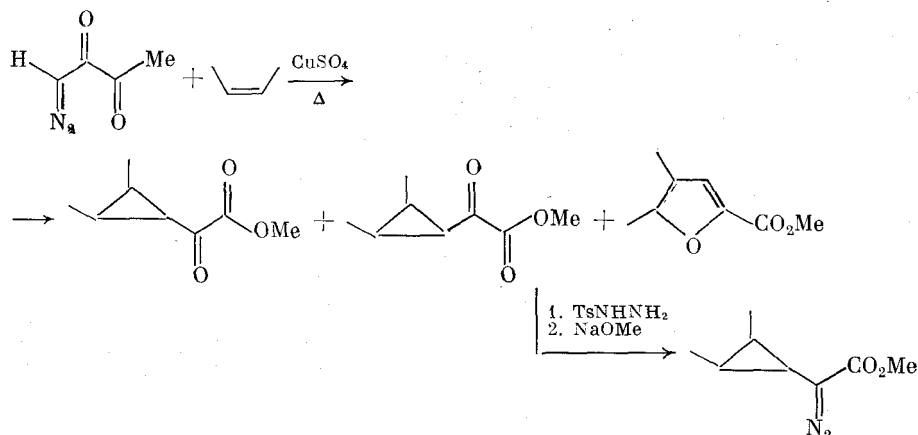
Катализатор	Выход, %		Катализатор	Выход, %	
	пропана	олефина		пропана	олефина
$\text{Ni}(t\text{-BuNO})_2$	66,5	20,4	$\text{Pd}(t\text{-BuNO})_2$	0,9	24,4
$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$	72,0	7,1	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	1,3	0,2

В отсутствие катализаторов диазометан присоединяется к метилакрилату, образуя 3-карбметокси-2-пиразолин, который не превращается далее в циклопропан.

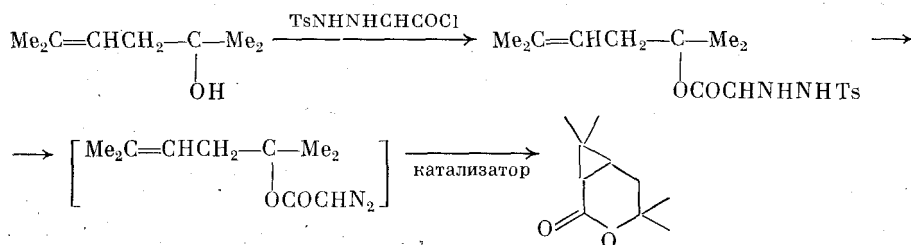
Как видно из табл. 9, в реакции с диазометаном катализаторы на основе  $\text{Ni(O)}$  значительно превосходят катализаторы на основе  $\text{Pd(O)}$  в отношении реакции циклопропанирования.

Как видно из изложенного выше материала, реакция между диазосоединениями и олефинами протекает весьма сложно. Реагирующей частицей могут являться карбены (особенно при фотохимическом ведении реакции), реакция может протекать через промежуточное образование пиразолинов, а в присутствии катализаторов несомненно играют роль комплексы диазосоединений с олефинами и катализаторами. Однако поскольку реакции большей частью протекают стереоспецифично по отношению к двойной связи, можно полагать, что в большинстве случаев мы имеем дело с согласованными процессами типа перициклических (в частном случае хелетропных) реакций.

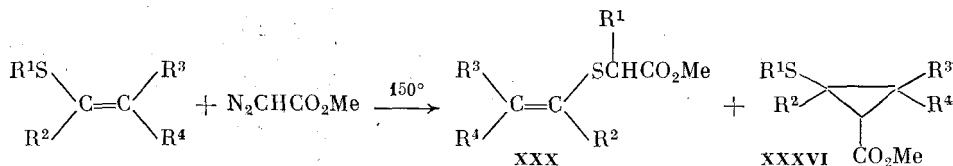
Среди некоторых новых вариантов реакций олефинов с диазосоединениями привлекает возможность синтеза диазосоединений циклопропана путем взаимодействия метилового эфира 3-диазопировиноградной кислоты с олефинами в присутствии сульфата меди с последующей обработкой полученного кетона тозилгидразином [568].



Недавно предложен новый метод синтеза оптически активного дигидрохризантемолактона (с оптической чистотой 6,4%) расщеплением диазоацетата 2,5-диметилгексен-4-ола-2 при кипячении в циклогексане в присутствии хирального катализатора *бис*-(S)-N-(1-фенил-2-*n*-толилэтил)салицилаламмиаката меди [569].



Основным недостатком реакции олефинов с диазосоединениями, как и в случае пиролиза пиразолинов, является то, что в ряде случаев эта реакция приводит к преобладающему выходу олефинов XXXV (за счет реакции внедрения) вместо образования циклопропанов типа XXXVI [570].



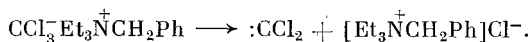
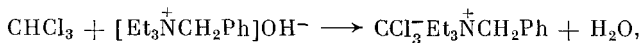
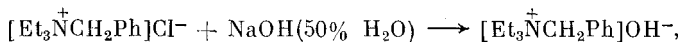
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Выход, %		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Выход, %	
				XXXV	XXXVI					XXXV	XXXVI
Me	H	Me	Me	—	12	<i>i</i> -Pr	Me	Me	H	36	Следы
Et	H	Me	Me	21	3	<i>t</i> -Bu	H	Me	Me	38	10
Et	Me	H	Me	29	5	Ph	H	H	H	—	58
Et	H	H	Me	25	18	Ph	H	Me	Me	—	15
<i>i</i> -Pr	H	Me	Me	32	15						

### Циклопропанирование галогенкарбенами

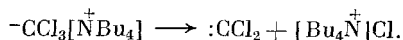
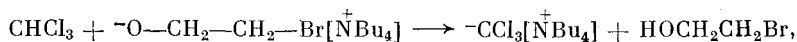
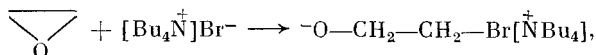
Циклопропанирование галогенкарбенами в настоящее время бурно развивается и находит все более и более широкое применение для синтеза функционально замещенных циклопропанов. Особенно широко используются дигалогенкарбены, для генерирования которых помимо традиционных приемов [347, 348, 571, 572], т. е. действия на полигалогенсоединения алколютов щелочных металлов в спиртовых растворах, металлоорганических соединений в эфире или углеводородных растворителях, предложено использовать действие на полигалогенные производные водных растворов едкого натра в присутствии ТЭБА (реакция Макоша) и других аммонийных, фосфониевых солей, а также краун-эфиров [571—578]. Этот вариант в настоящее время приобрел основное значение в синтезе дигалогенциклопропанов и практически вытеснил прочие способы генерирования дигалогенкарбенов.

Примеры проведения реакций дихлоркарбена в двухфазной системе весьма многочисленны. Применение солей тетраалкиламмония и краун-эфиров как катализаторов в двухфазном методе генерирования дихлоркарбена (эти же катализаторы могут быть использованы в гомофазном методе [573—578]) настолько упростило эту процедуру, что дихлоркарбен стал в настоящее время самым доступным из всех известных циклопропанирующих средств. Исходными реагентами в синтезе дихлоркарбена в двухфазном методе являются хлороформ и 50%-ный раствор едкого натра в воде, в гомофазном — окись этилена и хлороформ.

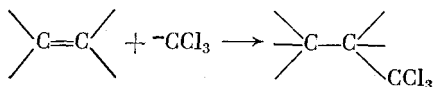
Предложен следующий механизм межфазного катализа генерирования дигалогенкарбенов солями тетраалкиламмония в двухфазной среде [579]:



Для каталитического генерирования дихлоркарбена в гомогенной среде солями тетраалкиламмония предложен следующий механизм [576]:

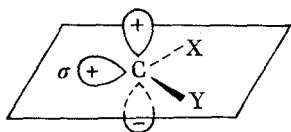


Подтверждением предложенных механизмов служит только тот факт, что в случае генерирования дихлоркарбена в присутствии олефина, содержащего заместители, активирующие двойную связь, иногда наблюдается присоединение не дихлоркарбена, а трихлорацетат-аниона, образующегося на первой стадии реакции в соответствии с предложенными механизмами.



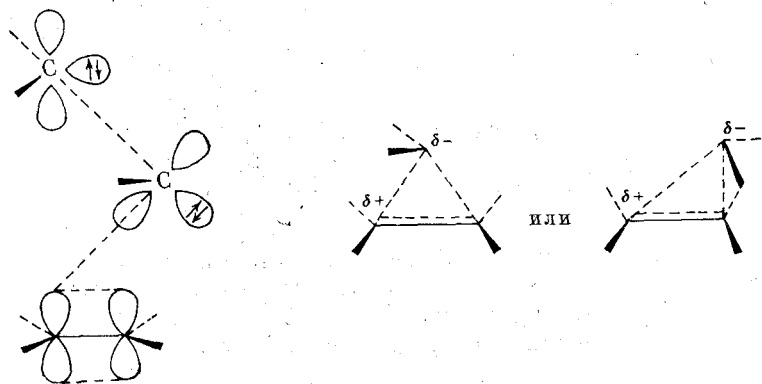
Несомненно, что для точного выяснения механизма катализа требуется более глубокое и всестороннее изучение процесса.

Что касается механизма присоединения дигалогенкарбенов, генерированных химическими путями, то в результате многочисленных работ, выполненных в основном на непредельных углеводородах, было с очевидностью установлено два факта: 1) присоединение дигалогенкарбена к олефинам проходит стереоспецифично как *цис*-присоединение и 2) дигалогенкарбены ведут себя в этой реакции как сильные электрофильные реагенты. Отсюда вытекает, что дигалогенкарбены находятся в синглетном состоянии. Это означает, что два свободных электрона карбена имеют спины с противоположным направлением (эти электроны могут располагаться на  $\sigma$ -,  $p$ - или  $\sigma p$ -орбиталях: электронные конфигурации  $\sigma^2$ ,  $p^2$  или  $\sigma p$ ).



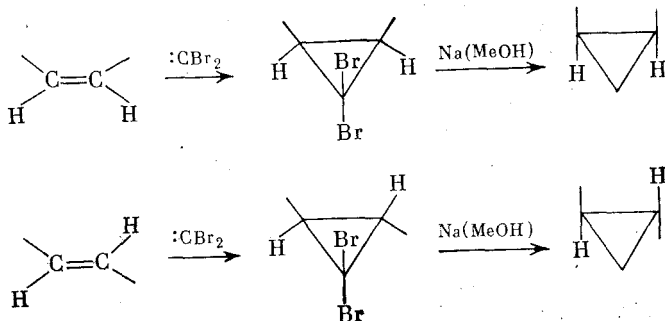
Как было отмечено выше, карбалкоксихарбены, генерируемые пиролизом диазосоединений, также находятся в синглетном состоянии. Расчет электронной структуры карбметоксихарбена показал, что основным состоянием карбена является  $\sigma^2$ -состояние [580].

Стереоспецифичность циклоприсоединения синглетных карбенов к олефинам была обоснована Гоффманом [581, 582], который провел расчет поверхности потенциальной энергии взаимодействия метилена и дифторкарбена в синглетном состоянии с этиленом. В соответствии с полученными данными реакция присоединения синглетных карбенов к олефинам протекает как нелинейный хелетропный процесс. При этом синглетный карбен подходит к двойной связи олефина по сложному пути с образованием несимметричного слабополярного состояния, в котором положительный заряд локализован на атоме углерода двойной связи, а отрицательный — на углеродном атоме карбена. Переходное состояние коррелирует с основным состоянием синглетного карбена  $\sigma^2$ , а следовательно, переход к циклопропану может осуществляться без вращения вокруг углерод-углеродной связи.



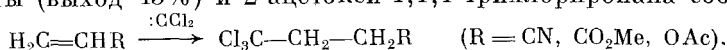
Стереоспецифичность присоединения дигалогенкарбенов особенно ярко была продемонстрирована на примере присоединения дибромкарбена к *цис*- и *транс*-бутену-2, когда было четко показано, что из *цис*-бутена-2 образуется только *цис*-1,3-диметил-2,2-дибромциклопропан, а из *транс*-бутена-2 —

транс-1,3-диметил-2,2-дибромциклопропан [583].

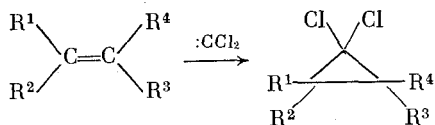


Наличие разделения зарядов, т. е. электрофильный характер карбенов, особенно четко прослеживается при сравнении относительных скоростей присоединения карбалкоксихарбенов к монозамещенным бензолам [584] и 3-замещенным пропенам [585]. Корреляционный анализ полученных данных привел к величинам реакционных констант  $\rho$   $-0,38$  и  $-0,18$ , причем в реакционной серии бензолов наиболее удовлетворительная корреляция достигалась при использовании  $\sigma_n$ -констант, а в реакционной серии пропен — при использовании констант  $\sigma^*$ .

Дихлоркарбен имеет ярко выраженный электрофильный характер, поэтому олефины, содержащие рядом с двойной связью электроноакцепторные заместители, как правило, трудно вступают в реакцию циклопропанирования. Обычно при действии дихлоркарбена на такие олефины проходит присоединение  $\text{CCl}_3$ -аниона по двойной связи независимо от метода генерирования дихлоркарбена. Так, было показано, что акрилонитрил, метилакрилат и винилацетат реагируют с дихлоркарбеном, генерированным в условиях катализа межфазного переноса, исключительно с образованием 4,4,4-трихлорбутиронитрила (выход 72%), метилового эфира 4,4,4-трихлормасляной кислоты (выход 43%) и 2-ацетокси-1,1,1-трихлорпропана соответственно [586].

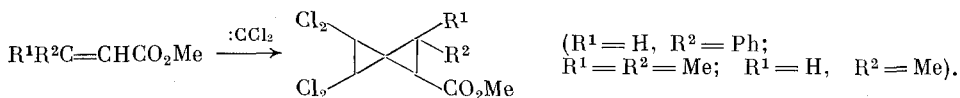


Однако активация двойной связи введением метильной группы в  $\alpha$ -положение к акцептору позволяет уже ввести в реакцию с дихлоркарбеном олефины с электроноакцепторными заместителями. Например, метакрилонитрил, этилметакрилат и метиловый эфир тиглиновой кислоты вступают в реакцию с дихлоркарбеном в условиях межфазного катализа, образуя 2,2-дихлор-1-циан-1-метилциклопропан (выход 42%, побочно с выходом 13% образуется также продукт присоединения  $\text{CCl}_3$ -аниона — 2-метил-4,4,4-трихлорбутиронитрил), 1-карбэтокси-1-метил-2,2-дихлорциклопропан (выход 85%) и 1-карбэтокси-1,3-диметил-2,2-дихлорциклопропан (цис-изомер, выход 69%) [586].



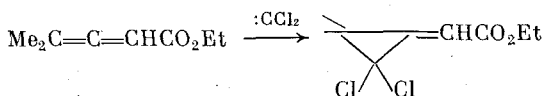
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
H	H	Me	CN
H	H	Me	CO <sub>2</sub> Me
H	H	Me	CO <sub>2</sub> Me

Если  $\alpha$ -положение к акцепторной группе свободно, а в  $\beta$ -положении находятся метильные или фенильные группы, то реакция с дихлоркарбеном проходит сложно. Из метилового эфира коричной кислоты образовался 4,4,5,5-тетрахлор-*транс*-2-фенилспиро[2,2]-1-карбметоксипентан (выход 48%), а из метилового эфира  $\beta,\beta$ -диметилакриловой кислоты — 4,4,5,5-тетрахлор-2,2-диметил-1-карбметоксиспиро[2,2]пентан (выход 35%).



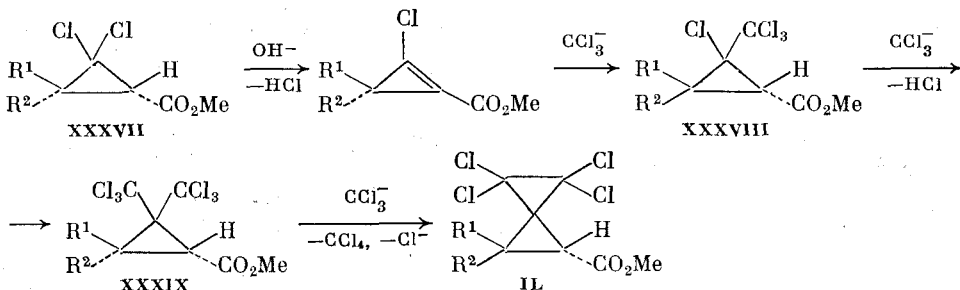
Однако из метилового эфира кротоновой кислоты был получен метиловый эфир 3-трихлорметилмасляной кислоты (выход 10%) и 4,4,5,5-тетрахлор-2-метил-1-карбметоксиспиро[2,2]пентан (выход 14%). Таким образом, в последнем случае наблюдается образование продукта присоединения  $CCl_3^-$ -аниона. Следует отметить, что спиропентан, полученный из метилкротоната, представляет собой смесь двух стереоизомеров в отношении 45 : 55 [586].

Реакция дихлоркарбена в условиях Макоша с этиловым эфиром 4-метилпентадиен-2,3-карбоновой кислоты идет по связи, удаленной от карбэтоксигруппы, и приводит к 1-карбэтоксиметилен-2,2-дихлор-3,3-диметилциклопропану с выходом 69% [586].



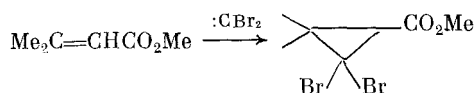
При действии реагента Макоша ( $CHCl_3$  — 50%-ный  $NaOH$  — ТЭБА) на  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны образовались сложные смеси продуктов [586]. Лишь в случае окиси мезитила удалось выделить с выходом 10% 1,2,2-трихлор-3,3-диметил-1-(пропинил-1-)-циклопропан, путь образования которого неизвестен.

Недавно была предложена и обоснована схема образования спиропентанов при действии реагента Макоша на карбалкоксииолефины [587, 588]. Предположили, что промежуточным продуктом в этой реакции является нормальный продукт реакции, т. е. 1-карбалкокси-2,2-дихлорциклопропан. Это предположение было подтверждено тем, что специально приготовленные 1-карбалкокси-2,2-дихлор-3-фенилциклопропан и 1-карбалкокси-2,2-дихлор-3,3-диметилциклопропан были подвергнуты действию реагента Макоша в стандартных условиях, в результате действительно образовались спиропентаны. Переход от дихлорциклопропанов к спиропентанам возможно представить по схеме:

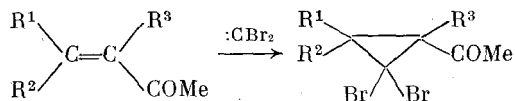


В первую очередь сильное основание  $\text{OH}^-$  отщепляет хлористый водород от XXXVII, в результате возникает циклопропен, который сразу же присоединяет нуклеофил  $\text{CCl}_3^-$ , давая XXXVIII. Последний, отщепляя  $\text{HCl}$  и присоединяя  $\text{CCl}_3^-$ , превращается в XXXIX. Далее трихлорацетат-анион отрывает хлор в виде катиона, превращаясь в четыреххлористый углерод, а остаток молекулы стабилизируется, отщепляя  $\text{Cl}^-$  и переходит в спиропентан II. Все стадии реакции обоснованы литературными аналогиями [587].

Менее электрофильный дибромкарбен, генерированный в условиях Макоша [589, 590], реагирует с олефинами, содержащими акцепторные заместители, значительно более активно. В частности, метиловый эфир  $\beta,\beta$ -диметил-акриловой кислоты, который с  $:\text{CCl}_2$  давал спиропентан, при действии бромформа, 50%-ного едкого натра в присутствии ТЭБА образовал 1-карбометокси-2,2-дибром-3,3-диметилциклопропан с выходом 89% [589].

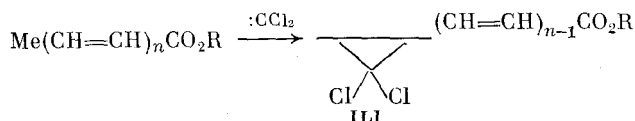


Аналогично удастся получать 1-ацил-2,2-дибромциклопропаны действием дибромкарбена в условиях катализа межфазного переноса на  $\alpha,\beta$ -непредельные кетоны [590].



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
H	H	Me
H	Me	Me
Me	Me	Me

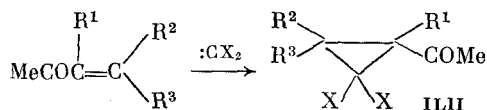
Циклопропанирование эфиров сорбиновой кислоты и октатриен-2,4,6-овой кислоты реагентом Макоша привело к образованию циклопропанового кольца типа III по наиболее удаленной от карбалкоксильной группы двойной связи [587, 591].



n	R	Выход III, %
2	Me	22
2	Et	50
3	Et	35

Подробно изучена реакция в условиях Макоша между разнообразно построенными кетонами и дихлоркарбеном, а также дибромкарбеном [592, 593]. В результате было установлено, что все метил- $\alpha$ -алкилвинилкетоны, за исключением 3-метилбутен-3-она-2, а также все 3,4-диалкилбутен-3-оны-2 или 2,3,3-триалкилбутен-3-оны-2 гладко реагируют с реагентами Макоша с образованием соответствующих ацилциклопропанов IIH.

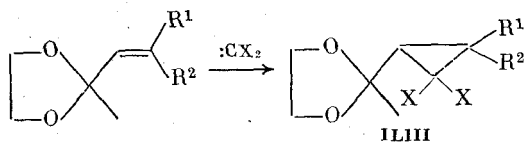




R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход III, %		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход III, %	
			X=Cl	X=Br				X=Cl	X=Br
Me	H	H	0	85	Me	H	Me	35	70
n-Pr	H	H	25	50	Me	H	Et	50	60
i-Pr	H	H	35	90	Me	H	i-Pr	50	30
t-Bu	H	H	35	-	Me	Me	Me	50	30

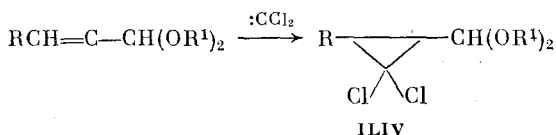
Выход ацилциклопропанов, как правило, выше при использовании дибромкарбена, за исключением тех случаев, когда увеличиваются стерические затруднения (3-метил-4-изопропилбутенон-2,3,4-диметилпентен-3-он-2).

Реакция 3-метилбутенон-2 с дихлоркарбеном приводит к 3-метил-4,5-дихлорпентен-3-ону-2 с выходом 50%. Непредельные кетоны без заместителей в  $\alpha$ -положении не дают удовлетворительных результатов при действии дигалогенкарбенов. Однако их можно ввести в реакцию в виде диоксоланов с образованием циклопропанов типа III [592].



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход III, %	
		X=Cl	X=Br
H	Me	35	30
Me	Me	70	80

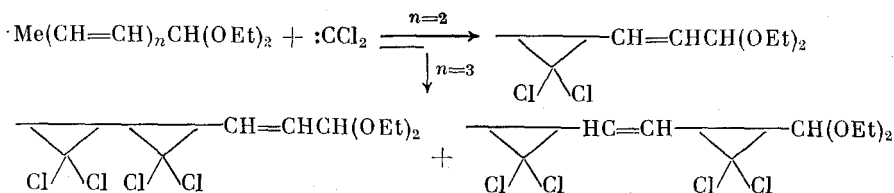
Ацетальная защита оказалась пригодной и для альдегидов, которые при действии дихлоркарбена полимеризуются [594, 595] (акролеин, кротоновый альдегид, коричный альдегид и др.). Как было впервые показано в 1972 г. [594], диэтилацеталь акролеина при действии реагента Макоша в стандартных условиях образует 1,1-дихлор-2-формилциклопропан с выходом около 33%. Дальнейшее изучение этой реакции показало, что при точном следовании общепринятой методике Макоша, т. е. при эквимольном количестве или даже двукратном избытке хлороформа, тетраметилвый ацеталь глутаконового альдегида и 1,1,3-триэтоксигексен-4 вообще не реагировали, а в случае диэтилацеталей кротонового и винилуксусного альдегида соответствующие ацетали 1,1-дихлор-2-формил-3-метил(или формилметил)циклопропана образовывались с выходом 21—23%. Увеличение избытка хлороформа до четырехкратного позволило существенно повысить выходы ацеталей 1,1-дихлор-2-формил-3-метил(или формилметил)циклопропана и ввести в реакцию ацеталь глутаконового альдегида и 1,1,3-триэтоксигексен-4 (выход циклопропановых ацеталей типа IV в этом случае составлял 22—24%) [595].



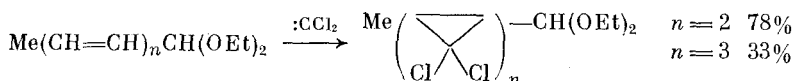
R	R <sup>1</sup>	Выход IIIV, %
H	Et	47
Me	Et	93
Ph	Et	45
(MeO <sub>2</sub> )CHCH <sub>2</sub>	Ph	48

Несоблюдение оптимальных условий реакции приводит к резкому снижению выхода ацеталей формилциклопропанов. Так, применяя 2,5-кратный избыток хлороформа в случае реакции с диметилацеталем β-этилакролеина, авторы работы [596] получили диметилацеталь 1,1-дихлор-2-формил-3-этилциклопропана с выходом 19,3%. Необходимость использования большого избытка хлороформа при проведении циклопропанирования в условиях Макоша подчеркивается и в работе, специально посвященной выяснению оптимальных условий реакции [597].

Циклопропанирование дихлоркарбеном по Макошу ацеталей полиеналей проходит по-разному в зависимости от наличия или отсутствия заместителей на конце цепи и избытка хлороформа. Было установлено, что при использовании четырехкратного избытка хлороформа ацетали сорбинового альдегида и октатриен-2,4,6-али гладко реагируют с дихлоркарбеном, причем из ацетала сорбинового альдегида образуется с выходом 44% диэтилацеталь 2-(1,1-дихлор-2-метилциклопропил-3)-акролеина, т. е. присоединение проходит по двойной связи, наиболее удаленной от ацетальной группы, и активированной к электрофильным реакциям за счет +I-эффекта и эффекта гиперконъюгации метильной группы. Более сложно идет реакция с ацеталем октатриеналя, когда образуется смесь продуктов присоединения дихлоркарбена по двум, удаленным от ацетальной группы, двойным связям, и по связи, наиболее удаленной от ацетальной группы и примыкающей к ней [598].

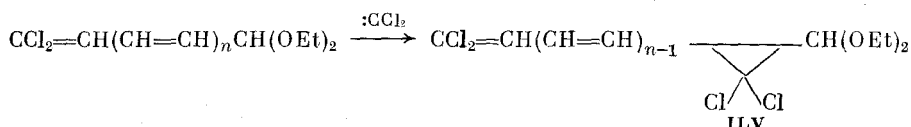


При действии на ацеталь сорбинового альдегида восьмикратного избытка хлороформа и 50%-ной щелочи (в присутствии ТЭБА) присоединение дихлоркарбена проходит по обоим двойным связям и образуется ацеталь дикциклопропанового альдегида. Аналогично при использовании 12-кратного избытка хлороформа получен ацеталь трициклопропанового альдегида [598].



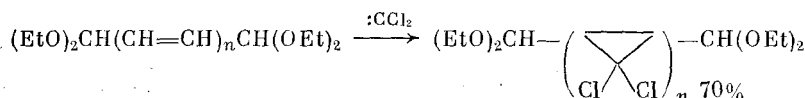
Таким образом, дигалогенциклопропанирование полиеновых соединений в условиях межфазного катализа может привести к функционально замещенным ди- и трициклопропанам.

Как и следовало ожидать, ацетали  $\beta, \beta$ -дихлорзамещенных полиеналей при циклопропанировании по Макошу образовывали циклопропановое кольцо по двойной связи, соседней с ацетальной группой [598], поскольку наличие сильно электроотрицательных атомов хлора значительно обедняло электронами двойную связь. Ацеталь  $\beta, \beta$ -дихлоракролеина даже вообще не вступал в реакцию с дихлоркарбеном, удлинение же ненасыщенной цепочки ослабляет влияние хлора настолько, что взаимодействие двойной связи, стоящей рядом с ацетальной группой, становится возможным. Выходы продуктов реакции типа ILV увеличиваются по мере удлинения цепи.

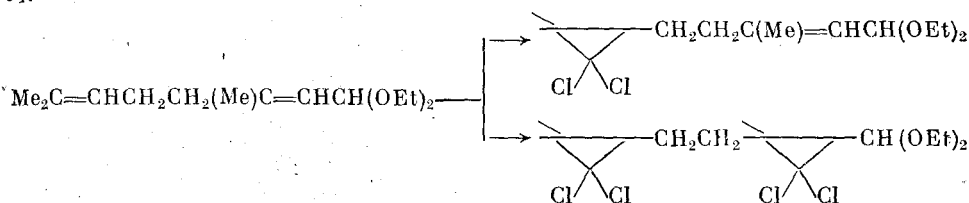


$n$	0	1	2
Выход ILV, %	0	18	40

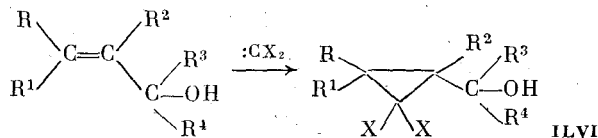
Ацетали диформилди- и -трициклопропанов были приготовлены циклопропанированием *бис*-диэтилацеталей муконового и октатриен-2,4,6-ового альдегидов [599].



При использовании четырехкратного избытка хлороформа циклопропанирование диэтилацетала цитраля по Макошу проходит исключительно по более активной (за счет влияния двух метильных групп) концевой двойной связи, однако увеличение избытка хлороформа до восьмикратного позволяет получить продукт дихлорциклопропанирования по обоим двойным связям [600].



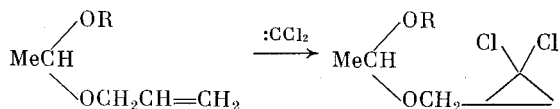
Хорошие результаты получены по реакции Макоша с аллиловыми спиртами. Сам аллиловый спирт не дает хороших результатов с дихлоркарбеном [601], а при реакции аллилового спирта с хлорфторкарбеном (в автоклаве) 1-хлор-1-фторциклопропилметанол образуется с выходом около 15% [602]. Зато замещенные аллиловые спирты под действием реагента Макоша легко превращаются в замещенные циклопропилметанолы ILVI с высокими выходами [603—605].



R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Выход ILVI, %	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Выход ILVI, %
H	H	Me	H	H	Cl	70	Me	Me	H	Me	Me	Cl	88
H	H	Me	H	H	Br	34	Me	Me	H	Me	Me	Br	88
H	H	Me	H	Me	Cl	75	Me	Me	Me	H	H	Cl	81
H	H	Me	H	Me	Br	62	Me	Et	H	H	H	Cl	92
Me	H	Me	H	H	Br	45	Me	Me	H	H	H	Cl	74
Me	Me	H	Me	H	Cl	90	Me	Me	H	n-Bu	H	Cl	79
Me	Me	H	Me	H	Br	70	Me	Me	H	n-Am	H	Cl	60
H	H	Me	Me	Me	Cl	69	Me	Me	H	CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>2</sub>	H	Cl	57

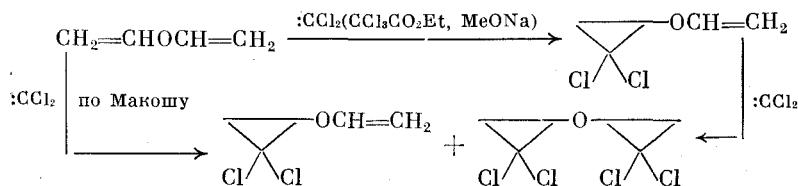
В описанных выше условиях хорошие выходы (89—93 %) получают при реакции между линалоолом и дихлоркарбеном или дибромкарбеном соответственно [605]. Первичные же спирты, как сам аллиловый спирт (см. выше) или гераниол [605], образуют продукты циклопропанирования с очень низкими выходами.

Для достижения хороших результатов с аллиловым спиртом необходимо защитить его превращением в этилаллилацеталь ацетальдегида реакцией с винилэтиловым эфиром или в диаллиловый ацеталь ацетальдегида ацетализацией ацетальдегида [601]. Используя в реакции дихлорциклопропанирования четырехкратный избыток хлороформа, можно получить этил-(1,1-дихлорциклопропил-2)-метилвый ацеталь ацетальдегида (выход 50 %) и соответственно бис-(1,1-дихлорциклопропил-2)-метилвый ацеталь ацетальдегида с достаточно высоким выходом (80 %).

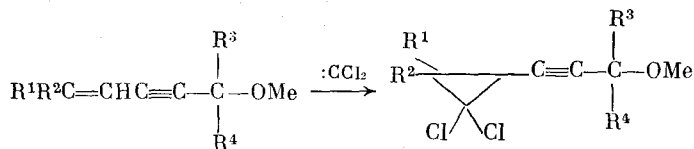


Гидролиз ацеталей приводит к циклопропилметанолу [наилучшие результаты получены с бис-(дихлорциклопропил)метилвым ацеталем].

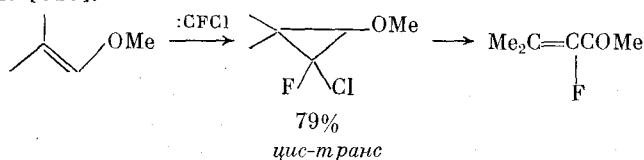
В условиях Макоша достаточно хорошо реагируют также разнообразные простые виниловые эфиры [606—611]. Интересно, что в данном случае наблюдается заметная разница в действии дихлоркарбена, генерированного по Макошу или действием метилата натрия на этилтрихлорацетат. Так, отмечено [607], что дивиниловый эфир реагирует при действии алкоголята натрия на трихлорацетат в пентане при 0° С с образованием только 1,1-дихлорциклопропилвинилового эфира, если не использовать избыток реагента (при избытке можно получить бис-1,1-дихлорциклопропиловый эфир). При действии же реагента Макоша дивиниловый эфир всегда дает смесь продуктов моно- и дициклопропанирования.



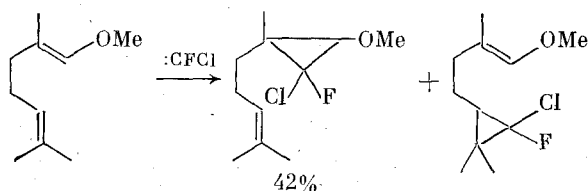
Взаимодействие простых эфиров винилацетиленовых спиртов [609—612] приводит к образованию продуктов циклопропанирования по двойной связи.



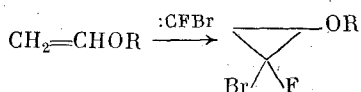
Фторхлоркарбен (генерируемый в двухфазной системе по Макошу) [602, 613—615] легко присоединяется к виниловым эфирам, давая соответствующие хлорфторалкоксициклопропаны, которые при нагревании в водных растворах с натрийдодecilсульфатом превращаются в 2-фторалкены-2-оны [615].



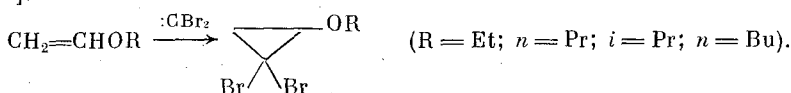
В случае 1-метокси-2,6-диметилгептадиен-1,5 при действии фторхлоркарбена образуется смесь изомеров положений по  $\text{C}_1-\text{C}_2$ - и  $\text{C}_5-\text{C}_6$ -двойным связям с преобладанием первого. Причем каждый из изомеров положения является смесью четырех диастереомеров [615].



Фторбромкарбен (генерирован из  $\text{Br}_2\text{FCH}$  по Макошу) реагирует с винилэтиловым и винилбутиловым эфирами [608, 610, 612, 613], образуя, наряду с продуктами циклопропанирования (выход 28—36 %), непредельные соединения. Реакция приводит всегда к образованию только одного из изомеров бромфторалкоксициклопропана:

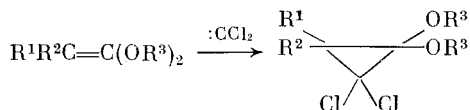


Виниловые эфиры присоединяют также дибромкарбен (из бромформа и алкоголятов), давая соответствующие *гем*-дибромалкоксициклопропаны [616].

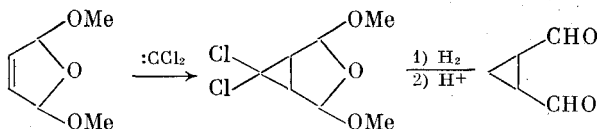


Функционально замещенные дигалогенциклопропаны образуются легко и, как правило, с удовлетворительными выходами и при генерировании дигалогенкарбенов другими способами, при этом особенно гладко реакция

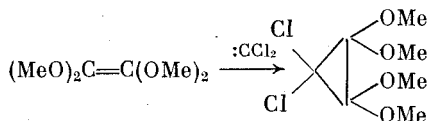
проходит в присутствии в молекуле спиртовых или алкоксигруппировок [617—623]. Среди наиболее интересных примеров можно отметить получение диэтилацетала 1-формил-2-фенилциклопропана при действии дихлоркарбена, генерированного действием алколюлятов щелочных металлов на хлороформ [620], образование диметил- и диэтилацеталей 1-кето-2,2-дихлорциклопропана действием дихлоркарбена (из хлороформа и трет.бутилата натрия) на ацетали кетена [621].



Присоединение дихлоркарбена (генерирован из трихлорацетата и алколюлята) к 2,4-диметоксидигидрофурану явилось ключевой стадией синтеза *цис*-1,2-диформилциклопропана (выход циклопропана составил, впрочем, всего 13%) [622].

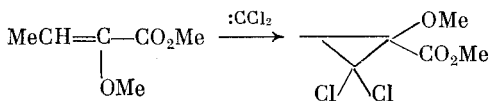


В результате дихлорциклопропанирования тетраметоксиэтилена был получен с хорошим выходом 1,1-дихлор-2,2,3,3-тетраметоксициклопропан [623].



1-Этоксипутадиены-1,3 также способны присоединять дихлоркарбен. В этом случае реакция проходит предпочтительно по двойной связи  $C_3-C_4$  (на 67—100%) и приводит к смеси замещенных 1,2,3,4-ди-*транс*- и 1,2-*транс*-3,4-*цис*-1-этокси-2,2-дихлорциклопропанов с выходами 20—40% [624].

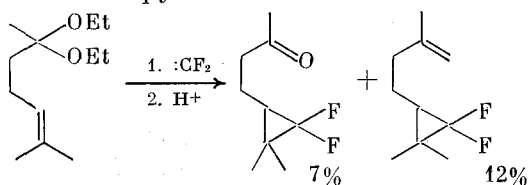
До распространения метода Макоша довольно широко был распространен способ генерирования дихлоркарбена из трихлорацетата натрия термоллизом. Этот способ пригоден для получения дихлорциклопропанов из достаточно термоустойчивых олефинов. В качестве иллюстрации приведем синтез с хорошим выходом 1-карбэтокси-2-фенил-3,3-дихлорциклопропана из этилового эфира коричной кислоты [625] и эфиров других  $\alpha$ -замещенных циклопропанкарбоновых кислот [626, 627].



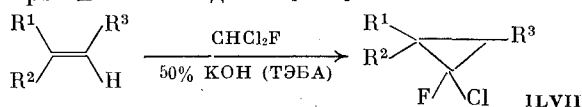
Генерация дихлоркарбена из трихлорацетат-аниона может быть осуществлена действием метилата натрия в пентане [609]. Этот способ пригоден для циклопропанирования метилового эфира диметилвинилкарбинола, но в случае винилацетата дает смесь 1-ацетокси-2,2-дихлорциклопропана и продукта присоединения трихлорацетат-аниона [628]. Предложен также способ генерации дихлоркарбена из трихлорацетата натрия кипячением последнего

с хлороформом и олефином в присутствии 5—10 мол. % ТЭБА, тетра-н.гептиламмонийбромида или трикаприлметиламмонийхлорида. Хлороформ играет здесь роль растворителя и может быть заменен на диарилоксиметаны или формальдегиддиацетат [629].

В ряде случаев применялся и иногда применяется теперь метод выделения карбенов из галогенсоединений действием литийорганических соединений. Этот метод служит прежде всего для генерирования дифторкарбена [602, 630, 631] и монохлоркарбена [632]. Таким путем из хлордиформетана действием метиллития при  $(-40) - (-78)^{\circ}\text{C}$  был генерирован дифторкарбен, образовавший при присоединении к олефинам соответствующие дифторциклопропаны. В случае диэтилацетата метилгептенона был получен с небольшим выходом соответствующий кетоциклопропан (после гидролиза реакционной смеси) и наряду с этим циклопропан, не содержащий функциональной группы.

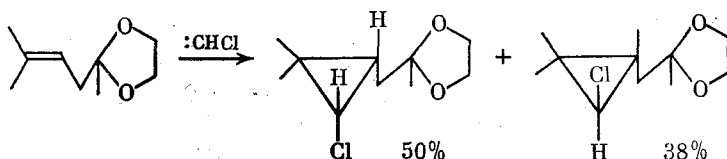


Следует отметить, что при проведении аналогичной реакции с  $\text{CHCl}_2\text{F}$  по Макошу как с линейными, так и с циклическими ацетатами превращение проходило гладко, и соответствующие ацетаты типа ILVII были получены с хорошими выходами [602].

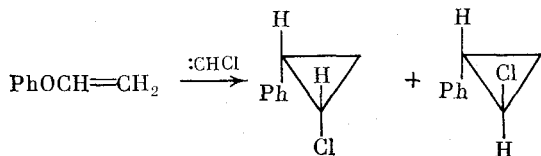


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход ILVII, %
$(\text{EtO})_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$	Me	H	43
	Me	H	47 (син:анти = 1:1)
	Me	H	49 (один изомер)

Монохлоркарбен, выделенный действием алкиллития на дихлорметан, при действии на ацетаты неперделных кетонв дал с хорошими выходами смесь изомерных ацеталей монохлорциклопропилкетонв [632].

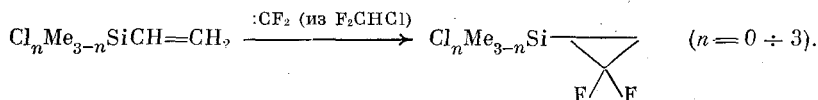


Описана реакция хлоркарбена (из хлористого метилена и метил- или н.бутиллития) с винилфениловым эфиром [633]. При этом образуется смесь *транс*- и *цис*-1-хлор-2-феноксциклопропанов.



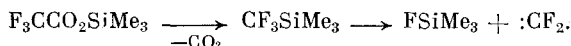
Показано, что растворитель, температура и соотношение олефин—хлористый метилен—алкиллитий не влияет на соотношение изомерных циклопропанов, реакция протекает с преимущественным образованием *цис*-изомера.

Ряд интересных работ проведен с винилсиланами. Так, разработан простой универсальный способ синтеза *гем*-дифторциклопропилсиланов, в том числе и с атомами хлора у кремния, пропусканием через пустую кварцевую трубку при 485—570° С стехиометрической смеси винилсилана и дифторхлорметана (фреона-22) [634]. Выходы циклопропанов в оптимальных ус-

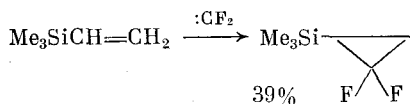


ловиях составляют 85—95% (на вступивший в реакцию винилсилан), одновременно образуется 2—20% соответствующих непредельных силанов типа  $\text{Cl}_n\text{Me}_{3-n}\text{SiCH}_2\text{CH}=\text{CF}_2$ .

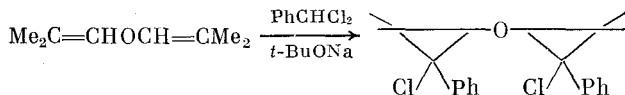
Существенное снижение температуры в этом процессе достигается использованием как источника дифторкарбена триметилсилильного эфира трифторуксусной кислоты, который уже при 250° С разлагается с выделением  $:\text{CF}_2$ .



Проведение термоллиза этого эфира в присутствии винилсиланов приводит к соответствующим циклопропанам [635].



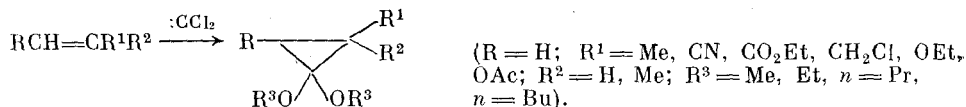
Действием трет.бутилата натрия на бензальхлорид выделен фенилхлоркарбен, который, присоединяясь к *бис*-β,β-диметилвиниловому эфиру, дал с выходом 26,6% *бис*-(1-хлор-1-фенил-2,2-диметилциклопропил-3)-овый эфир [636].



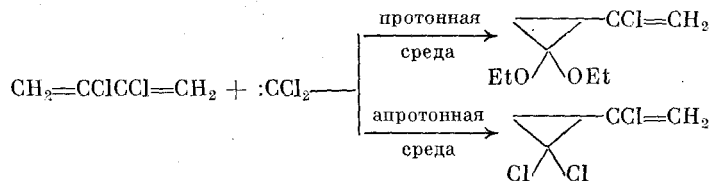
Интересный вариант синтеза ацеталей циклопропанона представляет собой проведение реакции между олефинами, трихлорацетатом и алкоголятом натрия в спиртовых растворах. В этом случае образуются не дигалоген-



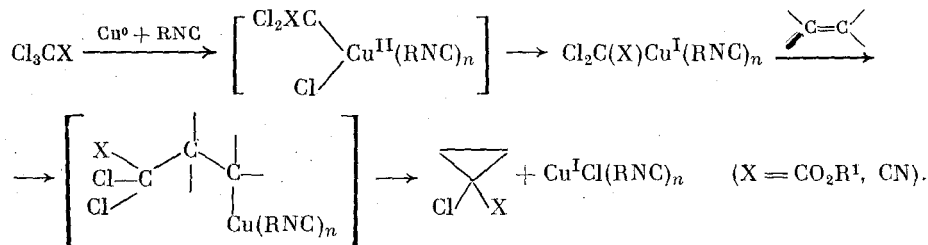
циклопропаны, а диалкоксикисклопропаны, т. е. ацетали циклопропанона с выходами 16—21 % [637].



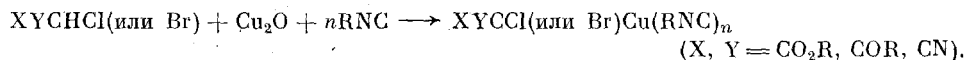
Интересно отметить, что в протонных растворителях (спиртах) из сопряженных диенов, например 2,3-дихлорбутадиена-1,3, образуется кеталь циклопропанона, а в апротонных средах — продукт присоединения дихлоркарбена.



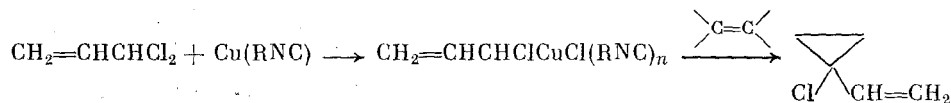
Недавно предложен новый способ синтеза функционально замещенных циклопропанов действием медных карбеноидных производных, полученных реакцией трихлорметильных соединений с медью и изонитрилами, на олефины с электронодефицитной двойной связью [638, 639].



Циклопропаны образуются также при реакции  $\alpha$ -моногоалогенкарбонильных соединений или  $\alpha$ -галогеннитрилов с олефинами в присутствии закиси меди и изонитрилов. В первую очередь в этой реакции образуется комплекс между закисью меди, изонитрилом и галогенсоединением, который далее реагирует с олефином, как указано выше [640, 641].



Галогенными соединениями могут служить 3,3-дихлорпропен-1 или 1,3,3-трихлорпропен-1. При использовании меди и изонитрилов реакция проходит по схеме:



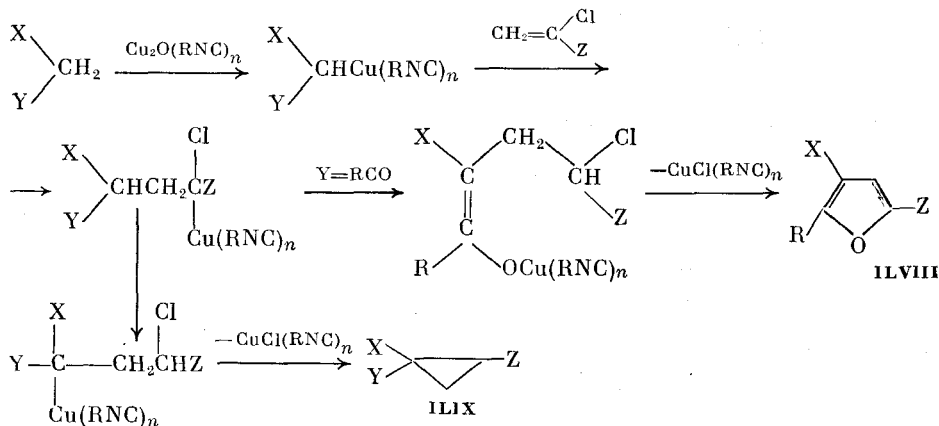
Данные о синтезе функционально замещенных циклопропанов через медные карбеноидные соединения представлены в табл. 10.

Таблица 10

## Синтез циклопропанов из олефинов и галогенпроизводных через медные карбеноидные соединения

Галогенпроизводное	Олефин	Циклопропан (выход, %, соотношение <i>цис-транс</i> -изомеров)
$\text{Cl}_3\text{CCN}$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	1,2-Дициан-1-хлорциклопропан (20; 1,4:1)
	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$	1-Циан-1-хлор-2-карбметоксициклопропан (66,1; 7:1)
$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{Me}$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	1-Карбметокси-1-хлор-2-цианциклопропан (40)
	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$	1,3-Дикарбметокси-1-хлорциклопропан (61)
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$	<i>транс</i> -1,3-Дикарбметоксициклопропан (22)
	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	<i>транс</i> -1-Карбметокси-3-цианциклопропан (31)
$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{Me}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$	1,3-Дикарбметокси-1-хлорциклопропан (47)
$\text{Br}_2\text{CHCN}$	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$	1-Циан-1-бром-3-карбметоксициклопропан (20)
$\text{CH}_2=\text{CHCHCl}_2$	<i>транс</i> - $\text{EtO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$	<i>транс</i> -1,3-Дикарбэтоксид-2-винилциклопропан (67)
$\text{ClCH}=\text{CHCHCl}_2$	<i>цис</i> - и <i>транс</i> - $\text{EtO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$	<i>транс</i> -1,3-Дикарбэтоксид-2-винилциклопропан (67 из фумарата, 51 из малеата)

Аналогичная реакция проходит между винильными галогенидами, несущими электроноакцепторный заместитель, и соединениями с активной метиленовой группой [641]. В этом случае, однако, когда активирующей группой в метиленовом соединении является ацильная группа, помимо циклопропанов **ILIX** образуются производные дигидрофурана **ILVIII**.

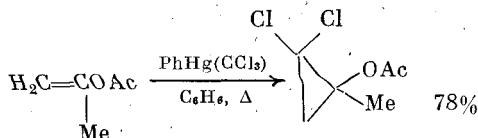


X	Y	Z	Выход, %	
			ILIX	ILVIII
CN	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	61 ( <i>транс</i> )	—
CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	54 ( <i>транс</i> )	—
CN	Ph	CO <sub>2</sub> Me	55 ( <i>цис:транс</i> = 27 : 73)	—
CO <sub>2</sub> Me	Ph	CO <sub>2</sub> Me	9 ( <i>цис:транс</i> = 34 : 86)	—
COMe	COMe	CO <sub>2</sub> Me	8 —	68
COMe	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	10 ( <i>транс:цис</i> = 1:89)	53
COMe	Ph	CO <sub>2</sub> Me	42 ( <i>транс:цис</i> = 95:5)	9
CHO	Ph	CO <sub>2</sub> Me	62 ( <i>транс:цис</i> = 87:13)	9

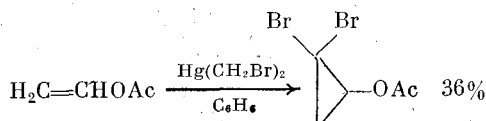
Примечание. Прочерк означает отсутствие данных.

Как видно из приведенных данных, в этом случае преобладают *транс*-изомеры.

Интересен способ дигалогенциклопропанирования с использованием фенил(тригалогенметил)ртути, которая способна к передаче дихлорметилена на олефин в мягких условиях при нагревании без растворителей при 80° С или при кипячении в нейтральных растворителях (например, бензоле) [642—644]. Этот способ позволяет получать дигалогенциклопропаны из олефинов, содержащие чувствительные к основаниям группировки, в чем заключается немалое преимущество по сравнению с другими способами дигалогенциклопропанирования, сопряженными с выделением дигалогенкарбенов действием сильных оснований. Очень гладко вступает в реакцию фенил(трихлорметил)ртуть. Можно использовать *бис*-(бромметил)ртуть. В этом случае происходит передача олефину метиленовой группы [643]. Бромид бромметилртути и иодид иодметилртути инертны в этих условиях, однако их можно активировать добавкой дифенилртути. Способ может быть использован для циклопропанирования олефинов с электроноакцепторными и электронодонорными заместителями. Так, при действии фенил(дихлорбромметил)ртути на метиленовый эфир *транс*-кротоновой кислоты [642] образуется 1-карбметокси-2,2-дихлор-3-метилциклопропан с выходом 87 %. Изопропенилацетат реагирует с фенил(трихлорметил)ртутью, давая 1-ацетокси-1-метил-2,2-дихлорциклопропан [644].

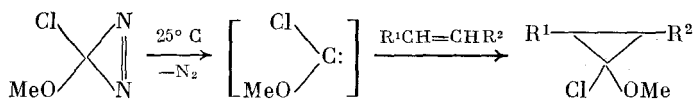


Аналогично из винилацетата и *бис*-(бромметил)ртути получен 1-ацетокси-2,2-дибромциклопропан, реакция идет медленно (23 дня) [643].



При взаимодействии окиси этилена с хлороформом при нагревании в присутствии четвертичных аммониевых [645] или фосфониевых [646] солей генерируется дихлоркарбен, способный образовывать при реакции с олефинами *гем*-дихлоркарбены. Однако реакция с виниловыми эфирами приводит вместо 1,1-дигалоген-2-алкоксициклопропанов к продуктам изомеризации последних — ацеталам  $\alpha$ -галогензамещенных  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов. Лишь в отдельных случаях, например, при реакции между винилэтиловым эфиром, хлороформом и окисью этилена (соотношение 1 : 1 : 2) в присутствии тетраэтиламмонийбромиды при 150° С наряду с этил- $\beta$ -хлорэтиловым ацеталем 2-хлоракролеина (выход 65%) был выделен 1-этокси-2,2-дихлорциклопропан (выход 5%). В случае использования хлордифторметана в тех же условиях был генерирован дифторкарбен и получены *гем*-дифторциклопропаны [647, 648].

В заключение отметим, что недавно удалось разработать простой метод генерирования амбифильного хлорметоксикарбена по схеме [649, 650]:

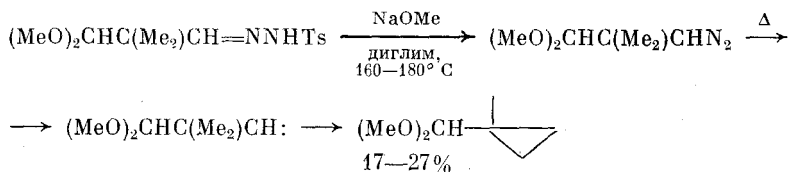


Этот карбен в противоположность электрофильным дигалогенкарбенам легко присоединяется к олефинам, содержащим электроноакцепторные заместители, таким, как акрилонитрил, этилакрилат, диметилфумарат, образуя с удовлетворительными выходами (25—73%) соответствующие функционально замещенные циклопропаны.

### Циклопропанирование иными функционально замещенными карбенами

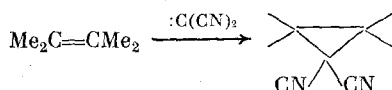
Помимо дигалогенкарбенов и моногалогенкарбенов для циклопропанирования олефинов были использованы и некоторые другие карбены. Таким путем были приготовлены некоторые функционально замещенные циклопропаны.

Как известно, при действии алкилкарбенов на альдегиды образуются обычно продукты внедрения по связи С—Н, т. е. кетоны (реакция Арндта—Эйстерта). Однако описан случай внутримолекулярной реакции внедрения карбена, образовавшегося при термическом разложении тозилгидразона диметилацетата диметилмалонового альдегида, в связь С—Н одной из метильных групп с образованием диметилацетата 1-метил-1-формилциклопропана по схеме [651]:

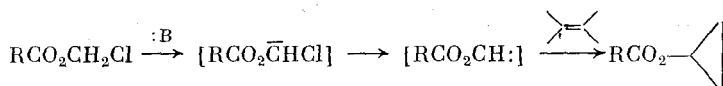


Такая реакция несомненно является частным случаем и может быть использована только для соединений, аналогичных описанному выше.

Триэтиламин реагирует с броммалонитрилом с выделением дицианкарбена, который присоединяется к олефинам с образованием 1,1-дицианциклопропанов [652].

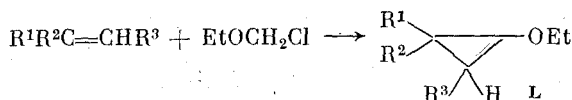


Значительно расширены возможности использования диалкоксикарбенов для синтеза ацеталей циклопропанона [641, 653], для синтеза производных циклопропандиола предложено использовать присоединение  $\beta$ -хлорэтоксикарбена к простым виниловым эфирам [654], для получения циклопропанолов применен ацилоксикарбен [655]. Последний реагент особенно доступен и может быть использован как для приготовления циклопропанолов, так и циклопропандиолов. Для генерирования этого карбена и присоединения его к олефинам используют действие 2,2,6,6-тетраметилпиперидида лития на кипящий эфирный раствор ацилоксихлорметана и избытка олефина. Реакция проходит по схеме:



Таким путем при использовании  $\text{Me}_3\text{CCO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  из 2-метилбутена-2 был получен 1-трет.бутирилокси-2,2,3-триметилциклопропан (выход 35%, соотношение *цис*- и *транс*-изомеров 1,3 : 1), а из винилэтилового эфира — 1-бутирилокси-2-этоксциклопропан (выход 30%, соотношение *цис*-*транс*-изомеров 1 : 2). В случае  $\text{Me}_2\text{NCO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  из винилэтилового эфира был синтезирован 1-карбамоилокси-2-этоксциклопропан с выходом 30% (*цис* : *транс* = 1 : 3), а из бутадиена-1,3—1-карбамоилокси-2-винилциклопропан (выход 21%, *цис* : *транс* = 3,2 : 1).

Этот же способ генерации карбенов с использованием 2,2,6,6-тетраметилпиперидида лития в качестве основания был распространен на хлоралкиловые эфиры для получения циклопропанов типа L [656].



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход L, % (отношение <i>цис</i> - <i>транс</i> - изомеров)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход L, % (отношение <i>цис</i> - <i>транс</i> - изомеров)
Me	Me	H	66	EtO	H	H	59 (1,2:5)
Me	Me	Me	73 (1,4:1)	Me <sub>3</sub> SiO	Me	H	55 (2,5:1)
Me	H	Me ( <i>транс</i> )	66	CH <sub>2</sub>			
Me	H	Me ( <i>цис</i> )	63 (3,3:1)				
H	H	CH=CH <sub>2</sub>	61 (1:1,4)	Me <sub>3</sub> SiOC	H	H	46 (5,5:1)

Новый способ синтеза алкокси- или ацилоксициклопропанов, содержащих алкокси- и ацилокси группы в боковой цепи, основан на восстановлении

ароматических альдегидов цинком в присутствии эфира трехфтористого бора и олефинов в атмосфере азота при комнатной температуре [657]. Реакция проходит через карбены.

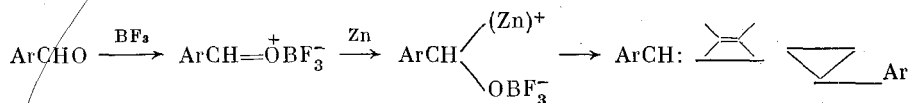


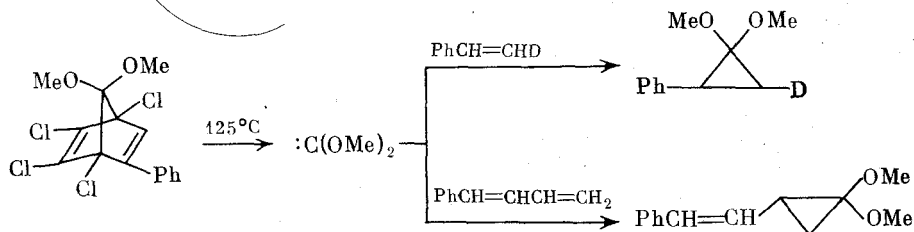
Таблица 11

## Образование циклопропанов при действии фенилкарбенов на олефины

Олефин	Циклопропан	Выход, % (соотношение <i>цис-транс</i> -изомеров)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OMe}$	$\text{Ph}-\triangle-\text{CH}_2\text{OMe}$	56 (33 : 67)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OAc}$	$\text{Ph}-\triangle-\text{CH}_2\text{OAc}$	50 (75 : 25)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{OAc}$	$\text{Ph}-\triangle-\text{C}(\text{Me})\text{OAc}$	17 (70 : 30)

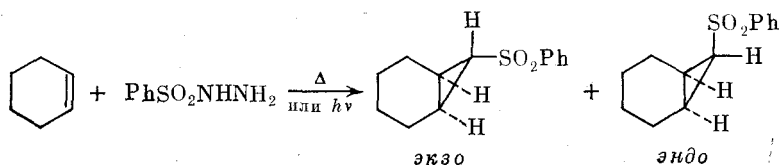
Таким путем из бензальдегида и виниловых или аллиловых эфиров были получены соответствующие производные (табл. 11).

Описано присоединение к олефинам и диенам диметоксикарбена, генерированного по схеме [658]:

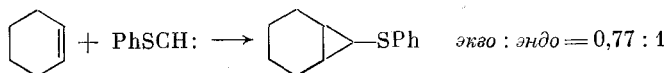


В реакцию входит также 1,1-дифенилбутadiен, а 1,4-дифенилбутadiен не реагирует.

Генерированы сульфонилкарбены [659—662], которые при реакции с олефинами дают сульфонилциклопропаны. Например, при термоллизе или фотоллизе смеси фенилсульфонилгидразина в присутствии циклогексена образуется смесь *экзо*- и *эндо*-изомеров (2,2 : 1) фенилсульфонилциклопропана [662].

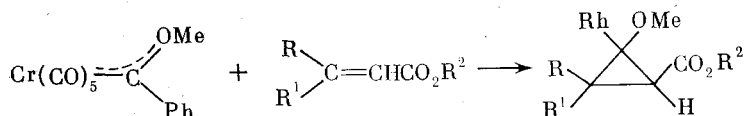


В аналогичных условиях можно генерировать фенилмеркаптокарбен [662].



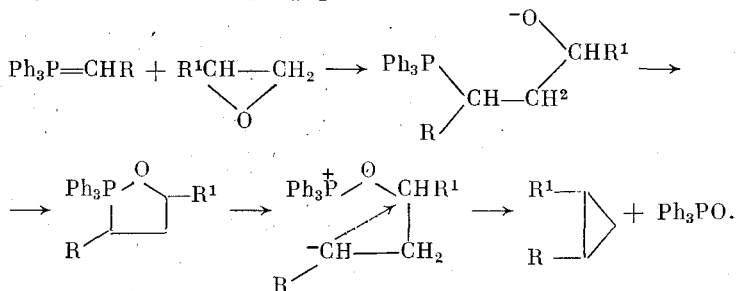
Известны и другие функционально замещенные карбены, как фенокси-карбен [663, 664], селенокарбены [665], дицианкарбены [666—669] и некоторые другие, но все они применяются в реакции циклопропанирования очень редко.

Неплохие результаты получены при взаимодействии комплексов карбенов с карбонилами переходных металлов [670]. Например, комплекс метоксибензилкарбена с пентакарбонилом хрома реагирует стереоспецифично при нагревании с эфирами *транс*-коричной, фумаровой и малеиновой кислот, давая с хорошими выходами эфиры соответствующих метоксифенил-циклопропанмоно- и дикарбоновых кислот.



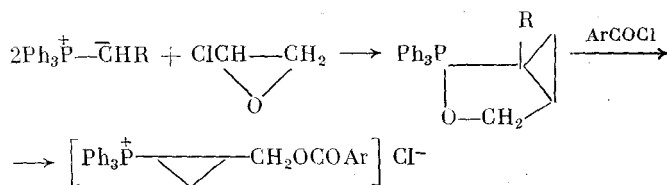
### Синтез функционально замещенных циклопропанов из окисей

Циклопропаны могут образовываться из окисей через раскрытие окисного кольца с последующей ионной рециклизацией или путем элиминирования кислорода окисной группы с образованием промежуточного олефина, который циклопропанируется карбеном. К первой группе принадлежат довольно многочисленные примеры образования циклопропанов при действии на окиси фосфоранов или фосфонатов (см. также первый раздел этой главы). Помимо приведенных ранее примеров образования функционально замещенных циклопропанов действием фосфоранов или фосфонатов на олефины [304, 311] следует отметить недавно разработанный способ синтеза циклопропилкетонов из эфиров 3-оксипропилфосфониевых солей [671], которые получают действием фосфоранов на окиси.



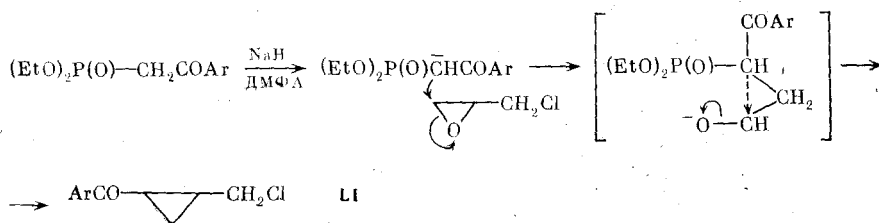
Превращение фосфониевых солей в циклопропаны осуществляется при нагревании с трет.бутилатом калия в бутиловом спирте. Таким путем были получены 1-ацетилциклопропан (выход 49%), 1-бензоилциклопропан (выход 49%), 1,2-дibenзоил-2-фенилциклопропан (выход 51%) и др. Аналогичный способ был применен для получения  $\alpha$ -циклопропил- $\alpha'$ -аминокетонных и  $\beta$ -кетофосфонатов, полученных из окисей [672].

Изучение взаимодействия фосфоранов с эпихлоргидрином привело к разработке нового пути синтеза циклопропилкарбинолов [673].



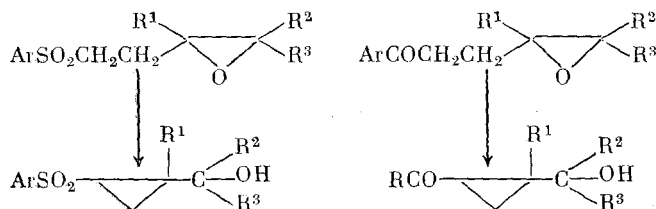
Фосфониевая соль (трифенилароилоксициклопропилфосфонийхлорид) может быть введена в конденсацию с альдегидами обычным путем с образованием алкилиденциклопропилметанолов после гидролиза первоначально образующегося арилоксипроизводного.

Фосфонаты типа ароилметилфосфонатов реагируют с эпихлоргидрином в диметилформамиде в присутствии гидроксида натрия, образуя 1-ароил-2-хлорметилциклопропаны LI [189].



Ar	Выход LI, %	Ar	Выход LI, %
3,4,5-(MeO) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	50	2,3,4-(MeO) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	65
2,4,6-(MeO) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	80	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	65
3-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	55	2-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	50

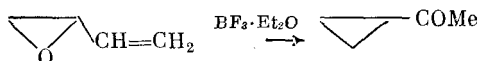
Раскрытие окисного кольца и редицилизация в циклопропаны наблюдались при действии на раствор (β-арилсульфонилэтил)оксиранов в ТГФ н.бутиллития при -15°С [674] или при кипячении (β-ацилэтил)оксиранов в спирте в присутствии этилата натрия, а также при действии трет.бутилата калия в смеси трет.бутанола и бензола при комнатной температуре [675]. В результате была получена смесь стереоизомеров 1-арилсульфонил-2-(α-оксиалкил)-циклопропанов с выходом 40—95% или смесь стереоизомеров 1-ацил-2-(α-оксиалкил)циклопропанов тоже с хорошим выходом.



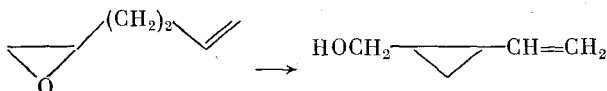


Аналогичная реакция проходит при взаимодействии *n*-замещенных ацетофенонов с 1-бром-3-метил-2,3-эпоксипропаном в жидком аммиаке. При этом образуются 1-ароил-2- $\alpha$ -оксипропилциклопропаны. Превращение протекает, по-видимому, за счет размыкания окисного кольца с последующей рециклизацией промежуточно образующегося соединения [676].

Сравнительно недавно была описана изомеризация винилоксиранов в циклопропилкетоны под влиянием эфирата трехфтористого бора [677].

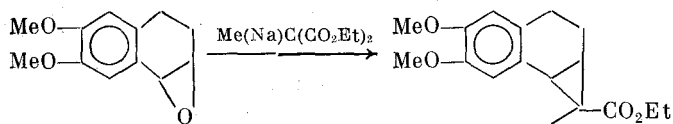


Изомеризация  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных окисей под действием диэтиламина в гексаметаполе была предложена для синтеза циклопропилметанолов [678].

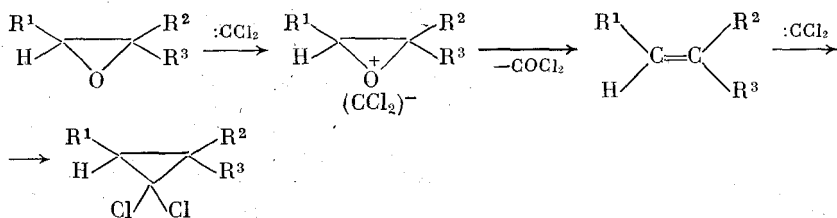


Реакция проходит нестереоспецифично.

Образование циклопропанов из окисей проходит при нуклеофильном раскрытии их действием натриймалонового эфира или его замещенных производных в кипящем бензоле [679]. Например:



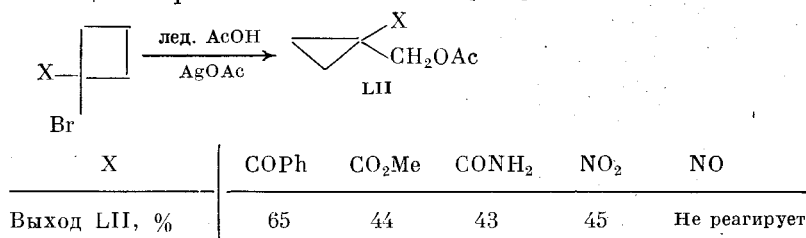
При действии дихлоркарбена, генерированного в эмульсионной системе [680], на окиси образуются дихлорциклопропаны. Реакция двухстадийна, причем обе стадии проходят стереоспецифично. Сначала карбен атакует окисный кислород и отщепляет его в виде фосгена, а затем избыточный дихлоркарбен присоединяется к образующемуся олефину, образуя циклопропановое кольцо.



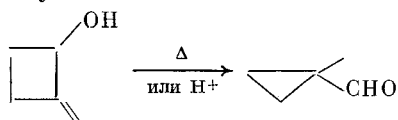
Впрочем, этот вариант пока не применялся для синтеза функционально замещенных циклопропанов.

# СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ ИЗ ЦИКЛОВ С БОЛЬШИМ ЧИСЛОМ ЗВЕНЬЕВ

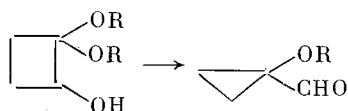
Как показано рядом работ, циклобутаны склонны к реакциям сужения кольца под влиянием нагревания и действия кислот. Эта изомеризация была изучена также на примере ряда функционально замещенных циклобутанов и в некоторых случаях (при доступности циклобутана) может служить для синтеза функционально замещенных циклопропанов [681—695]. Перегруппировка соответствующе замещенных циклобутанов приводит к циклопропанметанолам, формил- или ацилциклопропанам, эфирам карбоновых кислот или самим кислотам. Так, при нагревании 4-бром-4-замещенных циклобутанов (заместитель должен иметь электроноакцепторную природу) в ледяной уксусной кислоте в присутствии ацетата серебра образуются ацетаты замещенных циклопропилметанолов LII [688].



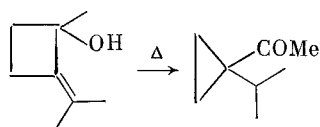
Альдегиды ряда циклопропана образуются при нагревании алкилиденциклобутанолов [692] или кеталей циклобутанола-2 [685].



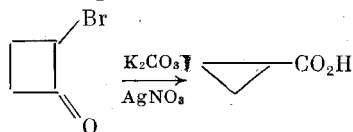
Перегруппировка осуществлена также действием кислот [692]. Из кеталей циклобутанолов получают 1-формил-4-алкоксциклопропаны.



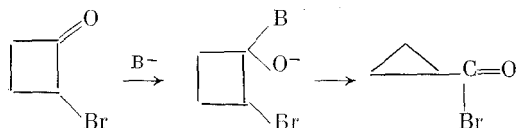
При нагревании 2-алкилиден-4-алкилциклобутанолов [692] образуются



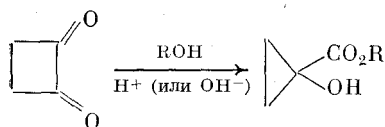
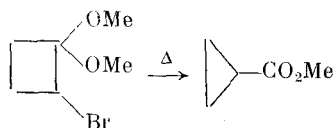
Перегруппировка 2-бромциклобутанолов в условиях реакции Фаворского (нагревание в присутствии поташа и нитрата серебра) приводит к циклопропанкарбоновым кислотам [681, 682].



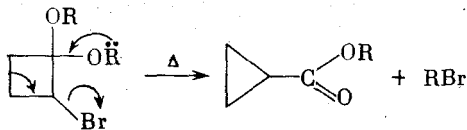
Реакция идет по схеме:



К эфирам циклопропанкарбоновых кислот ведет простое нагревание кеталей 2-бромциклобутанона [683, 692] или кипячение циклобутандиона-1,2 в спиртах в кислой или щелочной среде [692].

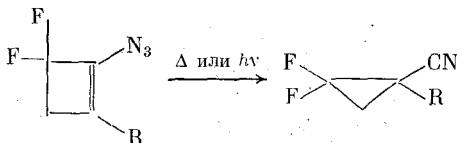


Образование эфиров циклопропанкарбоновых кислот из кеталей 2-бромциклобутанона объясняют схемой [693]:



Отмечено, что при действии двуокиси селена в кислом водно-трет. бутанольном растворе в присутствии нитрита таллия образуется с выходом 70% циклопропанкарбоновая кислота [693].

Наконец, при нагревании или освещении УФ-светом 1-азидо-4,4-дифторциклобутена получен 1-циан-2,2-дифторциклопропан [689].



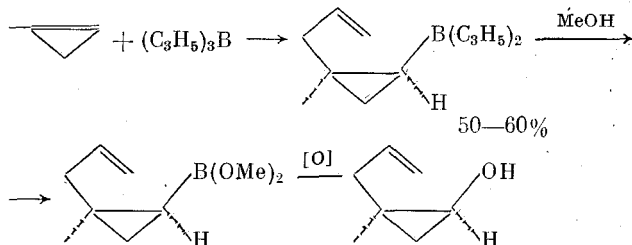
### СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ ИЗ ЦИКЛОПРОПЕНОВ

В настоящее время циклопропены перестают быть экзотическими соединениями, а некоторые представители циклопропенов становятся даже легкодоступными. В связи с этим вполне закономерен тот интерес, который проявляется теперь к возможностям синтетического использования этих соединений, в частности для синтеза функционально замещенных циклопропанов.

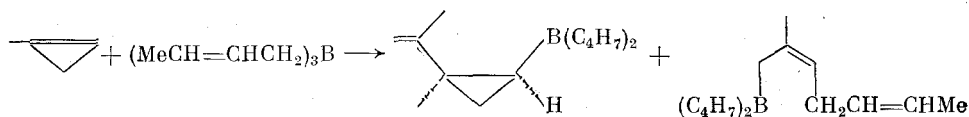
Переход к функционально замещенным циклопропанам естественно связан с возможностью присоединения различных аддендов к двойной связи. Наиболее перспективными направлениями в этом отношении являются, не-

сомненно, присоединение к двойной связи циклопропенов боранов [696—699] и магнийорганических соединений [700—703].

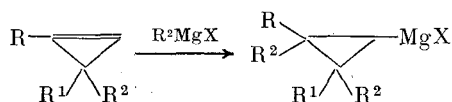
Показано, что триаллилборан реагирует с 1-метилциклопропеном при охлаждении [0 — (–70)° C]. При этом основным направлением реакции является *цис*-присоединение по двойной связи пропена с образованием диаллил-(1-метил-1-аллилциклопропил-2)борана [698]. Метанолиз этого борана приводит к диметокси-(1-метил-1-аллилциклопропил)борану, окислением которого можно получить 1-метил-1-аллилциклопропанол-2, а ацидолизом 1-метил-1-аллилциклопропан.



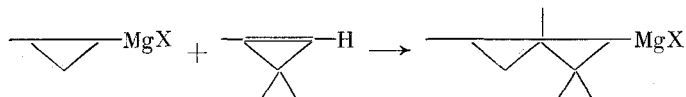
Таким образом, это превращение является удобным способом синтеза 1-метил-1-аллилциклопропанола-2 [696]. Исследование реакции триаллилборана с 1-метилциклопропеном показало, что присоединение аллилборанов по двойной связи циклопропеновых углеводородов проходит с аллильной перегруппировкой [697, 699], поскольку основным продуктом реакции (85—90%) является *цис*-2-(бутен-3-ил-2)-2-метилциклопропил-1-бис-(2-бутенил)боран, а 2-метилгептадиен-2,5-ил-1-бис-(2-бутенил)боран образуется с выходом 10—15%.



Установлено, что алкил-, арил- и винилмагнийгалогениды присоединяются к циклопропенам. Реакция проходит в мягких условиях (при 0° C в эфирном растворе или при 60° C в ТГФ). Присоединение проходит всегда стереоспецифично в *цис*-положение и региоселективно: органический радикал из реактива Гриньяра  $\text{RMgX}$  направляется исключительно к замещенному концу двойной связи. В реакцию входят различные алкилмагнийбромиды(или иодиды) ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}$ ), арилмагнийгалогениды ( $\text{PhMgBr}$ ), винилмагнийгалогениды (винилмагнийбромид, изопропенилмагнийбромид) [700—703]. Были использованы 1-метилциклопропен, 3,3-диметилциклопропен и 1,3,3-триметилциклопропен (выбор диктовался доступностью этих соединений). Выходы циклопропилмагнийгалогенидов, судя по результатам карбоксилирования образующихся гриньяровых реагентов, достаточно высоки.

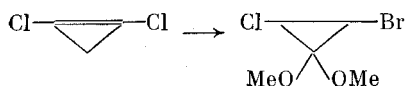


В случае 2-метилциклопропилмагнийгалогенидов наблюдалось присоединение второй молекулы циклопропена и образование магнийорганического производного дикicloпропана [702, 703].

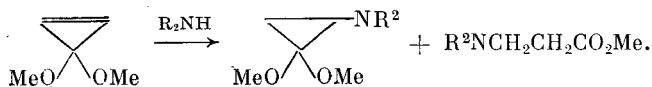


Полученные магнийорганические производные циклопропанов представляют большую ценность для синтеза функционально замещенных циклопропанов (см. главу 3).

Описан ряд реакций присоединения к циклопропанам, в том числе функционально замещенных, которые могут в отдельных случаях представить синтетическую ценность для получения циклопропанов. Так, присоединение метанола к 1,2-дихлорциклопропену в кислой среде в присутствии N-бромсукцинимид (N-Бс) протекает с образованием 1,1-диметокси-2-хлор-3-бромциклопропана (выход 33—50 %) [704].



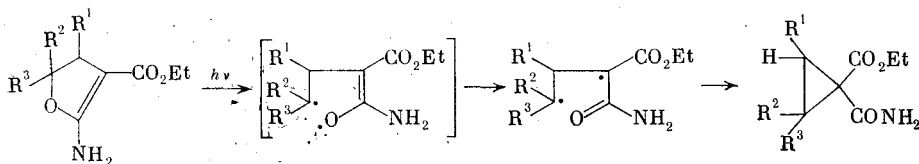
3,3-Диметоксициклопропен реагирует со вторичными аминами, давая 1,1-диметокси-2-диалкил(или диарил)аминоциклопропаны (одновременно образуется метиловый эфир 2-диалкиламинопропионовой кислоты) [705].



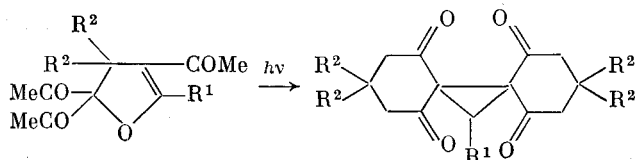
### ПРОЧИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ

Циклопропановые кольца часто возникают при фотохимических процессах. Так, во-первых, при фотохимическом воздействии может проходить циклизация алифатических функционально замещенных соединений. Например, облучение некоторых 3-аминокетонов УФ-светом в диоксане в атмосфере азота ведет к 2-аминоциклопропанолам [706, см. также 336].

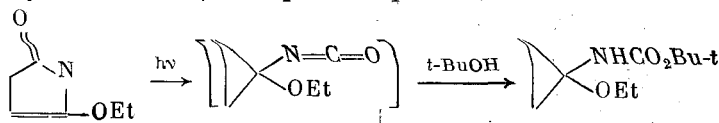
Во-вторых, действие света может вести к изомеризации в циклопропаны циклических соединений. Например, при действии УФ-света в присутствии сенсibilизаторов (трифенилен или 2-нафтилфенилкетон) на раствор 2-амино-3-карбэтоксн-4,5-дигидрофурана в ТГФ или диоксане образуется смесь изомерных 1-карбамоил-1-карбэтоксн-циклопропанов [707].



Фотохимическая изомеризация дигидрофуранов предложена как общий метод синтеза 1,1,2,2-тетразамещенных циклопропанов [708].



Описано также превращение 2-этокси- $\Delta^2$ -пирролинона-5 в 1-этокси-1-карб-трет.бутоксияминоциклопропан при воздействии УФ-света [709].



## СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ

В настоящей главе будут рассмотрены типичные реакции функциональных групп, непосредственно связанных с циклопропановым кольцом без раскрытия цикла, а также реакции функционально замещенных циклопропанов, приводящие к раскрытию и другим изменениям циклопропанового кольца. Многие реакции циклопропанов связаны со своеобразным строением циклопропанового кольца, поэтому прежде чем заняться непосредственно реакциями функционально замещенных циклопропанов, мы остановимся на вопросах строения циклопропана и передачи электронных эффектов через циклопропановое кольцо (последнее очень важно для оценки реакционной способности полифункциональных циклопропанов).

### СТРОЕНИЕ ЦИКЛОПРОПАНОВОГО КОЛЬЦА




Циклопропан формально является насыщенным соединением и казалось, что его описание можно было бы дать, используя обычный прием гибридизации, т. е. считать, что атомы циклопропанового кольца находятся в  $sp^3$ -гибридизации. Однако угол между связями C—C в циклопропане составляет  $60^\circ$ , что резко отличается от величины  $109^\circ 28'$ , характерной для насыщенных соединений. Большое отклонение угла от нормального тетраэдрического значения вызывает появление значительного байеровского напряжения, составляющего для циклопропана  $9,2$  ккал на каждую  $\text{CH}_2$ -группу [710]. Химическим следствием этого является большая склонность циклопропанового кольца к раскрытию и расширению цикла. Длины связей C—C в циклопропане также несколько иные, чем в насыщенных соединениях (средняя длина связи C—C составляет  $1,52$  Å, т. е. связь укорочена по сравнению с C—C насыщенными связями, средняя длина которых составляет  $1,55$  Å). Углы связей HCN в циклопропане также отклоняются от тетраэдрического, составляя  $116^\circ$ , что ближе к углам между связями HCN в этилене ( $120^\circ$ ) [710].

Замещение в кольце циклопропана изменяет его геометрию [711, 712]. Так, введение электроотрицательных групп укорачивает связи  $\text{C}_{1-2}$  и  $\text{C}_{1-3}$ , примыкающие к заместителю, и, как правило, удлиняет противоположащую связь  $\text{C}_{2-3}$ . Это подтверждается расчетами *ab initio* ряда фторзамещенных циклопропанов (1,1-дифтор-, 1,1,2,2-тетрафтор-, *цис*-1,2,3-трифтор-, *цис*-1,2-дифтор-, 1-фторциклопропана) [712]. В табл. 1 для примера приведены некоторые данные рентгеноструктурного анализа о длинах связей и валентных углах CCC в кольце циклопропана при замещении.

Из приведенных примеров (см. табл. 1) видно, что геометрия трехчленного кольца зависит от числа и положений заместителей. Так, для соединений с заместителями в положении 1,2 удлиняется связь между углеродами, несущими эти заместители, причем удлинение тем больше, чем крупнее за-

Таблица 1

Валентные углы и длины связей в некоторых функционально замещенных циклопропанах

Структура циклопропана	Валентные углы, град			Длины связей, А			Литература
							
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$C_{1-2}$	$C_{2-3}$	$C_{1-3}$	
							
X = Y = EtO <sub>2</sub> CCH=CH—, X <sup>1</sup> = Y <sup>1</sup> = H	59	62	59	1,51	1,51	1,51	[713]
X = <i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CH—, Y = PhCO, X <sup>1</sup> = Y <sup>1</sup> = H	58	62	58	1,52	1,52	1,57	[714]
X = <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , X <sup>1</sup> = CN, Y = <i>p</i> -Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , Y <sup>1</sup> = H	60	61	58	1,53	1,56	1,58	[715]
X = X <sup>1</sup> = Y = Y <sup>1</sup> = CN	58,6	62,5	59,6	1,51	1,50	1,56	[716]
X = X <sup>1</sup> = CO <sub>2</sub> H, Y = Y <sup>1</sup> = H	61,8	56,8	61,4	1,53	1,46	1,54	[717]
X = CONHNH <sub>2</sub> , X <sup>1</sup> = Y = Y <sup>1</sup> = H	59,7	57,8	61,8	1,52	1,48	1,49	[718]

местители. У молекул же с одним или двумя заместителями при одном угле-роде связь  $C_{2-3}$  укорачивается, а связи  $C_{1-2}$  и  $C_{1-3}$  удлиняются. Как известно, удлинение связей приводит к их ослаблению, отсюда следует, что при реакциях раскрытия функционально замещенных циклопропанов такая реакция должна проходить прежде всего по связи, несущей два заместителя, а в случае однозамещенных циклопропанов — по связям, примыкающим к дан-ному заместителю (следует отметить, что в однозамещенных циклопропанах эти связи также неодинаковы, что связано, вероятно, с расположением за-местителя относительно циклопропанового кольца).

Существуют два подхода к описанию молекулы циклопропана [710, 719]. Уолш рассматривает циклопропан как соединение с тригонально гибри-дизованными атомами углерода  $sp^2$ . По Уолшу в циклопропане углеродные ато-мы находятся в  $sp^2$ -состоянии гибридизации, причем по две  $sp^2$ -орбитали каждого атома углерода осуществляют связи с  $s$ -орбиталями водорода. Оставшиеся шесть электронов (по два от каждого атома углерода) участ-вуют в образовании связи между атомами углерода, причем четыре элек-трона принадлежат связям, образованным перекрыванием  $2p$ -орбиталей, а два оставшихся электрона образуют трехцентровую орбиталь (рис. 1).

Эта модель позволяет объяснить повышенную реакционную способность  $C-C$ -связей в циклопропане, выражающуюся в легком размыкании цикла. Увеличение  $p$ -характера связей в циклопропане подтверждается данными изучения дипольных моментов [720, 721], констант Керра [722], квадруполь-ного магнитного резонанса на ядрах хлора [723] и спектров  $^{13}C$  ЯМР [724], а также способность циклопропанового кольца входить в «сопряжение» с  $\pi$ -электронными системами, понимая под сопряжением возможность пе-рекрывания трехцентровой орбитали с  $\pi$ - и  $p$ -орбиталями заместителей (ви-



нильной группой, свободной парой атома кислорода или азота и т. п. [740]). Использование этой модели объясняет возможность стабилизации соседнего карбоний-иона циклопропановым кольцом при его надлежащей ориентации [725, 726]. Наконец, квантовохимические расчеты [741, 742, 727—733] указывают на повышение электронной плотности в центре кольца.

Вторая модель (Коулсона и Моффитта) [749] развита путем рассмотрения валентных пар связей с минимизацией энергии с помощью вариационного метода. В этой модели углеродные атомы расположены по углам равностороннего треугольника, а орбитали лежат вне прямых линий, связывающих ядра, т. е. являются изогнутыми (бананообразными). При расчете МО С—С связей принимают, что углерод находится в состоянии  $sp^{1,14}$ -гибридизации,

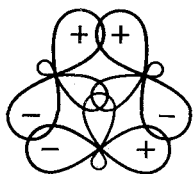


Рис. 1. Модель циклопропана по Уолшу

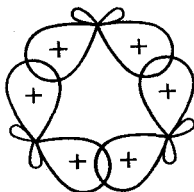
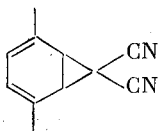


Рис. 2. Модель циклопропана по Коулсону—Моффитту

а орбитали С—Н-связей в состоянии  $sp^{2,28}$ -гибридизации. По этим расчетам отклонение изогнутых орбиталей от прямых линий, связывающих ядра, составляет  $22^\circ$ . Более поздние расчеты показали, что циклопропан удовлетворительно описывается в рамках модели Коулсона—Моффитта, если принять, что углеродные атомы связей С—С находятся в состоянии  $sp^5$ -гибридизации, а углеродные атомы С—Н — в состоянии  $sp^2$ -гибридизации; в этом случае отклонение направления орбиталей от линии связи между ядрами углерода составляет  $20^\circ 46'$  [734]. Обе модели (Уолша и Коулсона—Моффитта) математически эквивалентны и могут быть превращены одна в другую [749].

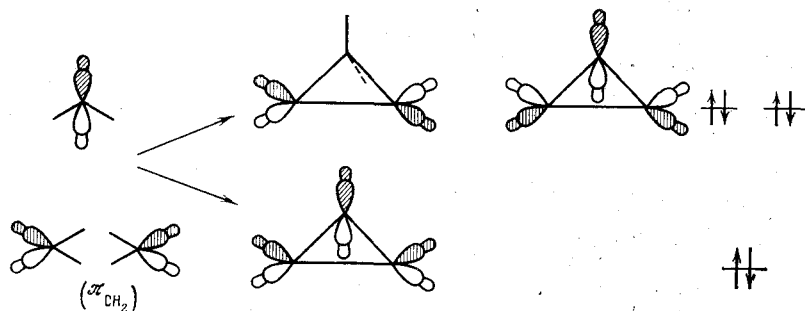
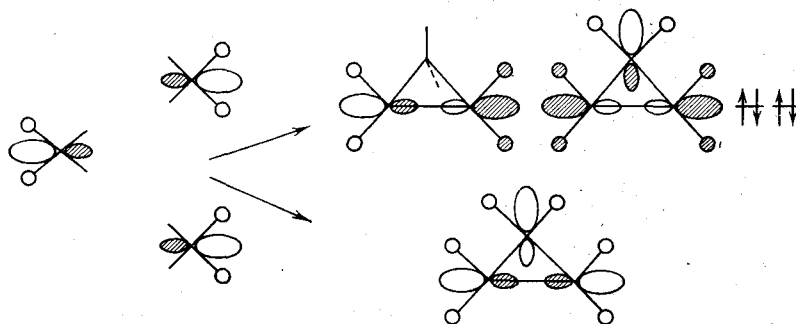
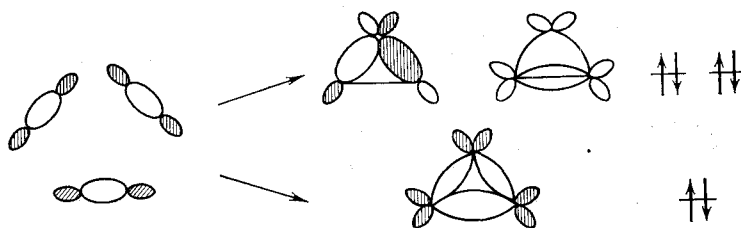
На рис. 2 приведена модель Коулсона—Моффитта.

Наличие изогнутых связей было обнаружено в молекуле 2,5-диметил-7,7-дицианноркарадиена при изучении распределения электронной плотности методом дифракции рентгеновских лучей [735]. По расчетам оказалось, что изгиб связей в циклопропановом кольце составляет около  $20^\circ$ , что совпадает с расчетными данными.



Для построения молекулы циклопропана можно воспользоваться набором основных орбиталей (см. [740]). Ниже приведена схема образования связывающих МО в циклопропане. Поскольку циклопропан представляет собой симметричную молекулу (группа симметрии  $D_{3h}$ ), то связывание основных орбиталей  $CH_2$  и  $CC$  может осуществляться латерально не только в случае орбиталей  $\pi_{CH_2}$ , но и в случае орбиталей  $\sigma_{CH_2}$  и  $\sigma_{CC}$  (рис. 3—5).

Квантовохимические расчеты [727—733, 736—738] показали, что помимо двух типов перекрывания орбиталей в циклопропане по Уолшу или по Коулсону—Моффитту возможно также перекрывание орбиталей в связях С—С циклопропана, которое должно учитываться при обсуждении молекулы цик-

Рис. 3. Образование  $\pi$ -CH<sub>2</sub>-орбиталей циклопропанаРис. 4. Образование  $\sigma$ -CH<sub>2</sub>-орбиталей циклопропанаРис. 5. Образование  $\sigma$ -C—C-орбиталей циклопропана

лопропана [728]. В основном состоянии электронная плотность в циклопропане распределена таким образом, что наивысшая плотность сосредоточена на атомах углерода, она убывает в области между водородными атомами, связанными с углеродом, но достаточно высока между углеродными атомами по оси C—C, как отмечалось выше; в центре кольца также наблюдается повышение электронной плотности. Таким образом, в предложенной модели связи в циклопропане сохраняют значительный  $p$ -характер, что позволяет объяснить способность циклопропанового кольца к сопряжению с  $\pi$ -электронными системами.

### СОПРЯЖЕНИЕ И ПЕРЕДАЧА ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ЧЕРЕЗ ЦИКЛОПРОПАНОВОЕ КОЛЬЦО

Вопрос о возможности сопряжения между заместителем и циклопропановым кольцом долго оставался дискуссионным. Однако в настоящее время рядом экспериментальных и теоретических работ (например, [285, 739—770]) установлено, что циклопропильная группа обладает сильными электронодонорными свойствами ( $+M$ -эффект) и слабыми электроноакцепторными свойствами ( $-M$ -эффект). Сопряжение циклопропильного кольца с заместителем, обладающим  $\pi$ -электронной системой или  $p$ -электронами, может проявляться в заметной степени только в том случае, если заместитель находится в бисекторной конформации, т. е. плоскость циклопропанового

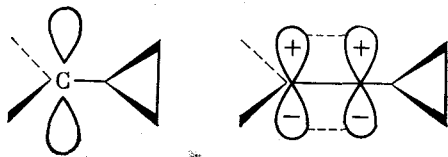


Рис. 6.  $p$ - и  $\pi$ -орбитали заместителей в бисекторной конформации к циклопропановому кольцу

кольца параллельна  $\pi$ - или  $p$ -орбитали заместителя, способного к сопряжению (рис. 6) [765—777].

Такая бисекторная конформация устанавливается в тех случаях, когда заместитель способен к сопряжению, поскольку приводит к выигрышу энергии (например, [754]). Вопрос об электронных взаимодействиях между циклопропановым кольцом и ненасыщенными группами и о передаче влияния заместителей через циклопропановое кольцо и до настоящего времени является предметом изучения многих химиков [740—779]. Вполне очевидно, что индукционный механизм передачи влияния вполне применим к циклопропановому кольцу. Однако до сих пор высказываются сомнения в возможности сопряжения между циклопропановым кольцом и кратными связями [780, 781].

Для изучения взаимодействия трехчленного цикла с соседними ненасыщенными группировками в основном состоянии были использованы ИК-спектроскопия, спектры комбинационного рассеяния (СКР), спектры ЯМР и ЯКР, дипольные моменты, константы Керра, величины  $pK_a$  кислот, кинетика ряда реакций.

Наиболее подробно влияние замещения на положение частоты функциональной группы в ИК-спектрах изучено на примере 1,2-дифенил-1-цианциклопропанов [782]. В этом случае  $\nu_{CN}$  циклопропанов коррелируют с  $\sigma$ -константами заместителей. Однако угол наклона корреляционного графика значительно меньше, чем в случае аналогичной серии дианстильбенов. Кроме того, частоты  $\nu_{CN}$  в циклопропанах (табл. 2) заметно ниже частоты  $\nu_{CN}$  в бензилцианиде ( $2256\text{ см}^{-1}$ ).

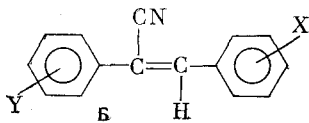
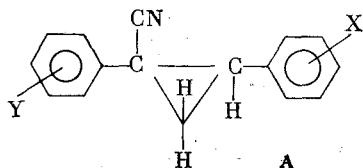



Таблица 2

Частоты поглощения нитрильной группы ( $\nu_{\text{CN}}$ ) и реакционные константы ( $\rho$ ) серий цианциклопропанов (А) и цианстильбенов (Б)

Х	У	Серия А, $\nu_{\text{CN}}$ , см <sup>-1</sup>	Серия Б, $\nu_{\text{CN}}$ , см <sup>-1</sup>	Х	У	Серия А, $\nu_{\text{CN}}$ , см <sup>-1</sup>	Серия Б, $\nu_{\text{CN}}$ , см <sup>-1</sup>
		$\rho=0,345$	$\rho=0,250$			$\rho=0,447$	$\rho=0,104$
<i>p</i> -Me <sub>3</sub> N	H	2236,5	2207	H	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N	2242	2220
<i>p</i> -Me <sub>2</sub> N	<i>p</i> -Cl	2237	2209	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N	2243	2226
<i>p</i> -Me <sub>2</sub> N	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N	2240	2212	<i>m</i> -O <sub>2</sub> N	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N	2243	2226,5
				<i>p</i> -MeO	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N	2241	2218

Таблица 3

Частоты поглощения СО-группы ( $\nu_{\text{CO}}$ , см<sup>-1</sup>) серий типа *p*-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X-COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Х	Заместитель R						
	H	<i>i</i> -Pr	Me	F	Cl	Br	NO <sub>2</sub>
	1666	1668	1667	1668	1670	1668	1670
-CH=CH-	1665	1663	1662	1667	1666	1667	1670
Без мостика	1660	1658	—	—	—	1660	—
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1685	—	1686	—	—	1687	—

Сравнение  $\nu_{\text{CO}}$  1-арил-2-бензоилциклопропанов, замещенных халконов, бензофенонов и 1-арил-2-бензоилэтанов [281] (табл. 3) показывает, что замена CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-звена на циклопропановое кольцо или CH=CH-фрагмент приводит к большому сдвигу ( $\sim 20$  см<sup>-1</sup>) значений  $\nu_{\text{CO}}$ , что подтверждает способность циклопропанового кольца к сопряжению с карбонильной группой. Однако введение в *n*-положение фенильного кольца 1-фенил-2-бензоилциклопропанов различных заместителей мало влияет на  $\nu_{\text{CO}}$ .

В работах [783—785] взаимодействие циклопропильной группы с ненасыщенными боковыми цепями очень подробно изучалось с помощью СКР. Для решения вопроса о способности трехчленного цикла передавать сопряжение связанных с ним групп были сняты и обсуждены раман-спектры [784] ряда 1-фенил-2-*R*-винилциклопропанов и аналогично построенных непредельных и насыщенных соединений. Сравнение интегральных интенсивностей изученных веществ (табл. 4) позволило прийти к выводу, что трехуглеродный цикл способен вступать в сопряжение и передавать влияние присоединенных к нему групп при условии реализации конформаций, наиболее благоприятных для сопряжения циклопропанового кольца с этими группировками, т. е. установления возможности перекрывания  $\pi$ -орбиталей заместителя с трехцентровой орбиталью циклопропанового кольца по Уолшу.

Были изучены спектры ПМР 1,2-дифенил-1-цианциклопропанов [782] и обнаружено, что существует корреляция между химическими сдвигами водородов в положениях 2 и 3 цианциклопропанов с константами заместителей по уравнению:

$$\delta \text{ (м. д.)} = K (0,4\sigma_I + 0,7\sigma_M).$$



Таблица 4

Интегральные интенсивности некоторых полос циклопропановых и непредельных соединений

Соединение	Интегральные интенсивности полос		
	Ph (1660 $\text{см}^{-1}$ )	C=C (1640 $\text{см}^{-1}$ )	C=O (1700 $\text{см}^{-1}$ )
<i>транс</i> -1-Винил-2-фенилциклопропан	13 200	1 250	—
1-Фенилбутадиен-1,3	19 600	48 000	—
4-Фенилбутен-1	480	400	—
<i>транс</i> -1- $\beta$ -Карбэтоксивинил-2-фенилциклопропан	2 900	9 500	2 700
<i>цис</i> -1- $\beta$ -Карбэтоксивинил-2-фенилциклопропан	1 200	4 500	1 350
1-Карбэтокси-4-фенилбутадиен-1,3	50 500	16 500	12 000
1-Карбэтокси-2-метил-4-фенилбутен-1	590	2 000	580

На основании этих данных было заключено, что заместители влияют на химические сдвиги протонов главным образом по мезомерному механизму.


Сравнительное изучение спектров ПМР *транс*-1-*R*-фенил-2-бензоил-3,3-дидейтероциклопропанов, *транс*-2-*R*-фенил-3-бензоилоксиранов и *транс*- и *цис*-1-циклогексил-2-*R*-фенил-3-бензоилазиридинов в дейтерохлороформе и бензоле показало, что различия химических сдвигов в этих двух заместителях коррелируются с константами заместителей  $\sigma$ ,  $\sigma^0$  и  $\sigma^+$ . Наилучшая корреляция достигается, однако, при использовании *F*- и *R*-констант (константы эффекта поля и резонансная соответственно) по Свейну. Было найдено, что по своей способности к передаче влияния заместители кольца располагаются в порядке: циклопропан  $\approx$  оксиран  $>$  азиридин ( $\rho = 25,7; 23,3$  и  $13,4$  соответственно). Эти результаты хорошо согласуются с данными работ [786—788], в которых были изучены ЯМР  $^{19}\text{F}$ -спектры серий  $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{—X—C}_6\text{H}_4\text{Y}$ , проведен корреляционный анализ полученных данных и найдены следующие величины констант  $\rho$ :

X в $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{—X—C}_6\text{H}_4\text{Y}$	$\rho$ (наклон в м. д. / $^\circ$ )	X в $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{—X—C}_6\text{H}_4\text{Y}$	$\rho$ (наклон в м. д. / $^\circ$ )
—CH=CH—	—2,20		—1,21
—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	—0,84		—1,20

Однако значения констант заместителей  $\sigma_I$  и  $\sigma_R^0$  для циклопропильной группы, найденные при изучении ЯМР  $^{19}\text{F}$ -спектров *m*- и *n*-фторфенилциклопропанов, оказались весьма близкими к таковым для алкильных заместителей [789]. На основании этого был сделан вывод, что фенильная и циклопропильная группы в основном состоянии молекулы фторциклопропана не взаимодействуют по мезомерному механизму.

На отсутствие заметного сопряжения между  $\pi$ -электронной системой группы  $\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ -*p* и бензоилом в *транс*-1-*p*-*R*-фенил-2-бензоилциклопропанах указывают очень низкие величины моментов взаимодействия  $\mu_{\text{вз}} = \mu_{\text{эксп}} - \mu_{\text{выч}}$  (табл. 5). Сравнение дипольных моментов этилциклопропанов с ди-

Таблица 5  
 Дипольные моменты кетонов  $RC_6H_4-X-CORh$ 

R	Нет мостика—CH=CH—				
	$\mu_{\text{эксп}}^{1*}$	$\mu_{\text{эксп}}^{2*}$	$\mu_{\text{эксп}}$	$\mu_{\text{выч}}$	$\mu_{\text{вз}}$
H	2,99	3,07	2,45	2,90	—0,45
Cl	2,95	3,56	1,82	1,91	—0,09
Br	2,96	2,91	1,89	1,90	—0,01
<i>p</i> -O <sub>2</sub> N	4,23	4,16	3,68	4,10	—0,42
<i>m</i> -O <sub>2</sub> N	—	—	3,61	4,10	—0,49
<i>p</i> -OMe	—	3,60	2,97	2,80	+0,17



\* Данные из [792]; \*\* Данные из [793], в работе [794]  $\mu_{\text{эксп}} = 3,10$ .

полными моментами бензофенонов или халконов показало, что введение циклопропанового кольца приводит к понижению дипольных моментов по сравнению с дипольными моментами бензофенонов, т. е. полярность циклопропановых кетонов меньше, чем бензофенонов [790, 791].

Для оценки способности циклопропанового кольца передавать электронные эффекты были определены  $pK_a$  серии *m*- и *n*-замещенных *транс*-2-фенилциклопропанкарбоновых кислот в разбавленном водном растворе при 25° С [795] и в 50%-ном спирте [796] и проведен корреляционный анализ полученных данных. Сравнение значений реакционных констант (см. табл. 6) показало, что в водном растворе циклопропановое кольцо близко по своей способности к передаче электронных эффектов к мостику —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—. Однако в спиртовом растворе обнаруживается заметная разница: реакционные константы  $\rho$  циклопропановых кислот заметно выше реакционных констант насыщенных кислот, что указывает на лучшую передачу электронных эффектов циклопропановым кольцом в сравнении со звеном —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—.

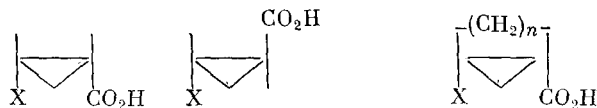
Возможно, что противоречие объясняется изменением конформации изученных соединений в зависимости от растворителя. Действительно, уже давно известно [797], что степень ионизации моно-, ди- и тризамещенных в кольце

 Таблица 6  
 Сравнение реакционных констант ( $\rho$ ) некоторых циклопропанкарбоновых и насыщенных кислот в водном и 50%-ном спиртовом растворах

Серия	$\rho$	
	H <sub>2</sub> O	50%-ный C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
R—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	0,212	0,344
<i>транс</i> -R—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —  —CO <sub>2</sub> H	0,182	0,473
<i>цис</i> -R—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —  —CO <sub>2</sub> H	—	0,473
<i>транс</i> -R—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCO <sub>2</sub> H	0,466	—
<i>цис</i> -R—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=CHCO <sub>2</sub> H	0,643	—

циклопропанкарбоновых кислот в большей мере зависит от их пространственной конфигурации, чем от полярной природы заместителей.

Недавно были получены серии *цис*- и *транс*-1,2-диметил- и 1,2-алкано-2-X-циклопропанкарбоновых кислот и определены их  $pK_a$  [798].



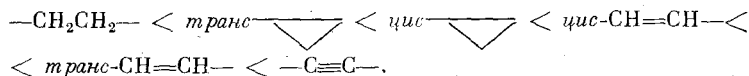
X	Величина $pK_a$				
	1	2	3 ( $n=1$ )	4 ( $n=2$ )	5 ( $n=3$ )
H	5,171	4,964	4,530	4,696	5,066
CO <sub>2</sub> Me	4,152	3,932	3,316	4,168	4,154
CONH <sub>2</sub>	—	4,102	3,727	3,962	4,778
Br	3,895	3,777	—	—	4,215
CN	—	3,730	—	3,581	3,903
CO <sub>2</sub> H	4,128	3,430	3,176	2,767	3,306
COO <sup>-</sup>	—	5,232	4,964	7,294	7,081

Значения  $pK_a$  линейно связаны со значениями  $\sigma_I$  заместителей X. Были получены следующие величины реакционных констант  $\rho_I$ :

Серия	$\rho_I$	$r$	Серия	$\rho_I$	$r$
1	$2,2 \pm 0,2$	0,976	4 <sup>1*</sup>	$1,9 \pm 0,4$	0,953
2	$3,5 \pm 0,4$	0,980	5 <sup>1*</sup>	$2,1 \pm 0,5$	0,934
3	$2,6 \pm 0,4$	0,974			

<sup>1\*</sup> В этих случаях точки с X=CO<sub>2</sub>H и CO<sub>2</sub><sup>-</sup> при корреляции были опущены.

Сравнение данных о корреляционном анализе констант щелочного гидролиза этиловых эфиров *m*- и *n*-замещенных *транс*- и *цис*-1-фенилциклопропанкарбоновых кислот в 87,8%-ном этиловом спирте при 37° С (табл. 7) позволило определить реакционные константы изученных серий и оценить способность к передаче электронных эффектов в сравнении с эфирами *цис*- и *транс*-коричных, β-фенилпропионовых и фенилпропионовых кислот. По этим данным способность к передаче электронных эффектов возрастает в следующем порядке [799]:



О большом влиянии циклопропанового кольца на примыкающую π-систему свидетельствуют данные об относительной скорости электрофильного присоединения к винилциклопропанам в сравнении со стиролом и β-метилстиролом (табл. 8). Как видно из данных табл. 8, введение циклопропильного кольца вместо фенильного резко ускоряет процесс.

В результате изучения кинетики реакции дифенилдиазометана с *транс*-2-арилциклопропанкарбоновыми кислотами в толуоле при 35—65° С и корр

Таблица 7

Реакционные константы гидролиза сложных эфиров некоторых кислот [799]



Серия	$\rho$	Серия	$\rho$
$R-C_6H_4CH_2CH_2CO_2Et$	0,591	<i>цис</i> - $R-C_6H_4$ -  - $CO_2Et$	1,02
<i>транс</i> - $R-C_6H_4$ -  - $CO_2Et$	0,812	<i>транс</i> - $R-C_6H_4-CH=CH-CO_2Et$	1,314
		<i>цис</i> - $R-C_6H_4-CH=CH-CO_2Et$	1,122

Таблица 8

Относительные скорости кислотной гидратации некоторых винильных соединений [753]







Соединение	$k_{отн}$	Соединение	$k_{отн}$
 -CH=CH <sub>2</sub>	996	 -C=CH <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^5$
 -C(=CH <sub>2</sub> )-Me	$1,8 \cdot 10^6$	 -C(=CH <sub>2</sub> )-Ph	$9,3 \cdot 10^7$

Таблица 9

 Величины реакционных констант ( $\rho$ ) для некоторых серий типа  $RC_6H_4-X-COPh$ , вычисленных по данным полярографического восстановления

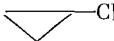
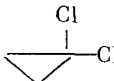


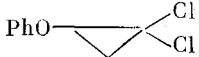
Серия	$\rho$ , мв	
	$\rho_{\sigma}$	$\rho_{\sigma\sigma}$
$R-C_6H_4COPh$	-339	—
$R-C_6H_4-CH=CH-COPh$	-130	—
$R-C_6H_4$ -  - $COPh$	-272	-272
$R-C_6H_4-CH-CH-COPh$ 	—	-266

лияционного анализа полученных данных было установлено, что наилучшая корреляция достигается при использовании  $\sigma_i$  констант заместителей. Был также вычислен трансмиссионный фактор ( $\pi'$ ) для трехуглеродного цикла [743], который оказался равным 0,40, что близко к значению  $\pi' = 0,33$ , рассчитанному по значениям  $pK_a$  циклопропанкарбоновых кислот [800]. Полученные данные позволяют сделать вывод, что влияние арильной группы передается на карбоксильную в основном по индуктивному механизму.



Таблица 10

Средние значения частот ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  ( $\nu^{77}$ ) для некоторых хлорциклопропанов и олефинов

Соединение	$\nu^{77}$	Соединение	$\nu^{77}$
	34,06	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	33,41
	36,61	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	36,59
	36,84	$\text{Me}_3\text{COCH}=\text{CCl}_2$	36,81
	36,97	$\text{PhCH}=\text{CCl}_2$	37,16
	37,30	$\text{PhOCH}=\text{CCl}_2$	37,34

Корреляционный анализ величин потенциалов полуволн восстановления соединения типа  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{—X—COPh}$  ( $\text{X} = \text{CH}=\text{CH}$ , циклопропил, без мостика) позволил обнаружить, что наилучшие результаты получаются при использовании констант Гамметта и  $\sigma^0$ -констант (табл. 9) [801].

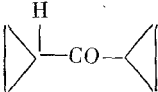
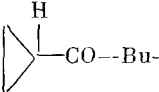
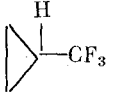
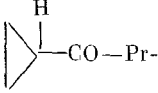
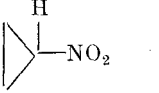
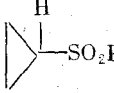
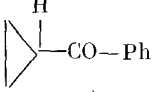
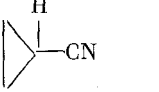
Однако поскольку механизм восстановления бензофенонов (эталонная серия) оказался отличным от механизма восстановления циклопропилкетонов, трансмиссионный фактор  $\rho'$  вычислить не удалось. Наблюдаемая корреляция потенциалов полуволн циклопропилкетонов с  $\sigma^0$  указывает на большую роль индуктивных эффектов в изученном ряду циклопропилкетонов.

Исследование электронной структуры циклопропанового кольца методом ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  в сравнении с аналогично построенными олефинами показало, что средние значения  $\nu^{77}$  (среднее значение частот, ЯКР  $^{35}\text{Cl}$ ) изученных циклопропанов и олефинов близки между собой и часто совпадают (табл. 10), что указывает на сродство электронного распределения в атомах хлора в этих молекулах и одинаковую проводимость через циклопропановое кольцо и винильную группировку [723]. Авторы также приходят к заключению о том, что передача через циклопропановое кольцо в данном случае имеет индукционный механизм. Средние значения  $\nu^{77}$  коррелируют с  $\sigma^*$  константами Тафта ( $\nu^{77} = 36,842 + 0,372 \Sigma \sigma^*$ , где  $\sigma^*$  — сумма индукционных констант X и Y в рядах  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CXY}$  и  $\text{Cl}_2\text{—}\triangle\text{—XY}$ ).

Интересные данные получены при изучении кислотности производных циклопропана. Было установлено, что электроноакцепторные заместители такие, как  $\text{CF}_3\text{CN}$  и  $\text{PhCO}$ , повышают кислотность водорода более чем в 10 000 раз по сравнению с аналогичным водородом в соответствующих насыщенных соединениях, однако введение трет.бутильной группы ( $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO}$ ), изопропионильной группы ( $i\text{-PrCO}$ ) или бензоильной группы ( $\text{PhCO}$ ) уменьшает кислотность  $\alpha$ -водорода в 18—1300 раз по сравнению с соответствующими насыщенными соединениями. Кислотность определялась по скорости изотопного обмена активированного водорода на дейтерий или тритий. В табл. 11 приведены относительные скорости обмена водорода на дейтерий

Таблица 11

 Константы относительной ( $k_{\text{отн}}$ ) скорости дейтерообмена в некоторых циклопропанах

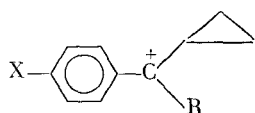
Соединение	$k_{\text{отн}}$	Соединение	$k_{\text{отн}}$	Соединение	$k_{\text{отн}}$
	1		0,42		$2 \times 10^{-4}$
	1,8		5500 *		55
	24		11,9		


\* Образует устойчивый ацил-ион.

в некоторых циклопропанах в метаноле в присутствии метилата натрия при 53,2° С [802, 747].

Различное действие электроноакцепторных заместителей на кислотность  $\alpha$ -положения в циклопропане в сравнении с насыщенными соединениями объясняется тем, что в карбанионе циклопропана для эффективного перекрытия  $p$ -орбитали карбанионного центра в  $\alpha$ -положении и  $\pi$ -орбитали карбонильной группы необходимо, чтобы  $p$ - и  $\pi$ -орбитали лежали в одной плоскости, что невозможно в случае циклопропанового кольца; и в соответствии с этим ацилциклопропилаиноны менее устойчивы, чем соответствующие ацилизопропилаиноны. В том же случае, когда с циклопропильным кольцом связан заместитель с большим  $-I$ -эффектом (например,  $\text{CF}_3$ ), влияние которого не зависит от геометрических факторов, кислотность циклопропана повышается. Стабилизация карбаниона сульфонильной группой помимо  $-I$ -эффекта может осуществляться перекрытием с  $d^2$ -орбиталями серы, для чего требуется соблюдение определенной геометрии.

К очень ценным данным привели работы по устойчивости циклопропилкарбинилкатионов [803—836] (см. также [761—763]). Особенно интересно в этом отношении изучение химических сдвигов  $^{13}\text{C}$ -циклопропанов в средах с низкой нуклеофильностью (применялись суперкислоты  $\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$ ,  $\text{SbF}_5/\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$  [832] или  $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SO}_2\text{ClF}$  [762]) при низких температурах [(-60) — (-110° С)]. Предполагалось, что химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  качественно отражают плотность электронных зарядов у атомов углерода при одинаковой гибридизации и замещении. Было исследовано несколько серий  $n$ -замещенных алкил- и циклопропилкарбинилкатионов типа



Серия	1	2	3	4	5
R	H	Me	Et		Ph

и определены величины  $\rho$  при корреляции с константами заместителей  $\sigma_I$  и  $\sigma_R$  [762]. Полученные данные приведены в сравнении с таковыми для карбкатионов типа  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{—}\overset{+}{\text{C}}\text{Me}_2$  (серия 6) и  $(p\text{-XC}_6\text{H}_4)_3\text{—}\overset{+}{\text{C}}$  (серия 7) в табл. 12.

Таблица 12


Значение реакционных констант  $\rho_I$  и  $\rho_R$  для серий 1—7

Серия	$\rho_I$	$\rho_R$	Серия	$\rho_I$	$\rho_R$
1	0,5	—7,8	5	—4,7	—13,5
2	—6,3	—11,0	6	—26,1	—41,1
3	—10,1	—20,5	7	—1,5	—19,4
4	—7,4	—13,5			

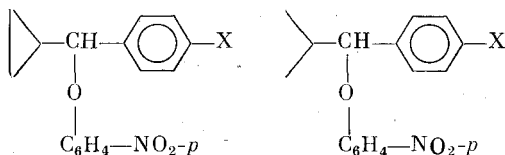
На основании полученных данных можно прийти к заключению о том, что порядок делокализации положительного заряда в изученных ионах изменяется в ряду: фенил  $\approx$  циклопропил  $\gg$  алкил. Интересно, что величины химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  коррелируют с  $\sigma^+$ -константами заместителей, что указывает на передачу влияния заместителей не только по индуктивному, но и по мезомерному механизму. В симметричных ионах (серии 4,5), по-видимому, большое значение имеет стерический эффект.

Степень сопряжения  $\pi$ -связей фенильного кольца и  $\sigma$ -связей циклопропильного кольца с соседней пустой  $p$ -орбиталью карбкатионного центра зависит от ориентации заместителей. Наиболее эффективно сопряжение между фенилом и циклопропилом осуществляется в серии 1.

Интересные данные получены при изучении сольволиза производных циклопропанолов и циклопропилметанолов. Так, скорости сольволиза тозилатов 1-(1-пропинил)циклопропанола, 1-(фенилэтинил)циклопропанола и 1-(циклопропилэтинил)циклопропанола в 50%-ном спирте при 70° С относятся как 1 : 5,9 : 133 [829]. Было найдено, что при сольволизе  $n$ -нитробензоатов в 80%-ном водном ацетоне при 25° С относительные скорости ( $k_{\text{отн}}$ ) изменяются следующим образом [831, 832]:

Соединение	$k_{\text{отн}}$	Соединение	$k_{\text{отн}}$
$\text{Me}_3\text{C—O—C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{—}p$	1	$\text{Me}_2\text{CHMe}_2\text{C—O—C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{—}p$	2,9
$\text{PhMe}_2\text{C—O—C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{—}p$	969	$\text{Me}_2\text{C—O—C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{—}p$	503 000
			

Установлено, что скорости сольволиза в 80%-ном ацетоне серий



коррелируют с  $\sigma^+$ -константами заместителей [833]. Для циклопропановой серии  $\rho^+ = -2,78$ , а для изопропильной серии  $\rho^+ = -4,76$ .

Таким образом, циклопропановое кольцо более эффективно передает электронное влияние заместителей. При введении в циклопропановое кольцо метильной группы величина  $\rho^+$  изменяется до  $-2,06$ , а при введении хлора — до  $4,99$ , т. е. циклопропановое кольцо обладает более электронодонорными свойствами, чем изопропильная группа. Это можно трактовать как наличие  $\sigma$ -сопряжения циклопропанового кольца с заместителем, находящимся в би-секторной плоскости.

Интересные данные получены при изучении строения циклопропановых радикалов [837]. Разложение трет.бутильных перэфиров хиральных 1-Х-2,2-дифенилциклопропилкарбоновых-1 кислот при  $100^\circ \text{C}$  в ТГФ с образованием 1-Х-2,2-дифенилциклопропанов в зависимости от природы Х сопровождается инверсией промежуточного радикала, при изменении Х от F до OMe и Cl процент удержания конфигурации падает от 73,5 до 54,2 и 50%, т. е. связан с величиной электроотрицательности заместителя. Это согласуется с моделью Полинга—Уолша циклопропанового радикала типа  $\sigma$ .

Проблема сопряжения и передачи электронных влияний заместителей через циклопропановое кольцо была довольно широко изучена с использованием такого чувствительного метода, как электронная спектроскопия [838—846]. Важнейшим признаком возможности сопряжения циклопропанового кольца с заместителем является батохромный сдвиг и повышение интенсивности поглощения сравнительно с модельными соединениями, не содержащими циклопропанового кольца.

Четкий батохромный сдвиг наблюдается, например, в электронных спектрах 1-арил-2-бензоилциклопропанов в сравнении с 1-арил-2-бензоилэтанами, что указывает на взаимодействие бензоильного хромофора с циклопропановым кольцом. Величина этого сдвига составляет 4—10 нм. Однако природа заместителей в бензольном кольце почти не влияет на положение максимума бензоильного хромофора [281] (табл. 13).

Таблица 13

Значения максимумов поглощения в УФ-спектре ( $\lambda_{\text{макс}}$ ) в гексане для соединений типа  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{—COPh}$  (1) и  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{—}\bigtriangleup\text{—COPh}$  (2)


Серия 1	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	Серия 2	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм
H	248	H	244
F	250	F	243
Br	253, 259	Br	244, 236
		MeO	242, 230

Наличие батохромного сдвига в электронных спектрах соединений общего типа  $\text{EtO}_2\text{CCH=CH—X—CH=CHCO}_2\text{Et}$  (табл. 14) свидетельствует о вполне определенном взаимодействии между хромофорами, разделенными циклопропановым кольцом [846].

О способности циклопропильного фрагмента к передаче электронных эффектов связанных с ним групп свидетельствует также изучение УФ-спектров 2-замещенных 1-фенилциклопропанов [845].

Таблица 14

Значения максимумов поглощения в УФ-спектре ( $\lambda_{\text{макс}}$ ) для соединений  $\text{EtO}_2\text{CCH}=\text{CH}-\text{X}-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$  в сравнении с  $\text{MeCH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$  ( $\lambda_{\text{макс}}$  206 н.м.,  $\varepsilon = 15520$ )

X	$\lambda_{\text{макс}}$ , н.м.	$\varepsilon$	X	$\lambda_{\text{макс}}$ , н.м.	$\varepsilon$
Без мостика	264	30 300	$-\text{C}_6\text{H}_4-$	323	46 200
$-\text{CH}=\text{CH}-$	304	46 800		252	22 800

Батохромные сдвиги (5—29 н.м) [841, 842] обнаружены в электронных спектрах циклопропилакриловых эфиров и соответствующих моделей, не содержащих циклопропанового кольца. Отмечено, что введение заместителей, способных к сопряжению в бензольное кольцо, связанное с циклопропановым кольцом, вызывает батохромные сдвиги и некоторое повышение интенсивности полос поглощения [782].

Изменение ориентации циклопропанового кольца относительно бисекторной плоскости от 0 до 90° в ряду конформационно жестких *n*-нитрофенилциклопропанов мало меняет электронное взаимодействие между циклопропильной группой и нитрофенильным или фенильным хромофором, что следует из изучения электронных спектров таких соединений. Это указывает, что в данных циклопропанах основную роль играет индуктивный эффект [847].

При переходе от изопропилзамещенных к циклопропилзамещенным  $\beta$ -дикетонам наблюдается батохромный сдвиг  $\pi$ - $\pi'$ -перехода в хелатах, что указывает на большую стабилизацию в возбужденном состоянии, чем в основном, хелатного кольца за счет сопряжения с циклопропановым кольцом [746].

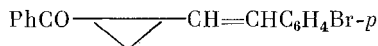
В противоположность ранее опубликованным данным [848], свидетельствующим об отсутствии заметного сопряжения циклопропильного кольца с заместителями [изучение электронных спектров и спектров кругового дихроизма (КД) *транс*-2-фенилциклопропанкарбоновой кислоты], в более поздней работе [748] на основании тщательного исследования УФ- и КД-спектров той же *транс*-2-фенилциклопропанкарбоновой кислоты отмечается наличие некоторого электронного взаимодействия фенильного и карбоксильного хромофоров и передачи электронных эффектов через циклопропановое кольцо.

Интересно, что нарушение оптимального для сопряжения расположения циклопропанового кольца и плоскости двойной связи введением метильных групп в кольцо или боковую цепь вызывает гипсохромные сдвиги в электронных спектрах эфиров циклопропанкарбоновых кислот [849]. Этот факт является примером пространственного подавления циклопропильного сопряжения.

Пространственные условия, необходимые для максимальной делокализации электронов в системе циклопропил — ненасыщенная группировка в возбужденном состоянии, постулированы в ряде работ [718, 771, 772, 843]. Прежде всего плоскость  $\pi$ -связи ненасыщенной группировки и плоскость циклопропанового кольца должны быть копланарны, и плоскость, в которой расположены атомы ненасыщенной группировки, должна рассекаать трехчленный цикл по биссектрисе.

Изучение эффектов сопряжения в производных фенилциклопропана с фиксированным пространственным расположением фенильной группы и циклопропанового кольца привело к выводу, что для данной системы для сопряжения циклопропанового кольца с фенильной группой не существует предпочтительной геометрии [839]. На основании исследования электронных спектров большого числа циклопропановых кетонов заключено, что значительное сопряжение между трехчленным циклом и ненасыщенной группой имеет место и в том случае, когда в сопряжение вступает лишь одна связь циклопропанового кольца [836]. Таким образом, вопрос о сопряжении и передаче электронных влияний через циклопропановое кольцо является чрезвычайно сложным.

Из изложенного очевидно, что любой вывод о способности к сопряжению или передаче влияния через циклопропановое кольцо нельзя безоговорочно распространять на все циклопропановые системы без учета их геометрического строения и конформации. Так, показано, что  $\nu_{\text{CO}}$  и  $\lambda_{\text{макс}}$  (бензоильного хромофора) для соединения



не отличаются от таковых для *n*-бромбензофенона [281], т. е. влияния соседнего ненасыщенного фрагмента на фенильное кольцо, отделенное циклопропановым кольцом, не ощущается. Однако рентгеноструктурное исследование строения этого *транс*-1-[2-(*n*-бромфенил)винил]-2-бензоилциклопропана показало, что плоскость бензоильной группы составляет с бисекторной плоскостью циклопропана угол, равный  $34^\circ$ . Таким образом, в конформации исследованной молекулы наблюдается существенное нарушение условий, благоприятствующих сопряжению циклопропанового кольца с заместителем [714].

Наоборот, в соединении



на основании сравнительного изучения УФ-спектров (см. табл. 14) отмечено вполне четкое взаимодействие между хромофорами, разделенными циклопропановым кольцом [846]. Определение структуры этого соединения — *транс*-1,2-*бис*-( $\beta$ -карбэтоксивинил)циклопропана [713] — показало, что одна из карбэтоксивинильных групп находится в бисекторной плоскости циклопропанового кольца и, следовательно, сопряжена с циклопропановым кольцом, в то время как ориентация второй карбэтоксивинильной группы не благоприятствует созданию единой сопряженной системы. Однако сопряжение, хотя бы даже с одной группой, уже обнаруживается в УФ-спектре.

Возможность сопряжения между заместителем и циклопропановым кольцом, а также возможность передачи влияния через циклопропановое кольцо при благоприятной конформации соединения несомненно могут сказываться на реакциях циклопропанов, и, как мы увидим ниже, это имеет место в действительности.

Перейдем теперь к рассмотрению реакций функционально замещенных циклопропанов. В первую очередь будут обсуждены реакции функциональных групп и их производных, непосредственно связанных с циклопропановым кольцом и проходящих без раскрытия цикла, а затем реакции с раскрытием цикла или другими изменениями кольцевой системы. Отдельно в чет-

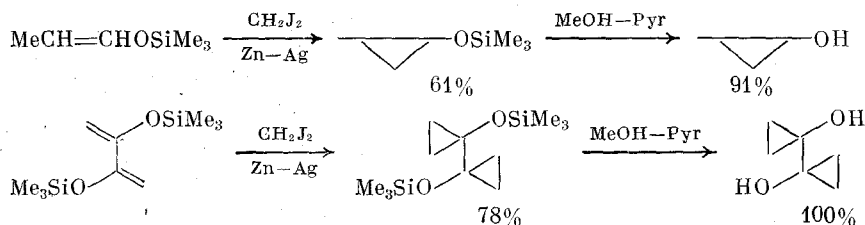
вертую главу вынесены те общие превращения, которые приобрели важное значение в общем органическом синтезе, а также примеры синтеза практически полезных соединений, где ключевой стадией является применение функционально замещенного циклопропана.

### РЕАКЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ ЦИКЛА

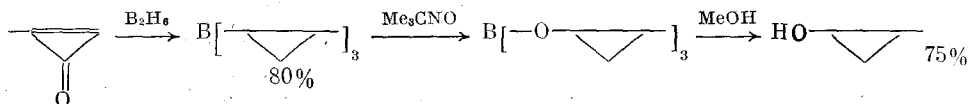
В большинстве случаев поведение электроноакцепторных групп (альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и их производных) в циклопропанах мало отличается от поведения этих же функциональных групп в других классах соединений. Поведение же циклопропанов с электронодонорными заместителями (например, спирты, эфиры, амины) отличается тем, что эти соединения крайне чувствительны к действию электрофильных реагентов, вызывающих в этом случае раскрытие или изменение циклопропанового кольца.

#### Циклопропанолы и их производные [850, 851]

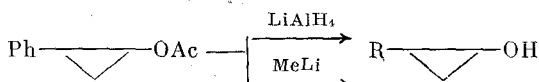
Высокая чувствительность циклопропанолов к кислотным и основным реагентам приводит к тому, что большинство реакций по спиртовой группе проходит с изменением или раскрытием циклопропанового кольца. Лишь в очень мягких условиях некоторые производные циклопропанолов удается гидролизовать до циклопропанолов. Так, можно превратить триметилсилилоксициклопропаны, полученные по реакции Симмонса—Смита с применением цинк-серебряной пары, в циклопропанолы обработкой пиридином [852—855].



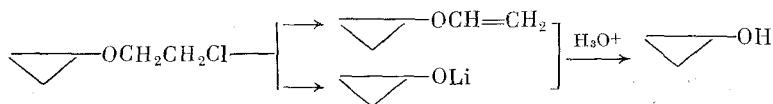
Показано также, что гидроборирование 2-метилциклопропенона, приводящее с выходом 80% к три-(2-метилциклопропил)борану, может быть использовано для перехода к 2-метилциклопропанолу путем окисления три-(2-метилциклопропил)борана в соответствующий борный эфир, который дальше, при обработке метанолом, превращается в желаемый продукт [856].



Для снятия ацетатной группы и превращения *транс*-1-ацетокси-2-фенилциклопропана в *транс*-1-окси-2-фенилциклопропан необходима обработка метиллитием с последующим подкислением в мягких условиях; ацетатную защиту можно снять также действием алюмогидрида лития [453, 454]. Этот метод является общим для всех циклопропилацетатов.

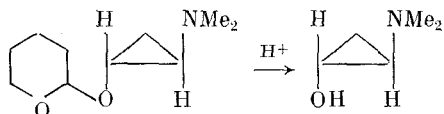


β-Хлорэтоксциклопропаны могут быть превращены в циклопропанола двумя путями: действием едкого кали с превращением хлорэфира в винилциклопропиловый эфир, который далее легко превращается в кислой среде в циклопропанол [453], или обработкой н.бутиллитием [155], который превращает хлорэтиловый эфир в литиевое производное циклопропанола.

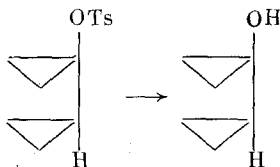


Таким путем были получены, например, некоторые стероидные циклопропанола [857].

Легко снимается тетрагидропиранильная защита. Так был получен 1-окси-2-диметиламиноциклопропан [155].

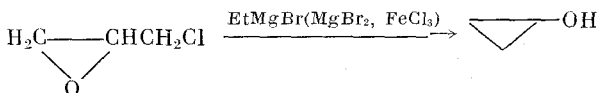


Сольволиз тозилатов обычно ведет к раскрытию кольца циклопропана. Однако сольволиз 1-циклопропилциклопропилтозилата в водном ацетоне приводит к циклопропилпропанолу с выходом 63% (изомерный 1-пропионилциклопропан образуется с выходом 24%). В присутствии же карбоната кальция выход перегруппированного спирта составляет 59%, а 2-циклопропилаллилового спирта — 41% [858].

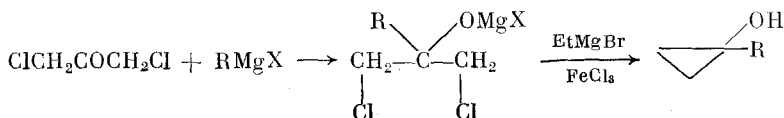


Как и другие формали, циклопропилметиловый формаль не гидролизуются в обычных условиях [642].

Помимо общих методов синтеза циклопропанолов (см. главу 2) существует несколько специфических методов, которые следует обсудить для полноты картины. Сам циклопропанол образуется при реакции эпихлоргидрина с этилмагнийбромидом, бромистым магнием в присутствии хлорного железа [859, 860] (см. также [453]) с умеренным выходом.

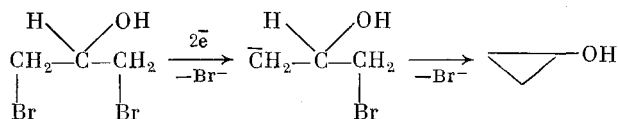


Модификацией этого метода [455] можно легко получить 1-замещенные циклопропанола с выходом порядка 60% и выше по схеме (см. также [861]):

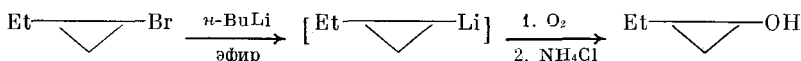




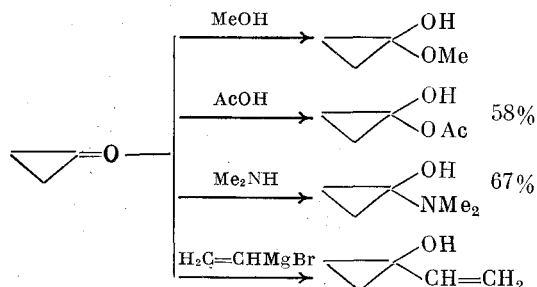
Дегалогенирование 1,3-дибром-2-оксипропана было осуществлено также электрохимически. При этом циклопропанол получают с выходом 60% [862].



Попытки окисления циклопропилмагнийхлорида привели к очень низким выходам циклопропанолу [851]. Однако использование циклопропиллития позволяет получать замещенные циклопропанолы с удовлетворительными выходами [863].

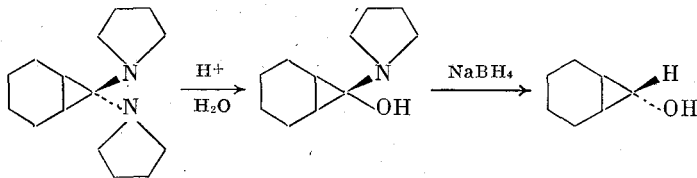


Циклопропанолы и их производные могут быть получены присоединением к циклопропанонам спиртов, кислот, аминов, гриньяровых реагентов в хлористом метиле при  $-50^\circ \text{C}$  [864—870].

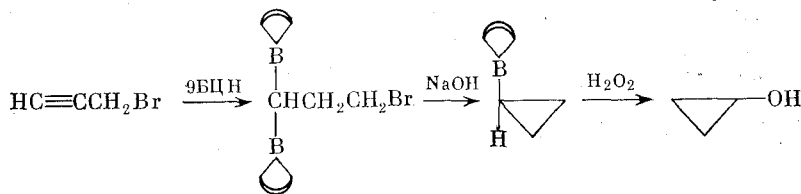


1,1-Диалкоксикепропанолы могут образоваться при действии алколютов натрия на 1,1-дихлорциклопропаны [871, 872]. 1-Метоксикепропанолы были получены электрохимическим восстановлением некоторых  $\alpha, \alpha'$ -дибромкетонсв [873].

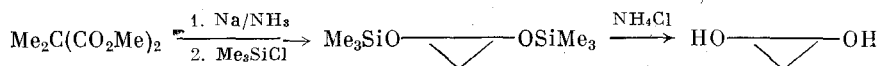
Аминаль, полученный из циклопропана, в кислой среде превращается в аминциклопропанол, восстановление которого боргидридом натрия приводит к циклопропанолу. Реакция проходит, по-видимому, через образование иона аминия [874, 875]. Метод был использован для синтеза *эндо*-норкарнолов.



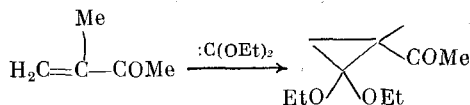
Описан способ синтеза циклопропанолсв присоединением 9-борацикло-3,3,1]нонана (9БЦН) к галогенпропаргилу с последующей обработкой полученного продукта щелочью и окислением образующегося борного производного циклопропана перекисью водорода [876].



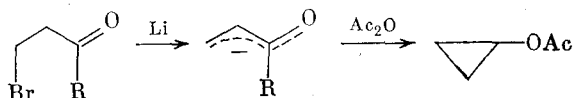
1-Винилциклопропанол образуется при последовательном действии винилмагнийхлорида и этилмагнийбромида на 1,3-дихлорпропанон-2 [877]. Для синтеза циклопропандиола-1,2 из диметилмалоната была разработана следующая схема [878]:



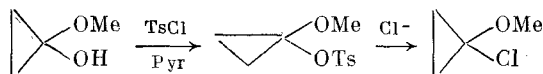
Функционально замещенные 1,1-диалкоксиканциклопропаны образуются при реакции функционально замещенных олефинов с диалкоксикарбенами, генерируемыми из эфиров трихлорукснй кислоты в спиртовых растворах [879].



Ацетаты циклопропанолов могут быть приготовлены взаимодействием β-галогенальдегидов или кетонов со щелочными металлами с последующим ацилированием реакционной смеси, выходы циклопропилацетатов достигают 40–60% [880].

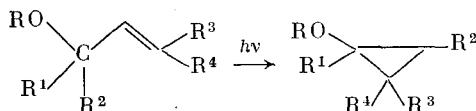


1-Хлор-1-метоксиканциклопропаны можно получить по схеме [881]:



Однако наиболее общим способом синтеза циклопропилацетатов остается дихлорканциклопропирование винилацетатов фенилтрихлорметилртутью (см. главу 2). Так, этим способом из α-ацетоксистирола был получен 1-ацетокси-1-фенил-2,2-дихлорканциклопропан с выходом 70% [882].

Фотолиз, аллиловых эфиров в бензоле приводит к отличным выходам простых эфиров канциклопропанолов [883].



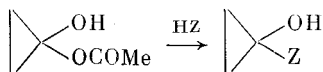
Функционально замещенные простые эфиры канциклопропанолов образуются присоединением комплекса пентакарбонилхрома с алкоксикарбенами к функционально замещенным олефинам (см. главу 2, а также [884]).

Недавно отмечено, что сильно нуклеофильный диметоксикарбен присоединяется стереоспецифично к эфирам малеиновой и фумаровой кислот, к этиловому эфиру коричной кислоты, *цис*- и *транс*-стиролу, дейтерированному по  $\beta$ -положению, образуя с удовлетворительными выходами соответствующие 1,1-диметоксициклопропаны, однако этот же карбен не присоединяется к акрилатам или ацеталю кетона [885].

Описано присоединение к виниловым эфирам  $\beta$ -хлорэтоксикарбена с образованием 1-алкокси-2- $\beta$ -хлорэтоксикациклопропанов, однако выходы продуктов небольшие (5—10%) [886].

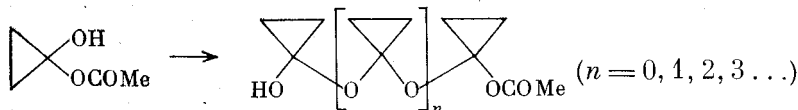
Восстановление по Клеменсену  $\alpha, \beta$ -непредельных кетонов действием амальгамированного цинка и соляной кислоты в смеси эфира с уксусной кислотой приводит к циклопропилацетатам [887].

В заключение следует отметить, что 1-ацетоксициклопропанола являются ценными синтетическими реагентами, поскольку ацетоксигруппа легко замещается на разнообразные группы [868, 888], и, таким образом, можно получить ряд труднодоступных иным путем соединений, пригодных для дальнейшего синтетического использования.

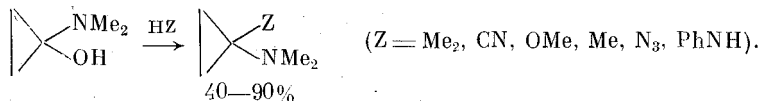


[Z (выход, %): OH (55), OMe (68), SMe (38), CN (15), N<sub>3</sub> (81), NMe<sub>2</sub> (94), NHOH (40), NPh (30), азиридилил (54), пирролидинил (60)].

При стоянии или нагревании 1-ацетоксициклопропанол образует олигомеры типа

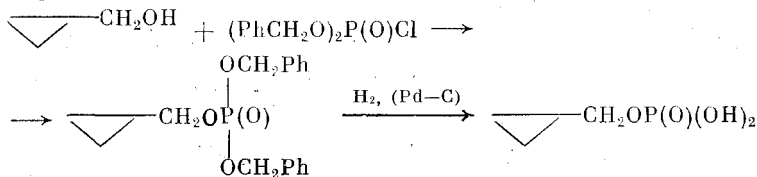


Легко проходит обмен оксигруппы также в 1-диметиламиноциклопропанол [868].

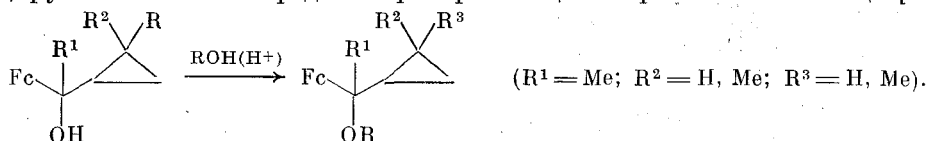


### Циклопропилметанола

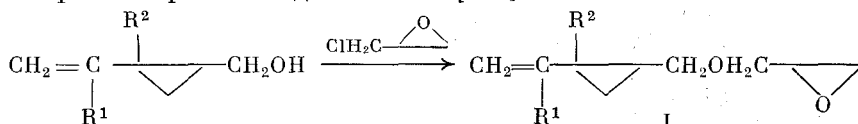
В отличие от циклопропанолов циклопропилметанола значительно более устойчивы и вступают в ряд обычных реакций по оксигруппе. Например, циклопропилметанол ацилируется хлорангидридом дибензилового эфира фосфорной кислоты в присутствии пиридина, образуя соответствующий сложный эфир, восстановление которого в присутствии Pd—C приводит к снятию бензильных групп и образованию циклопропилметилового эфира фосфорной кислоты [889].



Некоторые 1-циклопропил-1-ферроценилметанолаы (или этанолаы) этери-  
фицируются в кислой среде без раскрытия циклопропанового кольца [890].

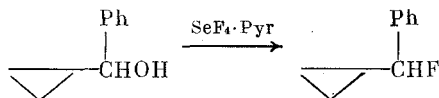


Глицидиловые эфиры циклопропилалканолов I образуются при действии на соответствующие спирты в эфирном растворе эпихлоргидрина в присутствии порошкообразного едкого кали [891].



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход I, %	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход I, %
H	H	92	Me	H	86
H	Me	86,3	Me	Me	85

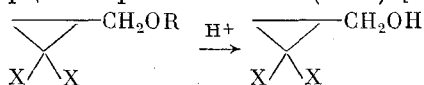
В подходящих условиях возможна замена гидроксильной группы на галоген. Так, действие четырехфтористого селена в пиридине на циклопропилфенилметанол приводит к циклопропилфенилфторметану с выходом 56% (сам циклопропилметанол в этих условиях превращается во фторциклобутан) [892].



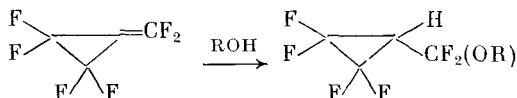
Циклопропилметанол способен к окислению разнообразными окислителями с образованием циклопропанальдегида.

Реагент	Выход альдегида, %	Литература	Реагент	Выход альдегида, %	Литература
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	64	[893, 894]	$(i\text{-PrO})_3\text{Al}$	20	[897]
$\text{CrO}_3$	30	[895]	$\text{MnO}_2$	58—62	[898]
$\text{H}_2\text{O}_2$ , Fe (II)	30—37	[896]			

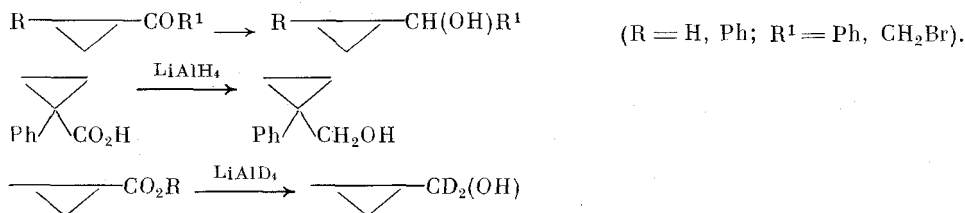
Ацетали циклопропилметанола и *гем*-дихлорциклопропилметанола легко гидролизуются при нагревании с 6%-ной фосфорной кислотой, давая с высокими выходами соответствующие циклопропилметанол (77%) и *гем*-дихлорциклопропилметанол (90%) [600].


$$[\text{R}=\text{MeC}(\text{OEt}), \text{MeCH}(\text{OH}_2\text{C}-\text{C})]; \text{X}=\text{H}, \text{Cl}].$$

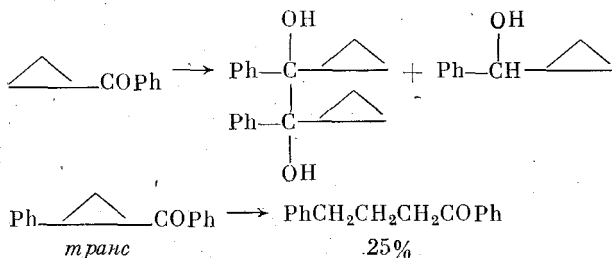

Помимо общих методов синтеза циклопропилметанолов описан ряд частных методик. Так, перфторметиленициклопропан способен присоединять метанол и другие спирты с образованием эфиров 2,2,3,3-тетрафторциклопропил-перфторметанола [899].



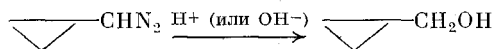
Циклопропилметанолы получают также восстановлением кетонов литием в жидком аммиаке [900], алюмогидридом или боргидридом натрия [889, 901, 902]; восстановлением кислот [903] или сложных эфиров [904] алюмогидридом лития. В последнем случае можно получать дейтеропродукты [905].



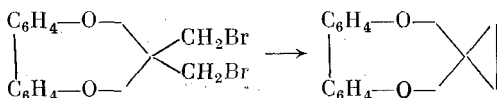
Электрохимическое восстановление циклопропилкетонов [906] при контролируемом потенциале приводит к зависимости от строения кетона к смеси соответствующего карбинола и его димера или к кетону — продукту раскрытия циклопропанового кольца.



Циклопропилметанол образуется при действии кислот или оснований на диазометилциклопропан (одновременно образуется циклобутанол) [907].

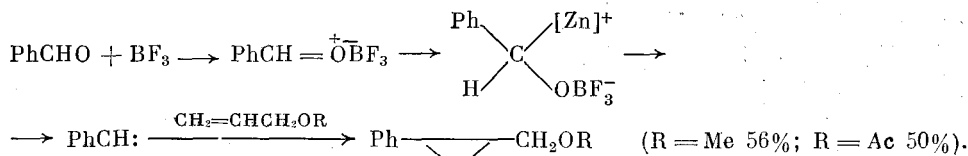


гем-бис-(*n*-Бифенилоксиметил)циклопропан был получен при нагревании бис-(*n*-бифенилметилокси)дибромпентаэритрита при 140° С в дифениловом эфире с натрием в течение 30 час [908].



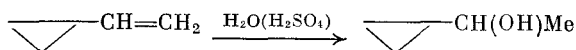
Недавно ряд алкил- и ацилоксиметилциклопропанов был получен восстановлением смеси ароматических альдегидов с аллиловыми эфирами или ал-

лиацетами цинком в присутствии трехфтористого бора [909].

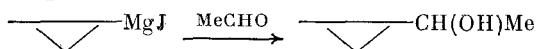


Реакция проходит с образованием смеси *цис-транс*-изомеров (в первом случае получена смесь — 33% *цис*- и 67% *транс*-изомеров, а во втором — 75% *цис*- и 25% *транс*-изомеров).

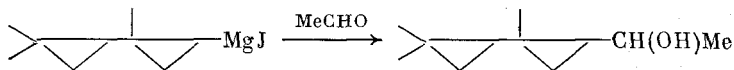
Гидратация винилциклопропана в кислой среде приводит к образованию циклопропил- $\alpha$ -оксиэтанола [910].



Циклопропилмагнийгалогениды гладко реагируют с альдегидами, давая соответствующие замещенные циклопропилкарбинолы в виде смеси двух диастереомеров с достаточно высокими выходами [702].

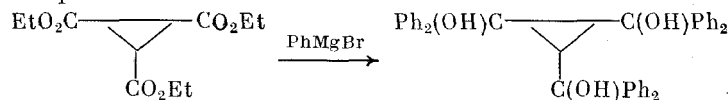


Аналогичным путем был получен циклопропилциклопропилкарбинол.

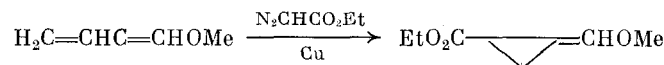


Окисление этих карбинолов двуокисью марганца дает с хорошими выходами соответствующие кетоны [702].

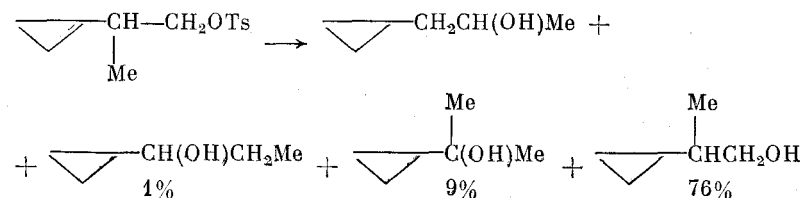
Реакция Гриньяра была использована также для получения третичных карбинолов ряда циклопропана [911]. Так, из 1,2,3-трикарбэтоксикиклопропана и фенилмагнийбромида был синтезирован 1,2,3-три(дифенилоксиметил)-циклопропан.



Описан 2-карбэтоксикиклопропилвинилметилловый эфир, который образуется наряду с 1-карбэтокси-2-винил-3-метоксикиклопропаном при действии диазоуксусного эфира на 1-метоксипутадиен-1,3 в присутствии меди [912].



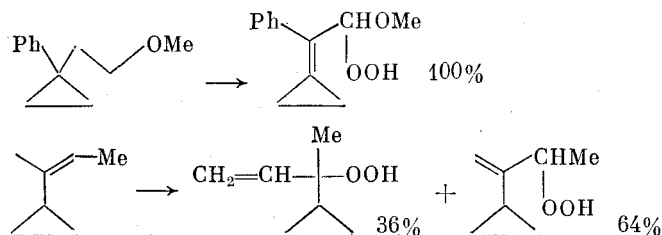
При гидролизе в водном ацетоне тозилата 2-циклопропилпропанола наблюдаются изомеризация и образование смеси циклопропановых спиртов, в которой содержится 1% циклопропил- $\alpha$ -этилметанола и 9% циклопропилдиметилметанола [913].



4-*R*-4-Циклопропилбутен-2-олы восстанавливаются при нагревании с гидразингидратом при 55° С до 4-*R*-4-циклопропилбутанолов с выходом 80%; таким образом, наличие удаленной оксигруппы не сказывается уже на циклопропильном кольце [914].

Реакция Риттера с циклопропилметанолом приводит к образованию смеси циклопропиламида и циклобутиламида уксусной кислоты [915].

В заключение отметим, что синглетный кислород присоединяется по двойной связи винилциклопропанов в бензоле при 3° С (фотоокисление, сенсибилизированное красителями), давая в ряде случаев гидроперекиси по α-положению и(или) β-положению [916].



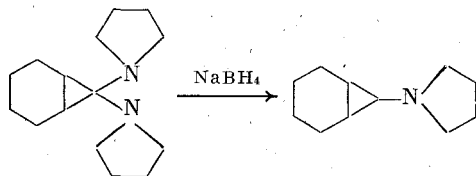
### Циклопропиламины и циклопропилметиламины [850] §

Подобно циклопропанолам циклопропиламины склонны к раскрытию и изомеризации цикла. Среди разнообразных ингибиторов моноаминоксидазы имеется немало производных циклопропиламинов, например *транс*-1-фенил-2-аминоциклопропан, который является сильнейшим ингибитором моноаминоксидазы и стимулятором центральной нервной системы. Поэтому циклопропиламины, их синтез и изучение свойств привлекают в настоящее время большое внимание.

Для синтеза циклопропиламинов помимо изложенных ранее (см. главу 2) общих способов синтеза циклопропанов можно использовать различные приемы образования аминной группы, применяемые в общем органическом синтезе.

1. Действием диазометана на енамины в присутствии полухлористой меди. Выходы циклопропиламинов колеблются в пределах 32—87% в зависимости от строения енамина [917, 918].

2. Восстановлением аминалей боргидридом натрия [814, 815].

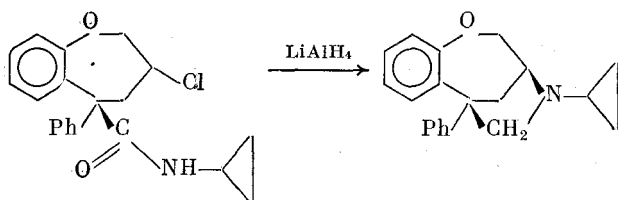


3. Восстановлением иминов боргидридом натрия, боргидридом лития или каталитически в присутствии платинового катализатора [919]. Применение

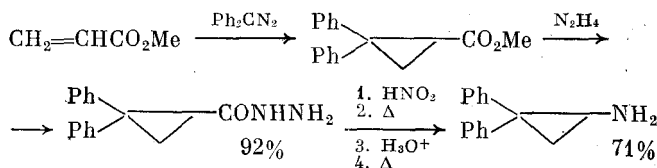


алюмогидрида натрия или лития приводит к расщеплению циклопропанового кольца.

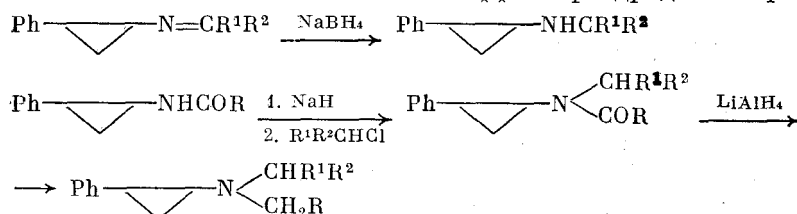
4. Иногда восстановлением амидов алюмогидридом лития [920].



5. Перегруппировкой Курциуса из азидов циклопропанкарбоновых кислот [865, 902, 924].

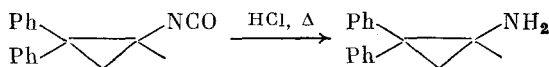


6. Восстановлением оснований Шиффа боргидридом натрия [922, 923].



Метод пригоден для синтеза N-монозамещенных и N,N-дизамещенных циклопропиламинов с выходами 60—92%. Алюмогидрид лития в противоположность боргидридам лития, натрия и калия расщепляет трехчленный цикл в N-монозамещенных производных, но не действует на N-алкил-N-ациламиноциклопропаны.

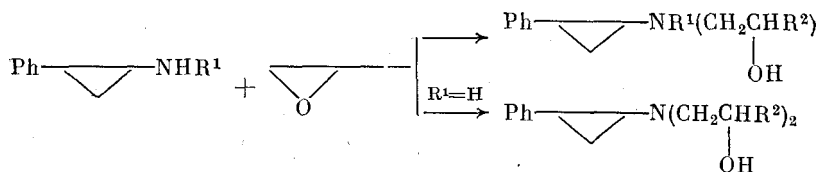
7. Кислотным гидролизом изоцианатов [850, 924].



Изоцианаты могут быть приготовлены перегруппировкой Бекмана соответствующих амидов циклопропанкарбоновых кислот.

Как установлено, циклопропиламины более устойчивы к атаке электрофилами, чем алкоксициклопропаны [925]. Циклопропановый цикл раскрывается только при нагревании амина в водном метаноле при 150—170° C в запаянной трубке или при кипячении с небольшими количествами палладия на угле. Циклопропиламины устойчивы также и к основаниям [926].

При действии окиси этилена циклопропиламины алкилируются [927].

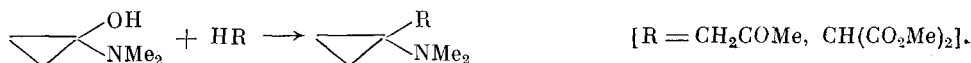




При эквимолярном соотношении реагентов образуется смесь исходного амина, моно- и бис-(β-оксиэтил)аминоциклопропанов, в которой преобладает бис-производное. При увеличении соотношения амин : окись алкилена до 4 : 1 выходы моно-(β-оксиалкиламино)циклопропанов составили 25 и 75%. Максимальный выход бис-производного достигается при соотношении амин : окись = 1 : 10.

Деаминирование циклопропиламинов действием азотистой кислоты приводит к раскрытию и расширению цикла [928, 929].

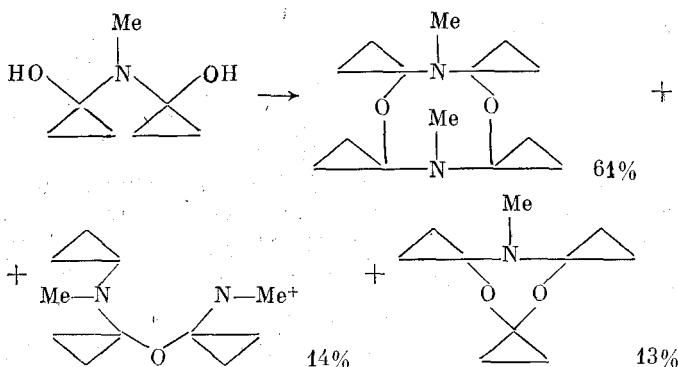
Действие ацетона или малонатов на 1-оксициклопропилдиметиламин приводит к образованию продуктов конденсации типа Манниха [930]:



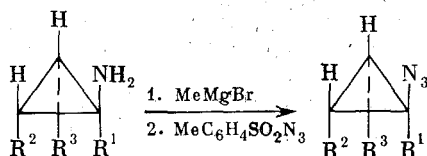
Аналогично моноциклопропиламинам 1,2-диаминоциклопропаны легко образуют основания Шиффа [931] типа:



N-Метил-бис-(1-оксициклопропил)амин при нагревании (60° C) в четыреххлористом углеводе образует простые эфиры [932].



Последовательная обработка метилмагнийбромидом и *n*-толилсульфонил-азидом циклопропиламинов приводит к циклопропилазидам [933].

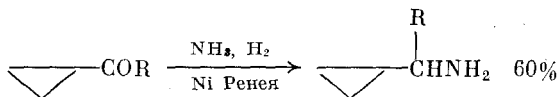


Циклопропилметиламины можно получить обычными методами синтеза алкиламинов:

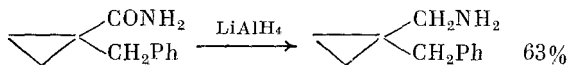
1. Действием аминов на циклопропилметилгалогениды [190].



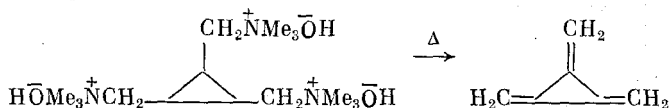
2. Восстановительным аминированием карбонильных соединений [934].



3. Восстановлением амидов кислот алюмогидридом лития [935].



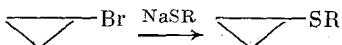
Циклопропилметиламины легко алкилируются до четвертичных аммониевых солей [935]. Интересно, что при пиролизическом расщеплении основания 1,2,3-три(триметиламинометил)циклопропана образуется триметиленциклопропан [936].



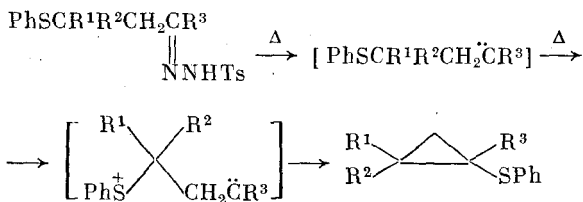
Циклопропантиолы и их производные

Сам циклопропантиол был получен впервые в 1963 г. газозафазным фотолизом оксисульфида углерода в присутствии циклопропана [937]. Предполагается, что образование тиола является результатом процесса внедрения атомов серы в связь C—H циклопропана. Позже был разработан способ синтеза циклопропантиола с выходом 85% циклизацией β-хлортиоацеталей действием натрия в жидком аммиаке [938].

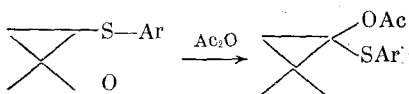
Эфиры циклопропилтиола можно получать из бромциклопропанов действием алкилсульфидов натрия [939].



Ряд замещенных циклопропилфенилсульфидов был получен внутримолекулярной циклизацией диазоалканов, несущих арилтиогруппу у β-углеродного атома, при нагревании [940]. Реакция протекает через образование карбена:

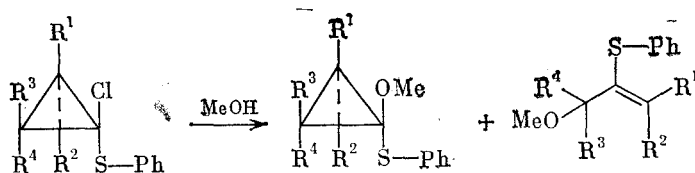


Недавно описан интересный случай образования 1-фенилтио-1-ацетокси-2,2-диметилциклопропана действием уксусного ангидрида на сульфоксид (реакция Пуммерера) [941].



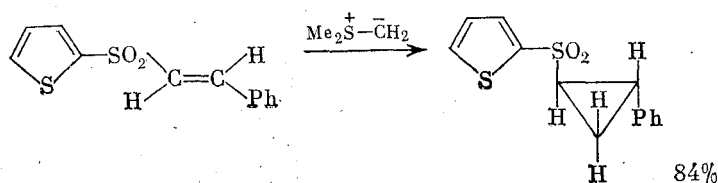
Тиолы и их производные часто отличаются от поведения кислородных и азотистых аналогов, поскольку будучи элементом второго ряда сера обла-

дает *d*-орбиталями, которые могут участвовать, например, в стабилизации соседнего карбокатионного центра. Так, метанолиз 1-хлор-1-фенилтиоциклопропанов [942] в противоположность 1-хлор-1-феноксициклопропанам приводит не только к продуктам раскрытия циклопропанового кольца, но и к 1-метокси-1-фенилтиоциклопропанам. Поскольку первоначальная геометрия циклопропанового производного сохраняется, предполагается, что интермедиатом является пирамидальный ион.

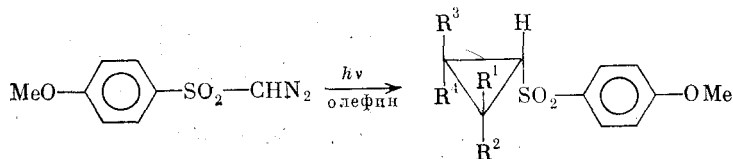


Эфиры циклопропантиолов и илиды, получаемые из них, в настоящее время широко используются в органическом синтезе как ценные реагенты для проведения многих реакций, как то углового алкилирования, спироангелирования и др. (см. главу 4).

Циклопропилсульфоны можно получать обычными методами создания циклопропанового кольца, например, присоединением сульфонилкарбенов к олефинам (см. главу 2) или действием диметилсульфонийметилида на винилсульфоны [943, 944].

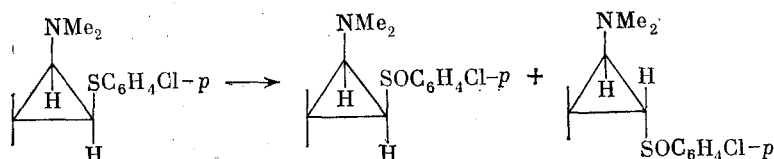


Циклопропилсульфоны образуются также при фотохимическом разложении диазосоединений в присутствии олефинов.



Однако проще всего получать сульфоны окисления соответствующих циклопропилтиоэфиров перекисью водорода [944].

Окисление циклопропилтиоэфиров метаклорнадбензойной кислотой в дихлорметане при  $(-60) - (-70)^{\circ}\text{C}$  ведет к сульфоксидам [945].

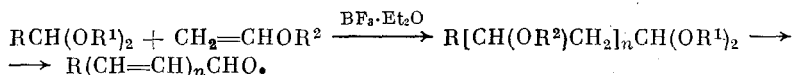


## Циклопропанальдегиды и циклопропилкетоны и их производные

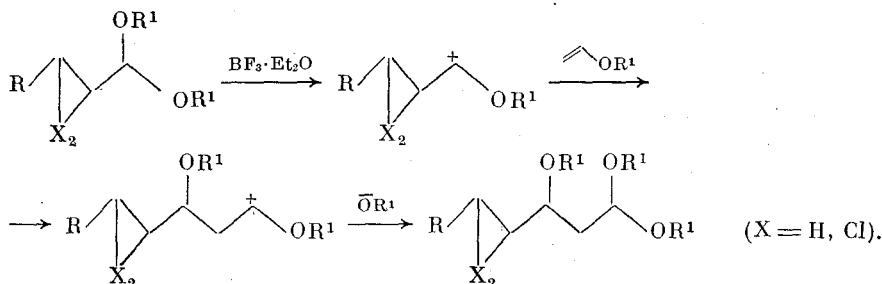
До недавнего времени альдегиды ряда циклопропана были мало доступны и свойства их мало изучены. Однако разработанный недавно метод дихлорциклопропанирования ацеталей, восстановление полученных дихлорпроизводных натрием в жидком аммиаке в ацетали формилциклопропана и кислотный гидролиз в свободные формилциклопропаны [594, 597, 599] (см. главу 2) сделали ацетали и альдегиды ряда циклопропана легкодоступными и позволили начать их изучение.

Уже теоретические соображения — способность циклопропанового кольца к стабилизации карбкатионного центра в  $\alpha$ -положении к циклопропановому кольцу (см. раздел о строении циклопропана) — позволили предположить, что ацетали формилциклопропана по своей реакционной способности должны отличаться от предельных ацеталей и скорее всего по своему поведению приближаться к ацеталам  $\alpha, \beta$ -непредельных альдегидов.

Для проверки этого предположения была изучена реакция присоединения ацеталей циклопропанальдегидов к винилэтиловому эфиру в присутствии эфирата трехфтористого бора [594, 597, 598, 946—948]. Эта реакция приводит к образованию 1,1,3-триалкоксипроизводных, которые при кислотном гидролизе превращаются в  $\alpha, \beta$ -непредельные альдегиды.

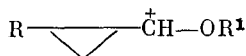


Однако ацетали различных классов альдегидов по-разному реагируют с винилалкиловыми эфирами. Ацетали насыщенных и алициклических альдегидов при эквимольном соотношении реактантов дают смеси теломеров в отношении 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 и более [949]. Изменяя соотношение ацетала и винилалкилового эфира, можно добиться предпочтительного образования теломеров с тем или иным числом звеньев. Ацетали же  $\alpha, \beta$ -непредельных и ароматических альдегидов гладко реагируют с винилалкиловыми эфирами и в отличие от насыщенных ацеталей дают только продукты присоединения одной молекулы ацетала к молекуле винилалкилового эфира с высокими выходами. Оказалось, что диэтиловые ацетали 1-формилциклопропана и 1-формил-2-метилциклопропана реагируют с эквимольным количеством винилэтилового эфира в присутствии эфирата трехфтористого бора, образуя аддукты только в отношении 1 : 1, аналогично ацеталам  $\alpha, \beta$ -непредельных и ароматических альдегидов [597, 598, 948].

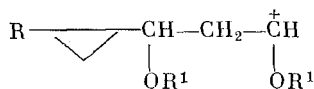


Отсутствие аддуктов ацеталей циклопропанового альдегида с винилэтиловым эфиром в отношении 1 : 2 и выше говорит о том, что образующийся

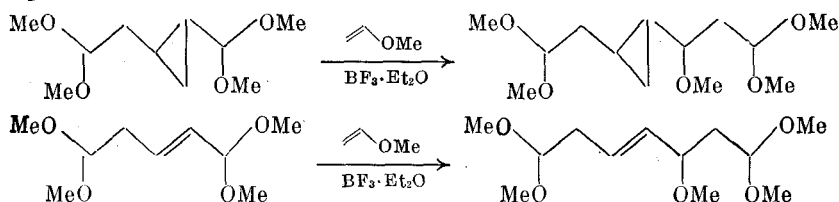
на первой стадии карбкатион



стабилизируется циклопропановым кольцом в большей степени, чем  $\text{CH}_2$ -группой в карбкатионе

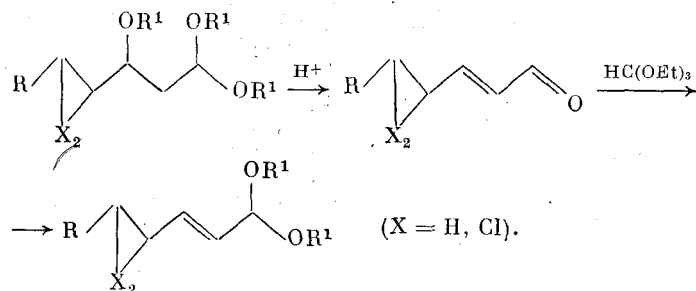


Таким образом, циклопропановое кольцо в этой реакции действительно проявляет свойство  $\pi$ -системы. Как и следовало ожидать, присоединение винилметилового эфира к бис-диметилацеталю 1-формил-2-(формилметил)циклопропана идет только по ацетальной группе, ближайшей к циклу, т. е. так же, как в случае ацетала глутаконового альдегида, для которого присоединение винилметилового эфира идет исключительно по ацетальной группе, примыкающей к двойной связи [949].



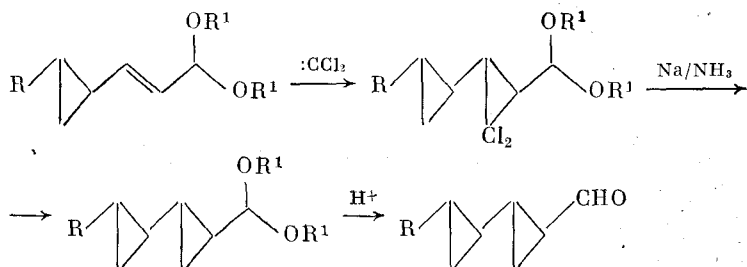
Ацетали 1,1-дихлорциклопропановых альдегидов также реагируют с винилэтиловым эфиром и дают аддукты в отношении 1 : 1, однако при эквимольном соотношении реагентов выходы не превышают 15%, что объясняется отрицательным влиянием атомов галогена, обладающих сильным  $-I$ -эффектом (следует отметить, что при реакции ацеталей  $\beta,\beta$ -дихлоракролеина с винилэтиловым эфиром также образуются низкие выходы продукта [949]).

Полученные ацетали легко гидролизуются при нагревании со смесью уксусной кислоты, ацетата натрия и воды до циклопропановых альдегидов [594, 947, 948].

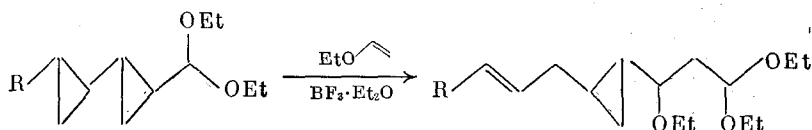


Формилциклопропаны легко ацетализуются в присутствии нитрата натрия ортомуравьиным эфиром до соответствующих ацеталей. Ацеталь формилвинилциклопропана реагирует обычным образом с винилэтиловым эфиром, после гидролиза полученного триэтоксипроизводного или восстановления его натрием в жидком аммиаке с последующим гидролизом были получены

альдегиды бициклопропанового ряда.

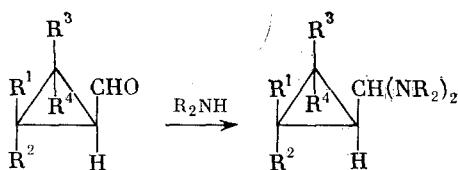


Попытка использования этой схемы для получения альдегидов трициклопропана не удалась — наряду с присоединением ацетала к винилэтиловому эфиру идет раскрытие циклопропанового кольца, удаленного от ацетальной группы по схеме [947]:

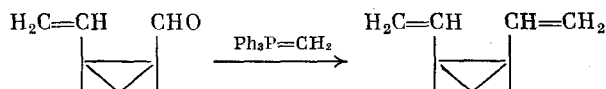


Интересно, что кольцо циклопропана раскрывается именно по связи, к которой примыкают заместители, которая по данным рентгеноструктурного анализа для 1,2-дизамещенных циклопропанов является удлиненной и, следовательно, наиболее слабой (см. раздел о строении циклопропана). Полученный 1-(1,1,3-триэтоксипропил-3)-2-бутен-2-илциклопропан легко гидролизуется до соответствующего альдегида.

Циклопропановые альдегиды ведут себя во всех изученных реакциях обычным образом. Формилциклопропаны реагируют с аминами, образуя аминали [950].

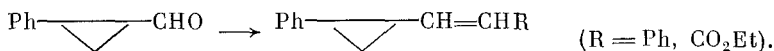


При реакции формилциклопропана с метоксиметилтрифенилфосфором при  $-40^\circ\text{C}$  образуется смесь Е и Z (соотношение 1 : 0,7) β-метоксивинилциклопропана (выход 35 %) [951], а при реакции *цис*-2-винил-1-формилциклопропана с метилтрифенилфосфором в ДМСО при  $5^\circ\text{C}$  образуется 1,2-дивинилциклопропан [952].

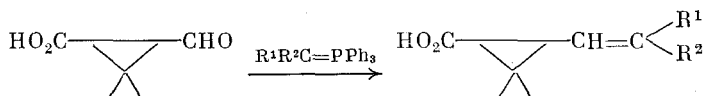


Конденсацией *цис*- и *транс*-1-фенил-2-формилциклопропана с  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-\text{CH}_2\text{R}$  по Хорнеру были получены *цис*- и *транс*-1-фенил-2-(β-

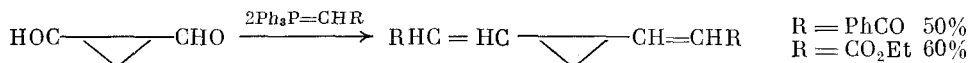
R-винил)циклопропаны [953].



Ряд аналогов хризантемовой кислоты был приготовлен по реакции 1-карбоксы-2-формил-3,3-диметилциклопропана с  $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{PPh}_3$  [954].

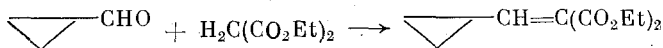


В условиях реакции Виттига 1,2-диформилциклопропан нормально реагирует с карбэтоксиметилентрифенилфосфораном и бензоилметилентрифенилфосфораном при длительном кипячении в бензоле и дает с удовлетворительными выходами соответствующие замещенные 1,2-бис-(дивинил)циклопропаны [955].

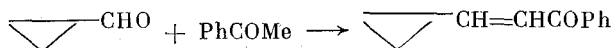


1,2-Диформилциклопропан реагирует также с фосфонуксусным эфиром в обычных условиях реакции Хорнера с образованием 1,2-бис-(β-карбэтоксивинил)циклопропана (выход 50%), идентичного полученному при использовании фосфорана. Однако менее реакционноспособные РО-олефинирующие реагенты, как фосфонацетон или нитрил фосфонуксусной кислоты, не дают в этих условиях нормальных продуктов реакции, образуя смесь продуктов самоконденсации и уполотнения (в этом отношении поведение 1,2-диформилциклопропана напоминает поведение акролеина) [955].

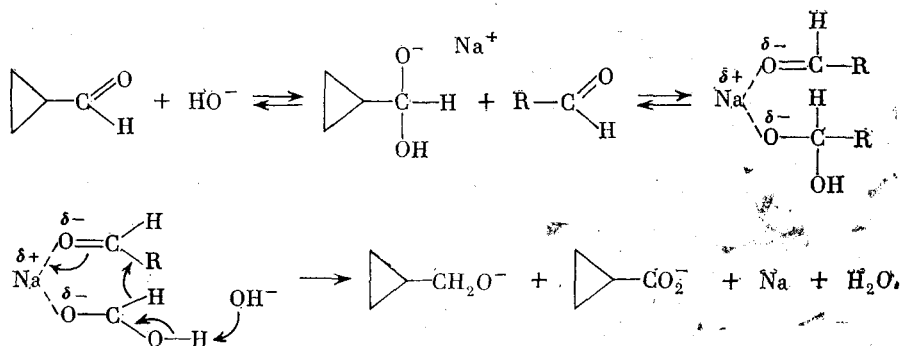
Нормально протекает реакция между формилциклопропаном и малоновым эфиром при кипячении в бензоле в присутствии ацетата аммония, в результате (β,β-дикарбэтоксивинил)циклопропан получается с выходом 78% [956].



Описана также конденсация формилциклопропана с ацетофеноном в спиртовом растворе в присутствии едкого кали, выход (β-бензоилвинил)циклопропана составляет 71—79% [957]:

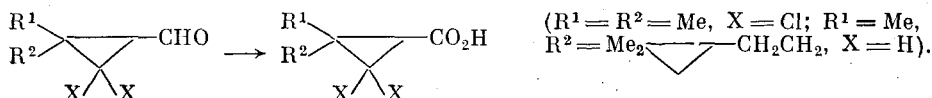


Интересно, что формилциклопропан под действием водного раствора щелочи претерпевает не альдольную конденсацию, а реакцию Канницзаро, образуя циклопропилметанол и циклопропанкарбовую кислоту. Реакция имеет второй порядок (первый по альдегиду и щелочи) и характеризуется небольшим положительным солевым эффектом. Это обстоятельство и отсутствие продукта внедрения дейтерия в циклопропилметаноле при проведении реакции в тяжелой воде позволили предложить следующую схему реакции [958]:

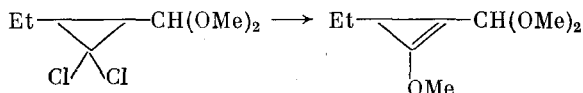


Таким образом, формилциклопропан по отношению к щелочам ведет себя подобно ароматическим альдегидам.

Альдегидная группа при циклопропановом кольце окисляется без раскрытия циклопропанового кольца в карбоксильную. Такое окисление происходит как при действии окиси серебра [296], так и перманганата калия [959].



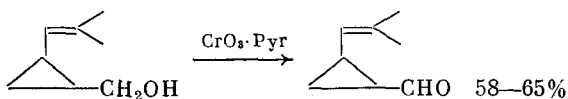
Устойчивость ацеталей формилциклопропанов можно продемонстрировать на примере дегидрохлорирования диметилового ацетала 1-формил-2,2-дихлор-3-этилциклопропана, который при действии трет.бутилата калия в ДМСО образует с выходом 38% диметилацеталь 1-формил-2-метокси-3-этилциклопропана [960].



При нагревании формилциклопропана с метилатом натрия при 80° С образуется смесь 1-карбметоксциклопропана, циклопропилметанола и побочно — диметилацеталь формилциклопропана (выход 9%) [961].

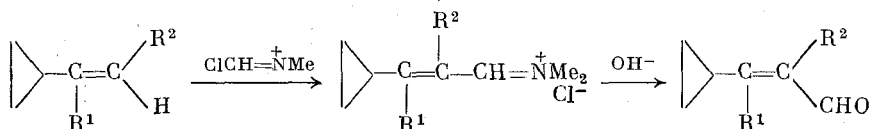
Помимо общих способов синтеза формилциклопропанов, среди которых следует отметить прямой способ образования формилциклопропанов действием формилкарбена, полученного из диазоацетальдегида, на олефины (таким путем из тетраметилэтилена был получен 1-формил-2,2,3,3-тетраметилциклопропан [962]), можно указать следующие частные способы:

1. Щелочной гидролиз бромметиленициклопропана [963].
2. Фотолиз 2-цианфурана в спиртах с образованием 1-алкокси-2-циан-3-формилциклопропанов [964].
3. Окисление винилциклопропанов четырехокисью осмия и периодатом натрия (так, из метилового эфира *цис*-хризантемовой кислоты был приготовлен 1-карбметокси-2-формил-3,3-диметилциклопропан с выходом 66% [965]).
4. Окисление винилциклопропилметанолов хромовым ангидридом в пиридине приводит к винилциклопропанальдегидам [966].

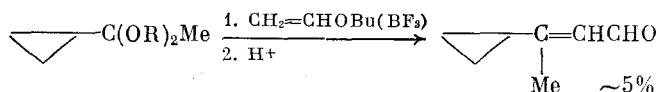




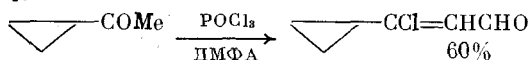
Недавно было показано, что винилциклопропаны входят в реакцию Вильсмейера с образованием иммониевых солей, превращающихся после гидролиза в формилвинилциклопропаны [967].



Несколько ранее (1-метил-2-формилвинил)циклопропан был получен из ацетала ацетилциклопропана по схеме [968]:



Был предложен еще один вариант синтеза (2-формил- $\alpha$ -хлорвинил)циклопропанов по реакции Вильсмейера из метилциклопропилкетона по схеме [969]:

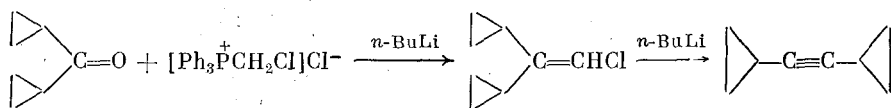


Разработан новый удобный способ синтеза циклопропилкетонов, заключающийся в реакции между триметилсилилциклопропанами и хлорангидридами в присутствии кислот Льюиса [970].

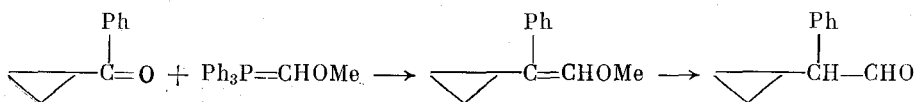


[R (выход, %): Me (60), Et (55), *i*-Pr (60), Ph (50), MeCH=CH (65), Me<sub>2</sub>CH=CH (75), H<sub>2</sub>C=CMe (40)].

Карбонильная группа в ацилциклопропанах, как и формильная, вступает в ряд типичных для карбонильных групп реакций. Так, для кетонс ряда циклопропана была достаточно широко использована реакция Виттига [971, 972]. Например, дициклопропилкетон реагирует с хлорметилтрифенилфосфором, образуя 1,1-дициклопропил-2-хлорэтилен, который претерпевает дегидрохлорирование и изомеризацию, превращаясь в дициклопропил-ацетилен с выходом 77% [971].

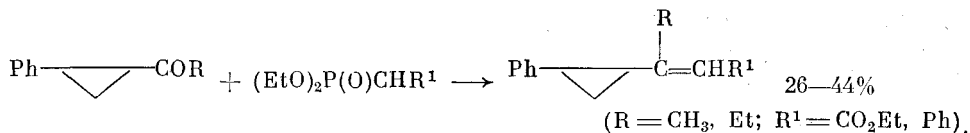


Фенилциклопропилкетон превращается при действии метоксиметилтрифенилфосфорана в 1-фенил-1-циклопропил-2-метоксиэтилен, который при действии кислот дает фенилциклопропилацетальдегид [972].

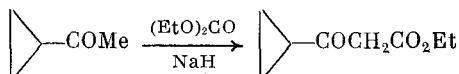


Ацилциклопропаны реагируют также обычным образом с фосфонуксусным эфиром и бензилфосфонатом с образованием производных винилциклопропана. При этом *цис*-1-фенил-2-ацетил(и пропионил)циклопропаны обра-

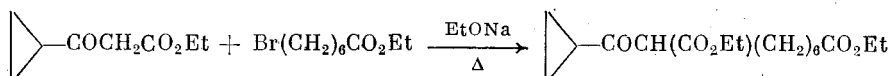
зуют производные *транс*-1-фенил-2-винилциклопропана [973].



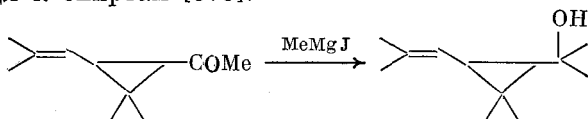
Нормально проходит конденсация ацетилциклопропана с диэтиловым эфиром угольной кислоты в присутствии гидроксида натрия с образованием циклопропионацетоуксусного эфира [974].



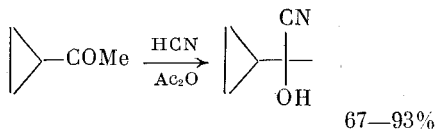
Этот эфир легко алкилируется по схеме [974]:



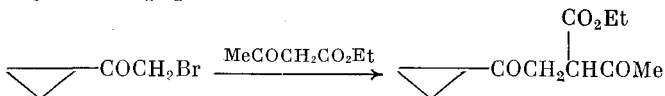
Реакция Гриньяра с винилциклопропилметилкетон идет обычно, приводя к спиртам [975].



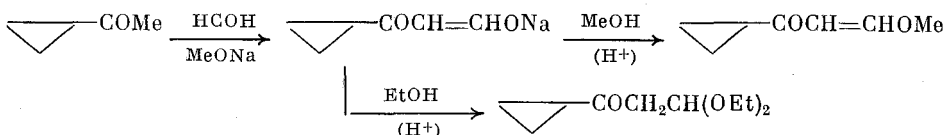
При действии синильной кислоты в уксусном ангидриде на ацетилциклопропан образуется циангидрин [976].



Нормально проходит алкилирование циклопропилбромметилкетон ацетоуксусного эфира [972].

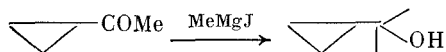


Ацетилциклопропан реагирует в щелочной среде с формальдегидом, давая после подкисления в метаноле циклопропил-β-метоксивинилкетон или при обработке этанолом, содержащим HCl, диэтилацеталь пропионилауксусного альдегида [223].

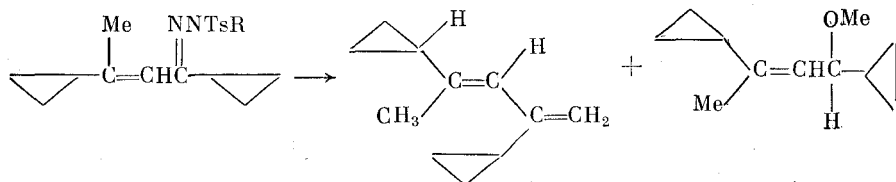


Интересно, что циклопропионалуксусный эфир не вступает в реакцию Кэррола—Каймела [223].

Конденсация ацетилциклопропана с метилмагниййодидом приводит к циклопропандиметилметанолу с выходом 60—70% [977].



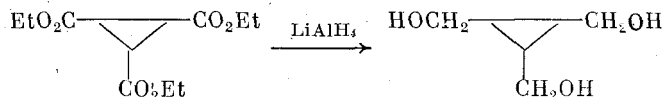
Фотохимическое и термическое разложение тозилгидразона 1,3-дигидропропил-2-бутенона приводит к смеси 1,3-дигидропропилбутадиена-1,3 и 1,3-дигидропропил-4-метоксигидробутена-2 [978].



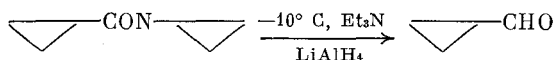
### Циклопропанкарбоновые кислоты и их производные

Циклопропанкарбоновые кислоты в большинстве реакций по карбоксильной группе ведут себя как обычные кислоты. Так, при кипячении с тионилхлоридом циклопропанкарбоновые кислоты превращаются в хлорангидриды [521, 550, 979], которые обычным путем можно превратить в сложные эфиры (это превращение особенно часто используется при синтезе пиретринов и пиретроидов из хризантемовой кислоты и ее аналогов [58]) или амиды [980]. При действии диазометана циклопропанкарбоновые кислоты превращаются в сложные эфиры [517, 519]. Дегидратация амида 2-метил-2-винилциклопропанкарбоновой кислоты *n*-толуолсульфохлоридом в пиридине дает 1-циан-2-метил-2-винилциклопропан [560].

Восстановление эфиров циклопропанкарбоновых кислот алюмогидридом лития приводит к циклопропандиметанолу [549]. Например,



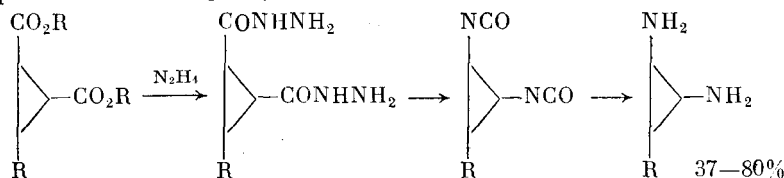
Хлорангидрид циклопропанкарбоновой кислоты восстанавливается дитрет.бутоксисилилалюмогидридом лития до формилциклопропана [981]. Восстановление дихлорангидрида 1,2-дикарбоксициклопропана алюмогидридом лития или каталитически в присутствии 5%-ного Pd/BaSO<sub>4</sub> дало 1,2-диформилциклопропан (выход 43 и 50% соответственно, в последнем случае продукт выделен в виде 2,4-динитрофенилгидразона [982]). Амиды циклопропанкарбоновых кислот, например диметиламид [983] или азиридины [984], достаточно гладко восстанавливаются алюмогидридом лития, диэтоксисилил- или триэтоксисилилалюмогидридами лития.



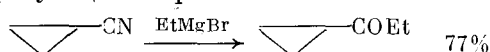
При использовании алюмодейтерида лития в последнем случае образуется дейтероформилциклопропан [985]. Достаточно гладко восстанавливаются до формилциклопропанов цианциклопропаны при действии триэтоксисилилалюмогидрида лития или три-*n*-бутоксисилилалюмогидрида лития [986].

Интересно отметить, что каталитическое восстановление *транс*-1-циан-2-карбоксициклопропана над никелем Ренея при 35—37° С под давлением

Гидразиды циклопропанкарбоновых кислот также способны к перегруппировке в амины [995].

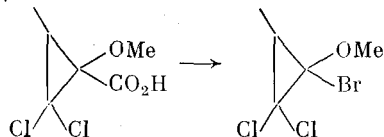


Цианциклопропан реагирует обычным образом с этилмагнийбромидом, образуя циклопропилкетоны [996].



Интересно, что при реакции 1,2-дицианциклопропанов с метилмагнийбромидом реакция проходит только по одной из групп и образуется 1-циан-2-ацетилциклопропан, правда, с выходом только 16% [981].

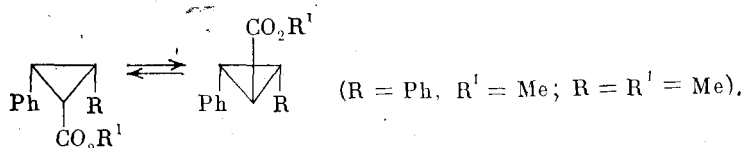
2-Карбокси-2-метокси-4,4-дихлор-3-метилциклопропан или его серебряная соль вступает в реакцию Хундикера с бромом в четыреххлористом углеороде.



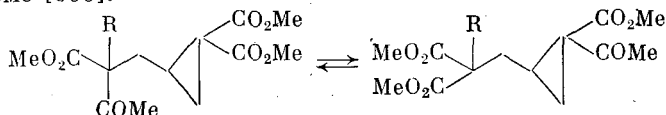
Аналогично проходит реакция с моноэфирами дикарбоновых кислот [798].

(β-Карбокси-β-карбэтоксивинил)циклопропан легко декарбоксилируется при нагревании, образуя (β-карбэтоксивинил)циклопропан без разрыва кольца [997].

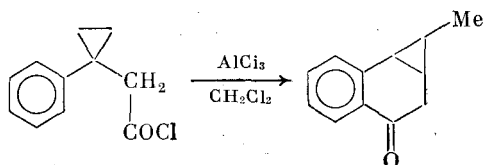
Эфиры 1,2-двухзамещенных циклопропанкарбоновых кислот изомеризуются при нагревании с 2%-ным раствором метилата натрия в метиловом эфире [998].



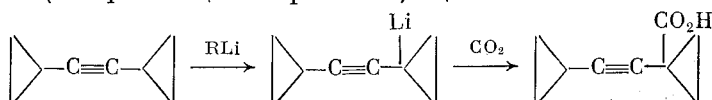
Интересная интерконверсия в щелочной среде проходит в следующей системе [999].



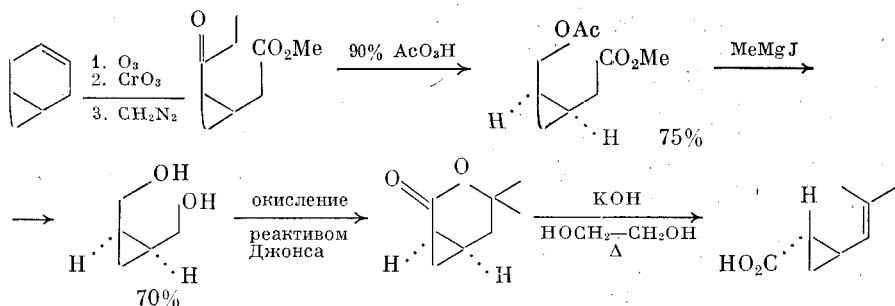
(1-Фенилциклопропил)ацетилхлорид циклизуется под действием хлористого алюминия с одновременной изомеризацией [1000].



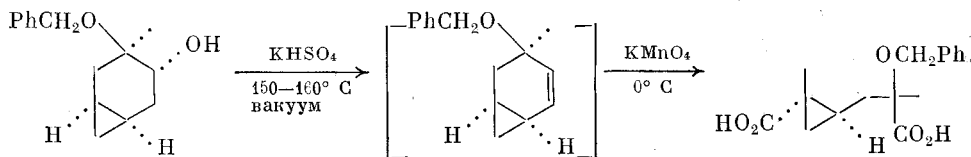
В заключение остановимся на некоторых специальных методах образования циклопропанкарбоновой кислоты. Так, при действии н.бутиллития (фениллития, или трет.бутиллития) 1,2-бициклопропилацетилен металлируется в положение 1, далее при действии углекислоты образуется 1-циклопропил-2-(1-карбоксициклопропил-4-)-ацетилен [1001].



Интересный путь синтеза (+)-*транс*-хризантемовой кислоты основан на озонировании (+)- $\Delta^3$ -карена и последующих превращениях по схеме:



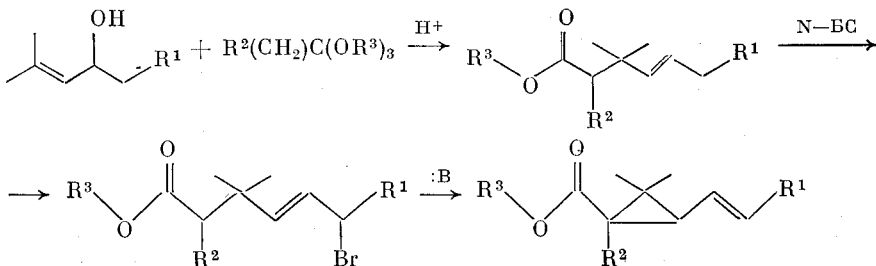
Ключевой продукт схемы — лактон — образуется с выходом 35%, считая на исходный углеводород [1002]. Близкий путь был предложен, исходя из бензилоксикаранола. Сначала бензилоксикаранол дегидратируют, а затем полученный олефин окисляют перманганатом калия, при этом с выходом 19% образуется аналог хризантемовой кислоты [1003].



Интересным моментом в обоих синтезах является то, что окислители затрагивают только двойную связь бициклического производного, оставляя циклопропановое кольцо интактным.

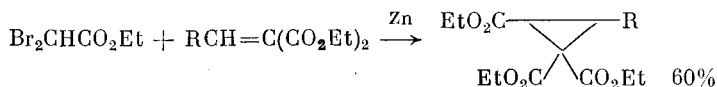
К циклопропанкарбоновым кислотам ведет действие углекислого газа на гриньяровы реагенты, полученные присоединением  $MgX$  к циклопропенам [700—703, 1004].

Недавно предложен новый удобный путь синтеза аналогов хризантемовой кислоты [1005] по схеме:

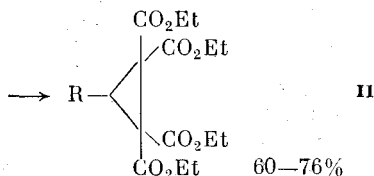
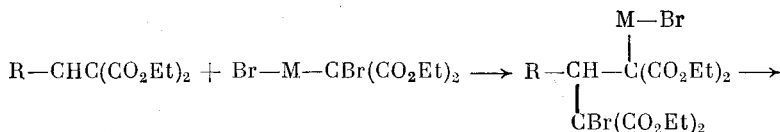


Аллиловый спирт нагревают с триэтилортоацетатом в присутствии каталитических количеств фенола при 140° С (20—24 часа). Это приводит к  $\gamma,\delta$ -ненасыщенным эфирам с хорошими выходами, бромирование которых N-бромсукцинимидом в четыреххлористом углероде в присутствии перекиси бензоила дает  $\omega$ -бром- $\gamma,\delta$ -ненасыщенные эфиры. Последние превращаются в циклопропанкарбоновые кислоты при обработке трет.бутилатом калия в ТГФ. Выходы составляют от 22%  $R^1 = H, R^2 = Et, R^3 = Me$ , до 85%  $R^1 = R^2 = H, R^3 = Et$ . Аналогичные схемы пригодны для синтеза винильных и бутадиенильных аналогов хризантемовой кислоты.

Поликарбоновые кислоты циклопропана получают по реакции Реформатского между этиловыми эфирами алкилиденмалоновых кислот и полигалогенукусными эфирами [424].

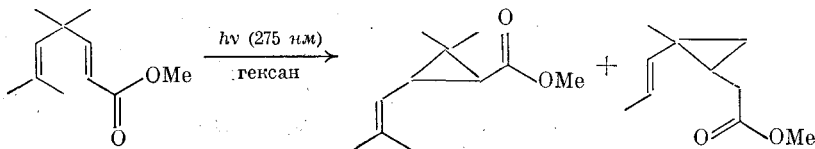


Близкий путь использован и для синтеза 1,1,2,2-тетракарбэтоксциклопропанов [424] (II).

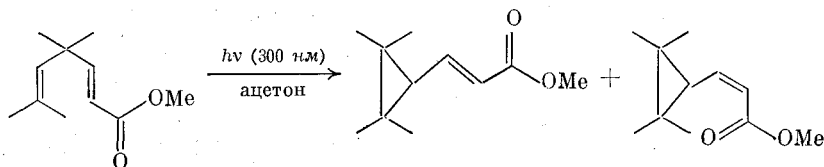


(M = Zn, Mg)

Недавно показано [1006], что метиловый эфир 4,4,6-триметилгептадиен-2,5-овой кислоты и нитрил 4,4,6-триметилгептадиен-2,5-карбоновой кислоты образуют производные хризантемовой кислоты при прямом облучении УФ-светом в гексане в результате ди- $\pi$ -метановой перегруппировки.

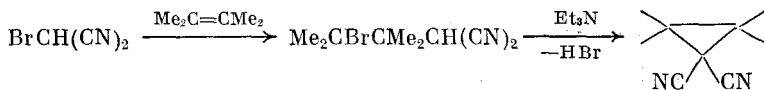


При облучении в ацетоне образуются тетраметилвинилциклопропаны.

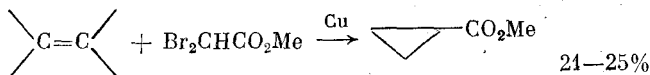


Свет инициирует также реакцию между броммалононитрилом и тетраметилэтиленом, при этом уже при комнатной температуре образуется аддукт, который при обработке триэтиламином отщепляет бромистый водород и пре-

вращается в 2,2,3,3-тетраметил-1,1-дицианциклопропан [1007].

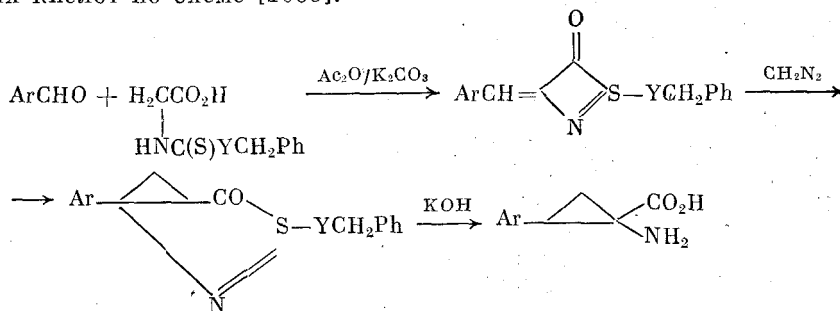


Еще один удобный метод синтеза эфиров циклопропанкарбоновых кислот заключается во взаимодействии между олефинами, эфирами *гем*-дибромкислот и медью [1008].



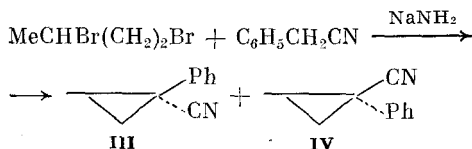
Образуется смесь *цис-транс*-изомеров.

Недавно был описан новый метод синтеза 1-амино-2-арилциклопропановых кислот по схеме [1009]:



Для энантиоселективного синтеза 2-фенилциклопропанкарбоновых кислот был предложен хелатный кобальтовый комплекс (*бис*-(+)-камфорхинон-диоксиметокобальт), катализирующий карбеноидную реакцию между диазоуксусным эфиром и олефинами [490].

Установлено, что на стереохимию циклизации 1,3-бромбутана (или 1,3-дибромпропана) и образования изомеров III и IV металлическими производными фенилацетонитрила влияют растворители [1010].



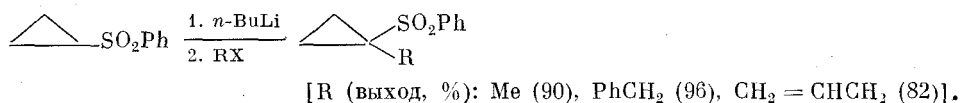
Растворитель	Соотношение изомеров, %	
	III	IV
Толуол	74	26
Эфир	87	13
ТГФ	60	40
Гексаметапол	50	50
ДМФА	47	53
ДМСО	49	51

## Разные реакции

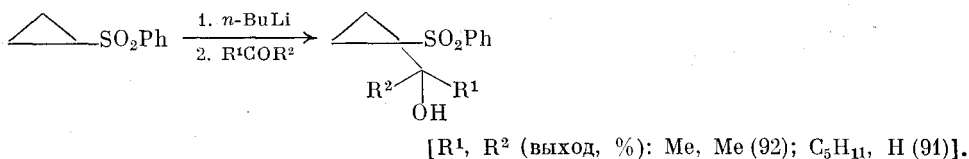
### Замещение в $\alpha$ -положение

Реакции замещения в  $\alpha$ -положение к функциональным заместителям в циклопропановом кольце изучены очень мало. Среди них следует отметить прежде всего литиирование циклопропанов, содержащих электроноакцеп-

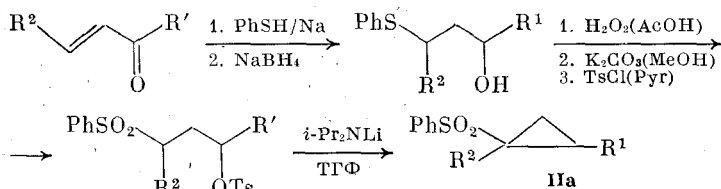
торные заместители. Например, фенилсульфонилциклопропан литируется в  $\alpha$ -положение при действии н.бутиллития [1011]. Полученное литиевое производное легко алкилируется аллил- или бензилгалогенидами.



Также гладко конденсируется литиевое производное с альдегидами и кетонами с образованием карбинолов [1011].

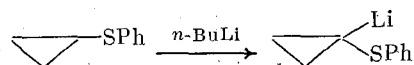


Поскольку фенилсульфонильная группа легко удаляется при действии 6%-ной амальгамы натрия, то фенилсульфонилциклопропаны являются очень удобными исходными соединениями для перехода к другим функционально замещенным циклопропанам, например спиртам. Отметим, что фенилсульфонилциклопропаны являются вполне доступными производными, получаемыми по схеме [1012—1016]:



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход IIa, %
Ph	H	100
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	CO <sub>2</sub> Et	100
H	H	100
H	Me	99

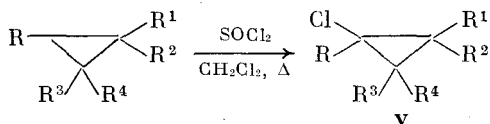
Литиевые производные образуются также при действии н.бутиллития на фенилтиоциклопропаны [1017, 1018].



1-Фенилтиоциклопропаны или 1-(фенилсульфонил)циклопропаны хлорируются в  $\alpha$ -положение при действии хлористого тионила или хлорангидри-



да пропионовой кислоты с образованием циклопропанов типа V [4019].

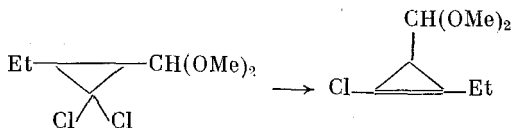


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R	Выход V, %
H	H	H	H	PhS (PhSO)	100 (90)
Me	H	H	Me	PhS (PhSO)	85 (81)
Me	Me	H	H	PhS (PhSO)	71 (82)

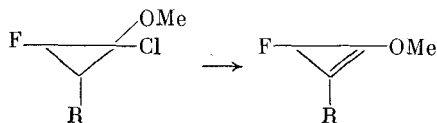
Интересно, что хлорирование 1-фенилсульфонилциклопропана хлористым сульфуром или фенилиоддихлоридом в пиридине при 0° С приводит к 1,2-дихлор-1-фенилсульфонилциклопропану.

#### Замещение и элиминирование галогена в галогенциклопропанах

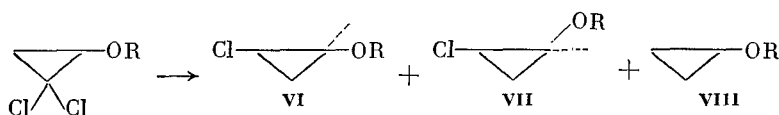
Как правило, атомы галогена в *гем*-положении мало склонны к реакциям нуклеофильного замещения. Обычно в присутствии нуклеофилов проходят реакции раскрытия циклопропанового кольца. Однако в некоторых случаях отмечены реакции элиминирования. Так, при действии трет.бутилата калия в диметилсульфоксиде на диметиловый ацеталь 1-формил-2,2-дихлор-3-этилциклопропана образуется диметиловый ацеталь 1-формил-2-хлор-3-этилциклопропена [960].



Иногда можно осуществить элиминирование хлора из моногалогенпроизводных. Например, при действии метилата натрия в диглиме при -78° С на 1-метокси-2-фтор-1-хлор-3-R-циклопропаны были получены 1-метокси-2-фтор-3-R-циклопропены [4020].



Однако описаны и некоторые реакции замещения атомов галогена в галогенциклопропанах [4021]. Так, 1-алкокси-2,2-гем-дихлорциклопропаны восстанавливаются алюмогидридом лития в ацетальях (метилаль, этилаль, бутилаль и др.) с образованием смеси *цис-транс*-1-алкокси-2-хлорциклопропанов VI, VII и алкоксциклопропанов VIII:

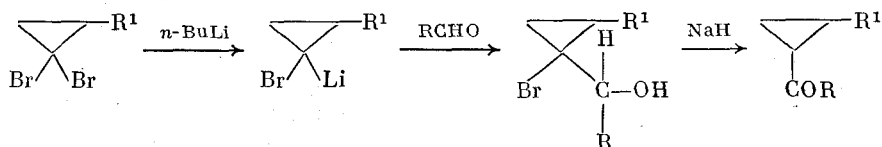


R	Выход, %			R	Выход, %		
	VI	VII	VIII		VI	VII	VIII
<i>n</i> -Bu	30—38	10—22	2—5	Ph	50—72	0—30	8—12
CH <sub>2</sub> =CH	48—68	0—24	5—8	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	37—48	0—25	6—10
<i>t</i> -Bu	28—30	17—18	8—10	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	32—43	0—21	9—10

1-Окси-2,2-дихлорциклопропан в этих условиях раскрывает циклопропановое кольцо до 2-хлораллилового спирта.

Выше (см. главу 2) мы отмечали, что ацетали 4-формил-2,2-дихлорциклопропанов легко восстанавливаются до 4-формилциклопропанов при действии натрия в жидком аммиаке.

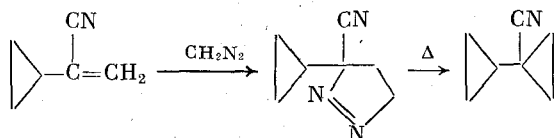
*гем*-Дибромциклопропаны при действии *n*-бутиллития с последующей реакцией с альдегидами (реакция проводится в ТГФ при  $-95^{\circ}\text{C}$ ) превращаются в циклопропилкетоны [1022]



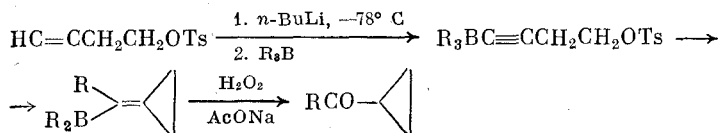
[R, R<sup>1</sup> (выход, %): Ph, Ph (73); Me, Ph (96); *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (95)].

### Присоединение по двойной связи

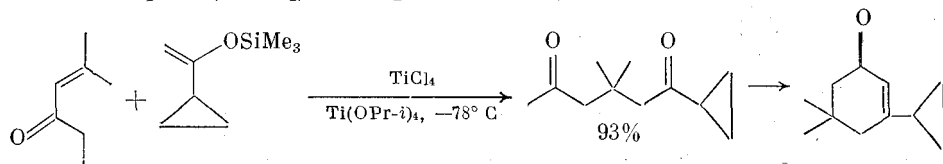
Функционально замещенные винилциклопропаны очень часто реагируют по винильной группе без затрагивания циклопропанового кольца. Так происходит присоединение по двойной связи диазометана к 1,1-дикарбэтокси-2-винилциклопропану [1023] или к (β-цианвинил)циклопропану [974]. Последующим термическим разложением образующихся пиразолинов можно получать дициклопропилы.



Окисление метиленициклопропанов также проходит часто по двойной связи и дает циклопропилкетоны [1024].



По винильной группе проходит реакция между триметилсилильными эфирами енолов циклопропилкетонс с  $\alpha, \beta$ -ненасыщенными кетонами в присутствии  $\text{TiCl}_4$ — $\text{Ti}(i\text{-PrO})_4$  в хлористом метиле [1025].

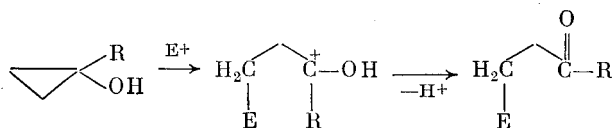


### РЕАКЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛОПРОПАНОВОГО КОЛЬЦА

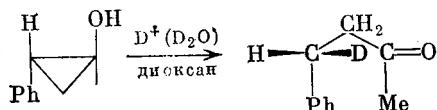
Выше были рассмотрены типичные реакции функционально замещенных циклопропанов без раскрытия цикла. Однако в ряде случаев действие на циклопропаны электрофильных и нуклеофильных реагентов вызывает расщепление циклопропанового кольца по наиболее слабой связи и образование ациклических соединений. В особенности склонны к реакциям с раскрытием кольца циклопропанола и циклопропиламина, хотя описан ряд случаев распада кольца и для циклопропанов с электроноакцепторными заместителями, которые вообще повышают устойчивость циклопропанов. В зависимости от строения циклопропана и характера действующего реагента реакции с раскрытием циклопропанового кольца могут приводить как к насыщенным, так и к непредельным соединениям.

### Образование предельных соединений

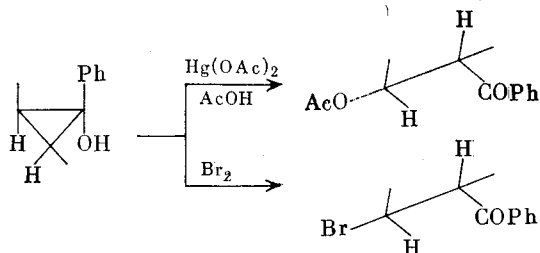
При обработке электрофилами циклопропанола и другие производные циклопропана часто расщепляются с образованием предельных альдегидов или кетонс по общей схеме:



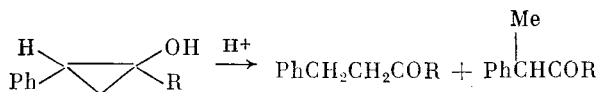
Циклопропанола, их простые и сложные эфиры легко реагируют с кислотами, ртутными солями и (в особенности спирты) с галогенирующими реагентами. В мягких условиях раскрытие циклопропанов проходит стереоспецифично [1026].



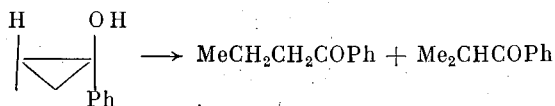
Однако при действии ацетата ртути или бромлирующих реагентов происходит инверсия конфигурации.



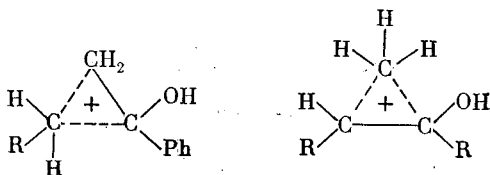
Примеры с полной инверсией встречаются, впрочем, довольно редко. Описаны случаи одновременной инверсии и сохранения конфигурации. Так, при действии трифторацетата ртути в метаноле раскрытие кольца в *цис*- и *транс*-1-фенил-2,3-диметилциклопропанолах проходит на 100% с инверсией, в то время как в тех же условиях 2,3-диметилциклопропанол при раскрытии сохраняет на 95% исходную конфигурацию, а в случае 1-метокси-2,3-*цис*-диметилциклопропанола раскрытие проходит на 60% с сохранением, а на 40% с инверсией конфигурации. Раскрытие несимметричных 1,2-дизамещенных циклопропанолов в ряде случаев приводит к смеси изомерных карбоновых соединений [1026].



Многие же циклопропанолы, как 1,2-дифенилциклопропанол, образуют предпочтительно продукт расщепления по связи 1—2 (как и следовало ожидать, см. раздел «Строение циклопропанового кольца»). Стереохимия раскрытия также связана с положением заместителей и степенью замещенности циклопропанового кольца. Если заместители эквивалентны, то атака *цис*-замещенной связи проходит легче, чем *транс*-связи. Особенно чувствителен к стерическим затруднениям процесс раскрытия кольца ацетатом ртути. Так, при раскрытии 2-метил-1-фенилциклопропанола этим реагентом раскрытие проходит на 97% по связи 1—3, в то время как протонными кислотами этот же циклопропанол расщепляется как по 1—2-, так и по 1—3-связям. в равной степени, образуя смеси 1 : 1 [1027].



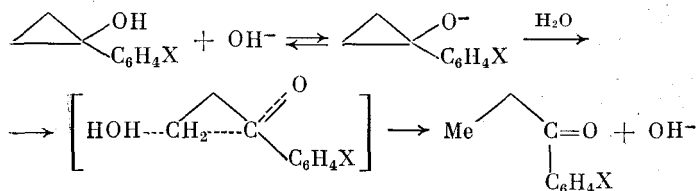
Кинетика и природа продуктов раскрытия при кислотном раскрытии циклопропанового кольца в 1-арилциклопропанолах и 1-фенил-2-арилциклопропанолах согласуется с установлением переходного состояния типа [1028]



Скорости реакции раскрытия по связям 1—2 и 1—3 коррелируются с  $\delta$ -константами (величины реакционной константы  $\rho = -0,5$  и  $1,6$  соответственно). Заместители в ариле, находящемся в положении 2, почти не влияют на скорость расщепления связи 1—2.

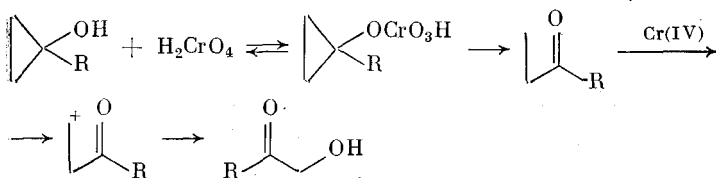
Продукты кислотного и щелочного раскрытия циклопропанового кольца различаются между собой. Так, *транс*-1-окси-1-метил-2-фенилциклопропан образует при действии 0,2*N* едкого натра в диоксане только 4-фенилбутанон-2, в то время как при нагревании ( $90-95^\circ\text{C}$ ) с 2*N* хлористым водородом в диоксане дает смесь 4-фенилбутанона-2 (43%) и 3-фенилбутанона-2 (57%) [377].

Изучение раскрытия циклопропанового кольца в 1-арилциклопропанолах при нагревании ( $50^\circ\text{C}$ ) с 0,011*N* спиртовым раствором едкого натра показало, что в этом случае (в противоположность кислотному раскрытию) заместители в ариле почти не влияют на скорость реакции. Это свидетельствует о том, что в щелочах раскрытие проходит в сторону наиболее устойчивого карбаниона.



Следует отметить еще одно обстоятельство. В то время как *цис*-1-метил-2-фенилциклопропанол раскрывается при действии соляной кислоты в водно-диоксановом растворе при  $50^\circ\text{C}$  с образованием обоих возможных изомеров — 4-фенилбутанона-2 (60%) и 3-метил-3-фенилпропанона-2 (40%), — при основном катализе образуется только 4-фенилбутанон-2. Это вполне объясняется различием в переходных состояниях (см. выше) [1027].

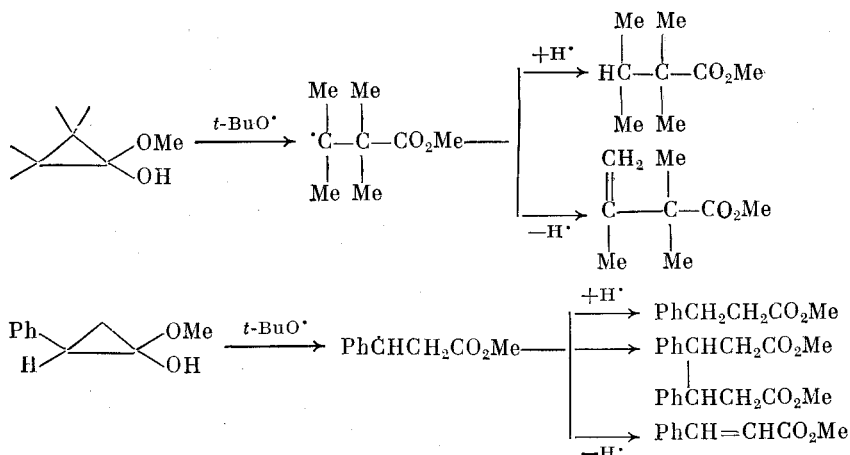
Окисление циклопропанолов хромовой кислотой приводит к оксикетонам [1027, 1028]. Предполагают, что реакция осуществляется по следующей схеме:



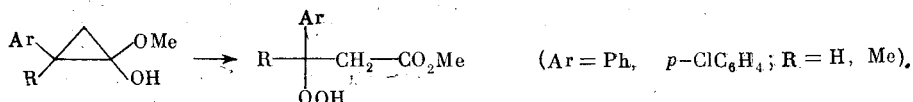
Выход  $\beta$ -оксиэтилфенилкетона достигает 43%.

Окисление 1-метокси-2,2,3,3-тетраметилциклопропанола ди-трет.бутилдипероксиоксалатом в бензоле при  $70^\circ\text{C}$  приводит к смеси метилового эфира 2,2,3-триметилмасляной кислоты (39%) и метилового эфира 2,2,3-триметилбутен-3-овой кислоты (32%). В этих же условиях окисление 1-метокси-2-фенилциклопропанола дает диметилловый эфир 3,4-дифениладипиновой кислоты, метиловый эфир дигидрокоричной кислоты и метиловый эфир коричной кислоты. Такое течение реакции с образованием как насыщенных, так и ненасыщенных продуктов объясняется тем, что образующиеся промежуточно радикалы способны стабилизироваться различным образом отщеплением или присоединением водорода, в случае же фенильного производного

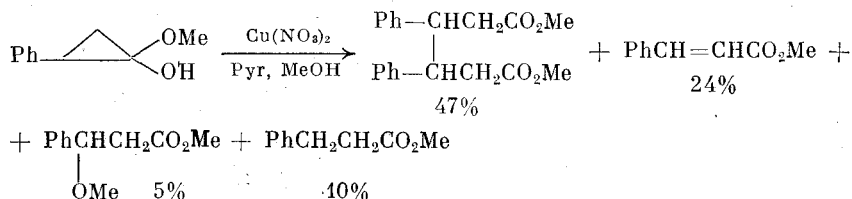
возможна дополнительно димеризация радикала [1029].



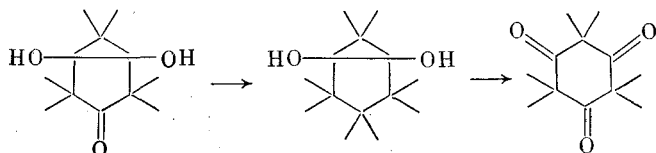
Полуацетали арилциклопропанов окисляются кислородом в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в бензоле с образованием эфиров 3-арил-3-гидропероксипропановой кислоты; при проведении реакции в хлороформе или четыреххлористом углероде образуются перекисные лактоны [1030].



При окислении этого же соединения ( $\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ) нитратом меди в пиридине получают смесь эфиров насыщенных и ненасыщенных кислот [1030].

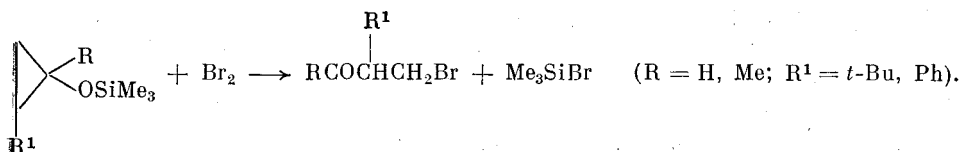


Бициклические циклопропандиолы легко окисляются. Реакция идет в две стадии: в первую очередь проходит деградация циклопентановой части молекулы с последующей рециклизацией, а затем проходит разрыв связи между гидроксильными группами в циклопропановом кольце [1031].



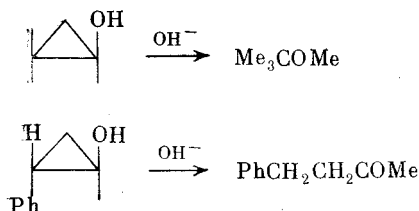
Наибольшее синтетическое применение нашли триметилсилильные эфиры циклопропанов (см. главу 3). Здесь следует отметить только одно из интересных превращений, а именно, синтез  $\alpha$ -бромкетонов действием брома

на триметилсилильные эфиры циклопропанолов в хлористом метиле при  $-70^\circ \text{C}$ .  $\alpha$ -Бромкетоны образуются практически с количественным выходом [1032].

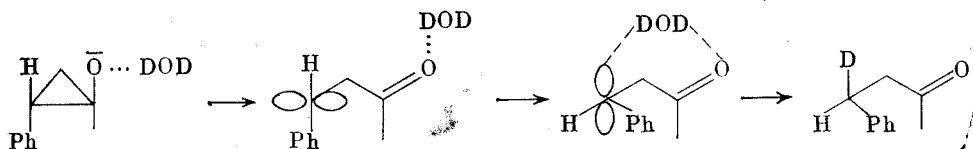


Как упоминалось выше, раскрытие циклопропанового кольца в циклопропанолах проходит и под влиянием оснований. Следует упомянуть, что даже попытки сушить циклопропанол поташом привели к превращению его в 2-метилпентеналь-2 — продукт альдольной конденсации пропионового альдегида [851]. Однако расщепление ацетатов циклопропанолов проходит с большей скоростью, чем раскрытие циклопропанового кольца, поэтому циклопропилацетаты могут быть исходными для получения циклопропанолов.

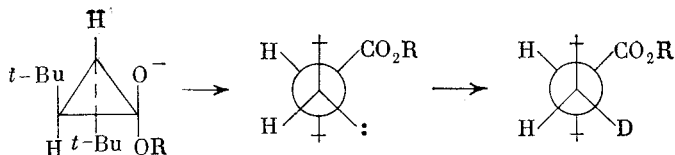
Изучение щелочного гидролиза циклопропанолов в водном диоксане показало, что раскрытие кольца проходит обычно по той из связей, при которой имеется заместитель, способный стабилизировать карбанион [651].



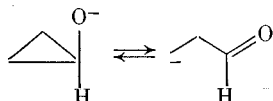
Раскрытие проходит, по-видимому, по  $S_N1$  механизму и стадией, определяющей скорость реакции, является образование карбаниона. Однако высокая стереоспецифичность, наблюдаемая в ряде случаев раскрытия циклопропанового кольца, заставляет предположить «вращательный механизм» [1033, 1034].



Изучение раскрытия кольца *транс*-2,3-ди-трет.бутил-1-окси-1-алкоксикиклопропанона метилатом натрия в дейтерометаноле и дейтерогликолятом натрия в дейтерогликоле [1035] показало, что в обоих случаях конфигурация удерживается, хотя по Краму в первой системе конфигурация должна удерживаться, а во второй должна наблюдаться инверсия. Возможно, что аномальное поведение циклопропанолов во второй системе растворителей обусловлено необычной геометрией циклопропанов. Передислокация пары электронов в карбанионе может пройти до инверсии за счет конформационной устойчивости карбаниона [1033].

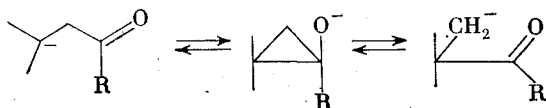


Циклопропанол можно рассматривать как простейший гомоенол, и циклопропилалкоксид является одним из пары анионов, которые составляют наиболее фундаментальный тип гомоенолятных анионов [663].



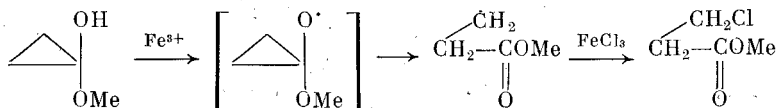
При обсуждении реакций циклопропанолов с раскрытием кольца можно учитывать эту особенность и считать, что равновесная связь, состоящая из ионов, подобных приведенным выше, описывает характер превращений лучше, чем если принять образование только алкоксидного иона. Гомоенолятные ионы были генерированы действием щелочных металлов на  $\beta$ -галогенальдегиды и кетоны [880]. Ацилирование образующихся анионов привело к циклопропилацетатам с выходом  $\sim 50\%$ .

Щелочной гидролиз 1,2,2-триметилциклопропилацетата приводит к смеси пинаколона и метилизобутилкетона в отношении 90 : 10 [663].



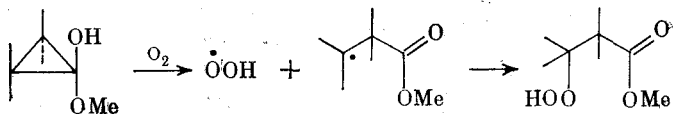
В этих условиях 1,2,2-триметилциклопропанол дает исключительно пинаколон.

Ряд реакций раскрытия циклопропанового цикла инициируются расщеплением O—R-связи ( $R = H, As, R'$ ). Так, обработка 1-метоксициклопропанола одноэлектронными окислителями, такими, как  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$  или  $Fe^{3+}$  приводит к радикалам (обнаружены ЭПР) открытого типа [1036].



Вторым актом реакции является перенос хлора на радикал [851].

Циклопропанолы, которые могут образовывать устойчивые радикалы при разрыве связи 1—2, могут окисляться молекулярным хлором с образованием гидроперекиси, которая далее диглизуется в оксидоксолан [852]:

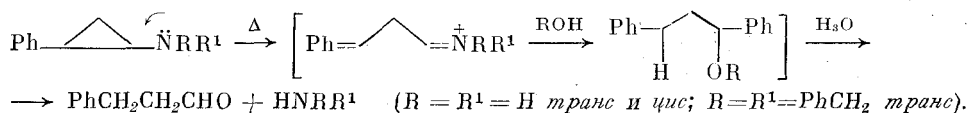




Циклопропанолаы активно окисляются фотовозбужденными арилкетонами [1037]. По своей реакционной способности в этом превращении они сравнимы с такими субстратами, как бензгидрол.

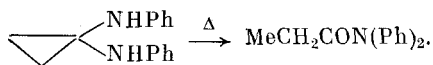
Бромирование в темноте дифенилциклопропилкарбинола в уксусной кислоте приводит к смеси 1-ацетокси-1-фенил-2,4-дибромбутана (63%), 1-окси-1-фенил-2,4-дибромбутана (25%) и 4,4-дифенил-3-бромбутен-3-ола (12%) [1038].

Циклопропиламы превращаются при нагревании (140—150° C) в этиленгликоле в альдегиды и амины [922]. Реакция протекает как гетеролитический разрыв поляризованной углерод-углеродной связи циклопропана. Гетеролиз может предшествовать присоединению молекулы спирта или проходить в одну стадию. В случае 2-фенилциклопропиламина [922]:



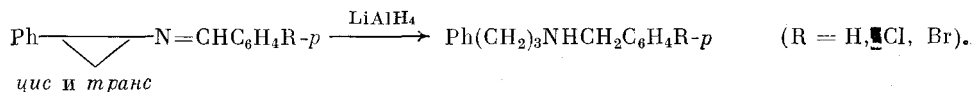
Гетеролитический характер этого превращения подтверждается тем, что при реакции циклопропиламина ( $\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}$  транс) с дейтерированным по гидроксильной группе этиленгликолем образующийся гидрокоричный альдегид (выделен в виде 2,4-динитрофенилгидразона) содержит дейтерий в бензольном кольце. Реакция оптически активного (—)-транс-1-фенил-2-аминоциклопропана с этиленгликолем показала, что при небольших глубинах превращения исходный амин почти полностью сохраняет оптическую активность, что свидетельствует о необратимом расщеплении связи 1—2, сопровождающемся присоединением молекулы спирта.

2-Фенил-1-бензиламиноциклопропан реагирует с этиленгликолем, образуя *n*-бромбензальдегид (выделен в виде 2,4-динитрофенилгидразона) и 3-фенилпропиламин по аналогично приведенной выше схеме. Наконец, 1,1-дифенил-2-аминоциклопропан дает при реакции с метанолом  $\beta,\beta$ -дифенилпропионовый альдегид. 1,1-бис-(Анилино)циклопропан превращается при пиролизе в дифениламид пропионовой кислоты [865].

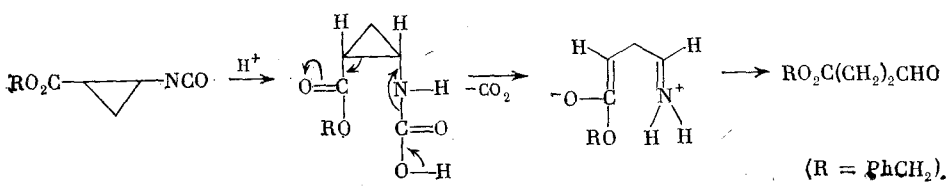


Таким образом, по сравнению с циклопропанами, в которых углерод-углеродные связи поляризованы двумя электроноакцепторными группами, 1,2-дизамещенные циклопропаны с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями с согласованным действием значительно более активны к нуклеофильным реагентам и способны присоединять сравнительно слабые нуклеофилы, подобные спиртам (см. также [1039—1042]).

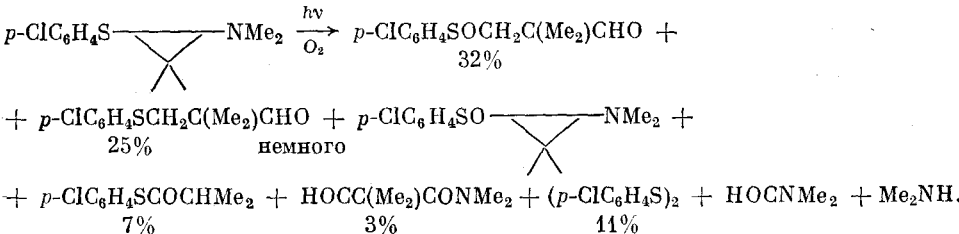
Отметим реакции раскрытия циклопропанового кольца для некоторых других азотистых производных. Так, основания Шиффа при действии алюминогидрида лития превращаются в амины алифатического ряда [1044].



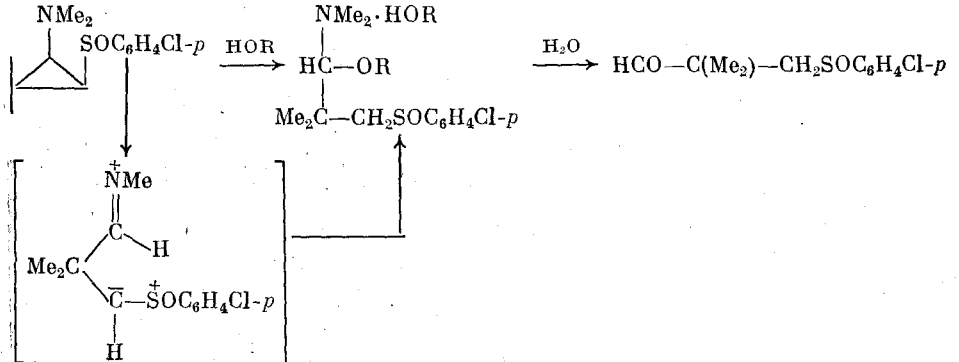
При гидролизе циклопропилизоцианатов очень часто проходит раскрытие циклопропанового кольца. Например, цис-1-бензилокси-2-изоцианатоциклопропан при действии кислот превращается в  $\beta$ -формилпропионат [1043].



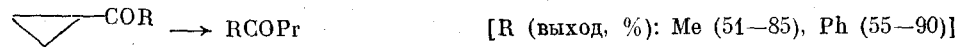
Фотоокисление *цис*-1-*n*-хлорфенилтио-2-диметиламино-3,3-диметилциклопропана дало очень немного сульфоксида — 1-*n*-хлорфенилсульфокси-2-диметиламино-3,3-диметилциклопропана. Основными продуктами реакции явились производные алифатического ряда [1044].



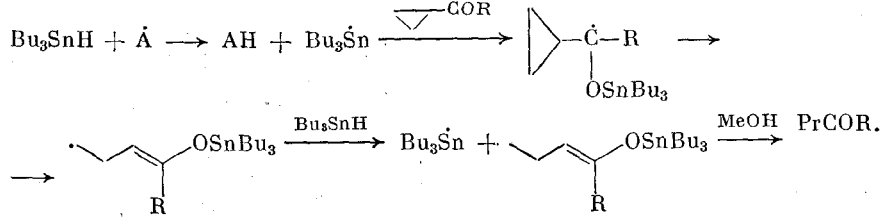
При действии слабых кислот на раствор *цис*-3-[(*n*-хлорфенил)сульфенил]-1-диметиламино-2,2-диметилциклопропана в хлороформе проходит раскрытие циклопропанового кольца по схеме [951]:



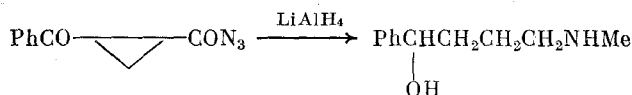
Радикальное раскрытие циклопропилкетонов действием Bu<sub>3</sub>SnH при облучении УФ-светом при 25° С в присутствии азо-бис-изобутиронитрила приводит к предельным кетонам [1045, 1046]



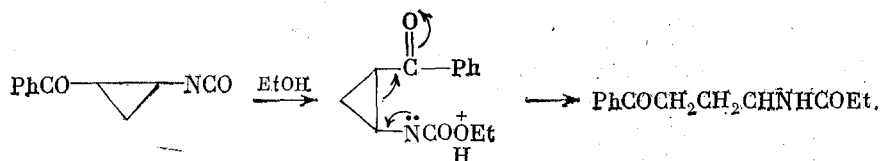
Для реакции предложен следующий радикальный механизм:



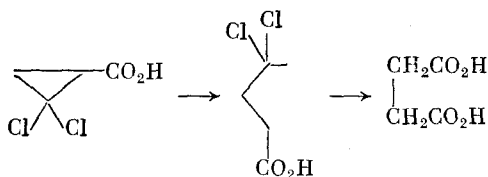
При восстановлении 1-бензоил-2-азидокарбонилциклопропанов алюмогидридом лития образуются оксиамины [1047].



1-Бензоил-2-изоцианатодихлорпропан реагирует со спиртом, давая кетоалкоксикислоты [1047].



При действии 98%-ной серной кислоты на 2,2-дихлорциклопропанкарбоную кислоту при комнатной температуре образуется количественно янтарная кислота [1048].

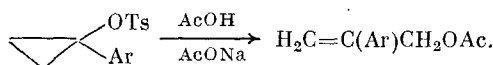


Каталитическое гидрирование 1,1-дизамещенных циклопропанов при комнатной температуре и атмосферном давлении приводит к соединениям типа  $\text{Me}_2\text{CR}_2$ , если R является электронодонорным заместителем, и к соединениям типа  $\text{MeCH}_2\text{CHR}_2$ , если R является электроноакцепторным заместителем [1049].

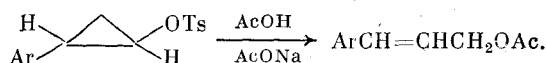
Образование насыщенных функционально замещенных алифатических соединений из циклопропанов за редкими исключениями не представляет синтетического интереса. Значительно больший интерес представляет раскрытие функционально замещенных циклопропанов с выходом на непредельные алифатические производные

### Образование непредельных соединений

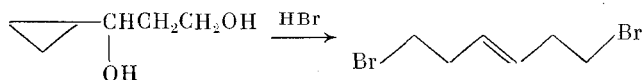
Приведем некоторые типичные примеры раскрытия циклопропанового кольца с образованием непредельных соединений. Например, 4-тозилокси-1-арилциклопропаны подвергаются сольволизу в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия с образованием ацетатов замещенных аллиловых спиртов [1027].



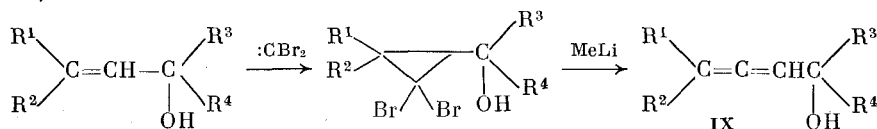
В случае *транс*-2-арилциклопропилтозилата получают ацетаты коричневых спиртов [1027].



При действии 48%-ной бромистоводородной кислоты на 3-циклопропилпропандиол-1,3 реакция проходит стереоспецифично и с выходом 55% образуется *транс*-1,6-дибромгексен-3 [1050].

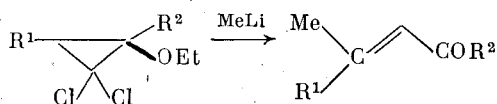


Наиболее интересным является возможность раскрытия циклопропанов с образованием функционально замещенных алленов, что представляет большую ценность для их синтеза. Например, присоединением дибромкарбена к аллиловым спиртам был получен ряд 2,2-дибромциклопропанолов, которые при действии метиллития превращаются в соответствующие алленовые спирты типа IX с достаточно удовлетворительными выходами [1051] (см. также [1052]).

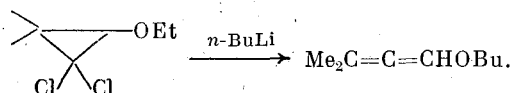


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Выход IX, %	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Выход IX, %
Me	Me	H	H	43	Me	Me	Me	Me	65
Me	Et	H	H	34	Me	Me	Me	Et	33
Me	Me	Me	H	44					

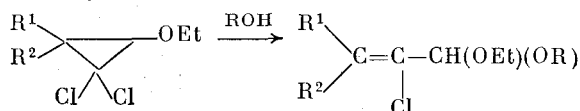
1-Этокси-2,2-дихлорциклопропаны реагируют с метиллитием при 95° С, превращаясь в α,β-непредельные кетоны [1053].



1-Этокси-2,2-дихлор-3,3-диметилциклопропан также превращается в эфир алленового спирта при действии *n*-бутиллития [1054].

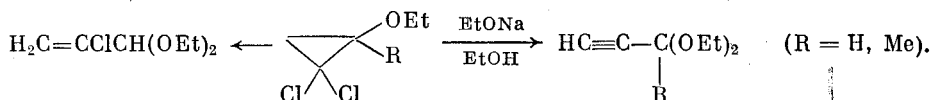


Однако при кипячении в спиртовом растворе в присутствии алкоголятов или пиридина эфиры *гем*-дихлорциклопропанолов дают не аллены, ацетали α-хлор-α,β-ненасыщенных альдегидов с выходами порядка 69—90% [1054].

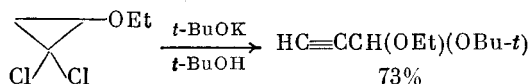


В аналогичных условиях (EtOH, EtONa, кипячение 45 час.) из 1-этоксигем-дихлорциклопропана образуется с выходом 68% диэтилацеталь β-хлоракролеина. Интересно, что в случае 1-этокси-1-метил-гем-дихлорциклопро-

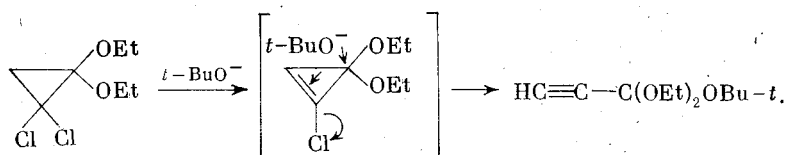
пана в этих условиях образуется с выходом 50% диэтилацеталь метилэтилкетона [1054].



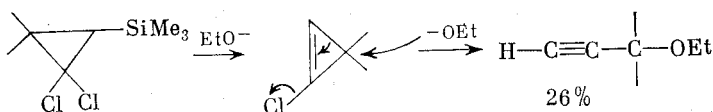
При использовании трет.бутилата калия в трет.бутиловом спирте из 1-этокси-гем-дихлорциклопропана был получен этилбутиловый ацеталь пропаргилового альдегида [1054].



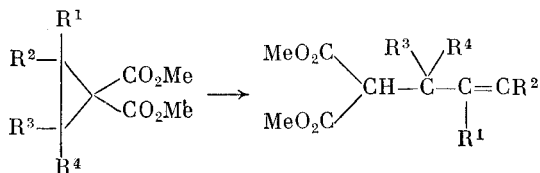
Алкоголиз ацеталей гем-дихлорциклопропанона в присутствии трет.бутилата калия также приводит к ацетиленовым производным [1051].



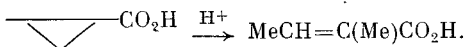
То же самое происходит при алкоголизе гем-дихлортриметилсилильных производных циклопропана, в результате образуются эфиры ацетиленовых спиртов [1055] (см. также [1052]).



Описан ряд примеров раскрытия циклопропанового кольца для карбоновых кислот и их производных, приводящих к непредельным соединениям. Так, при нагревании до 250° С *цис*-1,1-дикарбэтоксизамещенных циклопропанов образуются алкенилмалоновые эфиры [1056].



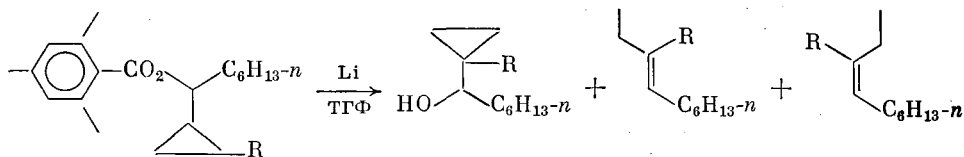
При нагревании *цис*-1,2-дикарбметокси-1-метилциклопропана при 300—360° С получен диметилловый эфир 2-метилглютаровой кислоты [1057]. При действии концентрированной серной кислоты на 2-метилциклопропанкарбоновую кислоту образуется тиглиновая кислота с выходом 90% [1048].



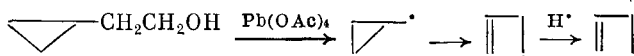
Фторсульфоновая кислота раскрывает кольцо циклопропана в 2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоте, в результате получается с выходом 80%



Описано много случаев раскрытия циклопропанового цикла в циклопропилметанолах и их производных. Так, мезитоилоксициклопропаны при действии лития в ТГФ образуют не только циклопропилметанола, но и продукты восстановительной перегруппировки с раскрытием цикла [1064].

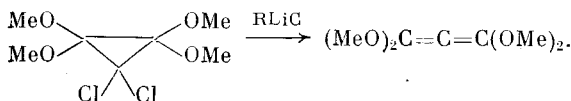


Циклопропилэтанола окисляются тетраацетатом свинца, давая не только продукты окисления — соответствующие циклопропановые альдегиды и кислоты, но и олефины [1065].



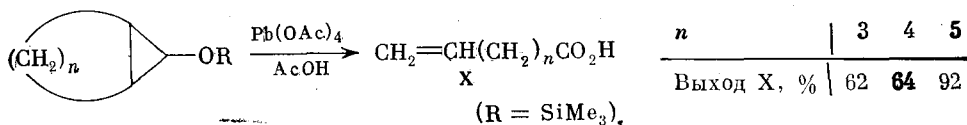
Реакция имеет радикальный характер.

1,1,2,2-Тетраметокси-3,3-дигалогенциклопропаны легко раскрываются при действии литийорганических соединений в труднодоступный иным путем 1,1,3,3-тетраметоксиаллен [620.]

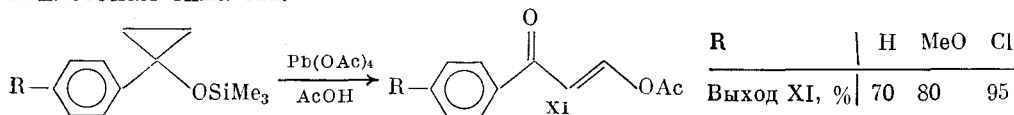


бис-Метилтиоацетали циклопропанона раскрываются при действии трифторуксусной кислоты в кетоны и диметилсульфид [1066].

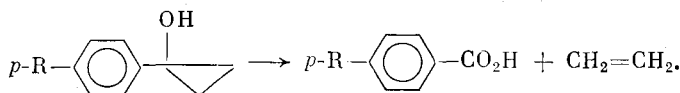
Недавно была описана новая фрагментация производных циклопропана тетраацетатом свинца, приводящая с высокими выходами к ω-винилкарбовым кислотам типа X. В качестве исходных соединений при этом используются эфиры 1,2-три(тетра- или пента)метиленициклопропанов [1067].



Применение 1-арил-1-триметилсилилоксициклопропанов приводит к ацетоксикетонам типа XI.

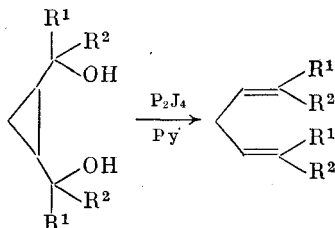


Из 1-арилциклопропанолов получают замещенные бензойные кислоты по схеме:

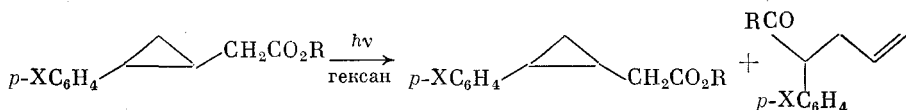


1-Фенил-1-ацетоксициклопропан инертен к тетраацетату свинца.

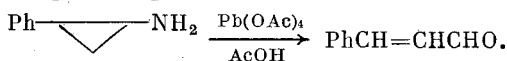
Интересно, что кислотный гидролиз 2,2-дихлорциклопропилвинилового эфира при 50° С приводит к ацетальдегиду и 2,2-дихлорциклопропанолу, в то время как щелочной гидролиз ( $K_2CO_3$ , вода, 60° С) дает 3-хлор-4-метилпентен-3-он-2 [606]. 1,2-бис-(Оксиметил)циклопропаны при действии  $P_2J_4$  в пиридине превращаются в диены [1068].



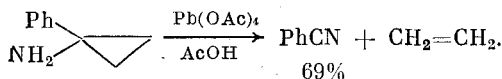
Под влиянием УФ-света сложные эфиры 2-арилциклометанолов частично превращаются в непредельные кетоны [1069].



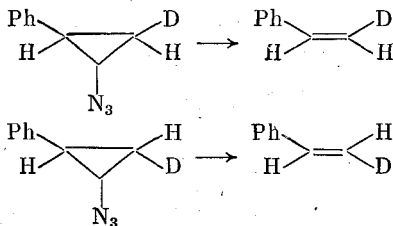
Интересные превращения наблюдаются при окислении циклопропиламинов тетраацетатом свинца. *цис*- и *транс*-2-Фенилциклопропиламины дают при этом *транс*-коричный альдегид с выходом до 90% [1070].



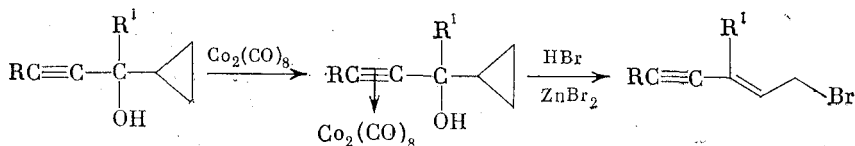
Из 1-фенилциклопропиламина образуются бензонитрил и этилен [1070].



Термолиз 2-фенилциклопропилазида в триглизе при 120° С дает с выходом 57% стирол. Как показали опыты с дейтеропроизводными, реакция проходит строго стереоспецифично [993].



Раскрытие циклопропанового кольца в циклопропилэтинилкарбинслах действием бромистого водорода в присутствии бромистого цинка и дикобальт-октакарбонила приводит к стереоселективному образованию сопряженных енинов с *Е*-конфигурацией двойной связи [1071].





При облучении УФ-светом ангидрида 3,3-дифенил-1,2-дикарбоксиклопропана в трет.бутаноле образуется трет.бутиловый эфир 4,4-дифенилбутен-3-овой кислоты (выход 57%) [1072].

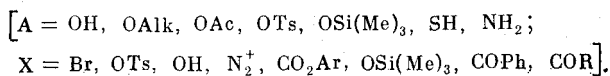
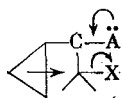
Раскрытие циклопропанового кольца в циклопропилоксиранах в настоящее время широко используется для создания трехзамещенной двойной связи определенной конфигурации (см. главу 4).

### РЕАКЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ С РАШИРЕНИЕМ КОЛЬЦА

Такие реакции также приобрели большое значение в органическом синтезе. Ниже мы рассмотрим ряд примеров превращения функционально замещенных циклопропанов в циклобутаны, циклопентаны, циклы с большим числом звеньев и, наконец, в гетероциклы.

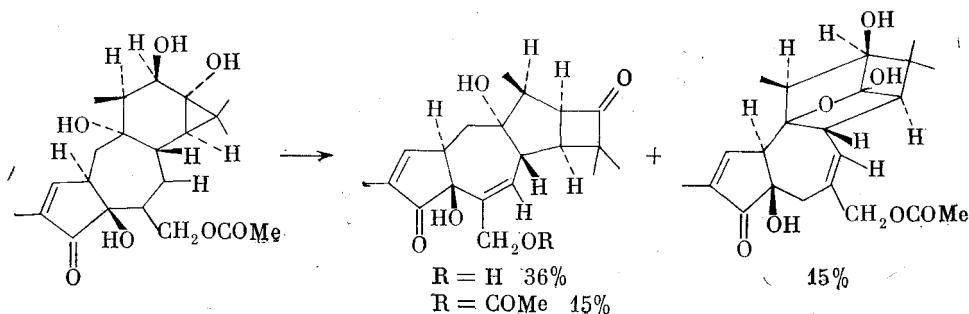
#### Образование циклобутанов и цикlobutenов

Расширение циклопропанового кольца в циклобутановое может проходить под влиянием оснований, кислот или нагревания в системах типа [1073]:

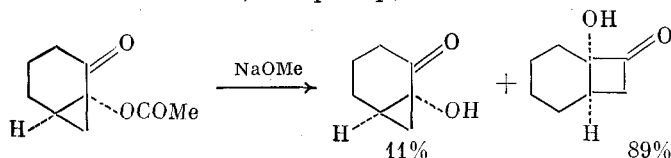


Рассмотрим сначала несколько примеров основного катализа перегруппировки циклопропанов в циклобутаны. Простейшим примером является превращение  $\alpha$ -оксициклопропилметанола в циклобутанон (выход 70%) при тозилровании циклопропанового гликоля тозилхлоридом в пиридине при 0° С [1074]. Наряду с циклобутаном получают также нормальный продукт 1-тозилоксиметил-1-тозилоксициклопропанол (выход 15%) [1074].

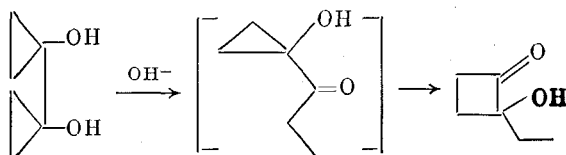
При действии метилата натрия в метаноле на 13,20-диацетат природного циклопропанового полиола — фо бола — образуется смесь производных оксифорбобутанона [1075].



Под влиянием алкоколятов происходит расширение кольца в оксидциклопропилкетонах [1073, например, 1076].

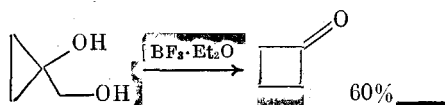


Основной катализ имеет место и при расширении кольца в циклопропановых диолах [1077].

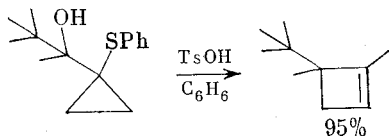
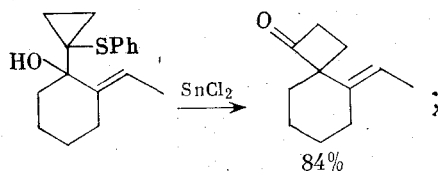


В 2-триметилсилилоксидциклопропилкетонах [1078] кольцо расширяется также в условиях основного катализа. Последнее превращение нашло большое применение в органическом синтезе (см. главу 4).

Достаточно гладко проходит превращение циклопропанов в циклобутаны и под действием кислых агентов. Здесь можно отметить перегруппировку  $\alpha$ -оксиметилциклопропанола в циклобутанон под влиянием эфира трехфтористого бора [1079].

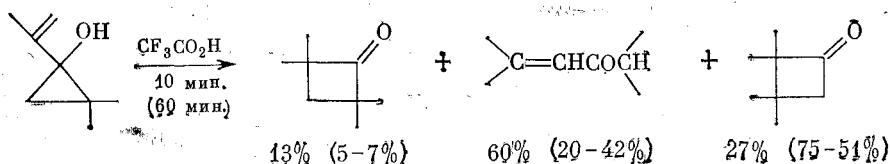


Кислоты Льюиса катализируют превращение фенилтиоциклопропилметанолов в циклобутаноны [1080—1083] или циклобутеноны [1083].

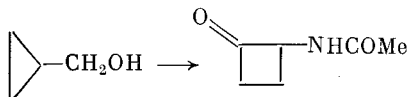


Циклобутаноны образуются при обработке фенилтиоциклопропилметанола 48%-ной HBF<sub>4</sub> в эфире при 20° C, SnCl<sub>4</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 20° C, *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H в бензоле, насыщенном водой или триметилфторборатом. Циклобутеноны получают действием MeO<sub>2</sub>CN<sup>+</sup>-O<sub>2</sub>NEt<sub>3</sub> или *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H в кипящем бензоле.

При действии трифторуксусной кислоты на винилциклопропанола образуется смесь ненасыщенного кетона и циклобутанонов [1084], состав которой зависит от времени реакции

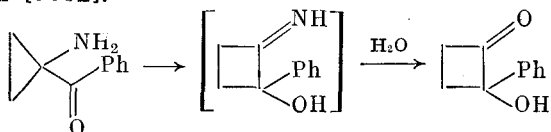


Электролиз циклопропилметанола на платиновом электроде в растворе иода в ацетонитриле с последующим гидрированием реакционной смеси привел количественно к ацетиаминциклобутанону [1085].

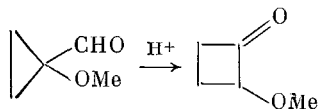


Действие хлористого тионила на 1-фенилциклопропилметанол привело помимо 1-фенилциклопропилметилхлорида к смеси 1-хлор-1-фенилциклобутана и 1-фенилциклобутена-1 [1086].

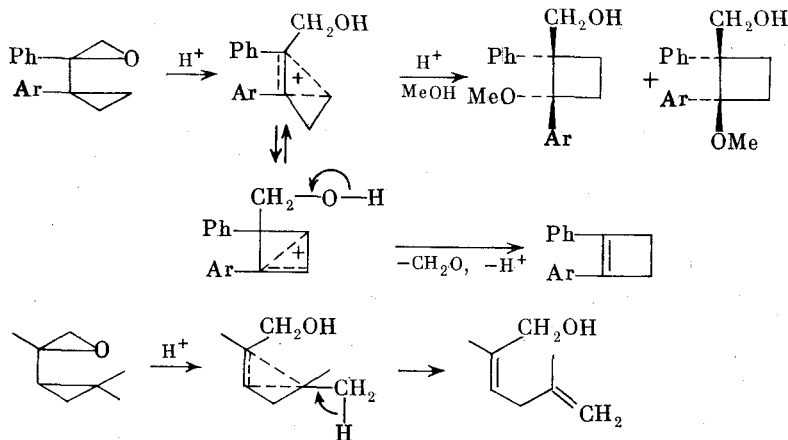
Примером термической перегруппировки функционально замещенного циклопропана является расширение цикла 1-амино-1-бензоилциклопропана, образующийся имин циклобутанона при гидролизе дал 2-окси-2-фенилбутанон [1052].



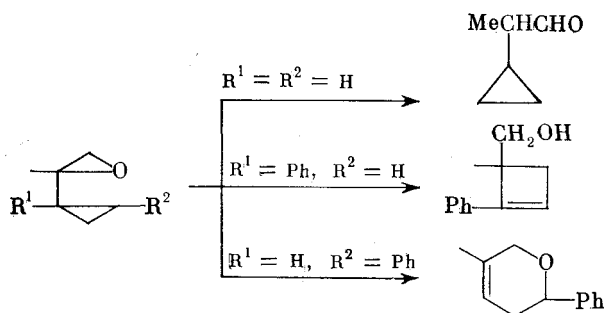
Очень легко, уже при действии следов кислот, перегруппировывается в 2-метоксициклобутанон 1-метокси-1-формилциклопропан [1052].



Показано, что циклопропилэпоксиды с арильными заместителями в положении 1 при действии кислот дают 1- или 2-арилциклобутены, а при проведении реакции в метаноле — 1-арил-1-метоксициклобутаны. Циклопропилэпоксиды, замещенные в положении 2, при наличии геминального метила в эпоксигруппе перегруппировываются в гексадиен-2,5-олы-1 [1087].



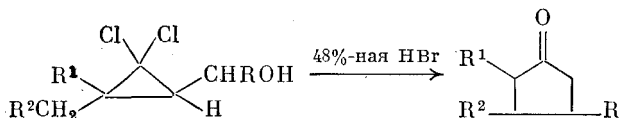
Термическая изомеризация циклопропилоксиранов приводит в зависимости от строения к альдегидам, циклобутенонметанолам или дигидропиранам [1088].



### Образование цикlopентанов и цикlopентенов

Перегруппировка циклопропанов в цикlopентаны может осуществляться каталитически под действием оснований или кислот, термически или в процессе некоторых реакций.

Так, в кислых условиях проходит превращение *гем*-дихлорциклопропилметанолов в цикlopентеноны [603].

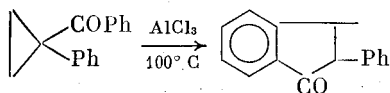


R	Me	H	H	H	H
$R^1$	Me	Me	Me	Me	Me
$R^2$	H	H	<i>n</i> -Bu	$CH_2=CHCH_2$	$n-C_5H_{11}$
Выход, %	92	74	79	57	60

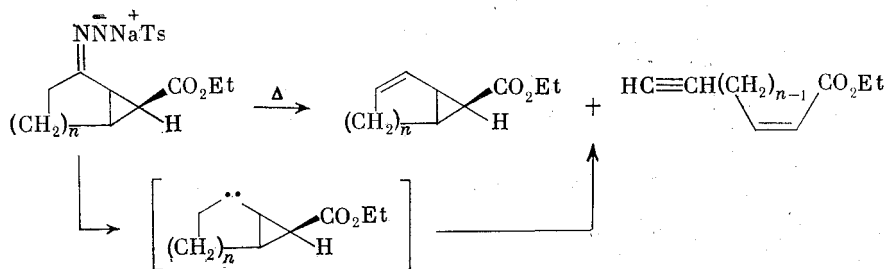
При кипячении 1-метил-1-ацетоксциклопропилэтилкетона с 4%-ным раствором едкого натра в метаноле образуется 1,2-диметилциклопентен-1-он-3 [1089].

Действие мезилата натрия на 1,1-дикарбэтоксид 2-(4-дикарбэтоксипентил)-циклопропан в ДМСО привело к образованию с 84%-ным выходом 1,1-дикарбэтоксид-2-( $\beta,\beta$ -дикарбэтоксипентил)циклопентана [1090].

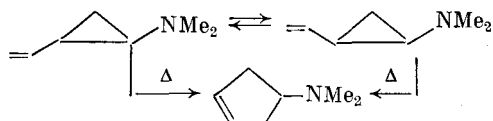
Под влиянием хлористого алюминия ( $100^\circ C$ ) 1-фенил-1-бензоилциклопропан превращается в 2-фенил-3-метилинданон-1 с количественным выходом [1091].



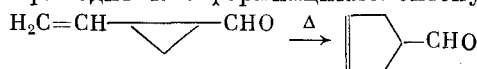
Описан ряд интересных термических перегруппировок производных циклопропанциклононов [1092].



Найдено, что термические перегруппировки циклопропанов в циклопентаны резко ускоряются введением электронодонорных заместителей [1093, 1094]. Особенно благоприятствует введение в положение 2 диметиламинной группы, при наличии которой в молекуле винилциклопропана энергия активации 1,3-сигматропной перегруппировки снижается по сравнению с таковой для *транс*-2-метоксивинилциклопропана на 11 ккал/моль. Из двух изомеров *транс*-изомер перегруппировывается в 20 раз быстрее, чем *цис* [1094].

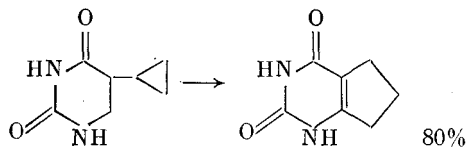


Термическая перегруппировка *цис*- и *транс*-2-формилвинилциклопропана приводит к 3-формилциклопентену-1 [1095].

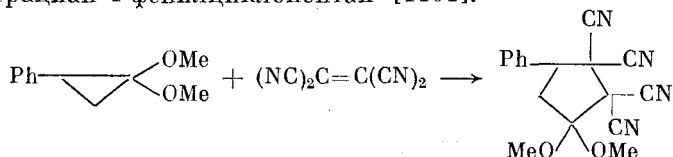


Отмечено, что термическая перегруппировка β-циклопропил-α,β-ненасыщенных кетонов является удобным путем синтеза аннелированных циклопентанов [1096]. Циклопропилэтилкетон превращается при нагревании в циклопентенон-2 [1097].

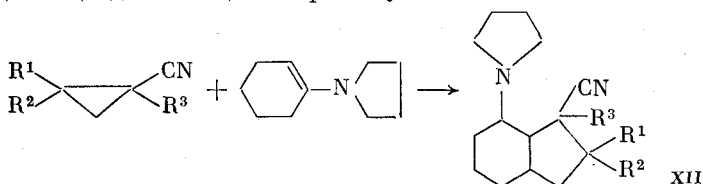
Расширение цикла циклопропана в циклопентановый может проходить и при фотохимическом воздействии [1098—1100]. Так, 5-циклопропилурацил при облучении ртутной лампой низкого давления дает производное циклопентена [1098].



Следует отметить и некоторые реакции, при которых циклопропаны превращаются в циклопентаны [1101, 1102]. Так, 1,1-диметокси-2-фенилциклопропан реагирует с тетрацианэтиленом в бензольном растворе уже при комнатной температуре ( $\sim 25^\circ \text{C}$ ), образуя с выходом 93% 1,1-диметокси-2,2,3,3-тетрациан-4-фенилциклопентан [1101].

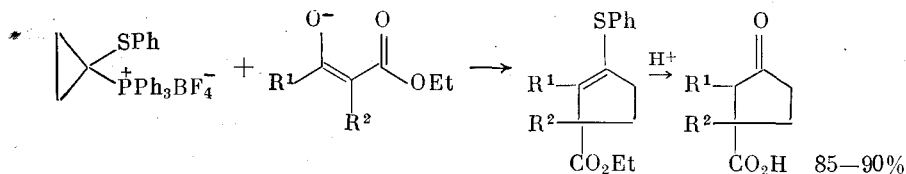


Аналогично 1-карбэтоксиг-1-цианциклопропан присоединяет енамины (например, 1-пирролидиноциклогексен-1) при нагревании (150° С) в ксилоле, образуя бициклическое производное с циклопентановым кольцом типа XII. Также в положение 1,3 проходит присоединение этого же енамина к 1,1-дициан-2,2-диметилциклопропану [1103].

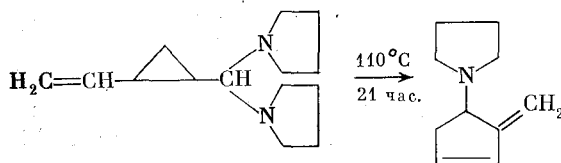
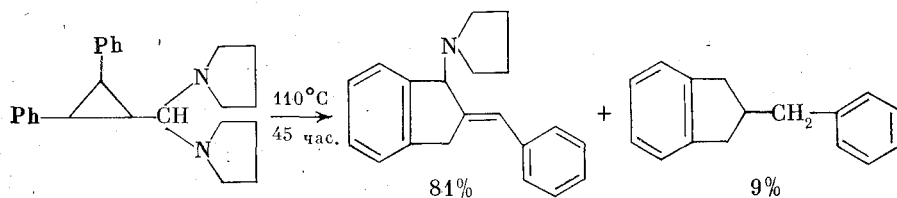


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход, %
H	H	CO <sub>2</sub> Et	41
Me	Me	CN	47

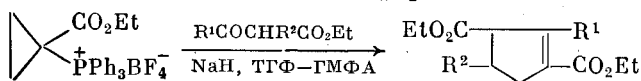
1-Фенилтиоциклопропилтрифенилфосфонийфторборат реагирует при нагревании (60° С) в ТГФ с натриевыми производными ацилуксусных эфиров, давая 1-фенилтио-3-карбэтоксикиклопентены, которые при кислотном гидролизе превращаются в циклопентаноны [1104].



Образование циклопентановых колец наблюдалось при термическом разложении аминалей [1105].

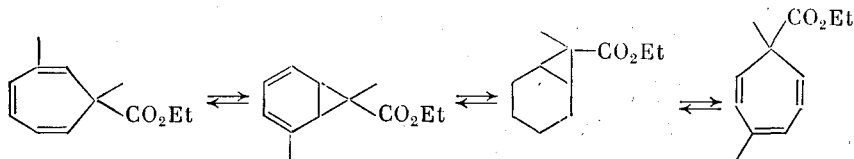


Циклопентены образуются при реакции фторбората карбэтокситрифенилфосфония с ацилуксусными эфирами [1106].

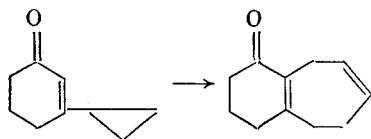


## Образование больших циклов

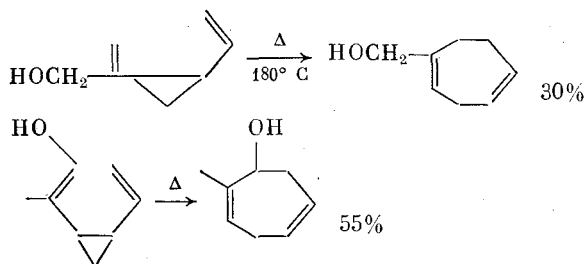
Имеется лишь ограниченное число примеров расширения циклопропанового кольца в циклы, содержащие более пяти звеньев. Так, описана термическая перегруппировка 1-карбэтокси-1,3-диметилциклогептатриена-2,4,6 в 1-карбэтокси-1,4-диметилгептатриен-2,4,6, проходящая через циклопропаны [1107].



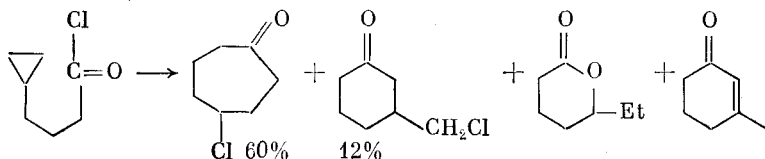
$\beta$ -(2-Винилциклопропил)- $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны также перегруппировываются в производные циклогептена при нагревании [1108].



Винилциклопропилметаноли или оксивинилциклопропаны превращаются при нагревании в циклогептадиенилметаноли и соответственно циклогептадиенолы [1088].



Под влиянием  $\text{AlCl}_3$  проходит расширение циклопропанового кольца некоторых хлорангидридов циклопропилакилкарбоновых кислот [1109].

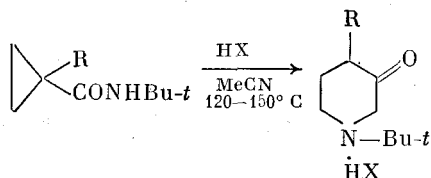


## Образование гетероциклов

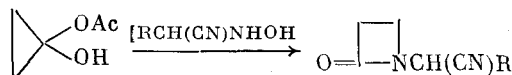
Функционально замещенные циклопропаны способны превращаться в разнообразные гетероциклы:  $\beta$ -лактамы [1110], лактоны [1111—1113], дигидрофураны [1114—1116], пирролы [1117—1119], пирролоиндолины [1120], тетрагидропиридазины [1121], фуросаны [1122], пиперидоны [1123, 1124].

Так, при реакции 1-карб-трет.бутиламидо-1-R-циклопропанов с кислотами в ацетонитриле при 120—125° C получают 1-трет.бутил-4-R-пипери-

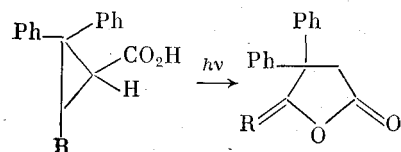
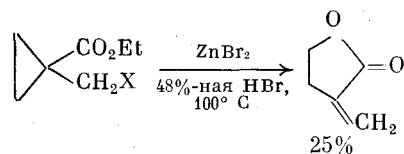
доны-3 [1123].



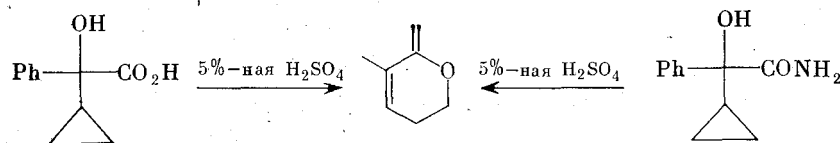
При действии гидроксилминов на циклопропанола и их производные получают  $\beta$ -лактамы [1110].



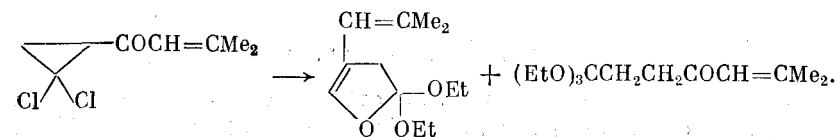
$\gamma$ -Бутиролактоны образуются при нагревании циклопропанкарбоновых кислот или их эфиров в присутствии кислот или фотохимическим путем [1112].



В некоторых случаях циклопропаны могут образовывать шестичленные лактоны [1113].



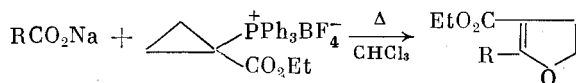
При действии спиртового раствора едкого кали на 2,2-дихлорциклопропилэтилкетон получают смесь 2,2-диэтокси-4-(2-метилпропил-1)-2,3-дигидрофурана и 2-метил-7,7,7-триэтоксигептен-2-она-4 [1114].



При реакции солей карбоновых кислот с некоторыми циклопропилтрифенилфосфонийфторборатами кипячением в хлороформе (24—144 часа) образуются с высокими выходами 5-R-2,3-дигидрофураны с высокими

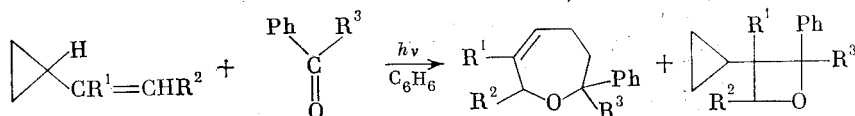


выходами [1115].

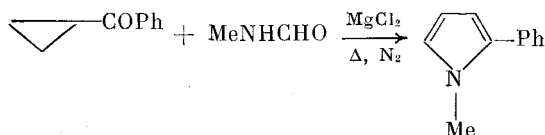


[R (выход, %): H (81), Me (86), CH<sub>2</sub>F (83), Ph (93), PhCH=CH (70)].

Ароматические кетоны присоединяются фотохимически к винилциклопропанам, образуя наряду с другими продуктами реакции оксациклогептены [1116].

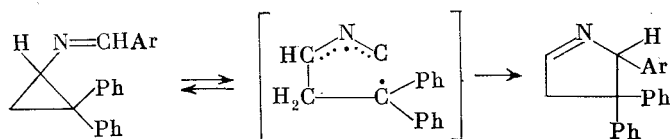


Кипячение циклопропилфенилкетона с N-формилметиламином в присутствии хлористого магния в атмосфере азота приводит к образованию 1-метил-2-фенилпиррола с выходом 30% [1117].



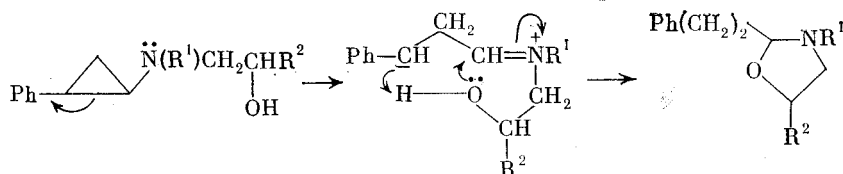
2-Триметилсилилокси-3,5-диметилпиррол получают при действии пиридина на 1-триметилсилилокси-1,2-диметил-2-изоцианатциклопропан [1118].

N-Арилен-2,2-дифенилциклопропиламины превращаются при нагревании в различных растворителях (циклогексан, декалин, бензол, диоксан, хлорбензол, бензонитрил, ДМФА, ДМСО, ацетонитрил, метанол) в 4,4-дифенил-5-арил-Δ<sup>1</sup>-пирролины [1119].

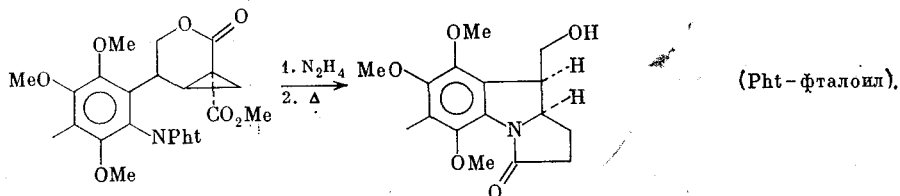


Реакция проходит через бирадикал, что подтверждается первым порядком реакции, отсутствием зависимости скорости реакции от добавок оснований (Et<sub>3</sub>N) или кислот (Et<sub>3</sub>N·HCl), отсутствием корреляции между скоростью реакции (lg k) с константами заместителей (σ или σ\*) и зависимостью скорости реакции от энергии локализации (L<sub>r</sub>).

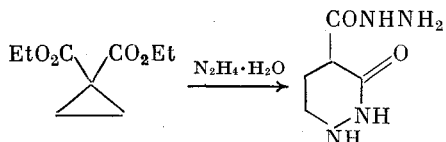
транс-1-Фенил-2-N-(β-оксиалкил)аминоциклопропаны претерпевают при нагревании термическую изомеризацию в оксазолидины [927, 1122].



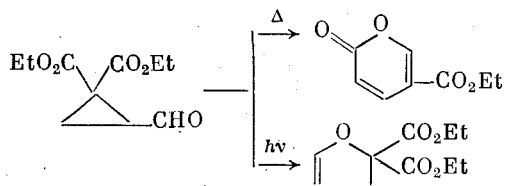
Описана перегруппировка некоторых циклопропанов в пирролоиндолины. Так, описан синтез предшественника митозана — биологически активного продукта деградации митомицинов.



1,1-Дикарбэтоксициклопропан реагирует с гидразингидратом, образуя гидразид 3-оксо-1,2,5,6-тетрагидропиридазин-4-карбоновой кислоты [1121].



В заключение отметим еще одну работу [1124], где показано, что в зависимости от условий реакции из 1,1-дикарбэтокси-2-формилциклопропана могут образоваться разные продукты: при термической изомеризации (550° C) — 5-карбэтоксипирон-2 (выход 90%), а при фотохимическом процессе —



2,2-дикарбэтокси-2,3-дигидрофуран (выход 60%). Интересно, что этиленацеталь не входит в фотохимическую реакцию.

Как следует из приведенных выше примеров, легкодоступные функционально замещенные циклопропаны могут служить исходными соединениями для синтеза разнообразнейших гетероциклов.

В следующей главе мы рассмотрим важнейшие пути применения функционально замещенных циклопропанов в органическом синтезе.

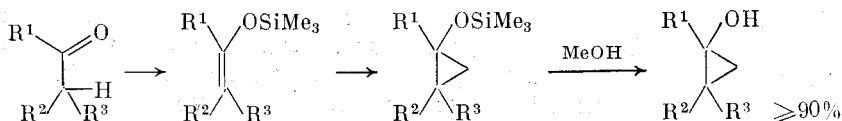
## ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

В последние годы функционально замещенные циклопропаны все чаще и чаще используются как исходные соединения для синтеза важных, главным образом природных, соединений. Кроме того, некоторые из функционально замещенных циклопропанов явились основой для разработки общих методов региоселективного алкилирования кетонов, создания спиро- и аннелированных систем. Наконец, в ряде схем синтеза практически важных соединений (например, аттрактантов, простагландинов) циклопропаны образуются на ключевой стадии схемы. Мы рассмотрим в первую очередь методы синтеза, разработанные на основе функционально замещенных циклопропанов. Наибольшее значение приобрели методы, исходящие из силлильных производных циклопропанов, фенилциклопропилсульфидов или борфторидов дифенилциклопропилсульфония, оксаспиропентанов и циклопропилкетонов.

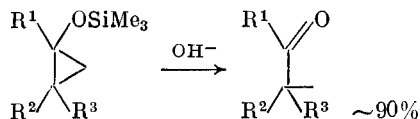
Триметилсилилоксициклопропаны как синтоны были введены в органический синтез Кониа с сотр. [1125] (см. также [1073]), которые предложили усовершенствованный способ Симмонса — Смита (см. главу 2) для синтеза этих эфиров, что сделало их легкодоступными соединениями. Основное усовершенствование метода Симмонса — Смита заключалось не во введении цинк-серебряной пары вместо цинк-медной (это лишь слегка повышало выходы силлильных эфиров и сокращало время реакции), а в изменении способа обработки реакционной смеси после реакции. Дело в том, что используемая обычно обработка реакционной смеси кислотами непригодна в случае силлильных эфиров, поскольку может привести к раскрытию или изомеризации циклопропанового кольца, а кроме того, комплекс между реагентом и силилоксициклопропаном довольно трудно разрушается, а присутствие его даже в следах может привести к полимеризации циклопропанов при перегонке. Чтобы избежать этих осложнений, было предложено добавлять к реакционной смеси амины (в частности пиридин) после проведения реакции с тем, чтобы удалить соли цинка. Это позволило выделять желаемые силлилоксиэфиры с высокими выходами.

Использование легкодоступных силилоксициклопропанов для дальнейших синтезов было основано на реакциях раскрытия и изомеризации циклопропанового кольца. В результате обширных исследований были разработаны следующие методы синтеза.

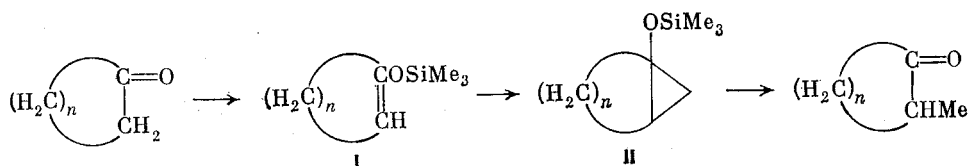
Во-первых, циклопропанирование силлильных енольных эфиров насыщенных альдегидов и кетонов позволило получать любые вторичные или третичные циклопропанолы обработкой метанолом по схеме:



Щелочной гидролиз силилоксициклопропанов кипячением (8—9 час.) со спиртовым раствором едкого натра (1 г/л с эфирами из альдегидов, 10 г/л с эфирами из кетонов) приводит к монометилированным исходным альдегидам и кетонам с выходами выше 90%. Таким образом, этот способ явился самым удобным и, можно сказать, уникальным для монометилирования альдегидов и кетонов.

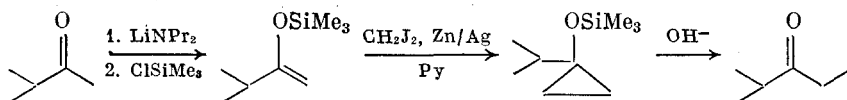


Так были приготовлены, например, изомасляный альдегид, 2,2-диметилпропионовый альдегид, 2-метилэнантол и др. Чрезвычайно удобным оказался способ для монометилирования цикланонов.

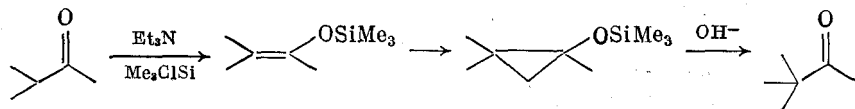


$n$	Выход I, %	$n$	Выход II, %
3	60	3	65
4	70	4	67
5	90	5	76
6	87	6	84

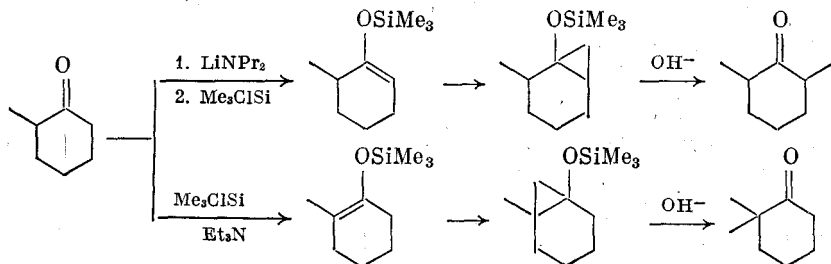
Особенно привлекательной особенностью предложенного метода метилирования в  $\alpha$ -положение альдегидов и кетонов является то, что в случае несимметричных кетонов метилирование может быть проведено по желанию в  $\alpha$ - или в  $\alpha'$ -положение [1126]. Дело в том, что в ряде случаев желаемый силильный енольный эфир легко доступен, поскольку он образуется либо в виде единственного изомера при силилировании кетона, либо может быть легко отделен от нежелательного изомера перегонкой. Так, при силилировании метилизопропилкетона образуется обычно кинетический продукт реакции — 2-триметилсилилокси-3-метилбутен-1, который после превращения в соответствующий циклопропан и раскрытия цикла приводит к этилизопропилкетону.



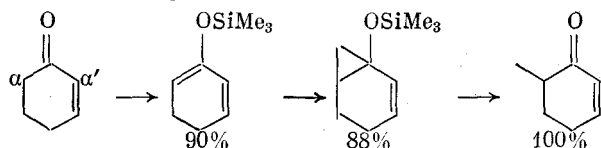
Второй изомер — 2-триметилсилилокси-3-метилбутен-2 — термодинамически более устойчивый, получают силилированием метилизопропилкетона в присутствии триэтиламина (вместо дипропиламида лития, используемого при получении первого изомера) с последующим выделением разгонкой. После проведения всего ряда реакций получают метил-трет.бутилкетон.



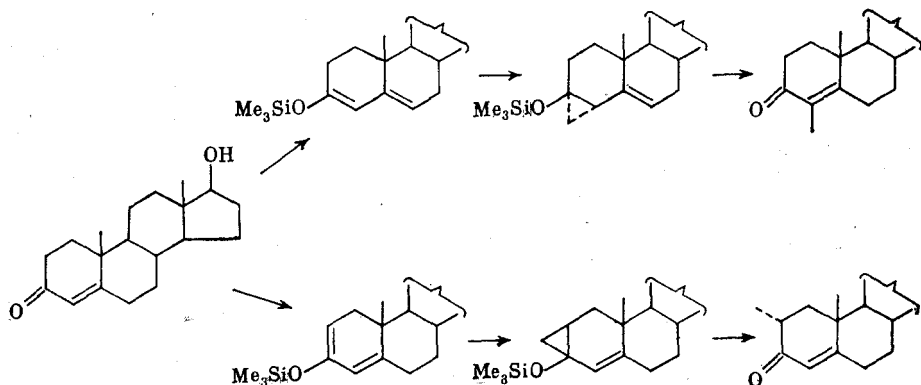
Аналогичным образом можно осуществить введение метильной группы в  $\alpha$ - или  $\alpha'$ -положение 2-метилциклогексанона и получить 2,2-диметилциклогексанон или 2,6-диметилциклогексанон.



Во-вторых, используя приведенные выше схемы, возможно провести циклопропанирование силильных эфиров циклоалкенонов и метанолизом полученных силильных эфиров без раскрытия циклопропанового кольца выйти на 1-оксибицикло[ $n$ , 1,0]алканы, а щелочным гидролизом выйти на метилированные циклогексеноны. Так же, как и в случае насыщенных циклоалканонов, можно по желанию провести избирательно метилирование по  $\alpha'$ -положению [1127]:

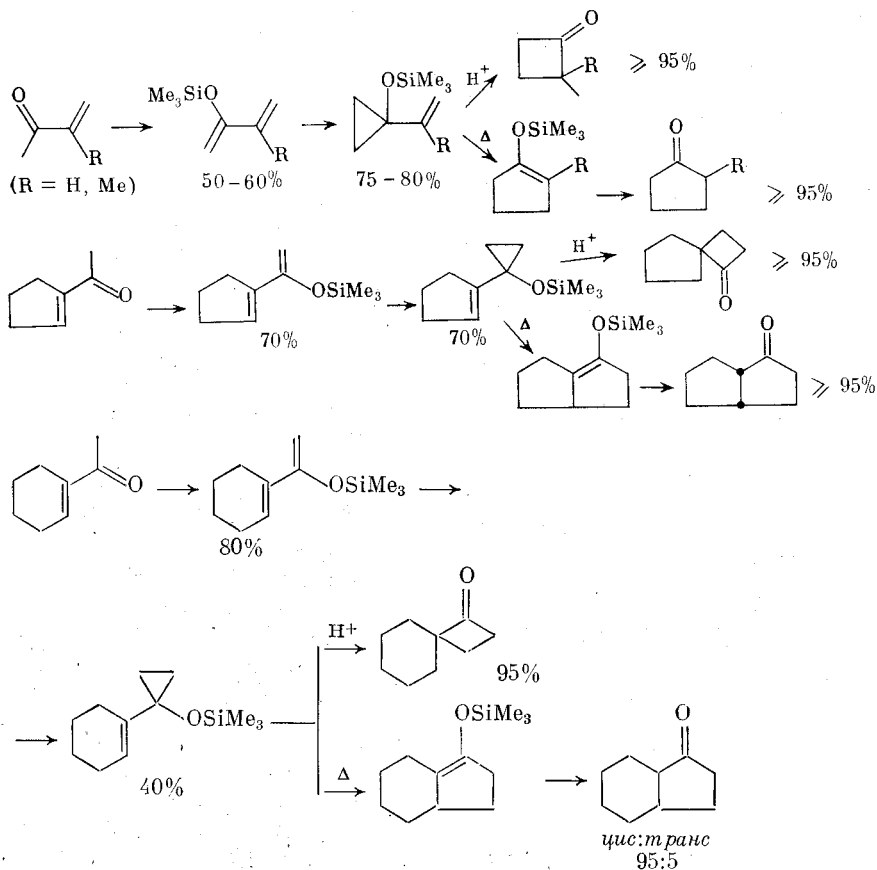


Однако поскольку 1-триметилсилилоксициклогексadiены-1,3 трудно доступны, метилирование по  $\alpha$ -положению моноциклических циклогексенонов с использованием этого метода затруднительно. Зато метод вполне пригоден для полициклических енонов типа стероидных кетонв и был использован для синтеза 4-метилтестостерона и 2- $\alpha$ -метилтестостерона, исходя из тестостерона по схемам:



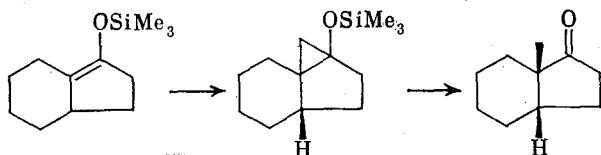
Выход на всех стадиях реакции очень высокий.

В-третьих, циклопропанирование силильных енольных эфиров дисоидных или лабильных  $\alpha,\beta$ -этиленовых кетонов является простым и быстрым способом синтеза циклобутанонов и циклопентанонов [1079]. В самом деле, 1-силилокси-1-винилциклопропаны при действии кислот чрезвычайно легко превращаются в циклобутаноны [1128], а при нагревании — в производные циклопентана [1129]:

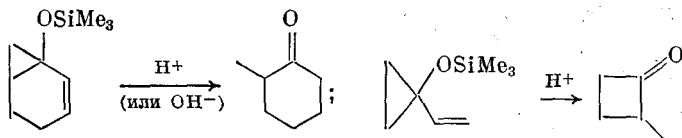


Как видно из приведенной схемы, из циклопентенилалкилкетонов и циклогексенилалкилкетонов по этому пути можно получить спирооктаноны и соответственно спирононаноны, а также бициклические системы — 2,3-триметиленциклопентанона-1 (*цис*-изомер) и пергидроинданон (преимущественно *цис*-изомер). Способ ограничен, однако, теми производными, которые при нагревании не превращаются в алкенилциклопентены за счет 1,5-водородного сдвига и раскрытия циклопропанового кольца. Переход от енольного эфира к циклопентанонам можно использовать только для силильных енольных эфиров, не замещенных алкильной группой при  $C_3$ -атоме кольца.

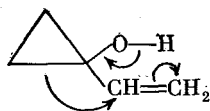
Другая возможность — вторичное циклопропанирование образующихся 1-триметилсилилоксициклопентенов. Это позволяет перейти к бициклам с метильной группой в месте сочленения циклов. Таким путем был получен *цис*-7- $\alpha$ -метилпергидроинданон [1130].



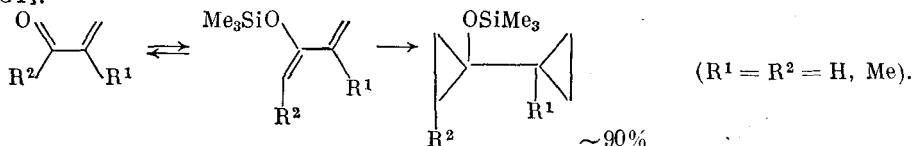
Как следует из приведенных выше схем, между гидролизом продуктов циклопропанирования циклоалкеновых енольных эфиров и цисоидных енольных эфиров существует четкая разница. В первом случае всегда образуются только продукты  $\alpha$ -мометилирования, а во втором — только циклобутаноны.



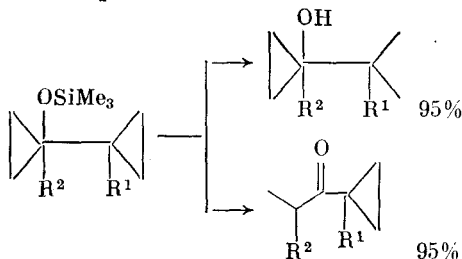
Эта разница объясняется тем, что расширение кольца как термическим путем, так и при действии кислот в винилциклопропанолах следует через интрамолекулярное присоединение гидроксильного водорода по винильной группе, куда направляется и миграция.



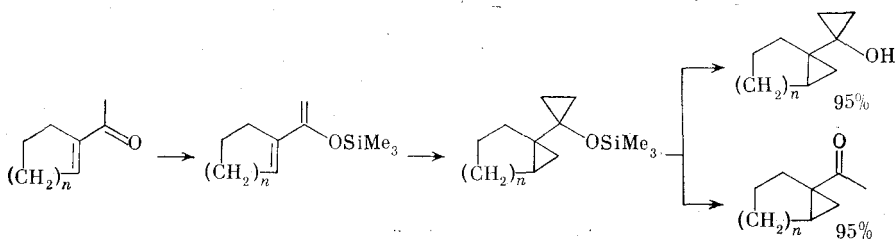
Наконец, большой интерес для синтеза представляет двойное циклопропанирование диеновых силильных эфиров из  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений. Как было показано выше, обычно циклопропанируется только двойная связь, несущая триметилсилильную группу, однако при большом избытке циклопропанирующего реагента (от трех и более эквивалентов) в реакцию вступают обе двойные связи и образуются с хорошими выходами триметилсилильные производные циклопропилциклопропанола [1131].



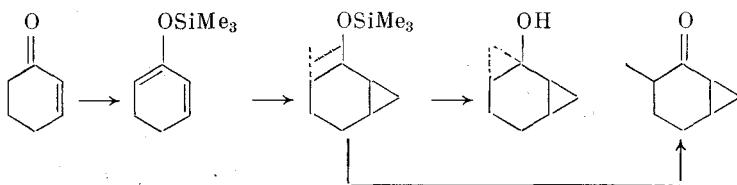
При обработке триметилсилилоксициклопропилциклопропана 1*M* метанольным раствором едкого натра образуется с отличным выходом циклопропилкетон, а при действии метанола — 1-циклопропилциклопропанол.



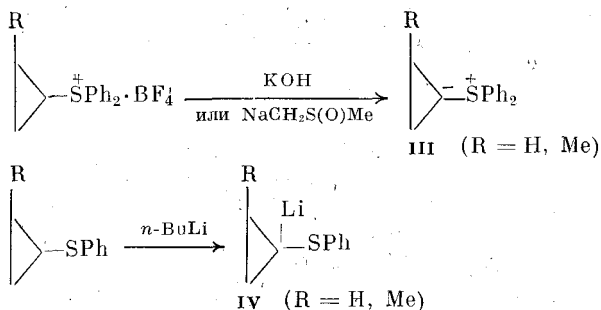
Двойное циклопропанирование можно осуществить и для енольных эфиров циклоалкенилалкилкетонов.



Двойное циклопропанирование 2-триметилсилилоксициклогексадиена-1,3 приводит к бициклопропанированному продукту, из которого можно обычными путями получить циклопропилциклопропанол и смесь эпимерных 3-метилбицикло[4,1,0]гептанов-2 (выход 95%) [1131].



Большое значение приобрели сейчас в органическом синтезе реагенты, базирующиеся на циклопропильных анионах, стабилизированных атомом серы [1132] (см. также [1082]). Эти реагенты — циклопропилиды III и IV — получают действием на борфторид дифенилциклопропилсульфония или фенилциклопропилсульфида щелочей [1080, 1133—1136].



Илид III присоединяется по карбонильной группе альдегидов или кетонов с образованием оксаспиропентанов. Присоединение проходит стереоселективно с пространственно менее затрудненной стороны. Таким путем было получено много разнообразных оксаспиропентанов с высокими выходами (табл. 1) [1129, 1134, 1135—1137].

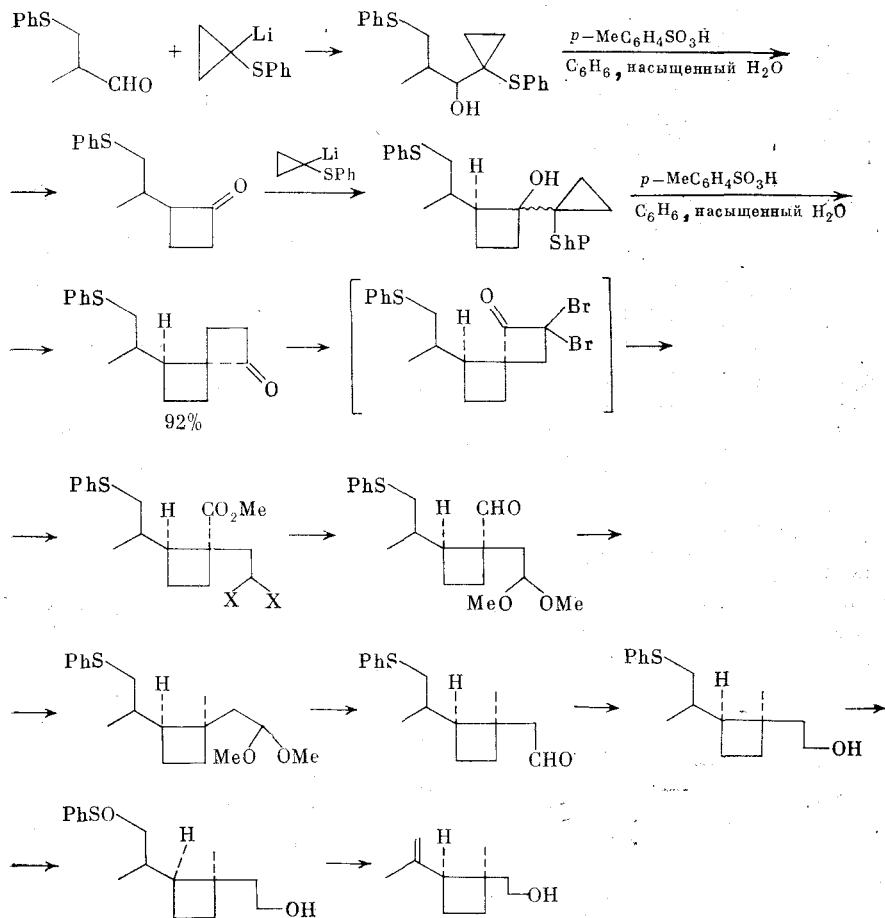
Илид IV также присоединяется по карбонильной группе, однако в этом случае образуются не оксаспиропентаны, а 1-фенилтиоциклопропилметанолы. В этом случае пространственно затрудненные кетоны реагируют так же легко, как и пространственно незатрудненные кетоны (табл. 2) [1080, 1082].



Как оксаспиропентаны, так и 1-фенилтиоциклопропанметанола легко превращаются в циклобутаноны (табл. 3) [1129, 1134—1136, 1138]. Этому превращению в случае оксаспиропентанов способствует действие водного раствора тетрафторборной кислоты в двухфазной водно-эфирной системе, борфторид лития [1082] или перхлорат лития [1138] в кипящем бензоле.

1-Фенилтиоциклопропилметанола превращаются в циклобутаноны при действии водного раствора тетрафторборной кислоты, четыреххлористого олова в хлористом метиле или *n*-толуолсульфонокислоты в кипящем влажном бензоле (табл. 4) [1080, 1082].

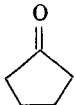
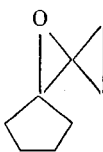
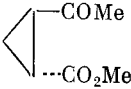
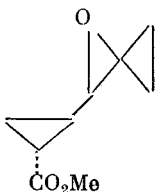
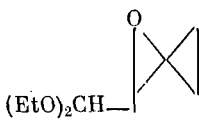
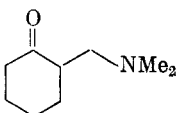
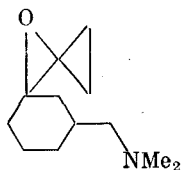
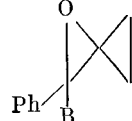
Илид IV был использован в синтезе грандисола (половой феромон *Bollwielvi*) по схеме [1083]:



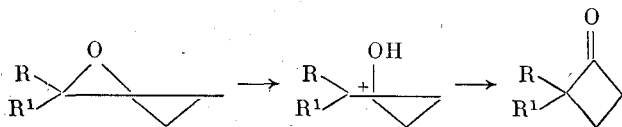
Оксаспиропентаны могут быть получены также эпексидированием алкилденциклопропанов [1139—1141]. При действии илида III на некоторые кетоны, например на циклопропилметилкетон или бензофенон, оксаспиропентаны не удается выделить, сразу образуются соответствующие циклобутаноны. По-видимому, в этих случаях раскрытие кольца в карбокатион значительно облегчается присутствием хорошо стабилизирующих карбокатионный центр

Таблица 1

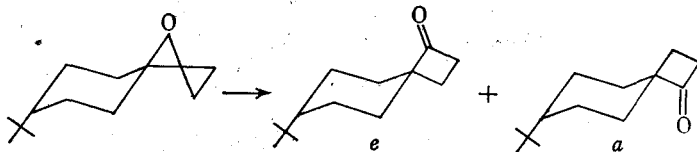
Некоторые примеры получения оксаспиропентанов с использованием алда III

Исходный альдегид или кетон	Оксаспиропентан	Выход, %	Исходный альдегид или кетон	Оксаспиропентан	Выход, %
		94			87
$(\text{EtO})_2\text{CH}-\text{CHO}$		59			—
$\text{PhCOR}$		87			

циклопропильной или фенильной групп.



Превращение оксаспиропентанов в циклобутаноны является одним из главных путей их использования в органическом синтезе. Стереохимия расширения кольца зависит от кислоты, используемой для перегруппировки. Например, для оксаспиропентана, полученного из 4-трет.бутилциклогексана, имеются следующие данные:



Кислота	Выход, %	
	e	a
$\text{HBF}_4$	82	18
$\text{LiClO}_4$	91	9
$\text{Eu}(\text{fod})_2$	99	1

Таблица 2

Образование 1-фенилтиопропилциклометанолов присоединением илida IV к кетонам

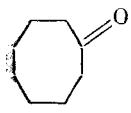
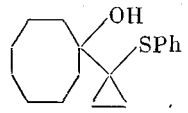
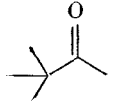
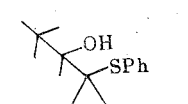
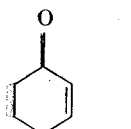
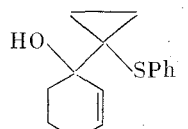
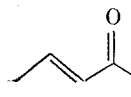
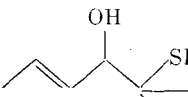
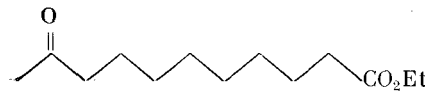
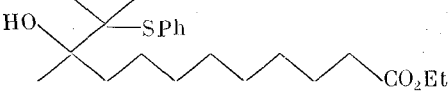
Кетон	Аддукт	Вывод, %
		67
		92
		85
		92
		95

Таблица 3

Превращение окаспиропентанов в циклобутаноны

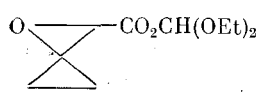
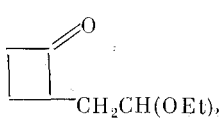
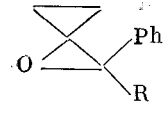
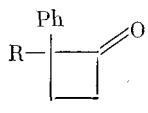
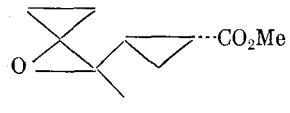
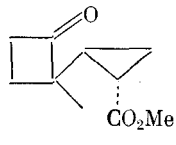
Окаспиропентан	Циклобутанон	Выход, %
		59
		87 (R = H) 91 (R = Ph)
		71

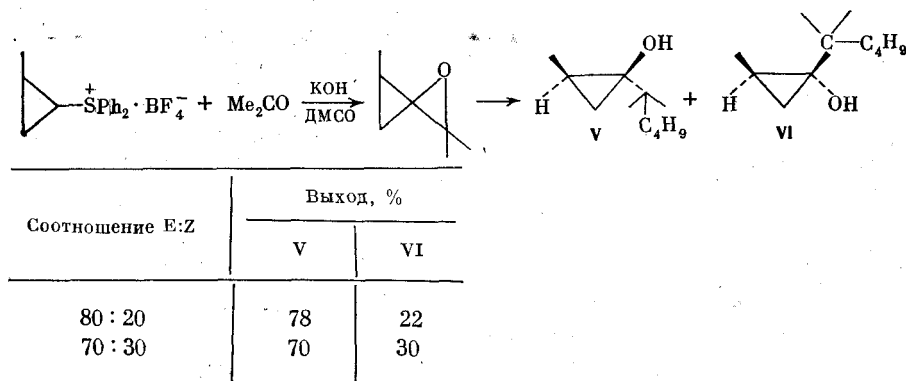
Таблица 4

## Превращение 1-фенилтиоциклопропилметанолов в цикlobутаноны

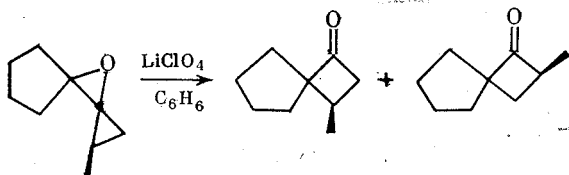
1-Фенилтиоциклопропилметанол	Цикlobутанон	Выход, %
		100
		91
		64
		92

Таким образом, переход от протонной кислоты к кислотам Льюиса повышает стереоспецифичность перегруппировки.

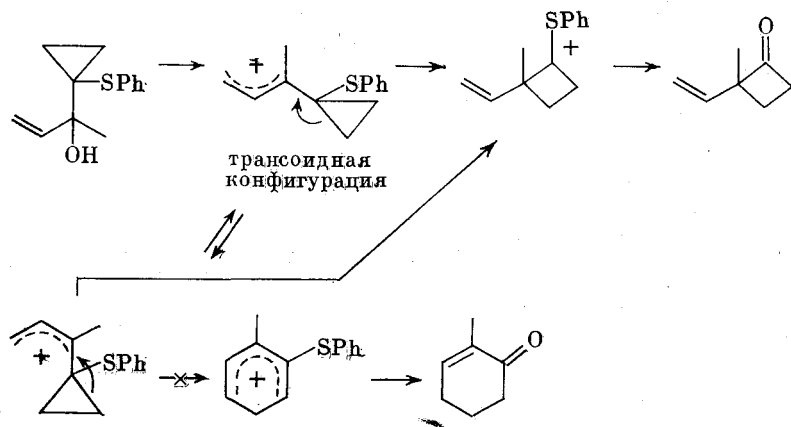
Реакция смеси *цис-транс*-изомеров дифенил-2-метилциклопропилсульфонийтетрафторбората с ацетоном с последующим нуклеофильным раскрытием окисного кольца бутиллитием приводит к смеси циклопропанолов V и VI, отвечающих по составу соотношению *цис-транс*-изомеров в исходной соли [1134, 1135].



Это наблюдение подтверждает прямой механизм образования эпоксида — присоединение к карбанионному центру с сохранением конфигурации с последующим  $S_N2$ -смещением в бетаине. При перегруппировке оксаспиропентанов в циклобутаноны предпочтительно мигрирует более замещенный циклопропильный углерод. Так, из 1-метил-3-оксаспиро[2,1,4,0]нона-3-она образуется с общим выходом 99% смесь 3-метилспиро[3,4]октанона-1 и 2-метилспиро[3,4]октанона-1 в отношении 93 : 7 [1129].

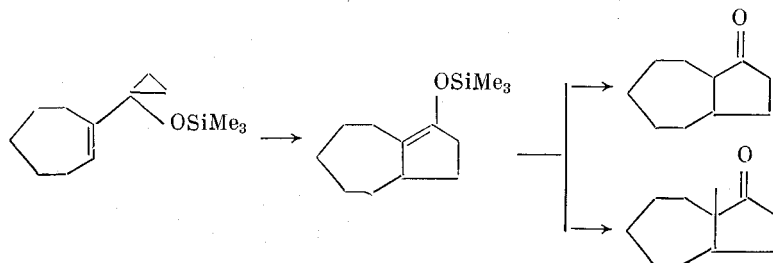


Илид IV имеет более широкую область применения, так как образует 1-фенилтиоциклопропилметанолы, превращающиеся в циклобутаноны не только с насыщенными и пространственно незатрудненными карбонильными соединениями, как илид III, но и  $\alpha,\beta$ -непредельными карбонильными соединениями, даже такими активными к присоединению по Михаэлю, как метилвинилкетон. При реакции перегруппировки 1-фенилтиоциклопропилметанолов образуются исключительно трансoidные конформеры и никогда не реализуется второй возможный путь миграции 1,4-циклопропильной связи, ведущий к циклогексенонам. Это было подтверждено изучением перегруппировки аддукта из 2-этилиденциклогексанона, в котором интермедиатом должен был бы быть жесткий цисoidный аллильный катион. Однако в этом случае также образовался исключительно циклобутанон. Это наблюдение подтверждает, что реакция контролируется стереоэлектронными факторами.



Использование термической перегруппировки триметилсилилоксивинилциклопропанов, которые легко образуются из оксаспиропентанов при раскрытии основаниями (например, диэтиламидом лития), позволяет выйти на циклопентены. Например, при проведении силилового эфира, приготовленного из циклогептанона, через трубку, нагретую до 330° С, при времени контакта менее чем 4 сек., образуется триметилсилилоксициклопентановое производное с выходом 99% [1142] (см. также [1129, 1137]), которое легко под-

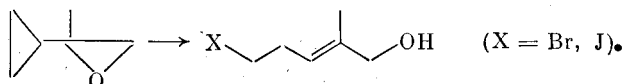
вергается кислотному гидролизу до аннелированного циклопентанона, а при расщеплении метиллитием в 1,2-диметоксиэтане стереоспецифически генерирует енолят по более замещенной стороне, алкилирование метилиодидом в этом случае приводит к введению метила в ангулярное положение [1073].



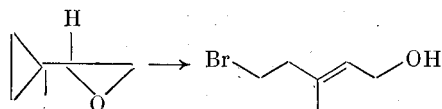
Такой способ аннелирования циклопентанов представляет большую ценность для синтеза.

От циклобутанонов окислением в условиях Байера — Виллигера можно выйти к бутиролактонам, нуклеофильное же раскрытие циклобутанового кольца позволяет провести секоалкилирование.

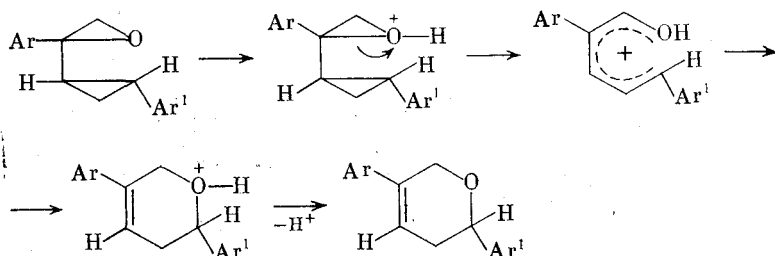
Циклопропилоксираны могут быть использованы для стереоселективного построения трехзамещенной двойной связи, поскольку при действии 48%-ной бромистоводородной кислоты на циклопропилоксираны проходит на 96% стереоселективное раскрытие циклопропанового кольца, и с выходом до 80% образуются соответствующие аллильные бромиды [1143]. Более стереоселективно проходит реакция при действии смеси уксусной и пропионовой кислот, ацетата натрия и иодистого натрия при  $-30^\circ\text{C}$ .



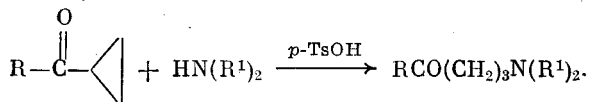
Аналогично проходит превращение с изомерным циклопропилоксираном, приводящее к E-5-бром-3-метилпентен-2-олу-1 с выходом 73% (примесь Z-изомера не превышает 3%).



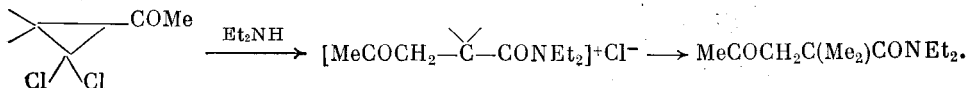
Циклопропилоксираны нашли применение и в синтезе гетероциклических соединений. Таким путем был получен ряд 3,6-дигидро-2H-пиранов с выходом до 80% по схеме [1087, 1144]:



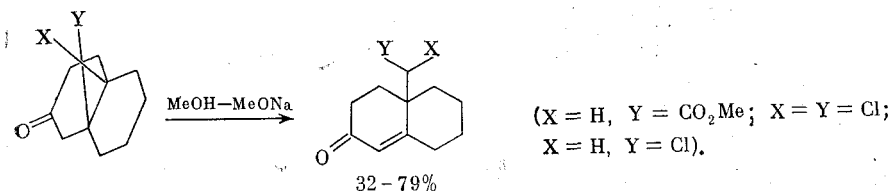
Ценными исходными в ряде синтезов оказались также циклопропилкетоны, которые являются одними из наиболее доступных функционально замещенных циклопропанов. На основе циклопропилкетонов разработан способ синтеза  $\gamma$ -аминокетонов по схеме [1145]:



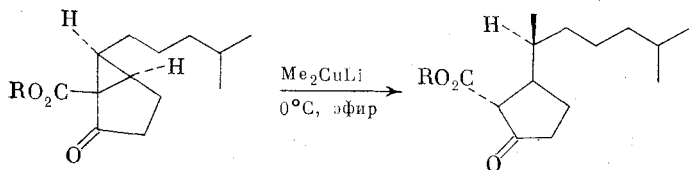
Хотя выходы конечных продуктов невелики (25—55%), простота синтеза и доступность исходных циклопропанов делает этот метод вполне конкурентоспособным. Аналогичная реакция между вторичными аминами и дихлорциклопропилкетонами приводит с высоким выходом (~76%) к амидам  $\gamma$ -кетокислот [1146].



Разработан метод введения ангулярных заместителей в  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные циклические кетоны путем раскрытия циклопропанового цикла, находящегося [1147] в месте сочленения циклов.

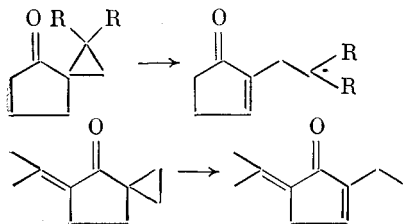


Через расщепление циклопропанового кольца была решена проблема создания ациклической цепи в стероидах — метаболитах витамина D — имеющей специфическую конфигурацию у атома углерода, несущего метильную группу [1148].

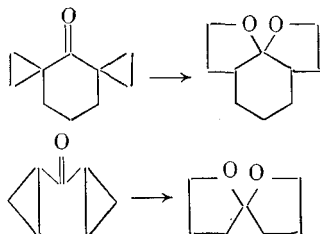


Этот метод может быть рекомендован как препаративный для введения ангулярных групп в аналогичные соединения.

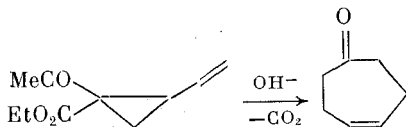
Раскрытие кольца циклопропана в спироциклопропилкетонах под действием полифосфорной кислоты при 100° С позволяет получать  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные, замещенные в  $\alpha$ -положение циклопентаноны [1149].



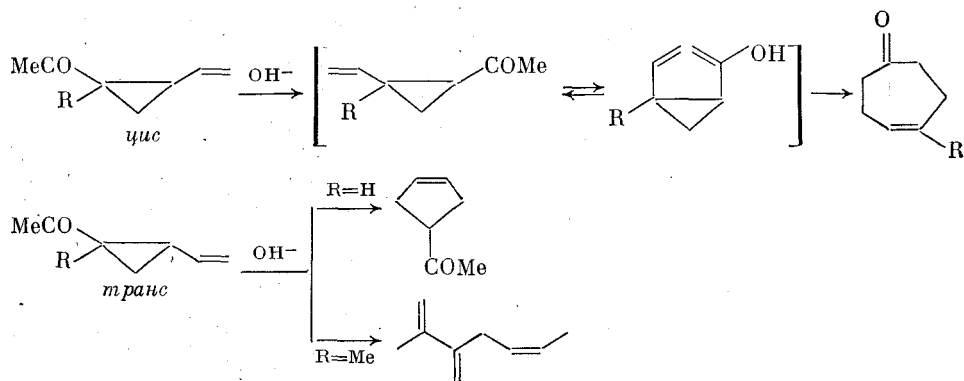
При взаимодействии диспиро[2,1,2]деканона-4 и бициклопропилкетона с фосфорной кислотой получают с достаточно высоким выходом (до 61%) соответствующие внутренние ацетали кетонов [1149].



Наблюдалась интересная реакция расширения цикла в случае 1-карбэтокси-1-ацетил-2-винилциклопропана в присутствии щелочных агентов с образованием циклогептен-1-она-5 [1150, 1151].

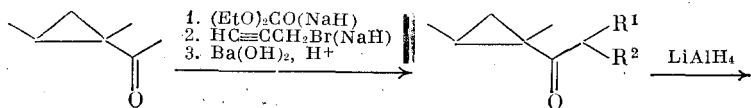


Установлено, что образование циклогептенона имеет место только в случае *цис*-изомеров циклопропилкетонов, а в случае *транс*-изомеров образуются цикlopентенилкетоны или ациклические диеновые кетоны.



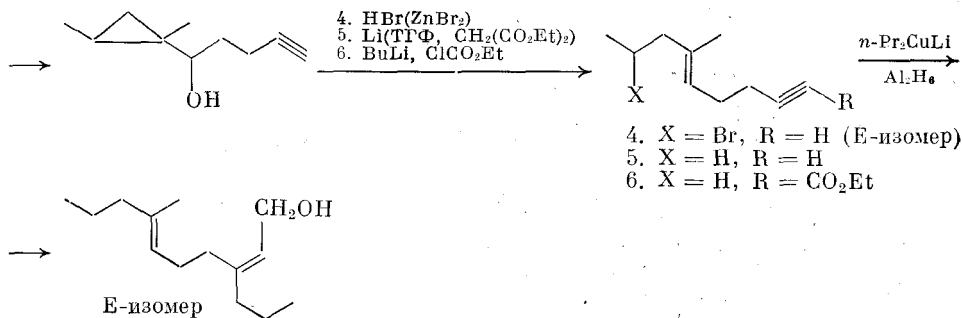
Наиболее широкое применение нашли функционально замещенные циклопропаны в синтезе половых аттрактантов насекомых, ювенильного гормона и его аналогов, простагландинов.

Разработано несколько синтезов феромона самки яблочной плодожорки (*Laspeyresia pomonella*) 2Z,6E-7-метил-3-пропилдекадиен-2,6-ола-1. В первом из них за исходное соединение принят 1-ацетил-1,2-диметилциклопропан [1152—1155]. Общая схема реакции приведена ниже:



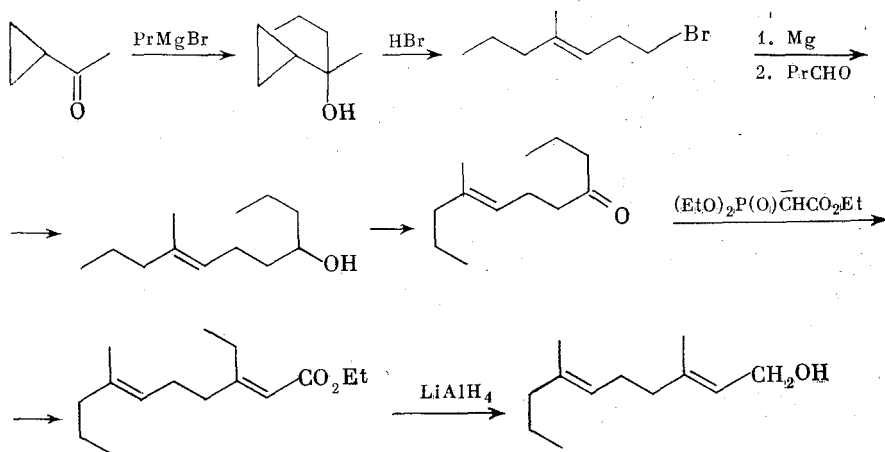
1.  $R^1 = \text{CO}_2\text{Et}$ ,  $R^2 = \text{H}$
2.  $R^1 = \text{CO}_2\text{Et}$ ,  $R^2 = \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
3.  $R^1 = \text{H}$ ,  $R^2 = \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$



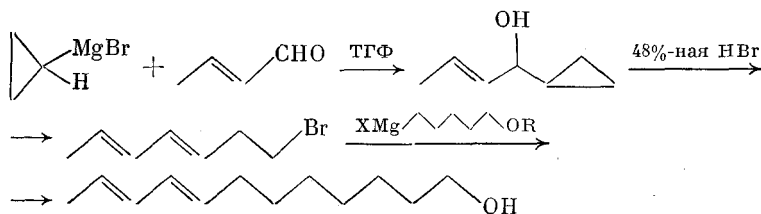


Этот синтез проходит стереоспецифически, приводит к природному феромону.

Нестереоспецифический синтез этого же феромона был основан на использовании в качестве исходного соединения ацетилциклопропана и проводился по следующей схеме, ключевой стадией в которой также являлось раскрытие циклопропанового кольца [1153].

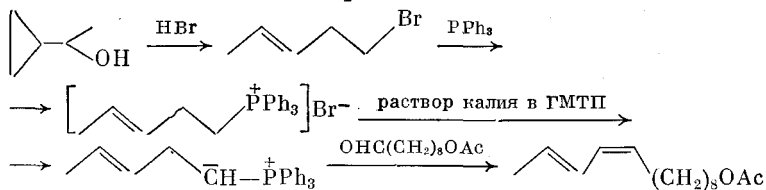


Стереоселективный синтез одного из аттрактантов яблочной плодовой жорки — *транс,транс*-8,10-додекадиенола-1 был осуществлен по приведенной ниже схеме, в которой стереоселективность (порядка 80%) достигалась путем раскрытия циклопропанового кольца [1154, 1155].

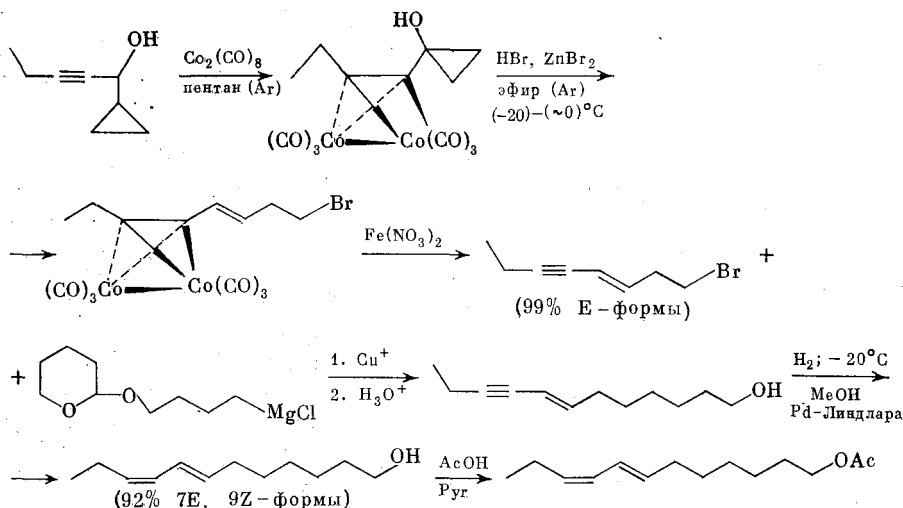


Ключевой стадией синтеза 9*Z*,12*E*-тетрадекадиенил-1-ацетата (половой аттрактант многих насекомых, например *Plodia interpunctella*, *Angasta kuhniella*, *Carda cautella*, *Prodenia eridiana*) явилась реакция раскрытия циклопропанового кольца в 1-циклопропилэтаноле бромистоводородной кислотой, в результате чего был получен *E*-1-бромпентен-3, который и ис-

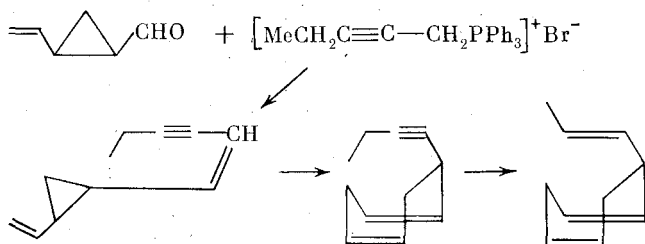
пользовался в дальнейшей работе [1156].



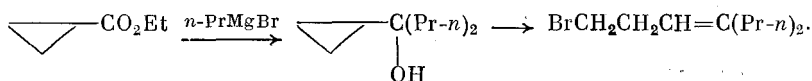
Еще один феромон самки *Lobesia botrana* — вредителя виноградников — был синтезирован, исходя из циклопропил-α-бутин-1-ил-1-метанола. В результате стереоспецифического синтеза по приведенной ниже схеме с высоким выходом (40—60%) был получен аналогичный природному феромон 7E,9Z-7,9-додекадиен-1-илацетат. И в этом случае стереоспецифичность достигалась на стадии раскрытия кольца циклопропана [1157].



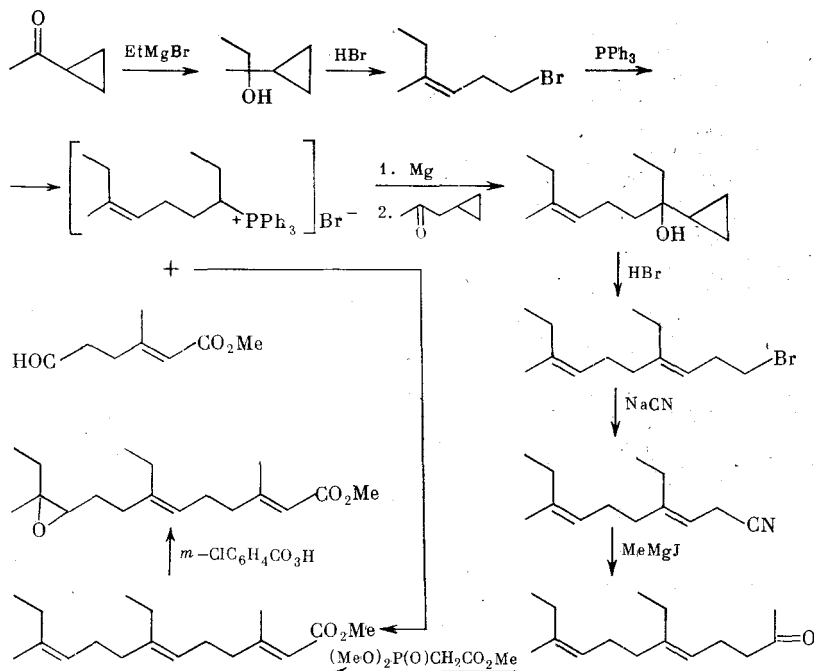
Оригинальный синтез полностью *цис*-1-(циклогептадиен-2,5-ил)бутена-2 — полового аттрактанта *E. siliculosis*, — где ключевой стадией являлась перегруппировка Коупа винилциклопропанов, был осуществлен несколько лет назад [1158].



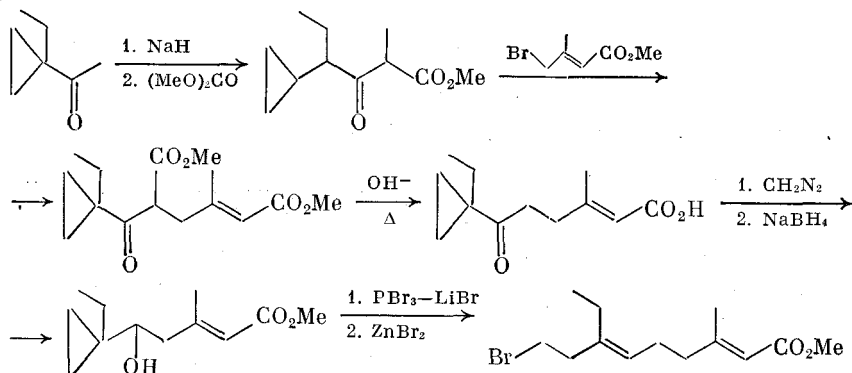
Новая схема синтеза одного из промежуточных продуктов получения пропилюра основана на раскрытии кольца ди-*н*.пропилциклопропилкарбинола под действием 48%-ной HBr [1159].



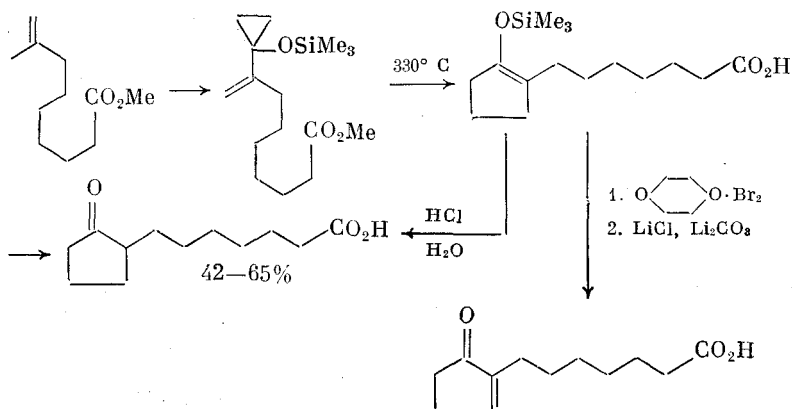
Два способа синтеза изомеров ювенильного гормона были разработаны, исходя из циклопропилметилкетона [1160].



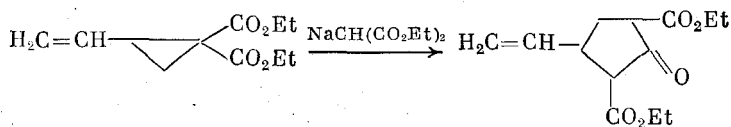
Двенадцатистадийный стереоспецифический синтез ювенильного гормона основан на стереоспецифическом синтезе *транс*-гомоаллильного бромида при раскрытии кольца циклопропана в циклопропилметаноле действием трехбромистого фосфора [1161, 1162]. Следует отметить, что десять из двенадцати стадий проходят с выходами более 90%. Исходным в синтезе является 1-этил-1-ацетилциклопропан. Ниже приведена схема синтеза до получения ключевого продукта — метилового эфира 3-метил-7-этил-9-бромнонадиен-2Е,6Е-овой кислоты.



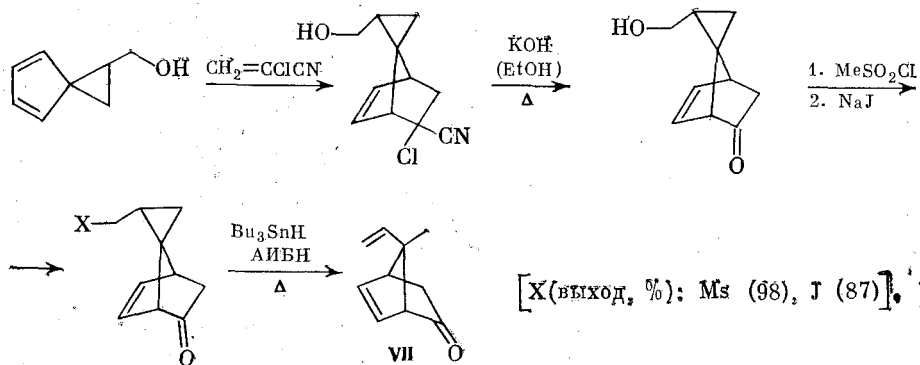
Ряд синтезов простагландинов включает в качестве ключевой стадии перегруппировки циклопропановых спиртов. Так, перегруппировка триметилсилильного производного циклопропанола в цикlopентен была ключевой стадией в синтезе предшественника простаноидов [1132].



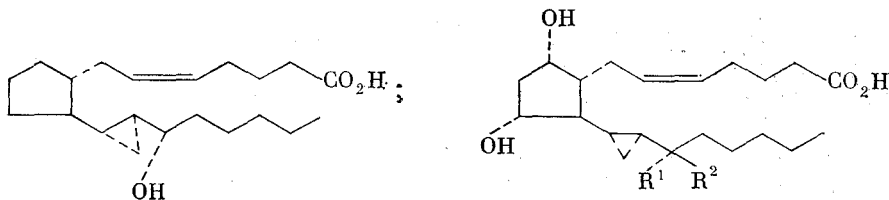
Эффективный синтез 11-дезоксипростагландина основан на превращении 1,1-дикарбэтокси-2-винилциклопропана в 1,3-дикарбэтокси-4-винилциклопентанон-2 при реакции с натриймалоновым эфиром [1163].



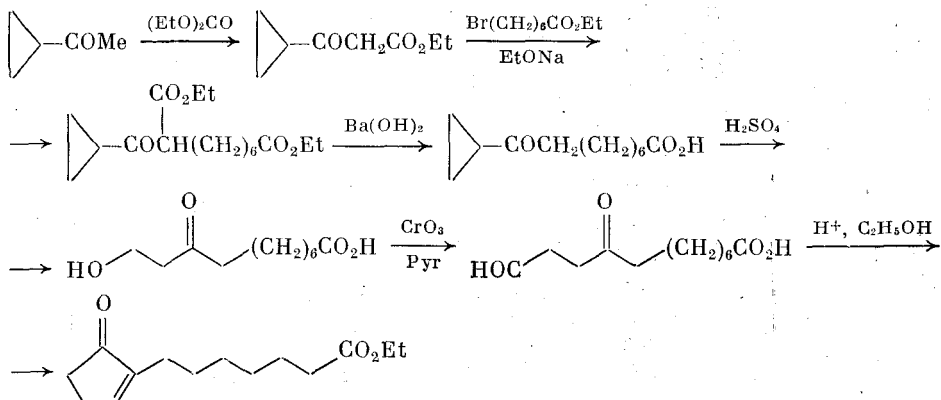
Полный синтез 12-метилпростагландина  $A_2$  включает перегруппировку циклопропилметанола [1164], образующийся при этом кетон VII является ключевым продуктом в дальнейшем синтезе 12-метилПГА<sub>2</sub>.



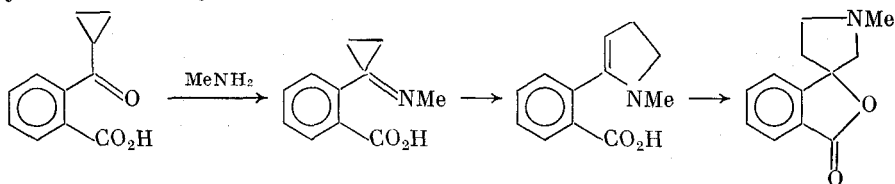
Синтез 13,14-дигидро-13,14-метиленпростагландинов  $F_{2\alpha}$  и  $E_2$  осуществлялся через циклопропановые аналоги типа [1165]:



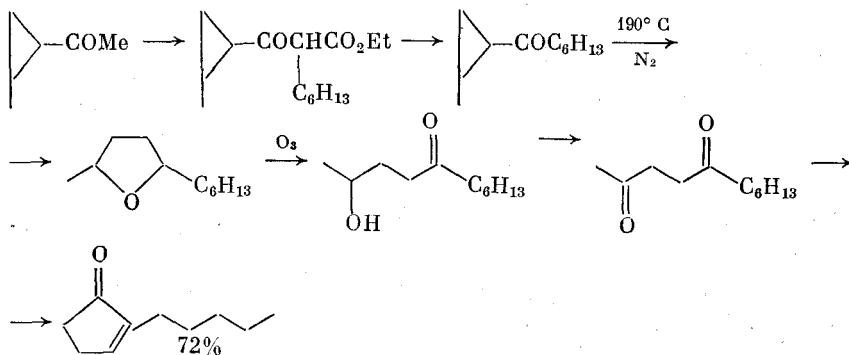
Недавно был предложен новый синтез 2-(6-карбоксигексил)циклопентен-2-он-1 — простанаидной системы, — основанный на раскрытии циклопропанового кольца по схеме [974]:



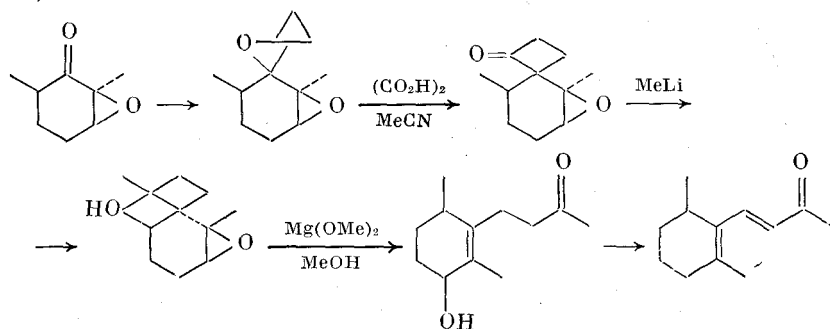
Реакция расширения кольца циклопропилиминов в азотистые гетероциклы может быть использована для синтеза алкалоидов. Так, алкалоид сигуинин был получен по схеме [1166]:



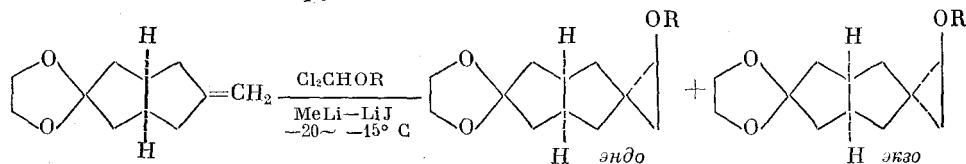
Циклопропаны применяются и в синтезе ряда других природных соединений. Например, на перегруппировке протонированного циклопропилкетона основан простой синтез дигидрожасмона [1167].



Синтез десметил- $\beta$ -ионона, включающий перегруппировку оксаспиропентана, можно использовать для получения модифицированных ретиналей [1081, 1139].

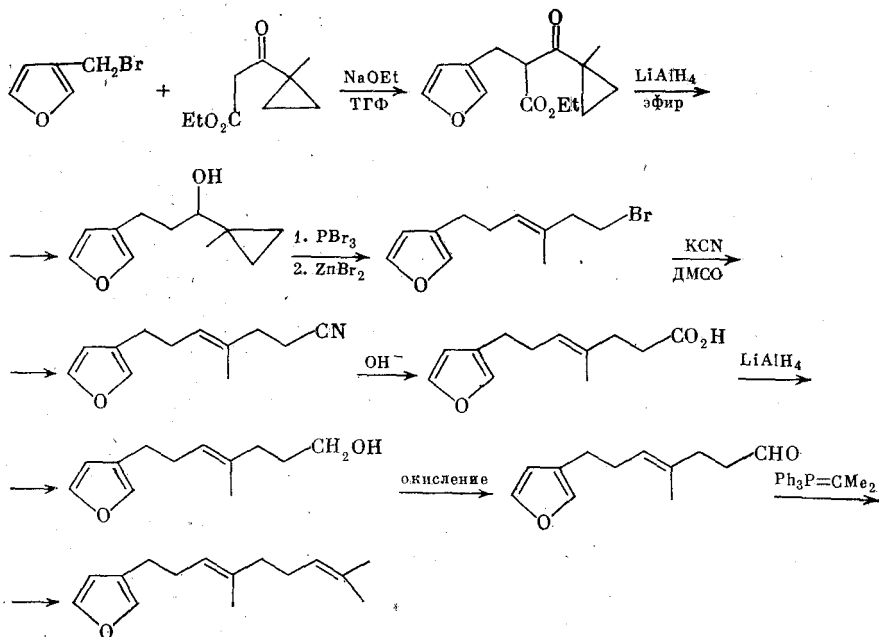


Производные алкоксициклопропанов послужили промежуточными соединениями в синтезе гирусовой кислоты [1168].

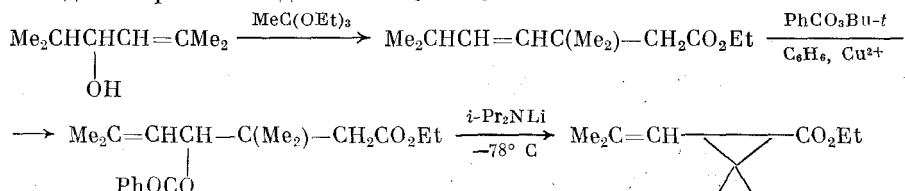


[R (соотношение *экзо-эндо*-изомеров): Me (2,2), Bu (2,5),  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$  (2,2), циклогексенил (2,9)].

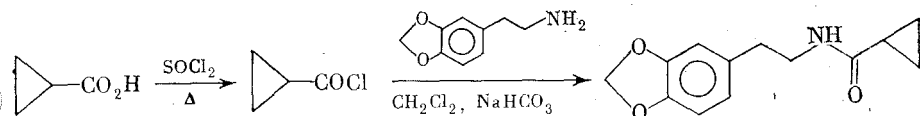
Через раскрытие циклопропанового кольца осуществлен синтез дендроласина из мандибулярной железы муравья *Lasis (Dendrolasius) falainosus* по схеме [1169]:



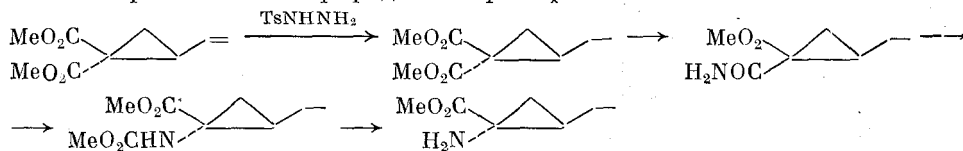
В заключение отметим, что за последние годы осуществлен ряд новых синтезов природных функционально замещенных циклопропанов. Среди них отметим синтез ( $\pm$ )-*транс*-хризантемовой кислоты из 2,5-диметил-4-гексен-3-ола с использованием перегруппировки Клайзена и циклизации под действием диизопропиламида лития [1170].



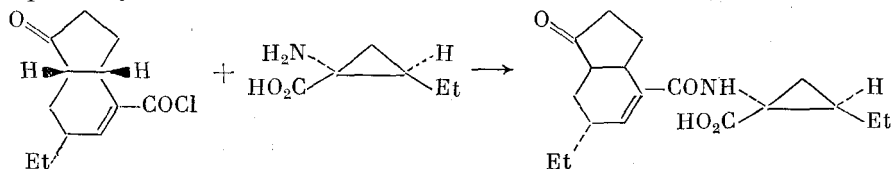
Синтезирован рубесамид по схеме [1171]:



Проведен синтез коронамной кислоты для дальнейшего использования в синтезе коронатина из природной коронофаквой кислоты [1172].



1-Амино-1-карбокси-2-этилциклопропан разделен на оптические антиподы через хининовую соль N-формилпроизводного. Ацилирование выделенной коронамной кислоты хлорангидридом коронофаквой кислоты привело к корантину.



Легкое кислотное раскрытие циклопропанового кольца в 1-бутоксид-2-оксациклопропане было использовано в синтезе нормального альдегида  $\beta$ -C<sub>16</sub>-ряда витамина А [1173].

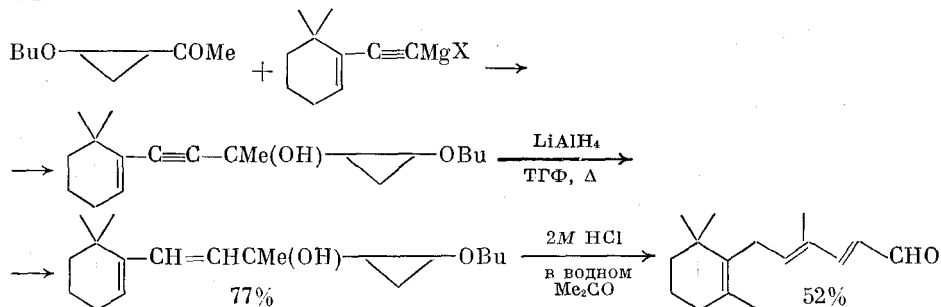
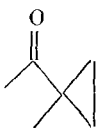
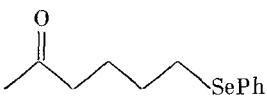
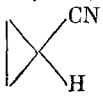

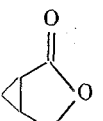
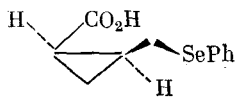
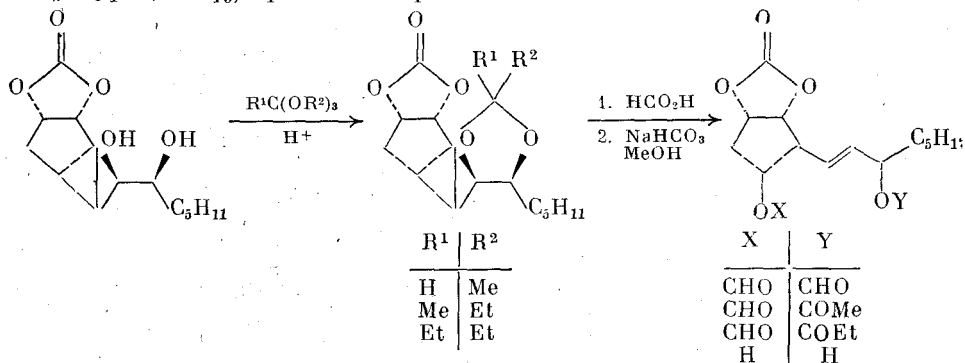


Таблица 5  
Синтез фенилселенидов раскрытием циклопанов селенолатом натрия

Субстрат	Время, часы	Продукт реакции	Выход, %
	15		13 *
	12		47
	6		81

\* При использовании PhSeLi выход достигает 90%.

Новый метод синтеза фенилселенидов (табл. 5) основан на раскрытии циклопропановых производных, содержащих электроноакцепторные заместители, действием натрий (или литий) селенолата, генерированного действием натрийборгидрида на дифенилсульфид в ДМФА (или действием гипохлоритной кислоты на дифенилселенид с последующей обработкой н.бутиллитием). Реакцию проводят кипячением смеси компонентов в присутствии литиевого производного 12-краунэфира-4 [1174]. Улучшенный способ раскрытия циклопропанового кольца в бицикло[3,1,0]гексановых системах — промежуточных продуктах для синтеза простагландинов — основан на использовании безводной муравьиной кислоты. Стереохимия системы (S- или R- конфигурация C<sub>15</sub>) при этом сохраняется [1175].



Приведенные примеры использования функционально замещенных циклопропанов в органическом синтезе свидетельствуют о широких и интересных возможностях применения их в разнообразных и многочисленных сложных синтезах. Можно ожидать, что в ближайшие годы функционально замещенные циклопропаны займут достаточно высокое место в рядах традиционно используемых в органическом синтезе наборов реагентов.



# ЛИТЕРАТУРА

1. *Gildmeister E., Hoffman F.* Die aterischen Öle. Berlin: Akad. Verl., 1968, 262 S.
2. *Hegnauer R.* Chemotaxonomie der Pflanzen. Basel: Birkenhäuser Verl., 1964. 743 S.
3. *Karrer W.* Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffen (exclusive Alkaloide). Basel: Birkenhäuser Verl., 1958. 1207 S.
4. *Simonsen J. L.* The Terpenes. Cambridge: Univ. Press, 1949, vol. 1, p. 585; 1949, vol. 2, p. 619; 1952, vol. 3, p. 579; 1957, vol. 4, p. 524; 1957, vol. 5, p. 662.
5. *Beckmann S., Geiger H.* Cyclopropan und Cyclobutan Derivate aus Naturstoffen.— In: Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl./Hrsg. E. Müller. Stuttgart: Georg Thieme Verl., 1971, Bd. IV/4, S. 449—478.
6. *Short A. C., Read J.*— J. Chem. Soc., 1938, p. 2016—2021.
7. *Short A. C., Read J.*— J. Chem. Soc., 1939, p. 1040—1045.
8. *Shau A. C.*— Canad. J. Chem., 1953, 31, N 3, p. 277—283.
9. *Букреева Т. В., Козина И. С., Ковалева В. Г.*— Химия природн. соед., 1968, 4, № 1, с. 51—52.
10. *Stahl E., Scheu C.*— Arch. Chem., 1967, 300, N 5, p. 456—458.
11. *Booth A. B.*— Amer. Perfum. and Aromat., 1957, 69, p. 45—48.
12. *Горяев М. Д., Данилов Д. П.*— Труды Ин-та химии АН КазССР, 1959, 4, № 1, с. 57—67.
13. *Carlsson B., Erdtman H., Frank A., Harvey W. E.*— Acta chem. scand., 1952, 6, N 5, p. 690—696.
14. *Erdtman H., Harvey W. E., Topliss J. C.*— Acta chem. scand., 1956, 10, N 9, p. 1381—1392.
15. *Sastry S. D., Maheswari M. L., Chakravarti K. K., Bhattacharyya S. C.*— Tetrahedron, 1967, 23, N 4, p. 1997—2000.
16. *Furukawa S., Yamada K., Somo N.*— J. Pharm. Soc. Japan, 1961, 81, N 4, p. 559—565.
17. *Erdtman H., Norin T.*— Chem. Ind., 1960, N 21, p. 622—623.
18. *Erdtman H., Thomas B. R.*— Acta chem. scand., 1958, 21, N 2, p. 267—273.
19. *Robinson D. R., West C. A.*— Biochem., 1970, 9, N 1, p. 70—79, 80—89.
20. *Sitton P. D., West C. A.*— Phytochem., 1975, 14, N 9, p. 1921—1925.
21. *Adolf W. et al.*— Tetrahedron Lett., 1970, N 26, p. 2241—2244.
22. *Tseng Sh.-Sh., Duuren B. L., van, Solomon J. J.*— J. Org. Chem., 1977, 42, N 23, p. 3645—3649.
23. *Opferkuch H. J., Hecker E.*— Tetrahedron Lett., 1973, N 37, p. 3611—3614.
24. *Fenical W., Sims J. J.*— Tetrahedron 1974, N 13, p. 1137—1140.
25. *Benveniste P., Hirth L., Ourisson G.*— Phytochem., 1966, 5, N 1, p. 45—48.
26. *Goat L. J., Goodwin T. W.*— Eur. J. Biochem., 1966, 1, N 5, p. 357—362.
27. *Decruix A., Pascard C., Devys M. et al.*— Chem. Commun., 1973, N 24, p. 929—930.
28. *Devys M., Alcaidl A., Barbier M.*— Phytochem., 1969, 8, N 12, p. 1441—1448.
29. *Pegel K. H., Rogers C. B.*— Tetrahedron Lett., 1976, N 47, p. 4299—4302.
30. *Matsui K.*— Tetrahedron Lett., 1976, N 48, p. 4371—4374.
31. *Stauffer D.*— Tetrahedron, 1969, 25, N 24, p. 5979—5987.
32. *Hall R. L. et al.*— J. Amer. Chem. Soc., 1970, 93, N 7, p. 2179—2180.
33. *Gross R. A., Weinheimer A. J., Gupta K.*— J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, N 17, p. 5281—5282.
34. *Schmitz E. J., Pattabhiraman T., Ling M. C. et al.*— J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, N 20, p. 6073—6074.
35. *Gupta K., Scheuer P. J.*— Tetrahedron, 1968, 24, N 17, p. 5831—5837.
36. *Sheikh J. M., Djerassi C., Tursch B. M.*— Chem. Commun., 1971, N 5, 217—218, N 11, p. 600.
37. *Enwell E. L. et al.*— Chem. Commun., 1972, N 4, p. 215—216.

38. Sheikh J. M., Leclercq J., Djerassi C.—J. Chem. Soc., Perkin I, 1974, N 8, p. 909—914.
39. Bohlmann F., Zdero Ch.—Chem. Ber., 1973, 106, N 7, S. 2140—2143.
40. Jacobsen M., Beroza M., Yamamoto R. T.—Science, 1963, 139, N 3549, p. 38—49.
41. Meinwald J., Wheeler J. W., Wietz A. A., Liu J. S.—J. Org. Chem., 1965, 30, N 4, p. 1038—1046.
42. Persoons C. J. et al.—Tetrahedron Lett., 1976, N 24, p. 2055—2058.
43. Lindberg P., Bergman R., Wickberg B. Chem. Commun., 1975, N 23, p. 946—947.
44. Rilling H. C., Epstein W. W.—J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, N 4, p. 1041—1042.
45. Epstein W. W., Rilling H. C.—J. Biol. Chem., 1970, 245, N 18, p. 4597—4605.
46. Edmand J., Popjak C., Wany S. M., Williams V.—J. Biol. Chem., 1971, 246, N 20, p. 6254—6271.
47. Campbell R. V. M. et al.—J. Chem. Soc., Perkin I, 1975, N 10, p. 897—913.
48. Rilling H. C.—J. Biol. Chem., 1966, 241, N 13, p. 3233—3235.
49. Popjak G., Edmand J., Clifford H., Williams V.—J. Biol. Chem., 1969, 244, N 7, p. 1897—1918.
50. Heintz K. et al.—Fed. Eur. Biochem. Soc. Lett., 1970, 12, N 1, p. 54—56.
51. Wasner H., Lynen F.—Biochem. and Biophys. Res. Commun., 1972, 49, N 6, p. 1547—1553.
52. Altman L. J. et al.—J. Amer. Chem. Soc., 1974, 94, N 9, p. 3257—3259.
53. Altman L. J., Laungani D. R., Rilling H. C., Vasak J.—Chem. Commun., 1977, N 23, p. 860—861.
54. Barnes F. J., Qureshi A. A., Semmler E. J., Porver J. N.—J. Biol. Chem., 1973, 248, N 8, p. 2755—2767, 2768—2773.
55. Crombie L., Findley D. A. R., Whiting D. A.—Chem. Commun., 1972, N 18, p. 1045—1048.
56. Qureshi A. A., Barnes F. J., Porter J. W.—J. Biol. Chem., 1972, 247, N 20, p. 6730—6732.
57. Hayashi Y., Nishizawa M., Sakan T.—Tetrahedron, 1971, 33, N 19, p. 2509—2512, 2513—2520.
58. Kaneshiro T., Marr A. C.—J. Biol. Chem., 1961, 236, N 10, p. 2615—2619.
59. Hofman K., Lucas R. A.—J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, N 9, p. 4328—4329.
60. Hofman K., Lucas R. A., Sax S. M.—J. Biol. Chem., 1952, 195, N 2, p. 473—485.
61. Kosower E. M.—Science, 1951, 113, p. 605—606.
62. Hofman K., Sax S. M.—J. Biol. Chem., 1953, 203, N 1, p. 55—63.
63. Hofman K., Tausing F.—J. Biol. Chem., 1955, 213, N 1, p. 425—432.
64. Étémedi A.-H., Lederer E.—Bull. Soc. chim. France, 1965, N 7, p. 2037—2043.
65. Asselineau C. C., Asselineau J.—Bull. Soc. chim. France, 1966, N 6, p. 1920—1924.
66. Malani C., Polgar N.—Tetrahedron Lett., 1966, N 29, p. 2643—2647.
67. Minnikin D. E., Polgar N.—Chem. Commun., 1967, N 7, p. 312—314.
68. Étémedi A.-H.—C. r., 1966, 263C, N 20, p. 1257—1259.
69. Étémedi A.-H., Lamonica C.—C. r., 1967, 264C, N 21, p. 1711—1714.
70. Étémedi A.-H., Pinte F.—Bull. Soc. chim. France, 1967, N 1, p. 195—199.
71. Miguel M., Das B. C., Étémedi A.-H.—Bull. Soc. chim. France, 1966, N 7, p. 2342—2345.
72. Smith C. R., Wilson T. L., Mikolajczak K. L.—Chem. and Ind., 1961, N 8, p. 256—257.
73. Baldev V., Kad G. L., Bhagat R.—J. Indian Chem. Soc., 1973, 50, N 6, p. 557—560.
74. Wilson S. R., Prodan K. A.—Tetrahedron Lett., 1976, N 47, p. 4231—4234.
75. Joshi B. S., Kamat V. N., Gavvad D. H.—Experientia, 1974, 30, N 3, p. 223—224.
76. Balavant S. J., Kamat V. N., Gavvad D. H.—J. Chem. Soc., Perkin I, 1974, N 13, p. 1561—1564.
77. Connor D. T., Greenough R. C., Strandtmann M. von.—J. Org. Chem., 1977, N 23, p. 3664—3669.
78. Bagby M. O., Smith C. R., Wolff J. A.—Chem. and Ind., 1964, N 45, p. 1861—1862.
79. Dadson B. A., Mintz A.—J. Chem. Soc., 1976, N 2, p. 146—147.
80. Fowden L., Smith C. R., Millington D. S., Sheppard R. C.—Phytochemistry, 1969, 8, N 2, p. 437—443.
81. Fowden L., Smith A.—Phytochemistry, 1969, 8, N 6, p. 1043—1045.
82. Gray D. O., Fowden L.—Biochem. J., 1962, 82, N 2, p. 385—389.
83. Hassal C. H., Reyle K., Feng P.—Nature, 1954, 173, N 4399, p. 356—357.
84. Hassal C. H., Reyle K.—Biochem. J., 1955, 60, N 3, p. 334—338.
85. Ropp R. S. de.—J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, N 4, p. 1004—1005.
86. Holt C. V., Leppla W., Kröner B., Holt L. V.—Naturwiss., 1956, 43, N 12, S. 278.

87. *Holt C. V., Leppla W.*— *Angew. Chem.*, 1958, 70, N 1, p. 25.
88. *Wilkinson S.*— *Chem. and Ind.*, 1958, N 1, p. 17—18.
89. *Renner A., Johl A., Still W. C.*— *Helv. chim. acta*, 1958, 41, N 2, S. 588—592.
90. *Ellington E. V.*— *J. Chem. Soc.*, 1959, N 1, p. 80—85.
91. *Black D. K., Lander S. R.*— *J. Chem. Soc.*, C, 1968, N 3, p. 288—290.
92. *Fowden L., Smith A.*— *Phytochem.*, 1968, 7, N 5, p. 809—819.
93. *Staudinger H., Ruzicka L.*— *Helv. chim. acta*, 1924, 7 N1, p. 183—192.
94. *Haller H. L., La Forge F. B.*— *J. Org. Chem.*, 1936, 1, N1, 38—51.
95. *La Forge F. B., Barthel W. F.*— *J. Org. Chem.*, 1945, 10, N 2 p. 106—113.
96. *Staicu S. A.*— *Stud. cercsi. chim.*, 1973, 21, N 4, p. 381—385.
97. *Roussel-Uclaf.* Франц. заявка 2222369 (1974); РЖХим., 1976, 40357П.
98. *Sota K., Amano T., Aida M., et al.*— *Agric. and Biol. Chem.*, 1973, 37, N 5, p. 1019—1025.
99. *Aries R.* Франц. заявка 2271196 (1975); РЖХим., 1977, 70347П.
100. *Hago A., Itaya N., Hirai C., Ioshio-ni X.* Японск. пат. H51-8943 (1976); РЖХим., 1977, 70349П.
101. *Katasada Y.* Пат. США 3992526 (1976); РЖХим., 1977, 130350П.
102. *Katuda Y.* Пат. США 3968238 (1976); РЖХим., 1977, 120323П.
103. *Elliott M., James N. F., Pullman A.* Англ. пат. 1448228 (1976); РЖХим., 1977, 130351П.
104. *Мацуи М., Хориути Т.* Японск. пат. 50-5710 (1975); РЖХим., 1976, 110337П.
105. *Henrick G. A., Staal G. B.* Пат. США 3957849 (1976); РЖХим., 1977, 30356П.
106. *Henrick G. A., Clive G. B.* Пат. США 3960907 (1976); РЖХим., 1977, 4035П.
107. *Henrick G. A., Staal G. B.* Пат. США 3975429 (1976); РЖХим., 1977, 120324П.
108. *Henrick G. A., Staal G. B.* Пат. США 3969384 (1976); РЖХим., 1977, 80304П.
109. *Henrick G. A., Siddall G. B.* Пат. США 3737450 (1973); РЖХим., 1974, 9Н328П.
110. *Elliott M., James N. F., Pullman D. A.* Англ. пат. 1446304 (1976); РЖХим., 1977, 80308П.
111. *Hirano M., Matsuo T., Takedo H., No-shioka T.* пат. США 3973036 (1976); РЖХим., 1977, 120322П.
112. *Elliott M. et al.*— *Pestic Sci.*, 1975, 6, N 5, p. 537—542.
113. *Devis R. H., Searil R. G., Woodhall R. E.* Англ. пат. 1438129 (1976); РЖХим., 1977, 20313П.
114. *Мидзутани Т. и др.* Японск. пат. 51-609 (1976); РЖХим., 1977, 40345П.
115. *Наканиси М., Мукаи Т., Инемасу С., Мацуо Х.* Японск. пат. 51-4993 (1976); РЖХим., 1977, 80307П.
116. *Мацуо М. и др.* Японск. пат. 51-5450 (1976); РЖХим., 1977, 40345П.
117. *Мидзутани Т. и др.* Японск. пат. 51-1171 (1976); РЖХим., 1977, 70348П.
118. *Midzutani T. et al.* Пат. США 395484 (1976); РЖХим., 1977, 10344П.
119. *Matsui M., Kitanara T.*— *Agric. and Biol. Chem.*, 1967, 31, N 10, p. 1143—1150.
120. *Matsui M. et al.*— *Agric. and Biol. Chem.*, 1967, 31, N 12, p. 1333—1340.
121. *Elliott M. et al.*— *Nature*, 1973, 244, N 5416, p. 456—457.
122. *Elliott M., Jones N. F., Pulman D. A.*— *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1974, N 21, p. 2470—2474.
123. *Сода К., Аmano Т., Хаяси А.* Японск. пат. 51-4985 (1976); РЖХим., 1977, 80306П.
124. *Итатни Н. и др.* Японск. пат. 45-6974 (1976); РЖХим., 1977 12020П.
125. *Окино Ю., Итага Н., Мизутани Т.* Пат. США 3966963 (1976); РЖХим., 1977, 80309П.
126. *Сода К., Аmano Т., Хаяси А.* Японск. пат. 51-4984 (1976); РЖХим., 1977, 80305П.
127. *Nizutani T., Yoshitaka U., Takashi M.* Пат. США 3969393 (1976); РЖХим., 1977, 120321П.
128. *Сода К., Аmano Т., Хаяси К.* Японск. пат. 44-8397 (1977); РЖХим., 1978, 20315П.
129. *Matsui M.*— *Agric. and Biol. Chem.*, 1974, 238, N 8, p. 1511—1514.
130. *Searle J. G., Woodall R. E.* Англ. пат. 1437789 (1976); РЖХим., 1978, 2033П.
131. *Searle J. G., Woodall R. E., Bull M. J.* Пат. США 1437815 (1976); РЖХим., 1977, 20312П.
132. *Schrider M. S.* Пат. США 3962458 (1976); РЖХим., 1977, 30359П.
133. *Davis R. H., Searle J. G.* Англ. пат. 1437987 (1976); РЖХим., 1977, 30357П.
134. *Henrick C. A., Staal G. B.* Пат. США 3849466 (1974); РЖХим., 1975, 170340П.
135. *Alt G. A.* Пат. США 3658900 (1972); РЖХим., 1973, 2Н496П.
136. *Henrick C. A., Staal G. B.* Пат. США 3860629 (1973); РЖХим., 1976, 40358П.
137. *Henrick C. A., Gerardus B.* Пат. США 3860629 (1973); РЖХим., 1976, 10345П.
138. *Henrick C. A., Staal G. B.* Пат. США 3816501 (1974); РЖХим., 1975, 90398П.
139. *Collins J. C.* Пат. США 3829475 (1974); РЖХим., 1975, 110419П.

140. Кегону К., Муракма С., Хаяси К., Саяма Й. Японск. пат. 48-6529 (1973); РЖХим., 1974, 2Н501П.
141. Stein R. G., Cuock T. L. Пат. США 4022903 (1977); РЖХим., 1978, 20316П.
142. Кегону К., Мураяма С. Японск. пат. 48-6528 (1973); РЖХим., 1974, 1Н451П.
143. Berrer D., Vogel Ch. Пат. США 3741745 (1973); РЖХим., 1974, 19Н693П.
144. Henrick C. A., Staal G. B. Пат. США 3864376 (1975); РЖХим., 1975, 24056П.
145. Henrick C. A., Staal G. R. Пат. США 3993773 (1976); РЖХим., 1977, 140310П.
146. Neighbors R. P., Phillips L. V. Австрал. пат. 430000 (1972); РЖХим., 1974, 15Н671П.
147. Berrer D., Khune M., Vogel Ch. Швейц. пат. 559005 (1975), РЖХим., 1975, 190468П.
148. Co. Development. Ирланд. пат. 31903 (1973); РЖХим., 1974, 1Н528П.
149. Fraley R. W. Пат. США 37349495 (1973); РЖХим., 1974, 7Н518П.
150. Krenner J., Richter S. B. Пат. США 3742008 (1973); РЖХим., 1974, 11Н483П.
151. Peterson D. J., Robbins M. D. Пат. США 3959324 (1976); РЖХим., 1977, 30358П.
152. Ralph Ph. D., Saggars D. Th., Carter P. L. Англ. пат. 1274198 (1972); РЖХим., 1973, 4Н677П.
153. Hubert S. E. et al. Англ. пат. 13331706 (1973); РЖХим., 1974, 25Н634П.
154. Howell J. A. O., McCovern T. P., Beroza M.—J. Econ. Entomol., 1974, 67, N 5, p. 629.
155. Franke A., Mattern Э., Traber W.—Helv. chim. acta, 1975, 58, N 1, S. 266—278.
156. Strong J. G. Пат. США 3826840 (1974); РЖХим., 1974, 110421П.
157. Khenra A. S., Chakravarti K. K., Mitra R. B.—Indian J. Chem., 1975, 13В, N 5, p. 314—317.
158. Finkelstein I., Chiang E., Lee J.—J. Med. Chem., 1965, 8, N 4, p. 432—439.
159. Finkelstein I., Chiang E., Vane F. M., Lee J.—J. Med. Chem., 1966, 9, N 3, p. 319—329, 440—441.
160. Armstrong P. D., Cannon J. G., Long J. P.—Nature, 1968, 220, N 5162, p. 65—66.
161. Armstrong P. D., Cannon J. C.—J. Med. Chem., 1970, 13, N 6, p. 1037—1039.
162. Cannon J. D., Regl A. B., Cruen T. L.—J. Med. Chem., 1972, 15, N 1, p. 72—75.
163. Puy C. H. de.—Account Chem. Res., 1968, 1, N 2, p. 33—39.
164. Chiou C. Y., Long J. P., Cannon J. G., Armstrong P. D.—J. Pharmacol. and Exp. Ther., 1969, 166, N 3, p. 243—246.
165. Eckardt R., Carstens E., Fiedler W.—Pharmazie, 1975, 30, N 10, S. 633—637.
166. Машковский М. Д. Лекарственные средства. М.: Медицина, 1977, т. 1, с. 16.
167. Лукина М. Ю.—Успехи химии, 1962, 31, № 4, с. 901—923.
168. O'Neill G. J., Simons Ch. W., Billings Ch. A. Пат. США 3769429 (1973); РЖХим., 1974, 18Н312П.
169. O'Neill G. J., Simons Ch. W. Пат. США 3225606 (1974); РЖХим., 1975, 13019П.
170. O'Neill G. J., Simons Ch. W., Billing Ch. A. Пат. США 3839589 (1974); РЖХим., 1975, 14030П.
171. Holdsworth R. S., Billings Ch. A., O'Neill G. J. Пат. США 3906052 (1975); РЖХим., 1976, 13021П.
172. Billings Ch. A., O'Neill G. J., Simons Ch. W., Holdsworth R. S. Пат. США 3989845 (1976); РЖХим., 1977, 15025П.
173. Долгий И. Е. и др.—Фармак. и токсик., 1967, 2, № 3, с. 199—205.
174. Машковский М. Д. Лекарственные средства. М.: Медицина, 1977, т. 2, с. 314.
175. Энштейн А. Е. и др.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 2, с. 500—503.
176. Pelosi S. S. Пат. США 3966771 (1976); РЖХим., 1977, 4058П.
177. Rovnyak G., Diassi P. A., Levine S. D., Sheehan J. T.—J. Med. Chem., 1973, 16, N 7, p. 487—490.
178. Zirkle C. L. et al.—J. Med. Chem., 1962, 5, N 6, p. 1265—1284.
179. Pages R. A., Burger A.—J. Med. Chem., 1966, 9, N 5, p. 766—768.
180. Burger A. et al.—J. Med. Chem., 1967, 10, N 3, p. 571—580.
181. Schindler W., Schmid E., Züst A. Пат. Румынии 56641 (1974); РЖХим., 1975, 18021П.
182. Dickel D. F., Stevens G. U. Пат. США 3786085 (1974), РЖХим., 1975, 1020П.
183. Ногуми С. и др. Японск. пат. 49-16418 (1974); РЖХим., 1975, 3022П.
184. Weistead W. J. Франц. пат. 2216212 (1974); РЖХим., 1975, 6094П.
185. Weistead W. J. Пат. США 4001429 (1977); РЖХим., 1977, 17027П.
186. Billings Ch. A. et al. Пат. США 3995062 (1976); РЖХим., 1977, 13030П.
187. Fanshawl W. J., Crawley L. S., Sa-

- fir S. R., Weigand G. E. Пат. США 3997530 (1976); РЖХим., 1977, 15026П.
188. Baboulene M., Sturtz G., Hache J.—Chim. Theor., 1972, 6, N 4, p. 493—502.
  189. Baboulene M., Sturtz G., Hache J.—Bull. Soc. chim. France, 1974, N 7-8, p. 1585—1590.
  190. Baboulene M., Sturtz G.—Bull. Soc. chim. France, 1974, N 12, p. 2929—2934.
  191. Westch A. W. Пат. США 2674615 (1954); C. A., 1955, 49, p. 1788с.
  192. Lott W. A., Krapche J. Пат. США 2688025 (1954); C. A., 1955, 49, p. 11698a.
  193. Teotino H., Della Bella D., Chiaruno D. Швед. пат. 366541 (1974); РЖХим., 1975, 20040П.
  194. Campen V., Tiftord Ch. H. Пат. США 2474796 (1949); C. A., 1950, 44, p. 3017i.
  195. Burger A. Пат. США 63871 (1953); C. A., 1952, 48, p. 7641с.
  196. Fanshawl W. J., Safir S. R. Пат. США 3770739 (1973); РЖХим., 1974, 20Н384П.
  197. Fanshawl W. J., Safir S. R. Пат. США 3906097 (1975), РЖХим., 1976, 120104П.
  198. Weistead W. J. Пат. США 3978130 (1976); РЖХим., 1977, 12034П.
  199. Teotino H., Della Bella D. Пат. США 3646146 (1972); РЖХим., 1973, 3Н341П.
  200. Bauer V. J., Kosley R. W. Пат. США 3962259 (1976); РЖХим., 1977, 50148П.
  201. Martin W. B., Sweft L. R. Пат. США 2928875 (1960); РЖХим., 1961, 10332П.
  202. Rejadh yaksha. Пат. США 4016204 (1977); РЖХим., 1978, 2023П.
  203. Cusic J. W. Пат. США 2670371 (1954); C. A., 1955, 49, p. 2511i.
  204. Cognacq J. C. Англ. пат. 1363640 (1974); РЖХим., 1975, 16030П.
  205. Bayne P. D., Weston S. S. Пат. США 3749795 (1973); РЖХим., 1974, 15Н636П.
  206. Wendisch D. Methoden zur Herstellung und Umwandlung carbocyclischer Dreiring-Systeme.—In: Houben-Weyl Methoden der organische Chemie. 4. Aufl./Hrsg. E. Müller. Stuttgart: Georg Thieme Verl., B.IV/5.
  207. Jaz J.—Industr. chim. Belge, 1968, 33, N 1, p. 5—20.
  208. Mathieu J., Allais S.—Cahiers de synthese organique. Paris: Masson et Cie, 1961, v. 7, p. 275.
  209. Ferris A. F.—J. Org. Chem., 1955, 20, N 6, p. 770—787.
  210. Leriverend P., Conia J. M.—Bull. Soc. chim. France, 1966, N 1, p. 116—125.
  211. Дьяченко А. И., Лукина М. Ю.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 3, с. 670.
  212. Ciusti G.—C. r., 1971, 273C, N 3, p. 257—258.
  213. Breugelmans M., Auteunis M. J. O. Bull. Soc. chim. Belge, 1977, 86, N 10, p. 809—813.
  214. Galy J. P.—Bull. Soc. chim. France, 1971, N 12, p. 4582—4587.
  215. Feugeas C., Galy J. P.—C. r., 1970, 270C, N 26, p. 2157—2160.
  216. Cloke J. B., Stehr E., Steadmann T., Westcott L. C.—J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, N 9, p. 1587—1591.
  217. Cloke J. B., Leary T. S.—J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, N 8, p. 1249—1251.
  218. Hart H., Curtis O. E.—J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, N 1, p. 112—116.
  219. Fitjer L.—Synthesis, 1977, N 3, p. 189—191.
  220. Cannon G. W., Ellis R. C., Leal I. R.—Org. Synth., 1963, 4, p. 597—598.
  221. Phillips L. V., Cahoy R. P. Пат. США 3741549 (1973); РЖХим., 1974, 2Н500П.
  222. Lampman G. M., Herne D. A., Hager G. D.—J. Chem. and Eng. Data, 1969, 14, N 4, p. 396—398.
  223. Мырсина Р. А., Кузнецов Н. В.—Укр. хим. ж., 1976, 42, № 4, с. 407—410.
  224. Stork D., Depeyay J. C., Angelo J. de.—Tetrahedron Lett., 1975, N 6, p. 389—392.
  225. Bestmann H. J., Kranz E.—Chem. Ber., 1972, 105, N 6, S. 2089—2099.
  226. Conia J. M.—Angew. Chem., 1968, 80, N 15, S. 578—585.
  227. Conia J. M.—Angew. Chem., 1976, 88, N 23, S. 803—804, 804—805.
  228. Cilbert E. E., Dear R. E. A.—J. Org. Chem., 1968, 33, N 4, p. 1690—1692.
  229. Kondo K., Matsui K., Takahatake Y.—Tetrahedron Lett., 1976, N 48, p. 4352—4362.
  230. Brown W. C., Greenberg F. H.—J. Org. Chem., 1966, 31, N 2, p. 394—396.
  231. Zimmerman H. E., Thyagarajan B. S.—J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, N 10, p. 2505—2511.
  232. Knipe A. C., Strirling C. J. M.—J. Chem. Soc., B, 1967, N 8, p. 808—814.
  233. Trost B. M.—Account Chem. Res. 1974, 7, N 2, p. 85—97.
  234. Descotes G., Collonges F.—C. r., 1970, 270C, N 21, p. 1735—1738.
  235. Bahurel Y. et al.—Bull. Soc. chim. France, 1971, N 6, p. 2209—2214.

236. *Alexandre Ch., Rokessac F.*—Bull. Soc. chim. France, 1971, N 5, p. 1837—1840.
237. *Hendrickson J. B., Sternbach D. D., Bair K. B.*—Account Chem. Res., 1977, 10, N 8, p. 306—312.
238. *Yeong-Ho-Chang, Pinnick H. W.*—J. Org. Chem., 1978, N 2, p. 273—274.
239. *Несфедос О. М. и др.*—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 1, с. 234—237.
240. *Reusch W., Priddy D. B.*—J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, N 13, p. 3677—3678.
241. *Goallier R. L., Rougier M., Zimero C., Arnaud P.*—Tetrahedron Lett., 1969, N 46, p. 4193—4196.
242. *Audibrand M., Coaler R. L., Arnaud P.*—C. r., 1969, 268C, N 22, p. 2322—2325.
243. *Goallier R. L., Pierre J.-L.*—Can. J. Chem., 1977, 55, N 5, p. 757—765.
244. *Armand J., Boulares L.*—Can. J. Chem., 1976, 54, N 8, p. 1197—1204.
245. *Jefford C. W., Boschung A. F.*—Helv. chim. acta, 1976, 59, N 9, S. 962—969.
246. *Burget J. L., Masson J., Metzner P., Vialle J.*—Tetrahedron Lett., 1976, N 47, p. 4297—4298.
247. *Corey E. J., Chaykovsky M.*—J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, N 19, p. 3782—3783.
248. *Corey E. J., Chaykovsky M.*—Tetrahedron Lett., 1963, N 4, p. 169—171.
249. *Franzen V., Driessen H. E.*—Tetrahedron Lett., 1962, N 15, p. 661—662.
250. *Franzen V., Driessen H. E.*—Chem. Ber., 1963, 96, N 7, S. 1881—1890.
251. *Corey E. J., Chaykovsky M.*—J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, N 5, p. 867—868.
252. *Corey E. J., Chaykovsky M.*—J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N 6, p. 1353—1364.
253. *Johnson C. R., Janiga E. R., Haake M.*—J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, N 14, p. 3890—3891.
254. *Johnson C. R., Haake M., Schroek C. W.*—J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, N 22, p. 6594—6598.
255. *Johnson C. R., Rogers P. E.*—J. Org. Chem., 1973, 38, N 10, p. 1793—1797.
256. *Trost B. M.*—J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, N 7, p. 1587—1588.
257. *Trost B. M.*—J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, N 1, p. 138—142.
258. *Johnson A. W., Amel R. T.*—Tetrahedron Lett., 1966, N 8, p. 819—823.
259. *Nozaki H., Kondo K., Takaku M.*—Tetrahedron Lett., 1965, N 4, p. 251—254.
260. *Nozaki H., Takaku M., Kondo K.*—Tetrahedron, 1966, 22, N 7, p. 2145—2152.
261. *Payne G. B.*—J. Org. Chem., 1967, 32, N 11, p. 3351—3355.
262. *Payne G. B., Johnson M. R.*—J. Org. Chem., 1968, 33, N 3, p. 1285—1287.
263. *Casnova J., Rutolo D. A.*—Chem. Commun., 1967, N 23, p. 1224—1225.
264. *Nozaki H., Tanemoto D., Matsubara S., Kondo K.*—Tetrahedron, 1967, 23, N 2, p. 545—551.
265. *Hammerschmidt F., Zbiral E.*—Liebigs Ann. Chem., 1977, N 6, S. 1026—1038.
266. *Kondo K., Liu Y., Tunemoto D.*—J. Chem. Soc., Perkin I, 1974, N 11, p. 1279—1283.
267. *Truce W. E., Goralski C. T.*—J. Org. Chem., 1968, 33, N 10, p. 3849—3851.
268. *Kaiser C., Frost B. M., Beeson J.*—J. Org. Chem., 1965, 30, N 11, p. 3972—3975.
269. *König H., Metzger H.*—Z. Naturforsch., 1963, 18, N 16, S. 976—978.
270. *König H., Metzger H., Seelert K.*—Chem. Ber., 1965, 98, N 11, S. 3712—3723.
271. *Patel A. R.*—Acta chem. scand., 1966, 20, N 5, p. 1424—1426.
272. *Landor R., Punja N.*—J. Chem. Soc., 1967, N 23, p. 2495—2500.
273. *Tang C. S. F., Rapoport H.*—J. Org. Chem., 1973, 38, N 16, p. 2806—2809.
274. *Schöllkopf U., Harms R., Hoppe D.*—Liebigs Ann. Chem., 1973, N 4, S. 611—618.
275. *Nozaki H., Ito H., Tanemoto D., Kondo K.*—Tetrahedron, 1966, 22, N 2, p. 441—450.
276. *Izzo B. T.*—J. Org. Chem., 1963, 28, N 6, p. 1713—1715.
277. *Metzger H., Seelert K.*—Angew. Chem., 1963, 75, N 19, S. 919—920.
278. *Agami C., Aubert J.*—Bull. Soc. chim. France, 1967, N 4, p. 1391—1394.
279. *Agami C., Prevost Ch.*—Bull. Soc. chim. France, 1967, N 7, p. 2299—2302.
280. *Yoshiyuki H.*—J. Synth. Org. Chem. Jap., 1971, 29, N 9, p. 911—917.
281. *Yanovskaya L. A., Dombrovsky V. A., Chizhov O. S., Zolotarev B. M., Subbotin O. A., Kucherov V. F.*—Tetrahedron, 1972, 28, N 6, p. 1565—1573.
282. *Merz A., Markle G.*—Angew. Chem., 1973, 85, N 14, S. 867.
283. *Cussac M., Boucherle A., Pierre J.-L.*—Bull. Soc. chim. France, 1974, N 7-8, p. 1442—1446.
284. *Boykin D. N., Turner A. B., Lutz R. E.*—Tetrahedron Lett., 1967, N 9, p. 817—822.
285. *Turner A. B., Lutz R. E., McFarelane N. S., Boykin D. N.*—J. Org. Chem., 1971, 36, N 8, p. 1107—1112.
286. *Corey E. J., Jautelat M.*—J. Amer.

- Chem. Soc., 1967, 89, N 15, p. 3912—3914.
287. Severin M., Hevesi L., Kriel A.—Tetrahedron Lett., 1976, N 43, p. 3915—3918.
  288. Johnson C. R., Janiga E. R.—J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 23, p. 7692—7700.
  289. Hetschko M., Cosselck J.—Chem. Ber., 1973, 106, N 3, S. 996—1000.
  290. Marino J. P., Kaneko T.—Tetrahedron Lett., 1973, N 40, p. 3971—3974.
  291. Tamura Y., Nishimura T., Eiho J., Miyamoto T.—Chem. and Ind., 1971, N 42, p. 1199—1200.
  292. Tamura Y., Miyamoto T., Kiyokawa H., Kita Y.—J. Chem. Soc., Perkin I., 1974, N 10, p. 1125—1127.
  293. Johnson C. R.—Account Chem. Res., 1973, 6, N 10, p. 341—347.
  294. Johnson C. R., Schroeck C. W.—J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, N 24, p. 6852—6854.
  295. Adams J., Hoffman L., Trost B. M.—J. Org. Chem., 1970, 35, N 5, p. 1600—1604.
  296. Neff J. R., Cruetzmaier R. R., Nordlander J. E.—J. Org. Chem., 1974, 39, N 26, p. 3814—3819.
  297. Takaki K., Agawa T.—J. Org. Chem., 1977, 42, N 20, p. 3303—3304.
  298. Hruby V. J., Johnson A. W.—J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, N 18, p. 3583—3587.
  299. Ratts K. W., Jac A. N.—J. Org. Chem., 1966, 31, N 6, p. 1689—1693.
  300. Bravo P., Caudiano G., Ticozzi C., Umani-Ronchi A.—Tetrahedron Lett., 1968, N 43, p. 4481—4484.
  301. Bravo P., Caudiano G., Ticozzi C., Umani-Ronchi A.—Gazz. chim. italiana, 1970, 100, N 6, p. 566—580.
  302. Bravo P. et al.—Tetrahedron, 1971, 27, N 15, p. 566—580.
  303. Becker G., Gosselck J.—Tetrahedron Lett., 1971, N 43, p. 4081—4084.
  304. Braun H., Huber G.—Tetrahedron Lett., 1976, N 25, p. 2121—2124.
  305. Gosselck J., Béress L., Schenk H.—Angew. Chem., 1966, 78, N 11, S. 606.
  306. Gosselck J., Béress L., Schenk H., Schmidt G.—Angew. Chem., 1965, 77, N 24, S. 1140.
  307. Gosselck J. et al.—Tetrahedron Lett., 1968, N 8, p. 995—998.
  308. Clagett M. et al.—J. Org. Chem., 1976, 41, N 25, p. 4033—4035.
  309. Rich D. H., Tam J. P.—Synthesis, 1978, N 1, p. 46.
  310. Denny B. D., Boskin M. J.—J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, N 23, p. 6330—6331.
  311. Denney B. D., Vill I. J., Boskin M. J.—J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, N 20, p. 3944—3946.
  312. McEwen W. E., Wolf A. P.—J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, N 4, p. 676—677.
  313. McEwen W. E., Blade-Font A., Vanderwerf C. A.—J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, N 4, p. 677—679.
  314. Zbiral E.—Monatsh., 1963, 94, N 1, S. 78—80.
  315. Inouye Y., Sugita T., Walborsky H. M.—Tetrahedron, 1964, 20, N 17, p. 1695—1702.
  316. Trippett S.—Quart. Rev. Chem. Soc. London, 1964, 17, N 2, p. 406—407.
  317. Wadsworth W. S., Emmons W. D.—J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, N 7, p. 1733—1738.
  318. Tömösközi I.—Tetrahedron, 1963, 19, N 12, p. 1969—1979.
  319. Tömösközi I.—Tetrahedron, 1966, 22, N 1, p. 179—182.
  320. Tömösközi I.—Chem. and Ind., 1965, N 16, p. 689.
  321. Deno N. C. et al.—J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, N 12, p. 3700—3703.
  322. Sturtz G.—Bull. Soc. chim. France, 1964, N 9, p. 2349—2357.
  323. Izidor R. A., Chirardelli R. G.—J. Org. Chem., 1973, 38, N 10, p. 1790—1793.
  324. Devos M.-J., Hevessi L., Bayet P., Krief A.—Tetrahedron Lett., 1976, N 43, p. 3911—3914.
  325. Freeman J. P.—Chem. and Ind., 1959, N 39, p. 1254—1255.
  326. Bestmann H. J., Seng F.—Angew. Chem., 1962, 74, N 4, S. 154—155.
  327. Grieco P. A., Finkelhor R. S.—Tetrahedron Lett., 1972, N 36, p. 3781—3784.
  328. Schweizer E. E., Creasy W. S.—J. Org. Chem., 1971, 36, N 16, p. 2379—2381.
  329. Hammerschmidt F., Zbiral E.—Liebigs Ann. Chem., 1977, N 6, S. 1026—1038.
  330. Несмеянов Ник. А., Миккульшина В. В.—ЖОрХ, 1971, 7, № 4, с. 696—699.
  331. Магдесиева Н. Н., Ле Нгуен Хан, Колоскова Н. М.—ЖОрХ, 1977, 13, № 5, с. 1010—1012.
  332. Nudelman A., Cram D. J.—J. Org. Chem., 1969, 34, N 11, p. 3659—3661.
  333. Kuivila H. G., Scarpa N. M.—J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, N 23, p. 6990—6991.
  334. Petersen D. J., Robbins M. D., Hansen J. R.—J. Organometal. Chem., 1973, 28, N 2, p. 237—250.
  335. Sakurai H., Imai T., Hosoni A.—Tetrahedron Lett., 1977, N 46, p. 4045—4048.

336. Roth H. J., Hall M. H., Schrauth T.—Arch. Pharm., 1974, 307, N 8, S. 584—595.
337. Deukeleire D., Sandorf E. C., Hammond G. S.—J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 23, p. 7904—790.
338. Bullivant M. J., Pattenden G.—J. Chem. Soc., Perkin I, 1976, N 3, p. 249—256.
339. Griffin G. W., Chihal D. M., Perreten J., Bhacca N. S.—J. Org. Chem., 1976, 41, N 25, p. 3931—3940.
340. Cormier A. R., Agosta C. W.—J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, N 2, p. 618—620.
341. Bullivant M. J., Pattenden G.—J. Chem. Soc., Perkin I, 1976, N 3, p. 249—256.
342. Singh R. K., Danishefsky S.—J. Org. Chem., 1975, 40, N 20, p. 2969.
343. White D. A.—Synth. Commun., 1977, 7, N 8, p. 559—568.
344. Behr L. C., Fusco R., Jarben C. H. Pyrazoles, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and Condensed Rings. New York: Intersci. Publ., 1967.
345. Дьяконов И. А. Алифатические диазосоединения. Л.: Изд-во ЛГУ, 1958, с. 71.
346. Дьяконов И. А. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1962, 7, № 4, с. 436—446.
347. Курмсе В. Химия карбенов. М.: Мир, 1966, с. 324.
348. Kirmse V. Carben Chemistry. N. Y.: Acad. Press., 1971, p. 615.
349. Dave V., Warnhoff E. W.—In: Organic Reactions, N. Y.: J. Wiley and Son., 1970, 18, p. 217—401.
350. Carbens/Ed. M. Jones, R. A. Moss. N. Y.: Wiley—Intersci., 1972, vol. I, p. 356.
351. Carbens/Ed. M. Jones, R. A. Moss. N. Y.: Wiley—Intersci., 1975, vol. II, p. 373.
352. Marchand A. P., MacBrockway N.—Chem. Rev., 1974, 74, N 4, p. 431—470.
353. Неведов О. М., Иофа А. И. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1975, 19, № 3, с. 305—313.
354. Cowell G. W., Ledwith A.—Quart. Rev. Chem. Soc. London, 1970, 24, N 4, p. 619—633.
355. Krantz A.—Chem. Commun., 1973, N 8, p. 670—671.
356. Auken T. V. van, Rinehart K. L.—J. Amer. Chem. Soc., 1962, 84, N 19, p. 3736—3743.
357. Dreibelbis R. L., Khatri H. N., Walborsky H. M.—J. Org. Chem., 1975, 40, N 14, p. 2074—2079.
358. Broune W. R., Masbn J. P.—J. Chem. Eng. Data, 1966, 11, N 3, 265—267.
359. Mohan S., Sandhu J. S.—J. Indian Chem. Soc., 1971, 48, N 3, p. 305—306.
360. Trachtenberg E. M., Odian G.—J. Amer. Chem. Soc., 1958, 84, N 15, p. 4015—4018.
361. Габумов Ф. А., Фридман А. Д.—ЖОрХ, 1972, 8, № 12, с. 2771—2774.
362. Wittstruck T. A., Trachtenberg E. M.—J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, N 15, p. 3810—3813.
363. Franck-Neumann M.—Angew. Chem., 1967, 79, N 1, S. 98.
364. Martelli J., Carrié R.—C. r., 1972, 274, N 12, p. 1222—1224.
365. El Ghandour N., Soulier J.—Bull. Soc. chim. France, 1971, N 6, 2290—2295.
366. Jones V. V., Wan-Ten Tai.—J. Org. Chem., 1962, 27, N 3, p. 1030—1031.
367. Damion-Bougot R., Carrié R.—Bull. Soc. chim. France, 1972, N 1, p. 263—266.
368. Hauptmann S., Hirscherberg K.—J. prakt. Chem., 1967, 36 (4), N 1/2, p. 73—81.
369. El Ghandour N., Jaeguiet R., Soulier J.—Bull. Soc. chim. France, 1962, N 10, p. 1761.
370. Grundermann K. D., Thomas R.—Chem. Ber., 1960, 93, N 4, S. 883—888.
371. Micheel F., Eickenscheidt O., Zeia-ler J.—Chem. Ber., 1965, 98, N 11, S. 3520—3522.
372. Micheel F., Dammert V.—Chem. Ber., 1967, 100, N 7, S. 2410—2414.
373. Franck-Neumann M.—Angew. Chem. (Intern. Ed.), 1968, 7, N 2, S. 65.
374. Гетероциклические соединения/Под ред. Эльдерфилда. М.: ИЛ, 1961, с. 602.
375. Jones W. N., Glenn T. H., Baarda D. G.—J. Org. Chem., 1963, 28, N 10, p. 2887—2889.
376. Freeman J. P.—J. Org. Chem., 1964, 29, N 6, p. 1379—1382.
377. Puy Ch. H. de, Lauen R. L. van.—J. Org. Chem., 1974, 39, N 23, 3360—3365.
378. Salomon R. G., Salomon M. F., Heyne T. R.—J. Org. Chem., 1975, 40, N 6, p. 756—760.
379. Stewart J. M., Carlisle C., Kem K., Lee J.—J. Org. Chem., 1970, 35, N 6, p. 2040—2042.
380. Хусид А. Х. и др.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 3, с. 620—623.
381. Домбровский В. А., Кучеров В. Ф., Яновская Л. А.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 4, с. 898—901.
382. Хусид А. Х., Кабенцев В. И. и др.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 3, с. 620—623.



383. *Bestmann H. J., Rostock K., Dornauer U.*—*Angew. Chem.*, 1966, 78, N 6, S. 335.
384. *Bestmann H. J., Dornauer U., Rostock K.*—*Liebigs Ann. Chem.*, 1970, 735, N 1, S. 52—55.
385. *Speziale A. J., Smoth L. R., Feder J. E.*—*J. Org. Chem.*, 1965, 30, N 4, p. 1199—1202.
386. *Abushanab E.*—*Tetrahedron Lett.*, 1967, N 29, p. 2833—2836.
387. *Caubère P., Moreau J.*—*Tetrahedron*, 1969, 25, N 12, p. 2469—2486.
388. *Caubère P., Moreau J.*—*C. r.*, 1969, 269C, N 2, p. 165—168.
389. *Causse-Zoller M., Fraisse R.*—*Bull. Soc. chim. France*, 1966, N 1, p. 430—433.
390. *Саладбола Н. О.*—*ЖОрХ*, 1977, 13, № 9, с. 2008—2009.
391. *Causse-Zoller M., Fraisse R.*—*Bull. Soc. chim. France*, 1966, N 1, p. 434—436.
392. *McCoy L. L.*—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, 80, N 24, p. 6568—6573.
393. *McCoy L. L.*—*J. Org. Chem.*, 1960, 25, N 12, p. 2078—2082.
394. *McCoy L. L.*—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, 82, N 24, p. 6416—6417.
395. *McCoy L. L.*—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, 84, N 11, p. 2246—2249.
396. *McCoy L. L., Nachtigall G. W.*—*J. Org. Chem.*, 1962, 27, N 12, p. 4312—4318.
397. *McCoy L. L.*—*J. Org. Chem.*, 1964, 29, N 1, p. 240—241.
398. *Bonavent C., Causse M., Guitard M., Fraisse-Jullien R.*—*Bull. Soc. chim. France*, 1964, N 10, p. 2462—2471.
399. *Normant H.*—*Bull. Soc. chim. France*, 1968, N 2, p. 791—826.
400. *Uchytel B., Prochazka M.*—*Coll.*, 1974, 39, N 8, p. 2085—2087.
401. *Kiryakakou G., Roux M. C., Schmitz J., Seyden-Penne J.*—*Tetrahedron*, 1975, 31, N 16, p. 1883—1888.
402. *Jończyk A., Makosza M.*—*Synthesis*, 1976, N 6, p. 387.
403. *Artaud I., Seyden-Penne J., Viout P.*—*C. r.*, 1976, 283C, N 11, p. 503—506.
404. *Штеменко Н. И., Кучеров В. Ф., Яювская Л. А.*—*Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1978, № 6, с. 1444—1445.
405. *Warner D. T.*—*J. Org. Chem.*, 1959, 24, N 10, p. 1536—1539.
406. *Engel Ch. R., Krassny A. F., de, Bélanger A., Dionne G.*—*Can. J. Chem.*, 1973, 51, N 19, p. 3263—3270.
407. *Сопова А. С., Юрченко О. И., Перекалин В. В.*—*ЖОрХ*, 1965, 1, № 9, с. 1707—1708.
408. *Бакова О. В., Елагин Л. М., Перекалин В. В., Трещова Е. Г.*—*ЖОрХ*, 1972, 8, № 5, с. 934—939.
409. *Метелкина Э. Л., Сопова А. С., Ионин Б. И.*—*ЖОрХ*, 1973, 9, № 10, с. 2204—2205.
410. *Бувач В. А., Дейно Л. И., Пекалин В. В.*—*ЖОрХ*, 1976, 12, № 3, с. 678—679.
411. *Тхор Т. Г., Сопова А. С., Ионин Б. И.*—*ЖОрХ*, 1977, 13, № 10, с. 2185—2188.
412. *Kawakami Y., Tajima K., Tsuruta T.*—*Tetrahedron*, 1973, 29, N 9, p. 1179—1183.
413. *Ducher S., Sudre J.-Ph., Vessiere R.*—*C. r.*, 1973, 277C, N 14, p. 575—578.
414. *Ducher S., Sudre J.-Ph., Vessiere R.*—*C. r.*, 1974, 278C, N 8, p. 537—539.
415. *Nanjo K., Suzuki K., Sekiya M.*—*Chem. Lett.*, 1977, N 7, p. 533—558.
416. *Hart H., Kim Y. Ch.*—*J. Org. Chem.*, 1976, 31, N 9, p. 2784—2789.
417. *Kim Y. Ch., Hart H.*—*J. Chem. Soc., C.*, 1969, N 18, p. 2409—2419.
418. *Kawakami Y., Tsuruta T.*—*Tetrahedron Lett.*, 1971, N 17, p. 1173—1176.
419. *Kawakami Y., Tsuruta T.*—*Tetrahedron Lett.*, 1971, N 22, p. 1959—1960.
420. *Tsuruta T., Kawakami Y., Tsushima R.*—*Makromol. Chem.*, 1971, 149, S. 135—152.
421. *Kawakami Y., Tsuruta T.*—*Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1973, 46, N 7, p. 2262—2264.
422. *Tsuruta T., Kawakami Y.*—*Tetrahedron*, 1973, 29, N 9, p. 1173—1178.
423. *Julia M., Guy-Ronalt A.*—*Bull. Soc. chim. France*, 1967, N 4, p. 1411—1412.
424. *Gaudemar-Bardone F., Gaudemar M.*—*Bull. Soc. chim. France*, 1973, N 12, p. 3467—3472.
425. *Gaudemar-Bardone F., Gaudemar M.*—*Bull. Soc. chim. France*, 1974, N 11, 4188—4189.
426. *Christensen L. W., Seamen J. M., Truce W. E.*—*J. Org. Chem.*, 1973, 38, N 12, p. 2243—2245.
427. *Barraeu M., Bost M., Julia M., Lallemant J. Y.*—*Tetrahedron Lett.*, 1975, N 40, p. 3465—3468.
428. *Simmons H. E., Cairns Th. L., Vladuchick S. A., Heiness C. M.*—*Organic Reactions*, 1973, 20, p. 1—133.
429. *Simmons H. E., Smith R. D.*—*J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, 80, N 19, p. 5323—5324.
430. *Perraud R., Arnaud P.*—*Bull. Soc. chim. France*, 1968, N 4, p. 1540—1542.
431. *Najerski Z., Schleyer R. van.*—*J. Org. Chem.*, 1969, 34, N 10, p. 3215—3216.
432. *Armand Y. et al.*—*Bull. Soc. chim. France*, 1965, N 6, p. 1893—1894.

433. Agosta W. C. et al.—Tetrahedron Lett., 1969, N 52, p. 4517—4520.
434. Armand Y., Perraud R., Pierre J. L., Arnaud P.—Bull. Soc. chim. France, 1965, N 6, p. 1893—1894.
435. Wood R., Reiser R.—J. Amer. Oil Chem. Soc., 1965, 42, N 2, p. 315—318.
436. Chrisie W. W., Holman R. T.—Lipids, 1966, 1, N 2, p. 176—183.
437. Blanchet D. et al.—C. A., 1967, 66, p. 6702.
438. Lefort D.—C. r., 1966, 263C, N 5, p. 432—434.
439. Prome J. C., Asselineau C.—Bull. Soc. chim. France, 1966, N 6, p. 2114—2115.
440. Ansari F. N., Osman S. M., Subbaram M. R.—Indian J. Chem., 1973, 11, N 10, p. 1053—1054.
441. Limasset J. C., Amice P., Conia J. M.—Bull. Soc. chim. France, 1969, N 11, p. 3981—3990.
442. Sawada S., Oda J., Inouye Y.—J. Org. Chem., 1968, 33, N 5, p. 2141—2143.
443. McCarthy J. F. et al.—J. Med. Chem., 1964, 7, N 1, p. 72—76.
444. Wilcox C. F., Jesaitis R. G.—J. Org. Chem., 1968, 33, N 5, p. 2154—2156.
445. Felix D., Stoll M., Eschenmoser A.—Chimia, 1969, 18, N 5, S. 174.
446. Sawada S., Inouye Y.—Bull. Chem. Soc. Jap., 1969, 42, N 2, p. 2669—2672.
447. Cassman P. G., Williams F. J., Seter J.—J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, N 24, p. 6893—6895.
448. Cassman P. G., Seter J., Williams F. J.—J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, N 7, p. 1673—1681.
449. Nishimura J., Furukawa J., Kawabata N., Kitayama M.—Tetrahedron, 1971, 27, N 9, p. 1799—1906.
450. Furukawa J., Kawabata N., Fujita T.—Tetrahedron, 1970, 26, N 1, p. 243—250.
451. Шостаковский С. М., Львов А. И., Киммельфельд Я. М.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, № 10, с. 1754—1757.
452. Ретинский А. А., Шостаковский С. М.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 2, с. 413—414.
453. De Puy C. H., Mahoney L. R.—J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N 13, p. 2652—2657.
454. De Puy C. H., Mahoney L. R., Eilers K. L.—J. Org. Chem., 1961, 26, N 9, p. 3616—3617.
455. De Puy C. H., Dappen G. M., Eilers K. L., Klein R. A.—J. Org. Chem., 1964, 29, N 10, p. 2813—2815.
456. Wassermann H. H., Claggett D. C.—Tetrahedron Lett., 1964, N 7, p. 341—344.
457. Goh S. H., Closs L. E., Closs G. L.—J. Org. Chem., 1969 34, N 25, p. 31.
458. Jacobus J., Majerski Z., Mislou K., Schleyer P. von.—J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, N 8, p. 1998—2000.
459. Le Goaller R., Pierre J. L.—Bull. Soc. chim. France, 1973, N 4, p. 1531—1532.
460. Rubottom G. M., Lopez M. I.—J. Org. Chem., 1973, 38, N 11, p. 2097—2099.
461. Audibran M., Le Goaller R., Arnaud P.—C. r., 1969, 268C, N 26, p. 2322—2324.
462. Sawada S., Takehana K., Inouye Y.—J. Org. Chem., 1968, 33, N 5, p. 1767—1770.
463. Cervinka O., Kriz O.—Z. Chem., 1971, 11, N 1, S. 63—65.
464. Seyferth D., Cohen H. M.—Inorg. Chem., 1962, 1, N 20, p. 9131—9136.
465. Долгий И. Е., Мецераков А. П., Гайворонская Г. К.—Изв. АН СССР. ОХН, 1963, № 9, с. 1111—1114.
466. Миронов В. М., Шелудяков В. Д., Щербинин В. В., Викторев Е. А.—ЖОХ, 1975, 45, № 8, с. 1796—1802.
467. Monti H.—C. r., 1967, 265C, N 9, p. 522—524.
468. Vidal M., Dumont C., Arnaud P.—Tetrahedron Lett., 1966, N 42, p. 5081—5186.
469. Wenkert E. et al.—J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, N 25, p. 7428—7436.
470. Grewe R., Struve A.—Chem. Ber., 1963, 96, N 10, S. 2819—2821.
471. Büchel K. H., Korte F.—Z. Naturforsch., 1962, 176, N 6, S. 349.
472. Wittig G., Schwarzenbach K.—Angew. Chem., 1959, 71, N 20, S. 652.
473. Büchel K. H., Korte F.—Z. Naturforsch., 1962, 176, N 6, S. 349.
474. Furukawa J., Kawabata N., Nishimura J.—Tetrahedron Lett., 1966, N 30, p. 3353—3354.
475. Nishimura J., Kawabata N., Furukawa J.—Tetrahedron, 1969, 25, N 13, p. 2647—2659.
476. Furukawa J., Kawabata N., Nishimura J.—Tetrahedron Lett., 1968, N 31, p. 3495—3498.
477. Miyano S., Izumi Y., Fujii H., Hashimoto H.—Synthesis, 1977, N 10, p. 700—701.
478. Van der Vecht J. R., Dirks R. J., Steinberg H., Baer Th. J. de.—Rec. trav. chim. 1977, 96, N 12, p. 300—312.
479. Smith R. D., Simmons H. F.—Org. Synth., 1961, 41, p. 72—74.
480. Shank R. S., Shechter H.—J. Org. Chem., 1959, 24, N 11, p. 1825—1826.
481. Le Coff E.—J. Org. Chem., 1964, 29, N 7, p. 2048—2050.

482. Rawson R. J., Harrison I. T.—J. Org. Chem., 1970, 35, N 6, p. 2057—2058.
483. Denis J. M., Girard C., Conia J. M.—Synthesis, 1972, N 10, p. 549—551.
484. Conia J. M., Girard C.—Tetrahedron Lett., 1973, N 29, p. 2767—2770.
485. Wenkert E., Rego de Sousa J.—Synth. Commun., 1977, 7, N 7, p. 457—466.
486. Armstrong R. K.—J. Org. Chem., 1966, 31, N 2, p. 618—620.
487. Paulissen R., Hubert A. J., Teyssier Ph.—Tetrahedron Lett., 1972, N 15, p. 1465—1466.
488. Mende U., Reduchel B., Scuballa W., Vorbruggen H.—Tetrahedron Lett., 1975, N 9, p. 629—632.
489. Hubert J., Noels A. F., Anciaux A. J., Tessier Ph.—Synthesis, 1973, N 9, p. 600—602.
490. Tatsuno Y., Konishi A., Nakamura A., Otsuka S.—Chem. Commun., 1974, N 15, p. 588—589.
491. Мандельштам Т. В. Современные проблемы органической химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976, вып. 5, с. 87—104.
492. Moser W. R.—J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, N 5, p. 1135—1140.
493. Salomon R. G., Kochi J. K.—J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 10, p. 3300—3310.
494. Wulfsman D. S.—Tetrahedron, 1976, 32, N 11, p. 1231—1240.
495. Wulfsman D. S., McDaniel R. S., Peace B. W.—Tetrahedron, 1976, 32, N 11, p. 1241—1250.
496. Wulfsman D. S., Peace B. W., McDaniel R. S.—Tetrahedron, 1976, 32, N 11, p. 1251—1256.
497. Wulfsman D. S. et al.—Tetrahedron, 1976, 32, N 11, p. 1257—1277.
498. Nozaki H., Moritani S., Takagi H.—Tetrahedron Lett., 1966, N 60, p. 5239—5243.
499. Лишанский И. С. и др.—ЖОрХ, 1971, 7, № 9, с. 1303—1306.
500. Saegusa T., Ito Y., Shimizu T., Kobayashi Sh.—Bull. Soc. Chem. Jap., 1969, 42, N 12, p. 3535—3538.
501. Дьяконов И. А., Виттенберг А. Г.—ЖОрХ, 1968, 4, № 7, с. 1153—1160.
502. Shirafuji T., Yamamoto Y., Nozaki H.—Tetrahedron, 1971, 27, N 22, p. 5353—5358.
503. Дьяконов И. А., Виттенберг А. Г.—ЖОрХ, 1965, 1, № 3, с. 483—487.
504. Дьяконов И. А. и др.—ЖОрХ, 1966, 2, № 9, с. 1532—1537.
505. Дьяконов И. А., Виттенберг А. Г., Комендантов М. Н.—ЖОрХ, 1969, 5, № 6, с. 1036—1401.
506. Deleux J. P., Leroy C., Weiler J.—Bull. Soc. chim. Belg., 1973, 82, N 5/6, p. 423—433.
507. Danishefsky S., Mi Yuan Tsai, Dynak J.—Chem. Commun., 1975, N 1, p. 7—8.
508. Wittig C., Schwarzenbach H.—Liebigs Ann. Chem., 1961, 650, N 12, S. 1—19.
509. Lappert M. Advances in Organometallic Chemistry. N. Y.: Wiley—Intersci., 1970, v. 9, p. 397.
510. Peace B. C., Carmaux F., Wulfsman D. S.—Synthesis, 1971, N 12, p. 659—661.
511. Peace B. C., Wulfsman D. S.—Chem. Commun., 1971, N 19, p. 1179—1180.
512. Габитов Ф. А., Фридман А. А.—ЖОрХ, 1972, 8, № 2, с. 277—279.
513. Wittig C. T., Lu M. G.—J. Org. Chem., 1970, 35, N 12, p. 4209—4217.
514. Dull M. F., Abend P. G.—J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, N 10, p. 2588—2591.
515. Мецераков А. Н., Долгий И. Е., Моныхов Н. М., Гайворонская Г. К.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, № 7, с. 1235—1240.
516. Дьяконов И. А., Комендантов М. И., Суворова Г. Н., Аксенова Л. Н.—ЖОрХ, 1969, 5, № 7, с. 1227—1239.
517. Долгий И. Е., Шапиро Е. А., Неведов О. М.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 4, с. 957.
518. Дьяконов И. А., Костиков Р. П.—ЖОХ, 1964, 34, № 10, с. 3843—3849.
519. Дьяконов И. А., Костиков Р. П.—ЖОрХ, 1966, 2, № 5, с. 823—831.
520. Дьяконов И. А. и др.—ЖОрХ, 1969, 5, № 2, с. 383—384.
521. Szilimes G., Harnisch J.—Tetrahedron Lett., 1975, N 28, p. 2345—2347.
522. Nefedov O. M., Schostakovsky B. M., Vasilovsky A. E.—Angew. Chem., 1977, 89, N 9, S. 674—675.
523. Rajczak A., Zyzik H.—Roc. chem. 1975, 49, N 5, p. 945—951.
524. De Smet A., Auteunis M., Tavernier D.—Bull. Soc. chim. Belg., 1975, 84, N 12, p. 6775.
525. Дьяконов И. А., Данилкина Л. П.—ЖОрХ, 1966, 2, № 1, с. 3—11.
526. Дьяконов И. А., Гмызина Р. Н., Данилкина Л. П.—ЖОрХ, 1966, 2, № 11, с. 2079—2080.
527. Vogel E., Erb R.—Angew. Chem., 1962 74, N 1, S. 76.
528. Данилкина Л. П., Гмызина Р. Н.—ЖОрХ, 1974, 10, № 1, с. 129—130.
529. Лишанский И. С., Зах А. Г., Дьяконов И. А., Алиева Т. Г.—ЖОрХ, 1965, 1, № 7, с. 1189—1193.
530. Landgrebe J. A., Becker L. W.—J. Org. Chem., 1968, 33, N 3, p. 1173—1178.
531. Дьяконов И. А., Низовкина Т. В., Гребенкина В. М.—ЖОХ, 1962, 32, № 11, с. 3450—3456.

532. Лишанский И. С. и др.—ЖОрХ, 1970, 6, № 6, с. 918—921.
533. Гулиев А. М., Лишанский И. С., Сулейманов Т. Н., Султанов Ф. С.—Азерб. хим. ж., 1975, № 3, с. 14—17.
534. Гулиев А. М., Лишанский И. С.—Азерб. хим. ж., 1975, № 1, с. 51—54.
535. Гулиев А. М., Лишанский И. С., Гулиев К. Г., Сафралиева Г. М.—Азерб. хим. ж., 1976, № 6, с. 73—76.
536. Гулиев А. М., Сафралиева Г. М., Лишанский И. С., Шахтахтинский Т. Н.—ЖОрХ, 1978, 14, № 7, с. 1469—1474.
537. Лишанский И. С. и др.—ЖОрХ, 1970, 6, № 5, с. 918—923.
538. Poulter C. D., Muscio O. J., Cood-fellow R. J.—J. Org. Chem., 1975, 40, N 1, p. 139—140.
539. Mazzochi P., Tamburin H. J.—J. Org. Chem., 1973, 38, N 12, p. 2221—2225.
540. Musso H., Biethan Y.—Chem. Ber., 1964, 97, N 8, S. 2282—2288.
541. Дьяконов И. А., Корнилова Н. И., Данилкина Л. П., Пахомова Л. Ф.—ЖОрХ, 1972, 8, № 3, с. 480—486.
542. Лишанский И. С., Померанцев В. И., Турьева Л. Д.—ЖОрХ, 1972, 8, № 2, с. 264—271.
543. Yoneyoshi Y., Nagase T.—Tetrahedron Lett., 1977, N 30, p. 2599—2602.
544. Applequist D. E., Johnson M. R., Fisher F.—J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, N 15, p. 4614—4617.
545. Ullman E. T., Fashawe W. J.—J. Amer. Chem. Soc., 1961, 89, N 10, p. 2379—2383.
546. Carbon J. A., Martin W. B., Swett L. R.—J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, N 4, p. 1002.
547. Дьяконов И. А., Харичева Э. М.—ЖОХ, 1964, 34, № 10, с. 2802—2809.
548. Дьяконов И. А., Харичева Э. М.—ЖОрХ, 1966, 2, № 2, с. 372—373.
549. Дьяконов И. А., Харичева Э. М.—ЖОрХ, 1968, 4, № 2, с. 256—263.
550. Julia M., Thuillier-Tschernoff G. Le.—Bull. Soc. chim. France, 1966, N 2, p. 717—728.
551. Julia M., Thuillier-Tschernoff G. Le.—Bull. Soc. chim. France, 1966, N 2, p. 728—733.
552. Иванский В. И., Дьяконов И. А., Кулешов А. П.—ЖОрХ, 1971, 7, № 10, с. 2108—2110.
553. Дьяконов И. А., Голодников Г. В., Ретинский П. Б.—ЖОХ, 1965, 35, № 2, с. 2181—2189.
554. Дьяконов И. А., Голодников Г. В., Ретинский П. Б., Фомина О. С.—ЖОХ, 1963, 33, № 10, с. 2422—2428, № 12, с. 3438—3442.
555. Дьяконов И. А., Голодников Г. В., Ретинский П. Б.—ЖОХ, 1962, 32, № 10, с. 3450—3451.
556. Данилкина Л. П., Милькина В. Н., Дорохова О. В.—ЖОХ, 1975, 45, № 9, 2014.
557. Мецераков А. П., Долгий И. Е.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1960, № 8, с. 1874—1875.
558. Reetz M., Schöllkopf U., Banhidai B.—Liebigs Ann. Chem., 1973, N 4, S. 599—610.
559. Harper S., Sleep K. C.—J. Sci. Fd. Agric., 1955, 6, N 2, p. 116—119.
560. Лишанский И. С., Фомина О. С., Пеурова Л. В.—ЖОрХ, 1968, 4, № 10, с. 1783—1785.
561. Lefort D., Sorba J., Pourchez A.—Bull. Soc. chim. France, 1966, N 7, p. 2223—2232.
562. Шапиро Е. А. Исследование реакций алкилдиазоацетатов с газообразными алкенами и алкинами: Автореф. канд. дис... хим. наук. М.: Ин-т орг. химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, 1977.
563. Долгий И. Е., Шапиро Е. А., Нефедов О. М.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 6, с. 1676—1679.
564. Нефедов О. М., Долгий И. Е., Шапиро Е. А.—В кн.: V Всесоюзная конференция по химии ацетилена. Тезисы докл. Тбилиси: Мицнирба, 1975, с. 68.
565. Долгий И. Е., Шапиро Е. А.—В кн.: Второе Всесоюзное совещание по химии карбенов и их аналогов. Тезисы докл. М.: Наука, 1977, с. 62.
566. Долгий И. Е., Шапиро Е. А., Штейнштейндер А. Я., Нефедов О. М.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 11, с. 2514—2516.
567. Nakamura A., Yoshida T., Cowie M., Otsaka S.—J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, N 7, p. 2108—2117.
568. Callucci R. R., Jones M.—J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, N 24, p. 7704—7711.
569. Hirai H., Matsui M.—Agric. and Biol. Chem., 1976, 40, N 1, p. 169—174.
570. Ando W., Higuchi H., Migita T.—J. Org. Chem., 1977, 42, N 21, p. 3365—3372.
571. Швейцер Э. Э. Галогенциклопропаны из галогенкарбенов.—В кн.: Органические реакции. М.: Мир, 1966, сб. 13, с. 66—102.
572. Современные методы органического синтеза/Под ред. Б. В. Иоффе. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974, гл. 1, с. 5.
573. Makosza M.—Pure and Applied Chem. 1975, 43, N 3/4, p. 439—460.
574. Makosza M. Naked Anions-Phase Transfer in Modern Synthetic Methods

1976. Zürich: Schweiz. Chemiker Verband, 1976, p. 1—99.
575. *Dehmloew E. V.*—Angew. Chem., 1974, 86, N 5, S. 187—196.
576. *Docks J.*—Synthesis, 1973, N 8, p. 441—456.
577. *Dehmloew E. V.*—Angew. Chem., 1977, 89, N 8, S. 526—533.
578. *Макоша М.*—Успехи химии, 1977, 46, № 11, с. 2174—2196.
579. *Małosza M., Wawrzyniewicz M.*—Tetrahedron Lett., 1969, N 53, p. 4659—4662.
580. *Комендантов М. И., Беспалов В. Я., Безруков С. А., Беклухамедов Р. Р.*—ЖОрХ, 1973, 11, № 1, с. 27—32.
581. *Hoffmann R.*—J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, N 6, p. 1475—1487.
582. *Hoffmann W. E., Hayes D. M., Skell P. S.*—J. Phys. Chem., 1972, 76, N 5, p. 664—669.
583. *Doering W. E., La Flamme P.*—J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, N 20, p. 5447—5448.
584. *Baldwin J. E., Smith R. A.*—J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, N 8, p. 1886—1890.
585. *Migita T., Kurino K., Ando W.*—J. Chem. Soc., Perkin II, 1977, N 8, p. 1094—1097.
586. *Dehmloew E. V.*—Liebigs Ann. Chem., 1972, 758, N 3, S. 148—154.
587. *Dehmloew E. V., Holfe G.*—Chem. Ber., 1974, 107, N 8, S. 2760—2767.
588. *Dehmloew E. V., Ezimora G. C.*—Z. Naturforsch., 1975, 308, N 9/10, S. 825—826.
589. *Małosza M., Fedorynski M.*—Synth. Commun., 1973, 3, N 4, p. 305—309.
590. *Sydnés L., Skattebøl L.*—Tetrahedron Lett., 1975, N 51, p. 4603—4606.
591. *Крышталъ Г. В., Кучеров В. Ф., Яновская Л. А.*—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 4, с. 929—930.
592. *Barlet R.*—C. r., 1974, 278C, N 9, p. 621—624.
593. *Barlet R.*—Bull. Soc. chim. France, 1977, N 5/6, p. 543.
594. *Аксенов В. С., Шостаковский В. М., Кравченко М. И., Серкина Л. А., Нефедов О. М.*—В кн.: Всесоюзная конференция по химии ацетилену, 1972, т. 1. Алма-Ата: Ин-т химии, с. 223—226.
595. *Хусид А. Х., Крышталъ Г. В., Кучеров В. Ф., Яновская Л. А.*—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 12 с. 2787.
596. *Bolluws W. E., Cross J. H., Blakenly A. J.*—J. Org. Chem., 1975, 40, N 12, p. 1848—1849.
597. *Dehmloew E. V., Lissel M.*—Tetrahedron Lett., 1976, N 21, p. 1783—1786.
598. *Хусид А. Х., Крышталъ Г. В., Кучеров В. Ф., Яновская Л. А.*—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 12, с. 444—447.
599. *Хусид А. Х., Крышталъ Г. В., Кучеров В. Ф., Яновская Л. А.*—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 9, с. 2135—2138.
600. *Хусид А. Х., Крышталъ Г. В., Кучеров В. Ф., Яновская Л. А.*—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 3, с. 709—711.
601. *Khusid A. Kh., Kryshthal G. V., Kucherov V. F., Yanovskaya L. A.*—Synthesis, 1977, N 6, p. 428—430.
602. *Schlosser M., Le Van Chau.*—Helv. chim. acta, 1975, 58, N 8, S. 2595—2604.
603. *Hiyama T., Tsukanaka M., Nozaki H.*—J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, N 11, p. 3713—3714.
604. *Hiyama T., Sawada H., Tsukanaka M., Nozaki H.*—Tetrahedron Lett., 1975, N 34, p. 3013—3016.
605. *Kleveland K., Skattebøl L., Sydnés L. K.*—Acta chem. scand. 1977, 31B, N 6, p. 463—468.
606. *Fedorynsky M.*—Wiadom. Chem., 1976, 30, N 9, p. 575—597.
607. *Шостаковский С. М., Ретинский А. А., Бобров А. В.*—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 8, с. 1818—1823.
608. *Савиных Ю. В., Аксенов В. С., Цхай Л. Э.*—Изв. СО АН СССР, 1974. Сер. хим. наук, № 2, вып. 1, с. 112—114.
609. *Ретинский А. А., Бородин Л. И., Реко В. В., Шостаковский С. М.*—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 7, с. 1613—1615.
610. *Савиных Ю. В., Аксенов В. С.*—Изв. СО АН СССР, 1977. Сер. хим. наук, № 2, вып. 1, с. 92—94.
611. *Савиных Ю. В., Аксенов В. С., Богатырева Т. А.*—Изв. СО АН СССР, 1975. Сер. хим. наук, № 14, вып. 6, с. 111—114.
612. *Тищенко И. Г., Куликович О. Г., Глазков Ю. В., Пирштук М. К.*—ЖОрХ, 1975, 11, № 3, с. 576—581.
613. *Bessiere Y., Schlosser M.*—Helv. chim. acta, 1976, 59, N 2, S. 969.
614. *Schlosser M., Bessiere Y.*—Helv. chim. acta, 1977, 60, N 1, S. 590.
615. *Bessiere Y., Dang Ngoc-Hue Savary.*—Helv. chim. acta, 1977, 60, N 5, S. 1739—1746.
616. *Аксенов В. С., Филимошкина В. А.*—Изв. СО АН СССР, 1975. Сер. хим. наук, № 7, вып. 3, с. 147—149.
617. *Садых-заде С. И., Юльчевская С. Д.*—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 1, с. 149—153.
618. *Шостаковский С. М., Кименфельд*

- Я. М., Бобров А. В.— В кн.: ХИМИЯ апетилена. М.: Наука, 1968, с. 267—273.
619. Гулийев А. М., Лиманский Н. С., Сулейманов Т. Н., Султанов Ф. С.— Азерб. хим. ж., 1965, № 3, с. 14—17.
  620. Asahara T., Iwasaki M.— Seisan kenkyu, Mon. J. Inst. Ind. Sci. Univ. Tokyo, 1970, 22, N 12, p. 520—523.
  621. McElwain S. M., Weyna Ph. L.— J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, N 10, p. 2579—2588.
  622. Maier G., Saryas T.— Angew. Chem., 1966, 78, N 21, S. 981.
  623. Hoffmann R., Bressel H., Muhl G.— Chem. Ber., 1972, 105, N 7, S. 2104—2110.
  624. Coulson J.— C. r., 1972, 274C, N 10, p. 1407—1410.
  625. Winternitz P., Beska E., Sohler E., Rapos P.— Chem. zvesti, 1968, 22, N 5, p. 375—380.
  626. Ando T. et al.— Chem. Lett., 1973, N 10, p. 1133—1136.
  627. Yamashita A., Ishihara T., Matsumoto M., Ando T.— Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ., 1975, N 1, p. 37—42.
  628. Wagner W. M., Kloosterziel H., Ven S. van der.— Rec. trav. chim., 1961, 80, N 8, p. 740—746.
  629. Dehmlow E. V., Schmidt J.— Tetrahedron Lett., 1976, N 2, p. 91—94, 95—96.
  630. Schlosser M., Le Van Chau, Spahic B.— Helv. chim. acta, 1975, 58, N 8, S. 2564—2575.
  631. Schlosser M., Spahic B., Le Van Chau.— Helv. chim. acta, 1975, 58, N 8, p. 2586—2594.
  632. Barlet R.— Bull. Soc. chim. France, 1975, N 11/12, p. 2767—2768.
  633. Аксенов В. С., Терентьев Г. А.— Изв. СО АН СССР, 1974, Сер. хим. наук, № 14, вып. 6, с. 114—116.
  634. Миронов В. Ф. и др.— ДАН СССР, 1972, 207, № 1, с. 114—117.
  635. Миронов В. Ф. и др.— ЖОХ, 1974, 44, № 10, с. 2434—2439.
  636. Cillis T., Schimmel K. F.— J. Org. Chem., 1962, 27, N 3, p. 1071—1072.
  637. Морьян Н. М., Багратуни Ж. Л., Баданян Ш. О.— Арм. хим. ж., 1975, 28, № 4, с. 281—285.
  638. Saegusa T. et al.— J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, N 16, p. 4049—4051.
  639. Saegusa T., Yonezawa K., Ito Y.— Synth. Commun., 1971, 2, N 6, p. 431—437.
  640. Saegusa T. et al.— J. Org. Chem., 1973, 38, N 13, p. 2319—2328.
  641. Hoffmann R. W., Lilienblum W., Ditt-rich B.— Chem. Ber., 1974, 107, N 10, S. 3395—3407.
  642. Seyferth D., Burlitch J. M., Heeren J. K.— J. Org. Chem., 1962, 27, N 4, p. 1491—1492.
  643. Seyferth D. et al.— J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N 19, p. 4259—4270.
  644. Parham W. E., Dooley J. F.— J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, N 4, p. 985—988.
  645. Nerdel F. et al.— Liebigs Ann. Chem., 1967, 710, N 1, S. 36—58.
  646. Weyersthal F., Klamm D., Einger C., Nerdel F.— Chem. Ber., 1967, 100, N 6, S. 1858—1864.
  647. Kamel M., Kimpenhaus W., Buddrus J.— Chem. Ber., 1976, 109, N 7, S. 2351—2364.
  648. Kimpenhaus W., Buddrus J.— Chem. Ber., 1976, 109, N 7, S. 2370—2381.
  649. Smith N. P., Stevens I. D.— Tetrahedron Lett., 1978, N 22, p. 1931—1934.
  650. Moss R. A., Shien W. C.— Tetrahedron Lett., 1978, N 22, p. 1935—1938.
  651. Kirmse W., Bucking H. W.— Liebigs Ann. Chem., 1968, 711, N 2, S. 31—37.
  652. Boldt P., Schultz L.— Tetrahedron Lett., 1966, N 13, p. 1415—1417.
  653. Морьян Н. М., Багратуни Ж. Л., Матевосян Р. О., Баданян Ш. О.— Арм. хим. ж., 1976, 29, № 3, с. 241—244.
  654. Schöllkopf U., Pust J.— Chem. Ber., 1965, 98, N 7, p. 2221—2235.
  655. Olofson R. A., Lotts K. D., Barber G. N.— Tetrahedron Lett., 1976, N 38, p. 3381—3384.
  656. Barber G. N., Olofson R. A.— Tetrahedron Lett., 1976, N 42, p. 3783—3786.
  657. Elphimoff-Felkin I., Sarada P.— Tetrahedron, 1975, 31, N 22, p. 2781—2785.
  658. Lilienblum W., Hoffmann R. W.— Chem. Ber., 1977, 110, N 10, S. 3405—3409.
  659. Schank K., Schroeder F., Weber A.— Liebigs Ann. Chem., 1973, N 4, S. 553—561.
  660. Abramovitch R. A., Alexanian V.— Heterocycles, 1974, N 3, p. 595—599.
  661. Sarver B., Jones M., Leusen A. M. van.— J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, N 21, p. 4771—4776.
  662. Abramovitch R. A., Alexanian V., Roy J.— J. Chem. Soc., Perkin I, 1977, N 19, p. 1928—1936.
  663. Schöllkopf U., Lerch A., Paust J.— Chem. Ber., 1963, 96, N 7, S. 2226—2234.
  664. Schöllkopf U., Gröth H.— Liebigs Ann. Chem., 1967, 709, N 1, S. 97—103.
  665. Schöllkopf U., Küppers H.— Tetrahedron Lett., 1963, N 3, p. 105—108.
  666. Ciganek E.— J. Org. Chem., 1965, 30, N 12, p. 4198—4201.

667. *Ciganek E.*—J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N 3, p. 652—654.
668. *Ciganek E.*—J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, N 9, p. 1979—1981.
669. *Ciganek E.*—J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, N 6, p. 1454—1457.
670. *Dötz K. H., Fischer E. O.*—Chem. Ber., 1972, 105, N 4, S. 1536—1541.
671. *Schweizer E. E., Creasy W. S.*—J. Org. Chem., 1971, 36, N 16, p. 2379—2381.
672. *Baboulene M., Sturtz G.*—Phosphorus, 1973, 2, N 3, p. 195—198.
673. *Trucant A., Le Corre M.*—Tetrahedron Lett., 1976, N 16, p. 1277—1280.
674. *Gaoni Y.*—Isr. J. Chem., 1971, 9, N 1, p. 63—69.
675. *Gaoni Y.*—Tetrahedron Lett., 1976, N 6, p. 503—506.
676. *Ершов Б. А., Ермаков О. А., Омельченко В. Н., Темникова Т. И.*—ЖОрХ, 1969, 5, № 9, с. 1588—1590.
677. *Conacher H. B. S., Gunstone F. D.*—Chem. Commun., 1967, N 19, p. 984—985.
678. *Apparu M., Barrelle M.*—Tetrahedron Lett., 1976, N 33, p. 2837—2840.
679. *Chatterjee A., Mallik R., Bandyopadhyay B.*—Tetrahedron Lett., 1973, N 19, p. 1683—1686.
680. *Conia J. M., Salaün J.*—Bull. Soc. chim. France, 1964, N 8, p. 1957—1959.
681. *Tabushi I., Kuroda Y.*—Tetrahedron, 1976, 32, N 9, p. 997—1000.
682. *Rappe C., Knutsson L.*—Acta chem. scand., 1967, 21, N 1, p. 163—167.
683. *Salaün J., Conia J. M.*—Tetrahedron Lett., 1968, N 43, p. 4545—4548.
684. *Brook P. R.*—Chem. Commun., 1968, N 10, p. 565—567.
685. *Salaün J., Conia J. M.*—Chem. Commun., 1970, N 20, p. 1330—1331.
686. *Conia J. M., Salaün J.*—Account Chem. Res., 1972, 5, N 1, p. 33—40.
687. *Barnier J. P., Denis J. M., Salaün J., Conia J. M.*—Chem. Commun., 1973, N 3, p. 103—104.
688. *Taylor K. G., Nichols V. N., Isaac R., Pointdexter G. S.*—J. Org. Chem., 1973, 39, N 12, p. 1761—1763.
689. *Buhr G.*—Chem. Ber., 1973, 106, N 11, S. 3544—3558.
690. *Salaün J., Carnier B., Conia J. M.*—Tetrahedron, 1973, 29, N 18, p. 2895—2902.
691. *Wiberg K. B.*—Tetrahedron, 1968, 24, N 3, p. 1083—1096.
692. *Barnier J. P., Denis J. M., Salaün J., Conia J. M.*—Tetrahedron, 1974, 30, N 11, p. 1405—1411.
693. *Salaün J., Carnier B., Conia J. M.*—Tetrahedron, 1974, 30, N 11, p. 1423—1426.
694. *Heine H.-J., Wendisch D.*—Liebigs Ann. Chem., 1976, N 3, S. 463—475.
695. *Yagoub A. K., Iskander G. M., Stansfield F.*—J. Chem. Soc., Perkin 1, 1977, N 6, p. 697—699.
696. *Бубнов Ю. Н. и др.*—ЖОХ, 1973, 43, № 1, с. 127—134.
697. *Бубнов Ю. Н. и др.*—ЖОХ, 1973, 43, N 1, с. 135—139.
698. *Bubnov Yu. N. et al.*—Tetrahedron Lett., 1971, N 14, p. 2153—2156.
699. *Михайлов Б. М.*—Успехи химии, 1976, 44, № 6, с. 1102—1135.
700. *Лукина М. Ю., Рудашевская Т. Ю., Несмеянова О. А.*—ДАН СССР, 1970, 190, № 5, с. 1109—1112.
701. *Несмеянова О. А., Рудашевская Т. Ю., Казанский Б. А.*—ДАН СССР, 1972, 207, № 6, с. 1362—1365.
702. *Несмеянова О. А., Рудашевская Т. Ю.*—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 7, с. 1562—1566.
703. *Несмеянова О. А., Рудашевская Т. Ю., Гринберг В. И.*—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 11, с. 2590—2592.
704. *Baumont K. B., Butler G. B.*—J. Org. Chem., 1972, 37, N 11, p. 1730—1732.
705. *Albert R. M., Butler G. B.*—J. Org. Chem., 1977, 42, N 3, p. 647—652.
706. *Roth H. J., Raie M. H.*—Tetrahedron Lett., 1970, N 28, p. 2445—2446.
707. *Wamhoff H.*—Chem. Ber., 1972, 105, N 3, S. 748—752.
708. *Ohkata K., Sakai T., Kubo Y., Hanafusa T.*—Chem. Commun., 1974, N 15, p. 580.
709. *Suginome H., Uchida T.*—Tetrahedron Lett., 1973, N 25, p. 2289—2294.
710. *Jørgensen W. L., Salem L.*—The Organic Chemists Book of Orbitals. N. Y.: Acad. Press, 1973, p. 371.
711. *Deakne C. A., Allen L. S., Laurie V. W.*—J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, N 5, p. 1343—1349.
712. *Deakne C. A., Allen L. C., Craig N. C.*—J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, N 12, p. 3895—3903.
713. *Декаприлевич М. О., Воронцова Л. Г.*—Ж. структ. химии, 1975, 16, № 5, с. 826—831.
714. *Декаприлевич М. О., Воронцова Л. Г.*—Ж. структ. химии, 1975, 16, № 3, с. 426—431.
715. *Meunier-Piret J., Meersche M.*—Bull. Soc. chim. Belg., 1971, 80, N 6, p. 475—479.
716. *Wang Yu., Stucky G. D.*—Acta crystallogr., 1973, 29B, N 6, p. 1255—1258.
717. *Meester M. A., Schenk H., MacGillivray G. H.*—Acta crystallogr., 1971, 27B, N 3, p. 630—634.
718. *Chesnut D. B., Marsh R. E.*—Acta crystallogr., 1958, 11, N 4, p. 413—422.

719. *Bernett W. A.*— J. Chem. Ed., 1967, 44, N 1, p. 17—24.
720. *Арбузов Б. А., Верещагин А. Н., Вульфсон С. Г., Монетина Л. А.*— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 2, с. 331—334.
721. *Арбузов Б. А. и др.*— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 9, с. 1174—1177.
722. *Арбузов Б. А. и др.*— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 10, с. 2239.
723. *Фенин В. Н. и др.*— ДАН СССР, 1975, 220, № 6, с. 1380—1383.
724. *Калабин Г. А., Кушнарев Д. Ф., Шостаковский С. М., Воронова Т. К.*— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 11, с. 2459—2463.
725. *Closs G. L., Klinger H. B.*— J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N 14, p. 3265—3266.
726. *Pittman C. H., Olah G. A.*— J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N 22, p. 5123—5132.
727. *Deno N. C. et al.*— J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N 20, p. 4533—4538.
728. *Lathan W. A., et al.*— Top. Curr. Chem., 1973, 40, N 1, p. 1—12.
729. *Marsmann H., Robert J. B. Van Wazer J. R.*— Tetrahedron, 1974, 27, N 12, p. 4377—4386.
730. *Tinland B.*— J. Mol. Struct., 1974, 8, N 3, p. 333—338.
731. *Van Catledge F. A. A.*— J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 4, p. 1173—1178.
732. *Фролов Ю. Л., Шостаковский С. М., Каган Г. И.*— Теор. и эксперим. химия, 1969, 5, № 2, с. 153—159.
733. *Ernst L., Schaefer T.*— Chem. Ber., 1972, 105, N 7, S. 2368—2374.
734. *Randic M., Maksic Z.*— Theor. chim. acta, 1965, 3, N 1, p. 59—67.
735. *Fritchie C. J.*— Acta crystallogr., 1966, 20, N 1, p. 27—32.
736. *Clark D. T.*— Theor. chim. acta, 1968, 10, N 2, p. 111—118.
737. *Dewar M. J., Klopman G.*— J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, N 13, p. 3089—3098.
738. *Preuss H., Diereksen G.*— Intern. J. Quant. Chem., 1967, 1, N 4, p. 361—365.
739. *Harada Y.*— Chem. Lett., 1974, N 11, p. 1081—1086.
740. *Shimizu K., Kato Ch., Yonedzawa T.*— Nippon kagaku dzassi, 1967, 88, N 10, p. 1050—1053.
741. *Jørgensen M. J., Leung T.*— J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, N 14, p. 3769—3774.
742. *Cunther H.*— Tetrahedron Lett., 1970, N 59, p. 5173—5176.
743. *Костиков Р. Р., Бобко Н. П., Дьяконов И. А.*— Реакционная способность орг. соединений, 1971, 8, № 4, вып. 1, с. 97—104.
744. *Shanshal Muthana.*— Theor. chim. acta, 1971, 20, N 4, p. 405—408.
745. *Cunther H., Wendisch D.*— Chem. Ber., 1971, 104, N 12, S. 3914—3919.
746. *Yoshida Z., Ogoshi H.*— Tetrahedron, 1970, 26, N 20, p. 4691—4696.
747. *Казбулатова Н. А., Яковлева Е. А., Исаева Г. Г., Шабаров Ю. С.*— ЖОрХ, 1971, 7, № 11, с. 2338—2342.
748. *Moutanolo G., Overberger C. G.*— J. Org. Chem., 1973, 38, N 4, p. 804—806.
749. *Комедантов М. И., Фомина Т. Б., Кузина Н. А., Домнин И. Н.*— ЖОрХ, 1974, 10, № 2, с. 215—219.
750. *Collet G., Leroy Э.*— J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1974, 71, N 11, p. 1033—1037.
751. *Кузнецов В. А. и др.*— ДАН СССР, 220, № 2, с. 376—378.
752. *Olah G. A., Spear R. J.*— J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, N 6, p. 1539—1546.
753. *Oyama K., Tidwell Th. T.*— J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, N 4, p. 947—951.
754. *Sorriso S. et al.*— J. Chem. Soc., Perkin II, 1976, N 4, p. 374—378.
755. *Nishida S.*— Chem. Commun., 1972, N 20, p. 1114.
756. *Pewes R. G.*— J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, N 22, p. 5605—5608.
757. *Stock L. M., Young P. E.*— J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, N 12, p. 4247—4255.
758. *Babler J. H., Coghlan M. J., Giachero D. J.*— J. Org. Chem., 1977, 42, N 12, p. 2172—2175.
759. *Levy G. C., Cargioli J. D., Race-la W.*— J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, N 21, p. 6238—6246.
760. *Olah G. A., White A. M.*— J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, N 21, p. 5801—5810.
761. *Olah G. A., Sarga Prakash G. K., Liang Gao.*— J. Org. Chem., 1977, 42, N 16, p. 2666—2671.
762. *Olah G. A., Schleyer P. V.* Carbonium Ions. N. Y.: Wiley — Intersci., 1972, v. 3, p. 1295.
763. *Wiberg K. B., Hess B. A., Ashe A. G.* Carbonium Ions. N. Y.: Wiley — Intersci., 1972, v. 3, p. 1201.
764. *Rhodes Y., Vargas L.*— J. Org. Chem., 1973, 38, N 23, p. 4077—4078.
765. *Brown H. C., Cleland J. D.*— J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, N 9, p. 2051—2052.
766. *Schleyer P. V. R. et al.*— J. Amer. Chem. Soc., 1974, 93, N 16, p. 3927—3933.
767. *Ree B. R., Martin J. C.*— J. Amer.



- Chem. Soc., 1970, 92, N 6, p. 1660—1666.
768. Rhodes Y. E., Di Fate V. G.—J. Chem. Soc., 1972, 94, N 21, p. 7582—7583.
  769. Andersen B., Schallner O., Meijere A. de.—J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, N 12, p. 3521—3522.
  770. Poulter C. D., Spillner C. J.—J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, N 24, p. 7591—7593.
  771. Pittman I. R. C. H., Olah G. A.—J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, № 22, p. 5123—5132.
  772. Deno N. C. et al.—J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N 20, p. 4533—4538.
  773. Bartell L. S., Guillory J. P.—J. Chem. Phys., 1965, 43, N 2, p. 647—653.
  774. Bartell L. S., Guillory J. P., Parks A. T.—J. Phys. Chem., 1965, 69, N 9, p. 3043—3048.
  775. Hoffmann R.—J. Chem. Phys., 1964, 40, N 9, p. 2480—2488.
  776. Hoffman R.—Tetrahedron Lett., 1965, N 43, p. 3819—3824.
  777. Nisida S., Moritani J., Teraji T.—J. Org. Chem., 1973, 38, N 10, p. 1878—1885.
  778. Karabatsos G. J., Hsi N.—J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N 13, p. 2864—2870.
  779. Polissier M. et al.—Tetrahedron, 1971, 27, N 14, p. 3271—3284.
  780. Brown R. S., Traylor T. G.—J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 24, p. 8025—8032.
  781. Frimer A. A., Rot D., Sprecher M.—Tetrahedron Lett., 1977, N 22, p. 1927—1930.
  782. Bourmanne J. C., Leroy G., Weiler J.—Tetrahedron, 1970, 26, N 10, p. 2281—2289.
  783. Алексанян В. Т. и др.—Оптика и спектроск., 1959, 7, № 1, с. 178—186.
  784. Трещова Е. Г., Сейн У Ии, Болесов И. Г., Левина Р. Я.—Вестн. МГУ. Сер. хим., 1972, № 3, с. 282—286.
  785. Трещова Е. Г., Сейн У Ии, Болесов И. Г., Левина Р. Я.—ЖОрХ, 1970, 6, № 11, с. 2358—2359.
  786. Pews R. G.—Abstracts 155th National Meeting of the American Chemical Society. San Francisco, Calif., April, 1968, p. 108.
  787. Pews R. G., Ojha N. D.—Chem. Commun., 1970, N 16, p. 1033—1034.
  788. Pews R. G., Ojha N. D.—J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, N 22, p. 5769—5773.
  789. Pews R. G.—J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, N 22, p. 5605—5608.
  790. Яновская Л. А. и др.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 9, с. 2144—2145.
  791. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А.—Дипольные моменты в органической химии. М.: Химия, 1968, с. 246.
  792. Осипов О. А.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, № 12, с. 2662—2665.
  793. Januszewski H., Stefaniak O., Urban-ski T.—Rocz. chem., 1971, 44, N 1, p. 236—239.
  794. Вережагин А. Н., Вульфсон С. Г., Донскова А. Н., Савин В. И.—ДАН СССР, 1974, 215, № 2, с. 339—342.
  795. Trachtenberg E. N., Odian G.—J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, N 15, p. 4018—4022.
  796. Fuchs R., Kaplan C. A., Bloomfield J. J., Hatch L. E.—J. Org. Chem., 1962, 27, N 3, p. 733—736.
  797. Šmejkal J., Joněš J., Farkaš F.—Coll., 1960, 25, N 7, p. 1746—1750.
  798. McDonald R. N., Reitz R. R.—J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, N 25, p. 8144—8155.
  799. Fuchs R., Kaplan C. A., Bloomfield J. I., Hatch L. E.—Org. Chem., 1963, 28, N 4, p. 910—912.
  800. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1966, с. 470.
  801. Домбровский В. А., Хусид А. Х., Яновская Л. А., Кучеров В. Ф.—Изв. АН СССР, Сер. хим., 1973, № 4, с. 782—787.
  802. Wijnen W. Th. van, Steinberg H., Boer Th. J. de.—Tetrahedron, 1972, 28, N 21, p. 5423—5432.
  803. Deno N. C. et al.—J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N 20, p. 4533—4538.
  804. Pittman Ch., Olah G. A.—J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87, N 22, p. 5123—5132.
  805. Yonezawa T., Nakatsuji H., Kato H.—Bull. Chem. Soc. Jap., 1966, 39, N 12, p. 2788—2792.
  806. Schleyer P., Dine J. W., van.—J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, N 10, p. 2321—2322.
  807. Landgrebe J. A., Becker L. W.—J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, N 2, p. 395—400.
  808. Lauher J. W., Iberg J. A.—J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, N 3, p. 561—567.
  809. Shono T., Nishiguchi I., Oda R.—J. Org. Chem., 1970, 35, N 1, p. 42—46.
  810. Breslow R., Groves J. T.—J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, N 4, p. 984—987.
  811. Olah G. A., Kelly D. P., Jewell C. R., Porter R. D.—J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, N 8, p. 2544—2546.

812. Swatton D. W., Hart H.— J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, N 19, p. 5075—5076.
813. Salaün J.— J. Org. Chem., 1976, 41, N 7, p. 1237—1240.
814. Hart H., Love I. M. A.— J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, N 23, p. 6264—6266.
815. Schleyer P. V. R. et al.— J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, N 1, p. 125—133.
816. Schleyer P. V. R., Slivinski W. F., Su T. M.— J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, N 1, p. 133—145.
817. Olah G. A., Westerman P. W.— J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 22, p. 7530—7531.
818. Yankee E. W., Badea F. D., Howe N. F., Cram D. J.— J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 13, p. 4210—4219.
819. Hehre W. J., Hiberty P. C.— J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, N 1, p. 302—304.
820. Reick H. J., Renga J. M.— Tetrahedron Lett., 1974, N 32, p. 2747—2750.
821. Salaün J.— J. Org. Chem., 1977, 42, N 1, p. 28—32.
822. Salaün J.— J. Org. Chem., 1978, 43, N 14, p. 2809—2815.
823. Andrist A. H.— J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 22, p. 7531—7533.
824. Wolf J. F., Harch P. G., Taft R. W., Hehre W. J.— J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, N 10, p. 2902—2904.
825. Olah G. A., Westerman P. W., Nishimura J.— J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, N 11, p. 3548—3559.
826. Olah G. A., Liang G.— J. Org. Chem., 1975, 40, N 14, p. 2108—2116.
827. Olah G. A., Spear R. J., Hiberty Ph. C., Hehre W. J.— J. Amer. Chem. Soc., 1976, N 24, p. 4770—4775.
828. Apeloig Y., Schleyer R. R., Popple J. A.— J. Org. Chem., 1977, 42, N 18, p. 3004—3011.
829. Salaün J.— J. Org. Chem., 1976, 41, N 7, p. 1237—1240.
830. Brown H. C., Cleveland J. D.— J. Org. Chem., 1976, 41, N 10, p. 4792—4799.
831. Brown H. C., Peters E. N.— J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, N 6, p. 1712—1716.
832. Sasaki T., Eguchi S., Ohno M., Umemuru T.— Chem. Lett., 1972, N 6, p. 503—506.
833. Volz H., Shin J.-H., Streicher H.— J.— Tetrahedron Lett., 1975, N 15, p. 1297—1300.
834. Brown H. C., Peters E. N.— J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, N 2, p. 505—510.
835. Creary X. G.— J. Org. Chem., 1976, 41, N 23, p. 3740—3743.
836. Dauben W. J., Berezin J. U.— J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, N 14, p. 3449—3452.
837. Walborsky H. M., Collins P. C.— J. Org. Chem., 1976, 41, N 6, p. 940—946.
838. Pete J. P.— Bull. Soc. chim. France, 1967, N 1, p. 357—370.
839. Goodmann A. L., Eastmann R. H.— J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N 5, p. 908—911.
840. Strait L. A., Jambotkar D., Ketcham R., Hrenoff M.— J. Org. Chem., 1966, 31, N 12, p. 3976—3979.
841. Jørgenson M. J., Leung T.— J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, N 14, p. 3769—3774.
842. Heathcock C. H., Poulter S. P.— J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, N 14, p. 3766—3769.
843. Mohrbacher R. J., Cromwell N. M.— J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, N 2, p. 401—408.
844. Pierre J. I., Arnaud P.— C. r., 1966, 263B, N 8, p. 557—559.
845. Петухов В. А., Сейн У Ии, Болесов И. Г., Левина Р. Я.— ЖОрХ, 1971, 7, № 8, с. 1626—1628.
846. Домбровский В. А. Синтез и некоторые свойства функционально замещенных циклопропанов: Автореф. канд. дис... хим. наук. М.: Ин-т орг. химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, 1973.
847. Martinelli L. et al.— J. Org. Chem., 1972, 37, N 14, p. 2278—2281.
848. Verbit I., Inouye Y.— J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, N 22, p. 5717—5718.
849. Jørgenson M. J., Gonzenbach H. U.— Helv. chim. acta, 1970, 53, N 4, S. 1421—1424.
850. Schöllkopf H.— Angew. Chem., Int. Ed., 1968, 7, N 8, S. 588.
851. Gibson D. H., Puy Ch. H. de.— Chem. Rev., 1974, 74, N 6, p. 605—624.
852. Denis J. M., Girard C., Conia J. M.— Synthesis, 1972, N 10, p. 549—551.
853. Salaün J., Conia J. M.— Tetrahedron Lett., 1972, N 28, p. 2849—2852.
854. Salaün J., Garnier B., Conia J. M.— Tetrahedron, 1974, 30, N 11, p. 1413—1422.
855. Templetekh J. F., Mie C. W.— Tetrahedron Lett., 1971, N 42, p. 3955—3958.
856. Koster R., Arora S., Binga P.— Angew. Chem., 1969, 81, N 5, S. 185—186.
857. Birch A. J., Keeton R.— Austral. J. Chem., 1971, 24, N 2, p. 331—341.
858. Howell B. A., Jennett J. G.— J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, N 3, p. 798—800.
859. Magrane J. K., Cottle D. L.—

- J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, N 3, p. 484—487.
860. Stahl G. W., Cottle D. L. — J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, N 9, p. 1782—1783.
  861. Kochi J. K., Singleton D. M. — J. Org. Chem., 1968, **33**, N 3, p. 1027—1034.
  862. Gerdil R. — Helv. chim. acta, 1970, **53**, N 10, S. 2100—2102.
  863. Longone D. T., Wright W. D. — Tetrahedron Lett., 1969, N 33, p. 2859—2862.
  864. Turro W. J. — Account Chem. Res., 1969, **2**, N 1, p. 25—32.
  865. Wasserman H. H., Clagett D. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1966, **88**, N 22, p. 5368—5369.
  866. Wasserman H. H., Cochoy R. E., Bard N. S. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, **91**, N 9, p. 2375—2376.
  867. Bakker B. H., Steinberg H., Boer Th. J. de. — Rec. trav. chim., 1975, **94**, N 2, p. 50—58.
  868. Tilborg W. J. M. van, Steinberg H., Boer Th. J. de. — Rec. trav. chim., 1974, **93**, N 11, p. 290—293.
  869. Tilborg W. J. M. van, Steinberg H., Boer Th. J. de. — Rec. trav. chim., 1974, **93**, N 11, p. 294—297.
  870. Tilborg W. J. M., van, Steinberg H., Boer Th. J. de. — Synth. Commun., 1973, **3**, p. 189—196.
  871. Shields T. C., Gardner P. D. — J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, N 21, p. 5425—5428.
  872. Тищенко И. Г., Куликович О. Г., Глазков Ю. В. — ЖОрХ, 1975, **11**, № 3, с. 581—585.
  873. Try H. J., Scoggins R. — Tetrahedron Lett., 1972, N 40, p. 4079—4082.
  874. Smueszkowicz J., Duchamp D. J., Cedra E., Childester C. G. — Tetrahedron Lett., 1969, N 17, p. 1309—1312.
  875. Wasserman H., Baird M. S. — Tetrahedron Lett., 1971, N 40, p. 3721—3724.
  76. Brown H. C., Rhodes S. P. — J. Amer. Chem., 1969, **91**, N 15, p. 4306—4307.
  877. Salain J., Conia J. M. — Tetrahedron Lett., 1972, N 28, p. 2849—2852.
  878. Chen F., Ainsworth C. — J. Amer. Chem. Soc., 1972, **94**, N 11, p. 4037—4038.
  879. Schöllkopf U., Klippers H. — Tetrahedron Lett., 1963, N 2, p. 105—110.
  880. Hamon D. R. G., Sinclair R. W. — Chem. Commun., 1968, N 15 p. 890—891.
  881. Vecht J. R., van der, Steinberg, H., Boer Th. J. de. — Rec. trav. chim., 1971, **96**, N 12, p. 313—314.
  882. Parham W. E., Dooley J. T., Meilahn M. K., Greidamus J. W. — J. Org. Chem., 1969, **34**, N 5, p. 1474—1477.
  883. Brophy J. J., Griffin G. W. — Tetrahedron Lett., 1970, N 7, p. 493—496.
  884. Fischer E. O., Dotz K. K. — Chem. Ber., 1970, **103**, N 4, S. 1273—1278.
  885. Moss R. A., Huselton J. K. — Chem. Commun., 1976, N 22, p. 950—951.
  886. Le Goaller R., Pierre J.-L. — C. r., 1974, **279C**, N 18, p. 785—787.
  887. Jefford Ch. W., Boschung A. W. — Helv. chim. acta, 1976, **59**, N 3, S. 962—969.
  888. Tilborg W. J. van, Steinberg H., Boer Th. J. de. — Rec. trav. chim., 1974, **93**, N 11, p. 287—289.
  889. Horspool W. M., Thomson B. J. — J. Chem. Soc., Perkin I, 1977, N 3, p. 1869—1872.
  890. Schaffstall A. M. — J. Org. Chem., 1975, **40**, N 23, p. 3444—3445.
  891. Гуляев А. М., Сулейманов Т. Н.; Лишанский И. С.; Сафранова Г. М. — Азерб. хим. ж., 1976, № 1, с. 78—80.
  892. Olah G. A., Noima M., Kerekes I. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, N 3, p. 925—927.
  893. Tse-Lok Ho. — Synthesis, 1973, N 6, p. 347—354.
  894. Yong L. B., Trahanovsky W. S. — J. Org. Chem., 1967, **32**, N 7, p. 2349—2350.
  895. Венус-Данилова Е. Д., Казимирова В. Ф. — ЖОХ, 1938, **8**, № 8, с. 1438—1440.
  896. Lee C. C., Cessna A. I., Frost M. K. — Can. J. Chem., 1965, **43**, N 10, p. 2924—2927.
  897. Lee C. C., Bhardwaj J. S. — Can. J. Chem., 1963, **41**, N 4, p. 1031—1033.
  898. Crombie L., Crosslay J. — J. Chem. Soc., 1963, N 10, p. 4983—4984.
  899. Smart B. E. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, N 3, p. 927—929.
  900. Stein C. A., Morton T. H. — Tetrahedron Lett., 1973, N 49, p. 33—36.
  901. Rocquet F., Sevin A. — Bull. Soc. chim. France, 1974, N 5/6, p. 895—899.
  902. Левина П. Я., и др. — ЖОрХ, 1977, **13**, № 1, с. 60—63.
  903. Doyle M. P. et al. — J. Amer. Chem. Soc., 1973, **95**, N 18, p. 5988—600.
  904. Иванский В. И., Дьяконова И. А., Гундалова Т. М. — ЖОрХ, 1967, **3**, № 7, с. 1341—1342.
  905. Poulter C. D., Spillner Ch. J. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, **96**, N 24, p. 7591—7593.
  906. Mandell L., Johnston J. C., Day R. A. — J. Org. Chem., 1978, **43**, N 8, p. 1616—1617.

907. Moss R. A., Shulman F. C.—Tetrahedron, 1968, 24, N 7, p. 2881—2895.
908. Smolinski S., Dybek B., Mroczek A.—Rocz. chem., 1970, 44, N 3, p. 527—530.
909. Elphimow-Pelkin I., Sarda P.—Tetrahedron, 1975, 31, N 22, p. 2785—2790.
910. Miyano S., Matsumoto Y.—Chem. Commun., 1975, N 9, p. 364—365.
911. Дьяконов И. А. и др.—ЖОрХ, 1969, 5, № 7, с. 1227—1238.
912. Wenkert E., Goodwin Th. E., Rana B. C.—J. Org. Chem., 1977, 42, N 12, p. 2137—2141.
913. Hanack M., Eusslin H.-M.—Liebigs Ann. Chem., 1968, 713, N 4, S. 49—64.
914. Nishida S., Fushini K., Tsuji T.—Chem. Commun., 1973, N 15, p. 525—526.
915. Mison P., Thomalla M.—C. r., 1976, 283C, N 13, p. 601—604.
916. Rousseau G., Le Perchec P., Conia J. M.—Tetrahedron Lett., 1977, N 29, p. 2517—2520.
917. Muck D. L., Wilson E. R.—J. Org. Chem., 1968, 33, N 1, p. 419—422.
918. Kuehne M. E., King J. C.—J. Org. Chem., 1973, 38, N 2, p. 304—311.
919. Burmgardner C. L., Lawton E. L., Carver J. C.—J. Org. Chem., 1972, 37, N 3, p. 407—409.
920. Zuagg H. E., Michals R. J.—J. Org. Chem., 1966, 31, N 5, p. 1332—1335.
921. Левина Р. Я., Болесов И. Г., Сурмина Л. С., Галайперн М. Г.—Вестн. МГУ, 1971, № 2, с. 201—204.
922. Smith A. B., Brodsky L., Wolf S.—Chem. Commun., 1975, N 13, p. 509—510.
923. Болесов И. Г., Сурмина Л. С., Южакова О. Н., Левина Р. Я.—ЖОрХ, 1969, № 5, № 8, с. 1510—1511.
924. Wallorsky H. M., Ronman P. E.—J. Org. Chem., 1973, 38, N 24, p. 4213—4214.
925. Wenkert E., Berges D. A.—J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, N 10, p. 2507—2509.
926. Kaiser C. et al.—J. Org. Chem., 1962, 27, N 3, p. 768—773.
927. Болесов И. Г. и др.—ЖОрХ, 1974, 10, № 10, с. 2107—2113.
928. Konzelman L. M., Conley R. T.—J. Org. Chem., 1968, 33, N 10, p. 3828—3838.
929. Bunce S. C., Clemans S. D., Bennett B. A.—J. Org. Chem., 1975, 40, N 7, p. 961—963.
930. Tilberg W. J. M. van, Dooyewaard G., Steinberg H., Boer Th. J. de.—Tetrahedron Lett., 1972, N 17, p. 1677—1680.
931. Quast H., Stawiz J.—Tetrahedron Lett., 1977, N 31, p. 2709—2712.
932. Jongejan E., Tilborg W. J. M., Steinberg H., Boer Th. J. de.—Rec. trav. chim., 1977, 96, N 2, p. 40—41.
933. Szeimies G., Siefken U., Rimck R.—Angew. Chem. (Intern. Ed.), 1973, 12, N 2, S. 161—162.
934. Адров И. М. и др.—ЖОрХ, 1976, 12, № 8, с. 1827—1828.
935. Bumgardner C. L.—J. Org. Chem., 1964, 29, N 3, p. 767—768.
936. Харичева Э. М. Циклопропаны с экзозигматическими двойными связями.—В кн.: Современные проблемы органической химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974, вып. 2, с. 68—82.
937. Knight A. R., Strausz O. P., Gunning H. E.—J. Amer. Chem. Soc., 1963, 85, N 8, p. 1207—1208.
938. Brandsma L.—Rec. trav. chim., 1970, 89, N 4, p. 593—597.
939. Tomita H.—Chemistry (Japan), 1975, 30, N 2, p. 163—167.
940. Kondo K., Ohma I.—Bull. Chem. Soc. Jap., 1975, 48, N 5, p. 1490—1492.
941. Masuda T., Numata T., Furukawa N., Oae S.—Chem. Lett., 1977, N 7, p. 745—747.
942. Schöllkopf U., Ruban E., Tonne P., Riedel K.—Tetrahedron Lett., 1970, N 58, p. 5077—5080.
943. Goralski Ch. T.—J. Org. Chem., 1972, 37, N 14, p. 2354—2355.
944. Truce W. E., Badger V. V.—J. Org. Chem., 1964, 29, N 11, p. 3277—3280.
945. Rynbrandt R. H., Dutta E. E., Chidestra C. D.—J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, N 16, p. 4882—4886.
946. Хусид А. Х., Крыштал Г. В., Кучеров В. Ф., Яновская Л. А.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 2, с. 415—419.
947. Khusid A. Kh., Kryshthal G. V., Kuchеров V. F., Yanovskaya L. A.—Tetrahedron Lett., 1977, N 11, p. 907—910.
948. Khusid A. Kh. et. al.—Tetrahedron, 1977, 33, N 1, p. 77—84.
949. Яновская Л. А., Юфим С. С., Кучеров В. Ф.—Химия ацеталей. М.: Наука, 1975, с. 275.
950. Huber M. K., Martin R., Rey M., Dreiding A. S.—Helv. chim. acta, 1977, 60, N 5, S. 1781—1800.
951. Marino J. P., Kaneko T.—Tetrahedron Lett., 1973, N 40, p. 3975—3978.
952. Brown J. M., Golding B. T., Stofko J. J.—J. Chem. Soc., Perkin II, 1978, N 5, p. 436—441.

953. Болесов И. Г. и др.—ЖОрХ, 1969, 5, № 2, с. 385.
954. Danishevsky S., Rovnyak D.—J. Org. Chem., 1974, 39, N 19, p. 2924—2925.
955. Яновская Л. А., Домбровский В. А., Кучеров В. Ф.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, № 4, с. 901—903.
956. Wulfson D. S., Smith L. I., Rogier E. R.—J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, N 8, p. 3831—3840.
957. Smith L. I., Rogier E. R.—J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, N 8, p. 3831—3837.
958. Maeden F. P. B. van der, Steinberg H., Boer Th. J. de.—Rec. trav. chim., 1972, 91, N 43, p. 221—223.
959. Хусид А. Х., Крышталъ Г. В., Кучеров В. Ф., Яновская Л. А.—Изв. АН СССР, Сер. хим., 1977, № 3, с. 692—695.
960. Billups W. E., Cross J. H., Blake-ney A. J.—J. Org. Chem., 1975, 40, N 12, p. 1848—1849.
961. Maeden F. P. B. van der, Steinberg H., Boer Th. J. de.—Rec. trav. chim., 1971, 90, N 5, p. 423—428.
962. Arnold Z.—Chem. Commun., 1967, N 6, p. 299—300.
963. Erickson K. L., Gordon S. B.—J. Org. Chem., 1973, 38, N 7, p. 1431—1433.
964. Hiraoka H.—Tetrahedron, 1973, 29, N 19, p. 2955—2962.
965. Crombie L., Kneen D., Pattenden G.—Chem. Commun., 1976, N 2, p. 66—68.
966. Sasaki T., Eguchi S., Ohno M., Umemura T.—J. Org. Chem., 1973, 38, N 24, p. 4095.
967. Traas P. C., Boelens H., Takken H. J.—Rec. trav. chim., 1976, 95, N 3, p. 57—66.
968. Julia S., Julia M., Thchen S. Y.—Bull. Soc. chim. France, 1964, N 7, p. 3207—3210.
969. Traas P. C., Boelens H., Takken H. J.—Tetrahedron Lett., 1977, N 23, p. 2027—2030.
970. Grignon-Dubois M., Dunogues J., Calas R.—Synthesis, 1976, N 11, p. 737—738.
971. Köbrich G., Merkel D.—Chem. Ber., 1972, 105, N 5, S. 1683—1693.
972. Hahn R. C., Kurtz D. W.—J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 20, p. 6723—6727.
973. Левина Р. Я. и др.—ЖОрХ, 1977, 13, N 1, с. 63—69.
974. Nada E., Nakai T., Okawara M.—Chem. Lett., 1977, N 9, p. 1121—1124.
975. Khahra A. S., Mitra R. B.—Indian J. Chem., 1976, 14B, N 6, p. 716—718.
976. Schmidt A., Schirmer U., Co-  
nia J. M.—Chem. Ber., 1976, 109, N 7, S. 2588.
977. Якушкина Н. И. и др.—ЖОрХ, 1976, 12, № 10, с. 2141—2144.
978. Левина Р. Я., Зайцева Л. Г., Аве-зова И. Б., Болесов И. Г.—ЖОрХ, 1972, 8, № 5, с. 1105.
979. Syoko T., Naruni M., Oku A., Oda P.—J. Chem. Soc. Jap., Industr. Sec., 1966, 69, N 8, p. 1488—1490.
980. Subbotin O. A., et al.—Org. Magn. Res., 1972, 4, N 1, p. 53—57.
981. Brown H. C., Subba Rao B. S.—J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, N 20, p. 5377—5380.
982. Shono T., Kimura M., Oku A., Oda R.—J. Chem. Soc. Jap., 1966, 69, N 11, p. 2147—2149.
983. Brown H. C., Tsukamoto A.—J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N 6, p. 1089—1095.
984. Brown H. C., Tsukamoto A.—J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, N 8, p. 2016—2017.
985. Wiberg K., Lavanish J. M.—J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, N 22, p. 5272—5275.
986. Brown H. C., Gard C. P.—J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, N 6, p. 1085—1088.
987. Иванский В. И., Максимов В. И.—ЖОрХ, 1972, 8, № 1, с. 52—54.
988. Левина Р. Я., Болесов И. Г., Сейн У Ии, Самойлова Н. П.—ЖОрХ, 1966, 2, № 10, с. 1897.
989. Болесов И. Г., Сейн У Ии, Самойлова Н. П., Левина Р. Я.—Вестн. МГУ, 1968, № 4, с. 77—80.
990. Toccanne J. F., Bergmann R. G.—Tetrahedron, 1972, 28, N 2, p. 373—387.
991. Crandall J. K., Keyton D. J.—Chem. Commun., 1968, N 18, p. 1069—1070.
992. Krull I. S.—Org. Prep. and Proc., 1972, 4, N 3, p. 119—121.
993. Kussanyt J., Furth B., Morizer P.—Tetrahedron Lett., 1973, N 35, p. 9459—9462.
994. Szlimies C., Harnisch J.—Chem. Commun., 1973, N 19, p. 739—740.
995. Quast H., Staurtz J.—Tetrahedron Lett., 1976, N 42, p. 3803—3806.
996. Kelder J., Geenevasen J. A., Gerfontein H.—Synth. Commun., 1972, 2, N 3, p. 125—128.
997. Den Besten I. E., Nardi J. C., Cor-kins H. G.—J. Chem. Eng. Data, 1970, 15, N 3, p. 453—454.
998. Дьяконов И. А., Комендантов М. И., Сысорова Г. Н.—ЖОрХ, 1969, 5, № 1, с. 179—180.
999. Danishevsky S., Dynak J.—Tetra-  
hedron Lett., 1975, N 1, p. 79—80.
1000. Perkins M. J., Peynircioglu N. B.,

- Smith B. V.—Tetrahedron Lett., 1975, N 47, p. 4165—4166.
1001. Köbrich G., Merkel D.—Liebigs Ann. Chem., 1972, 761, N 6/7, S. 50—66.
1002. Sobti R., Dev S.—Tetrahedron, 1974, 30, N 16, p. 2927—2930.
1003. Волков Ю. П., Хачатурьян Л. Н.—ЖОрХ, 1968, 4, № 8, с. 1398—1401.
1004. Аевсов И. Б., Болесов И. Г., Левина П. Я.—ЖОрХ, 1974, 10, № 10, с. 2114—2117.
1005. Kondo K., Matsui K., Takahata Y.—Tetrahedron Lett., 1976, N 48, p. 4359—4362.
1006. Balckstrom F., Che J.—Chem. Commun., 1976, N 12, p. 467—477.
1007. Boldt P., Schulz L., Etzemuller J.—Chem. Ber., 1967, 100, N 4, S. 1281—1288.
1008. Kawabata N., Naka M., Yamashita S.—J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, N 9, p. 2676—2677.
1009. Bernabe M., Cuevas O., Fernandez-Alvarez E.—Synthesis, 1977, N 3, p. 191—193.
1010. Ranfainf J., Calas B., Fabra J. M., Giral I.—Tetrahedron Lett., 1974, N 15, p. 1439—1442.
1011. Yeong-Ho Chang, Pinnick H. W.—J. Org. Chem., 1978, 43, N 2, p. 373—374.
1012. Trost B. M. et al.—J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, N 9, p. 3080—3087.
1013. Schmidt A., Köbrich G.—Tetrahedron Lett., 1974, N 30, p. 2561—2564.
1014. Bauer D., Köbrich G.—Chem. Ber., 1976, 109, N 6, S. 2185—2196.
1015. Corey E. J., Ulrich P.—Tetrahedron Lett., 1975, N 43, p. 3685—3688.
1016. Braun M., Dammann R., Seebach D.—Chem. Ber., 1975, 108, N 7, S. 2368—2373.
1017. Marino J. P., Browne L. J.—Tetrahedron Lett., 1976, N 37, p. 3241—3244.
1018. Marino J. P., Browne L. J.—J. Org. Chem., 1976, 41, N 22, p. 3629—3632.
1019. Masuda T., Furukawa N., Oae Sh.—Chem. Lett., 1977, N 8, p. 1103—1106.
1020. Smart B. E.—J. Org. Chem., 1976, 41, N 14, p. 2377—2379.
1021. Шостаковский С. М.—Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 1, с. 125—132.
1022. Hiyama T., Takehara S., Kitatani V., Nozaki H.—Tetrahedron Lett., 1974, N 37, p. 3295—3296.
1023. Stewart J. M., Pagenkopf G. K.—J. Org. Chem., 1969, 34, N 1, p. 7—14.
1024. Merrill R. E., Allen J. L., Abramovich A., Negishi E.—Tetrahedron Lett., 1977, N 12, p. 1019—1022.
1025. Grieco P. A., Ohfuné Y.—J. Org. Chem., 1978, N 13, p. 2720—2721.
1026. De Puy C. H., McGirk R. H.—J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, N 4, p. 1121—1132.
1027. De Puy C. H., Klein R. A., Klark G. P.—J. Org. Chem., 1974, 39, N 4, p. 483—486.
1028. Martinez A. M., Cushmac G. E., Rocco J.—J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, N 22, p. 6502—6507.
1029. Bakker B. H., Reintsbok Th., Steinberg H., Boer Th. J. de.—Rec. trav. chim., 1977, 96, N 2, p. 31—34.
1030. Bakker B. H., Steinberg H., Boer Th. J. de.—Rec. trav. chim., 1976, 95, N 1, p. 274—277.
1031. Priddy D., Reush W.—Tetrahedron Lett., 1970, N 30, p. 2637—2640.
1032. Murai Sh., Seki Y.—Chem. Commun., 1974, N 24, p. 1032—1033.
1033. Hoffmann T. D., Cram D. J.—J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, N 4, p. 1009—1020.
1034. Nickon A., Lambert J. L., Williams R. V., Westuik M. H.—J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, N 12, p. 3354—3360.
1035. Wharton P. S., Fritzberg A. F.—J. Org. Chem., 1972, 37, N 12, p. 1899—1902.
1036. Schaafsma S. E., Steinberg H., Boer Th. J. de.—Rec. trav. chim., 1966, 85, N 1, p. 70—72.
1037. De Puy C. H., Jones H. L., Moore W. M.—J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 2, p. 477—481.
1038. Smoth W. B., Barnard G. D., Shapiro M. J., Prolux Th. W.—J. Org. Chem., 1977, 42, N 6, p. 1071—1073.
1039. Cram D. J., Ratajczak A.—J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, N 8, p. 2198—2200.
1040. Cram D. J., Yankee E. W.—J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, N 11, p. 6328—6329.
1041. Болесов И. Г., Гладырь С. А., Козьмин А. С., Левина Р. Я.—ЖОрХ, 1970, 6, № 12, с. 2431—2434.
1042. Болесов И. Г.—ЖОрХ, 1974, 10, № 10, с. 2107—2113.
1043. Cannon J. G., Garst J. E.—J. Org. Chem., 1975, 40, N 2, p. 182—184.
1044. Rynbrandt R. H., Dutton F. E.—J. Org. Chem., 1975, 40, N 12, p. 3079—3081.
1045. Pereyre M., Godet J.-Y.—Tetrahedron Lett., 1970, N 42, p. 3653—3656.
1046. Godet J. Y., Pereyre M.—Bull. Soc. chim. France, 1976, N 8/9, p. 1105—1109.
1047. Augustin R. L., Pinto F. G.—J. Org. Chem., 1975, 40, N 1, p. 115—117.

1048. Deno N. C. et al.— J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, N 12, p. 3700—3703.
1049. Groger C., Musco H.— Angew. Chem., 1976, 88, N 13, S. 415.
1050. Bertrand M., Maurin R.— C. r., 1965, 260, N 23, p. 6122—6125.
1051. Pasto D. J., Chen A.— J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, N 10, p. p. 2562—2567.
1052. Barlet R., Vo-Quang Y.— Bull. Soc. chim. France, 1969, N 10, p. 3729—3760.
1053. Hiyama T., Mishima T., Kitani K., Nozaka H.— Tetrahedron Lett., 1974, N 37, p. 3297—3300.
1054. Skattebol L.— J. Org. Chem., 1966, 31, N 5, p. 1554—1559.
1055. Seyferth D., Julia I. F.— J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, N 11, p. 2938—2943.
1056. Ando W.— Tetrahedron Lett., 1969, N 12, p. 929—932.
1057. Dowd P., Kany K.— Chem. Commun., 1974, N 3, p. 258—263.
1058. Grieco P. A., Finkelhor R.— J. Org. Chem., 1973, 38, N 11, p. 2100—2107.
1059. Danishefsky S., Rovnyak G.— Chem. Commun., 1972, N 14, p. 820—821.
1060. Stuart J. M., Olson D. R.— J. Org. Chem., 1968, 33, N 12, p. 5434—5436.
1061. Miyaura N., Itoh M., Sasaki N., Suzuki A.— Synthesis, 1975, N 5, p. 317—318.
1062. Tocanna J.— Tetrahedron, 1972, 28, N 2, p. 373—380.
1063. Danishefsky S., Rovnyak G.— J. Org. Chem., 1975, 40, N 1, p. 114—115.
1064. Katzenellenbogen J. A., Utaganit Th.— Tetrahedron Lett., 1972, N 15, p. 1475—1476.
1065. Mihailovic M., Bosnjak A., Cekobic Z.— Helv. chim. acta, 1976, 59, N 3, S. 475—480.
1066. Seebach D., Braun M., Preez N. D.— Tetrahedron Lett., 1973, N 36, p. 3509—3512.
1067. Rubottom C. M., Marrero R., Krueger D. S., Schreiner J. L.— Tetrahedron Lett., 1977, N 46, p. 4013—4016.
1068. Hanafusa T. et al.— Chem. Commun., 1974, N 2, p. 73—74.
1069. Hixon S. S.— Chem. Commun., 1974, N 17, p. 681—682.
1070. Hiyama T., Koide H., Nozaki H.— Tetrahedron Lett., 1973, N 24, p. p. 2143—2144.
1071. Descroins Ch., Samain D.— Tetrahedron Lett., 1976, N 10, p. 745—746.
1072. Fletcher Th. W., Szabo L. J., Koenig L. J.— J. Org. Chem., 1976, 41, N 11, p. 2038—2039.
1073. Conia J. M., Robson M. J.— Angew. Chem., 1975, 87, N 14, S. 505—516.
1074. Salaün J., Garnier B., Conia J. M.— Tetrahedron, 1974, 30, N 11, p. 1413—1421.
1075. Bartsch H., Hecker E.— Liebigs Ann. Chem., 1969, 725, N 7, S. 142—153.
1076. Pauksteilis J. V., Kao J. L.— J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, N 13, p. 4783—4784.
1077. Denis J. M., Conis J. M.— Tetrahedron Lett., 1972, N 45, p. 4593—4596.
1078. Barnier J. P. et al.— Tetrahedron Lett., 1973, N 20, p. 1747—1750.
1079. Ried W., Kunkel W.— Liebigs Ann. Chem., 1968, 717, N 8, S. 54—59.
1080. Trost B. M., Keelly D., Bogdanowicz M. J.— J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 9, p. 3068—3070.
1081. Trost B. M.— Account Chem. Res., 1974, 7, № 3, p. 85—92.
1082. Trost B. M., Keelly D.— J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, N 4, p. 1252—1254.
1083. Trost B. M., Keelly D., Arndt H. C., Bogdanowicz M. J.— J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, N 9, p. 3088—3100.
1084. Bourelle-Wagnier F.— Tetrahedron Lett., 1974, N 17, p. 1589—1592.
1085. Laurent E., Tardivel R.— Tetrahedron Lett., 1976, N 32, p. 2779—2782.
1086. Doyle M. P. et al.— J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 16, p. 5988—6000.
1087. Donnelly J. A., James J. G.— J. Chem. Soc., Perkin I, 1975, N 22, p. 2364—2368.
1088. Colonges F., Descotes G.— Tetrahedron Lett., 1976, N 20, p. 1673—1676.
1089. McMurry J. E., Glass T. E.— Tetrahedron Lett., 1971, N 27, p. 2575—2578.
1090. Meisters A., Mole T.— Austral. J. Chem., 1974, 27, N 8, p. 1655—1663.
1091. Ranfaing J., Combaut G., Giral L.— Bull. Soc. chim. France, 1974, N 5/6, p. 1048—1052.
1092. Olin S. S., Venable R. M.— Chem. Commun., 1974, N 7, p. 273—274.
1093. Simpson J. M., Richey H. G.— Tetrahedron Lett., 1973, N 27, p. 2545—2548.
1094. Richey H. G., Shull D. W.— Tetrahedron Lett., 1976, N 8, p. 575—576.
1095. Vogel E.— Angew. Chem., 1962, 74, N 21, p. 829—847.
1096. Piers E., Lau C. K., Nagakura I.— Tetrahedron Lett., 1976, N 37, p. 3233—3236.
1097. Berkowitz W. F., Ozorio A. A.— J. Org. Chem., 1971, 36, N 24, p. 3787—3792.

1098. Bašnak I., Farkaš J.—Tetrahedron Lett., 1970, N 48, p. 4379—4380.
1099. Bašnak I., Farkaš J.—Coll., 1975, 40, N 4, p. 1038—1042.
1100. Bašnak I., Farkaš J.—Coll., 1976, 41, N 12, p. 3635—3641.
1101. Nordstrand A. A. P., Steinberg H., Boer Th. J. de.—Tetrahedron Lett., 1975, N 30, p. 2611—2612.
1102. Suji T., Nishida Sh.—Kagaku no ryoiki, 1976, 30, N 5, p. 785—791.
1103. Berkowitz W., Grenetz S. C.—J. Org. Chem., 1976, 41, N 1, p. 10—13.
1104. Marino J. P., Lavadick R. C.—Tetrahedron Lett., 1975, N 51, p. 4531—4532.
1105. Huber M. K., Martin R., Dreiding A. S.—Helv. chim. acta, 1977, 60, N 5, S. 1811—1826.
1106. Shōno T. et al.—Tetrahedron Lett., 1977, N 49, p. 4327—4330.
1107. Klarner F. G., Krassny A. F., Berlinger A., Diohne G.—Can. J. Chem., 1973, 51, N 12, p. 3263—3267.
1108. Piers E., Nagakura I.—Tetrahedron Lett., 1976, N 37, p. 3237—3240.
1109. Elling G. R., Hahn R. C., Schwab G.—J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 17, p. 5659—5662.
1110. Wasserman H. H., Glaser A. E., Hearn J. M.—Tetrahedron Lett., 1973, N 49, p. 4855—4858.
1111. Hudrlik P., Rudnick L. R., Korzeniowski S. H.—J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 20, p. 6848—6850.
1112. Benayache S., Frejaville C., Jullien R.—Tetrahedron Lett., 1976, N 47, p. 4267—4270.
1113. Cannon J. G., Smith R. V., Franzen J., Musich J.—J. Org. Chem., 1973, 38, N 16, p. 2913—2914.
1114. Куликович О. Г., Тущенко И. Г., Глазков Ю. В.—Вестн. Белорус. ун-та, 1974, сер. 2, № 2, с. 75—78.
1115. Dauben W. G., Hart D. J.—Tetrahedron Lett., 1975, N 49, p. 4353—4356.
1116. Shimizu N., Ishikawa M., Ishikura K., Nishida Sh.—J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, N 20, p. 6456—6462.
1117. Breuer E., Melumad D.—Tetrahedron Lett., 1969, N 41, p. 3995—3996.
1118. Kricheldorf H. R., Regel W.—Chem. Ber., 1973, 106, N 11, S. 3753—3764.
1119. Caramella P., Huisgen R., Schmölke B.—J. Amer. Chem. Soc., 1974, 96, N 9, p. 2997—2999.
1120. Danishefsky S., Doehner R.—Tetrahedron Lett., 1977, N 35, p. 3031—3034.
1121. Козьмин А. С., Гладырь С. А., Левина Р. Я., Болесов И. Г.—ЖОрХ, 1971, 7, № 10, с. 2224.
1122. Болесов И. Г. и др.—ЖОрХ, 1969, 5, № 1, с. 181.
1123. Semenova N. A., Katavalyan G. T., Mistryukov E. A.—Tetrahedron Lett., 1975, N 6, p. 445—446.
1124. Marino P., Browne L. J.—Tetrahedron Lett., 1976, N 37, p. 3245—3248.
1125. Conia J. M.—Pure and Appl. Chem., 1975, 43, N 3/4, p. 317—339.
1126. Amice R., Blanco L., Conia J. M.—Synthesis, 1976, N 3, p. 196—197.
1127. Girard C., Conia J. M.—Tetrahedron Lett., 1974, N 37, p. 3327—3328.
1128. Girard C., Amice P., Barnier J. P., Conia J. M.—Tetrahedron Lett., 1974, N 37, p. 3329—3332.
1129. Trost B. M., Bogdanowicz M. J.—J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 16, p. 5321—5334.
1130. Salaün J., Conia J. M.—Tetrahedron Lett., 1972, N 28, p. 2849—2852.
1131. Girard C., Conia J. M.—Tetrahedron Lett., 1974, N 37, p. 3333—3334.
1132. Trost B. M.—Pure and Appl. Chem., 1975, 43, N 3/4 p. 563—568.
1133. Trost B. M.—Topics Curr. Chem., 1973, 41, N 1, p. 1—17.
1134. Trost B. M., Bogdanowicz M. J.—J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, N 15, p. 3773—3774.
1135. Trost B. M., Bogdanowicz M. J.—J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 16, p. 5298—5307.
1136. Trost B. M., La Rochelle R. W., Bogdanowicz M. J.—Tetrahedron Lett., 1970, N 39, p. 3449—3451.
1137. Bogdanowicz M. J., Trost B. M.—Tetrahedron Lett., 1972, N 10, p. 887—890.
1138. Rickborn B., Gerkin R. M.—J. Amer. Chem. Soc., 1971, 93, N 7, p. 1693—1700.
1139. Crandall J. K., Paulson D. R.—J. Org. Chem., 1968, 33, N 3, p. 991—998.
1140. Crandall J. K., Paulson D. R.—Tetrahedron Lett., 1969, N 32, p. 2751—2753.
1141. Wisman J. R., Chan H. F.—J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, N 15, 4749—4751.
1142. Bogdanowicz M. J., Trost B. M.—J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, N 1, p. 289—290.
1143. Nakamura H., Yamamoto H., Nozaki H.—Tetrahedron Lett., 1973, N 2, p. 111—112.
1144. Donnelly I. A., Hoey I. G., O'Brien S., O'Ciardy I.—J. Chem. Soc., Perkin I, 1973, N 18, p. 2030—2033.
1145. Saral S., Yovell J., Hisrh D.—J. Org. Chem., 1977, 42, N 5, p. 850—855.



1146. Тищенко И. Г., Куликович О. Г., Грицелевич Л. В.— Вестн. Белорус. ун-та, 1976, сер. 2, № 3, с. 65—68.
1147. Sims J. J., Howard V. K.— J. Org. Chem., 1969, 34, N 3, p. 496—499.
1148. Trost B. M., Taber D. F., Alper J. B.— Tetrahedron Lett., 1976, N 43, p. 3857—3860.
1149. Conia J. M., Amice Ph.— C. r., 1970, 271C, N 6, p. 1018—1021.
1150. Bahurel Y. et al.— Bull. Soc. chim. France, 1971, N 6, p. 2203—2209.
1151. Bahurel Y. et al.— Bull. Soc. chim. France, 1971, N 6, p. 2215—2222.
1152. Cloke M. P.— Tetrahedron Lett., 1973, N 15, p. 1281—1284.
1153. Ковалев Б. Г. и др.— ЖОрХ, 1975, 11, № 6, с. 1183—1187.
1154. Descoins C., Henrick C. A.— Tetrahedron Lett., 1972, N 30, p. 2999—3005.
1155. Henrick C. A.— Tetrahedron, 1976, 33, N 16, p. 2019—2046.
1156. Bestman H. J., Vostrowsky O., Phenchette A.— Tetrahedron Lett., 1974, N 9, p. 779—780.
1157. Descoins C., Samain D.— Tetrahedron Lett., 1976, N 10, p. 745—748.
1158. Jaenicke L., Aktinobi T., Müller D. Angew. Chem., 1971, 83, N 14, S. 537.
1159. Kossanyi J., Furth B., Morizur J. P. Tetrahedron Lett., 1973, N 36, p. 3459—3462.
1160. Brawn B. H., Jacobsen M., Schwarz M.— J. Econ. Entomol., 1968, 61, N 9, p. 866—871.
1161. Johnson W. S., Tsung-tee Li, Faulkner D. I., Campbell S. F.— J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, N 22, p. 6225—6226.
1162. Brady S. F., Ilton M. A., Johnson W. S.— J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, № 11, p. 2882—2889.
1163. Abraham H. A.— Tetrahedron Lett., 1973, N 6, p. 451—452.
1164. Corey E. J., Shiner Ch. S., Volante R. P., Cyr C. R.— Tetrahedron Lett., 1975, N 13, p. 1161—1164.
1165. Radüchel B. et al.— Tetrahedron Lett., 1975, N 9, p. 633—636.
1166. Breuer E., Zbaida Sh.— Tetrahedron, 1975, 31, N 6, p. 499—504.
1167. Ho T.-L.— Synth. Commun., 1977, 7, N 5, p. 351—354.
1168. Sakan F. et al.— Bull. Chem. Soc. Jap., 1974, 47, N 4, p. 1037—1042.
1169. Parker K. A., Johnson N. S.— Tetrahedron Lett., 1968, N 17, p. 1329—1332.
1170. Ficini J., Angelo J. d'— Tetrahedron Lett., 1976, N 28, p. 2441—2444.
1171. Dadson B. A., Miuta A.— J. Chem. Soc., Perkin I, 1976, N 1, p. 146—153.
1172. Ichihara A. et al.— Tetrahedron Lett., 1977, N 3, p. 269—272.
1173. Julia M., Baillarge M.— Bull. Soc. chim. France, 1966, N 2, p. 743—746.
1174. Smith A. B., Scarborough R.— Tetrahedron Lett., 1978, N 19, p. 1649—1652.
1175. Kelly R. C., Rheenen V. van.— Tetrahedron Lett., 1976, N 14 p. 1067—1070.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	3
Глава 1	
ПРИРОДНЫЕ И ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЦИКЛОПРОПАНЫ . . . . .	5
Глава 2	
МЕТОДЫ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ . . . . .	17
Синтез функционально замещенных циклопропанов методами, основанными на реакции 1,3-элиминирования . . . . .	17
Элиминирование из 1,3-дизамещенных алифатических соединений . . . . .	19
Элиминирование из соединений, содержащих заместители, активирующие $\alpha$ -положение . . . . .	20
Элиминирование из илидов . . . . .	26
Элиминирование через карбкатионный механизм . . . . .	41
Фотохимическая циклизация . . . . .	43
Элиминирование из двух молекул . . . . .	44
Элиминирование из гетероциклов . . . . .	45
Синтез функционально замещенных циклопропанов реакцией конденсации (или присоединения) и циклизации . . . . .	51
Синтез функционально замещенных циклопропанов реакцией циклоприсоединения . . . . .	59
Реакция Симмонса—Смита [428] . . . . .	59
Каталитическая реакция диазосоединений с олефинами [347—354] . . . . .	66
Циклопропанирование галогенкарбенами . . . . .	79
Циклопропанирование иными функционально замещенными карбенами . . . . .	95
Синтез функционально замещенных циклопропанов из окисей . . . . .	98
Синтез функционально замещенных циклопропанов из циклов с большим числом звеньев . . . . .	101
Синтез функционально замещенных циклопропанов из циклопропенов . . . . .	102
Прочие методы синтеза функционально замещенных циклопропанов . . . . .	104
Глава 3	
СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ . . . . .	106
Строение циклопропанового кольца . . . . .	106
Сопряжение и передача влияния заместителей через циклопропановое кольцо . . . . .	110
Реакции функционально замещенных циклопропанов без изменения цикла . . . . .	122
Циклопропанола и их производные [850, 851] . . . . .	122
Циклопропилметанола . . . . .	126
Циклопропиламина и циклопропилметиламина [850] . . . . .	130
Циклопропантола и их производные . . . . .	133
Циклопропанальдегиды и циклопропилкетоны и их производные . . . . .	135

Циклопропанкарбоновые кислоты и их производные . . . . .	142
Разные реакции . . . . .	147
Замещение в $\alpha$ -положение . . . . .	147
Замещение и элиминирование галогена в галогенциклопропанах .	149
Присоединение по двойной связи . . . . .	150
Реакции функционально замещенных циклопропанов, сопровождающиеся раскрытием циклопропанового кольца . . . . .	151
Образование предельных соединений . . . . .	151
Образование непредельных соединений . . . . .	159
Реакции функционально замещенных циклопропанов с расширением кольца	165
Образование циклобутанов и циклобутенов . . . . .	165
Образование циклопентанов и циклопентенов . . . . .	168
Образование больших циклов . . . . .	171
Образование гетероциклов . . . . .	171
Глава 4	
ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ . . . . .	175
ЛИТЕРАТУРА . . . . .	197

*Людмила Александровна Яновская  
Владимир Андреевич Домбровский  
Анатолий Хаскельевич Хусид*

## ЦИКЛОПРОПАНЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Утверждено к печати  
Институтом органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Редактор *Н. С. Кобрин*  
Редактор издательства *М. Л. Франк*  
Художник *В. С. Поплавский*  
Художественный редактор *С. А. Литвак*  
Технический редактор *Л. Н. Золотухина*  
Корректор *Д. Ф. Арапова*

ИБ № 16268

Сдано в набор 14.05.80  
Подписано к печати 9.09.80  
Т-15539. Формат 70×100<sup>2</sup>/<sub>16</sub>  
Бумага типографская № 2  
Гарнитура обыкновенная  
Печать высокая  
Усл. печ. л. 18,06. Уч.-изд. л. 18,6  
Тираж 1000 экз. Тип. /зак. 2077  
Цена 3 р. 30 к.

Издательство «Наука»  
117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90  
2-я типография издательства «Наука»  
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10