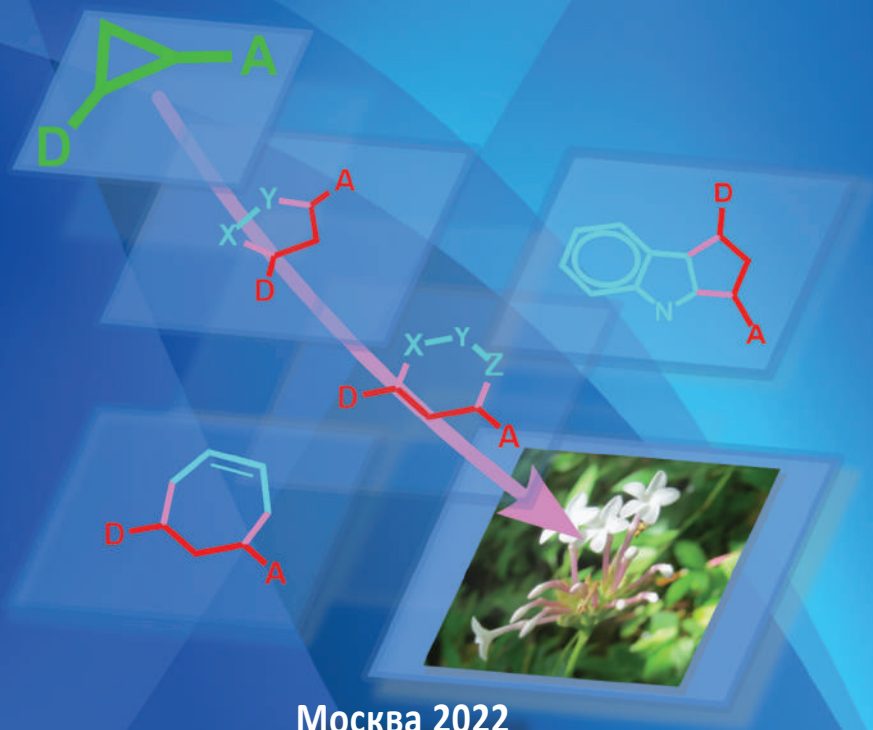


Р.А. Новиков , Д.Д. Борисов,
Л.Г. Менчиков, Ю.В. Томилов

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ЦИКЛОПРОПАНЫ

РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ И АННЕЛИРОВАНИЯ



Москва 2022



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Р. А. Новиков, Д. Д. Борисов,
Л. Г. Менчиков, Ю. В. Томилов

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ЦИКЛОПРОПАНЫ

РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ И АННЕЛИРОВАНИЯ

Монография



МОСКВА – 2022



УДК 547.0
ББК 24.2
Д67

<https://elibrary.ru/paefft>



*Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского научного фонда по проекту № 19-73-10210*

Рецензенты:

В. А. Докичев – д-р хим. наук, проф., зав. лаб. Уфимского института химии
УФИЦ РАН;

А. Ю. Сухоруков – д-р хим. наук, зав. лаб. ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН

Авторы:

Р. А. Новиков, Д. Д. Борисов, Л. Г. Менчиков, Ю. В. Томилов

Донорно-акцепторные циклопропаны. Реакции циклоприсое-
Д67 **динения и аннелирования** : монография / Р. А. Новиков, Д. Д. Бори-
сов, Л. Г. Менчиков, Ю. В. Томилов : МАКС Пресс, 2022. – 240 с. : ил.

ISBN 978-5-317-06797-7

<https://doi.org/10.29003/m2659.978-5-317-06797-7>

Это вторая книга из серии «Донорно-акцепторные циклопропаны». В ней впервые обобщены и проанализированы основные интермедиаты, образующиеся из донорно-акцепторных циклопропанов, а также систематизированы основные пути их дальнейших превращений. Главное внимание уделено проходящим под действием кислот Льюиса реакциям циклоприсоединения и аннелирования ДАЦ с различными субстратами, которые имеют наибольшее практическое значение в органическом синтезе.

Монография адресована широкому кругу специалистов в области химии малых циклов и органического синтеза с участием циклопропановых производных, в том числе в синтезе природных соединений и биологически активных веществ.

Ключевые слова: донорно-акцепторный, циклопропан, ДАЦ, цвиттер-ион, интермедиат, циклоприсоединение, аннелирование.

УДК 547.0
ББК 24.2

ISBN 978-5-317-06797-7

© Р. А. Новиков, Д. Д. Борисов, Л. Г. Менчиков,
Ю. В. Томилов, 2022
© Оформление. ООО «МАКС Пресс», 2022



Оглавление

Глава 1. Введение в химию донорно-акцепторных циклопропанов	5
1.1. Акцепторные и донорные заместители	14
1.2. Активация донорно-акцепторных циклопропанов	15
1.3. Активация соединениями галлия	17
1.4. Интермедиаты из донорно-акцепторных циклопропанов	18
1.5. Реакции донорно-акцепторных циклопропанов	20
1.6. Обзоры и монографии по химии донорно-акцепторных циклопропанов	26
1.7. Применение донорно-акцепторных циклопропанов в направленном синтезе	27
Глава 2. Реакции формального циклоприсоединения ...	31
2.1. Реакции формального [2+1]-циклоприсоединения	33
2.2. Реакции формального [2+2]-циклоприсоединения	34
2.3. Реакции формального [2+3]-циклоприсоединения	35
2.4. Реакции формального [2+4]-циклоприсоединения	36
2.5. Реакции формального [3+1]- и [3+1+1]-циклоприсоединения	39
2.6. Реакции формального [3+2]-циклоприсоединения	40
2.7. Реакции формального [3+3]-циклоприсоединения	100
2.8. Реакции формального [3+4]-циклоприсоединения к диеновым и гетеродиеновым системам	117
2.9. Реакции формального [6+2]-циклоприсоединения	124
Глава 3. Реакции аннелирования по ароматическому кольцу	127
3.1. Реакции [3+2]-аннелирования с участием арильного/гетероарильного донорного заместителя	127
3.2. Реакции [3+2]-аннелирования с ароматической кратной связью	130
3.3. Реакции формального [3+3]-аннелирования	136
3.4. Реакции формального [3+4]- и [3+5]-аннелирования	142
3.5. Реакции формального [4+2]-аннелирования	146



Глава 4. Реакции циклоприсоединения/ аннелирования, протекающие через образование β -стирилмалонатов	149
Глава 5. Реакции циклодимеризации донорно- акцепторных циклопропанов.....	155
Глава 6. Реакции циклизации с участием функциональных групп	167
6.1. Реакции циклизации с участием акцепторного заместителя	167
6.2. Реакции циклизации с участием донорного заместителя	180
Заключение	188
Список литературы	191



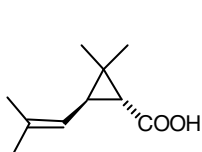
Глава 1. Введение в химию донорно-акцепторных циклопропанов

Уникальная структура, высокая реакционная способность и широкое распространение в природе соединений с трехчленным циклом делает этот класс соединений весьма привлекательным для химиков-органиков [1, 2]. Устойчивый интерес исследователей к ним обусловлен необыкновенными структурными и химическими свойствами соединений этого ряда, что позволяет с успехом применять их не только в химии, но и в медицине, катализе и других смежных областях. Так, циклопропановый фрагмент входит в состав более 4000 важнейших с биологической точки зрения природных веществ [2-14]. Среди циклопропановых производных известно огромное количество соединений с самыми разнообразными видами биологической активности (в частности, антибактериальной, противогрибковой, противоопухолевой и антивирусной), для которой трехуглеродный цикл имеет ключевое значение [15-17]. Препараты на основе таких соединений имеют широкое практическое применение для лечения большого круга различных заболеваний, включая онкологические, инфекционные, сердечно-сосудистые и цереброваскулярные, эндокринные и метаболические, а также заболевания нервной системы и многие другие. Более 100 известных коммерческих лекарственных препаратов содержат в своей структуре трехуглеродный фрагмент, причем 8 из них входят в список препаратов-«бестселлеров» (самых продаваемых) в США (в скобках указана позиция в этом списке по данным 2012 г.) [3]. Биохимическое значение циклопропана делает его важным фармакофором при разработке новых лекарственных препаратов [18]. Кроме того, соединения с трехуглеродным циклом служат удобными «строительными блоками» в направленном органическом синтезе различных ациклических, алициклических и гетероциклических молекул, в том числе в полном синтезе широкого круга природных соединений и лекарственных средств [1, 19-21].

Простейший представитель данного класса незамещенный циклопропан, самый маленький циклоалкан – был получен в 1882 году [22]. А спустя два года, в 1884 г., был синтезирован диэтиловый эфир циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты – первый представитель замещенных циклопропанов [23]. Первым природным соединением с трехчленным циклом стала (+)-*транс*-хризантемовая кислота [24], которая была выделена в 1924 г.



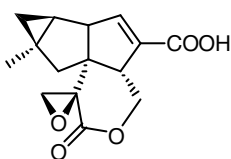
Некоторые природные соединения с циклопропановым фрагментом



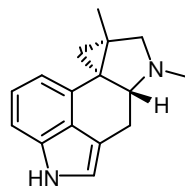
Хризантемовая кислота
(chrysantemic acid)



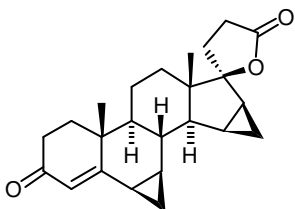
Карен
(carene)



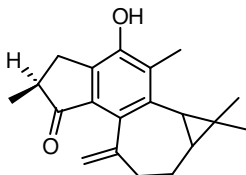
Пенталенолактон P
(Pentalenolactone P)



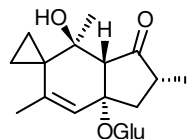
Циклоклавин
(cycloclavine)



Дроспиренон
(drosiprenone)



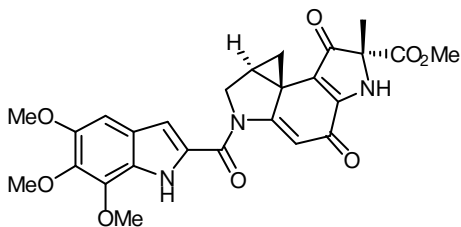
Жатрофолон A
(jatropholone A)



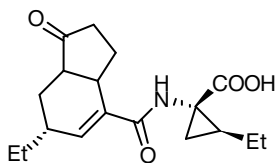
птаквилозид
(+)-ptaquiloside



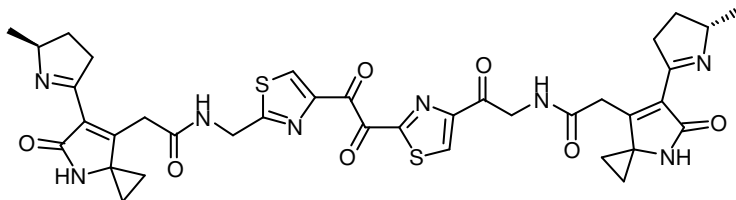
U-106305



Дуокармицин A
(Duocarmycin A)



Коронатин
(Coronatine)



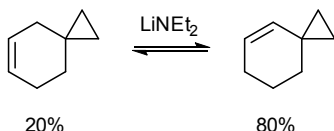
Колибактин
(Colibactin)



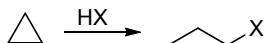
O=C(O)CC1(C)CC1SC[C@H](c2ccc(cc2)/C=C/c3ccc4c(c3)nc5cc(Cl)ccc45)c6ccccc6C7(C)(C)O7CC1(C)CC1C#CC[C@H]2C(=O)Nc3ccc(Cl)cc3O2C(F)(F)FCC(C)NC(=O)C(=O)C[C@H](C)NC(=O)N1[C@H]2C[C@@H](C1)C[C@H](C2)C(=O)N[C@@H](C(C)(C)C)C(=O)N[C@@H](C(=O)Nc3ccccc3)[C@H]4CCCCC4Nc1nc2c(ncn2C3CC3)[C@H](C4=CC=C[C@@H]4CO)n1CC(=O)Oc1cc2c(c1)ncn(C2C3C=CC=C(C=C3)F)C4C5C=CC=CC=C5C(=O)C4O=C(O)c1c2c(c3cc(N4CCNCC4)c(F)cc3c2n1C5CC5)C=C

Однако интенсивные исследования в области циклопропановых соединений стали проводиться лишь в начале 60-х годов XX века с развитием химии напряженных циклов и, в частности, химии карбенов [25]. Большой вклад в химию соединений с трехчленным циклом был сделан учеными Института органической химии им.Н.Д.Зелинского РАН в лаборатории «Химии карбенов и малых циклов» под руководством академика О.М.Нефедова [26]. В настоящее время химия малых циклов и, в частности химия циклопропановых соединений, превратилась в самостоятельную область органической химии и динамично развивается [27, 28]. Так, разработаны простые и эффективные препаративные методы получения циклопропанов [1, 29-35], которые широко используются в целенаправленных синтезах различных соединений с трехуглеродным фрагментом, в том числе природных. А сами замещенные циклопропаны превратились в доступные и удобные синтоны для использования в направленном органическом синтезе [2, 26, 29, 35-40]. Их с успехом применяют в качестве исходных реагентов в синтезе различных соединений, в том числе природных веществ [13, 19, 20, 41-45].

Циклопропаны обладают уникальной реакционной способностью. Так, экстремально высокий π -характер связей C–C в трехчленном цикле делает возможным их сопряжение с двойными C=C-связями [46].

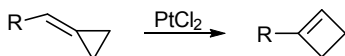


Подобно алкенам циклопропан может присоединять HCl или HBr с образованием 1-хлор- или 1-бромпропана соответственно [47, 48].



X = Cl, Br

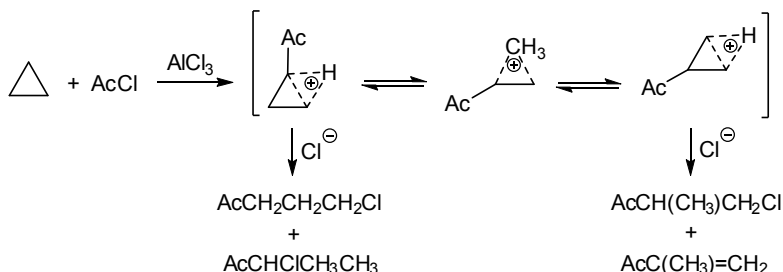
В результате перегруппировки трехуглеродного цикла в метиленициклопропанах можно получать циклобутены [49].



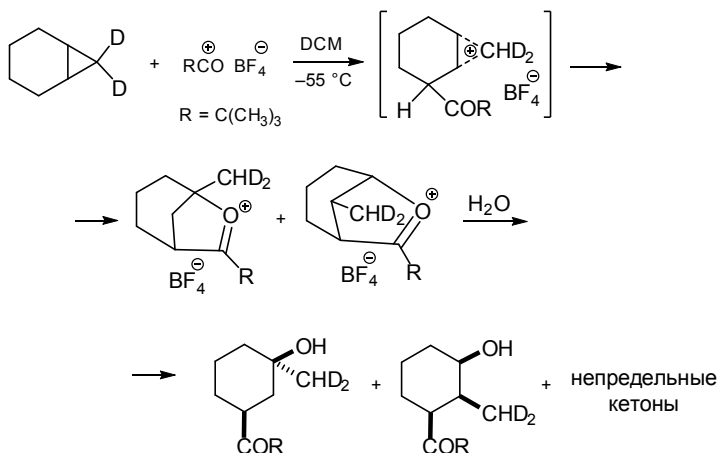
В действительности, механизм реакций электрофильных реагентов с циклопропанами представляется достаточно сложным и неоднозначным. Активное исследование процессов раскрытия трехчленного цикла в 60–70-е годы прошлого века показало, что такое взаимодействие, часто приводящее к смеси различных соединений, должно протекать через этап промежуточного образования так называемых протонированных циклопропанов, обуславливающих, в частности, перераспределение метки в молекуле [58–60].



Аналогично, при ацелировании циклопропана в присутствии AlCl_3 была получена смесь продуктов, при этом специальными опытами было показано, что в процессе реакции взаимопревращение хлоркетонов не происходило, а специально введенный в реакционную смесь ацетилциклопропан не обнаруживал раскрытия трехчленного цикла и, следовательно, не мог быть промежуточным продуктом при ацилировании циклопропана [61]. Было высказано предположение, что ацильная группа может замещать протон у циклопропана, но при этом протон остается ассоциированным с циклопропаном.



Изучение реакций циклопропановых углеводородов типа бицикло[*n*.1.0]алканов и простейших алкилциклопропанов со стабильными катионоидными реагентами (например, пивалоил-тетрафторборатом) также указывает на сложный путь их превращений. Так, соотношение образующихся из норкарана продуктов и распределение в них дейтериевой метки при



ацилировании 7,7-дидейтеро-, 1,6-дидейтероноркарана и смеси 7,7-дидейтероноркарана с 1-метилциклогексеном (в условиях конкурентной реакции) указывают на то, что наиболее вероятным механизмом является электрофильная атака ацил-катионом связи C—H, соседней с циклопропановым кольцом, протонирование CH_2 -группы и раскрытие трехуглеродного цикла [62]. Результаты ацилирования 1-замещенных норкаранов позволяют рассматривать в качестве вероятного механизма и их предварительную изомеризацию в циклоолефины [63].

Характер и соотношение продуктов, образующихся из моноциклических циклопропанов, определяются в первую очередь числом и природой заместителей в трехуглеродном цикле, причем прямая атака ацил-катионом на циклопропановое кольцо во всех случаях представляется маловероятной. В случае 1,1,2,2-тетраметилциклопропана наиболее вероятно протекание реакции через стадию изомеризации в олефин (триптен), а для 1,1-диметилэтилциклопропана — путем первоначальной атаки ацил-катиона по α -C—H связи с последующим размыканием циклопропанового кольца [62]. При этом все процессы подобного типа сопровождаются рядом побочных реакций, характерных для карбоний-ионных превращений.

Таким образом, особенности строения трехуглеродного цикла, в частности высокий π -характер связей и его сильная деформация [64, 65], обуславливают его специфическое поведение, выступая в качестве движущей силы многих превращений циклопропановых соединений.

Однако несмотря на высокую энергию напряжения трехуглеродного цикла (27.5 ккал/моль), соединения с трехчленным карбоциклом оказываются стабильными, а связи C—C в незамещенном циклопропане и его алкилпроизводных кинетически весьма инертны, т.е. существенный вклад в реакционную способность циклопропановых соединений вносят кинетические факторы. Поэтому для осуществления реакций с их участием обычно требуется дополнительная активация, которую можно проводить как действием внешних факторов (более жесткие условия проведения реакции, например повышенная температура, более активные реагенты), так и путем введения в трехчленный цикл активирующих заместителей.

Способы активации циклопропанов воздействием внешних факторов имеют ограниченный синтетический потенциал, поскольку проведение реакций в более жестких условиях обычно



сопровождается протеканием различных побочных реакций и, как следствие, невысокими выходами целевых продуктов. Напротив, введение активирующих заместителей облегчает протекание реакций и нередко позволяет обеспечить высокую селективность реакций с участием циклопропанов.

Для повышения реакционной способности циклопропановых производных наибольшее распространение получило введение различных активирующих заместителей в трехчленный цикл. В результате такой активации циклопропанов реакции с их участием протекают с более высокой селективностью. К настоящему времени накоплен большой фактический материал о влиянии заместителей на геометрию трехуглеродного цикла и, как следствие, на их реакционную способность [66]. В работе [67] суммированы правила для предсказания изменений в длинах углерод-углеродных связей в циклопропановом кольце. Так, π -электроноакцепторные, а также π - и σ -электронодонорные заместители вызывают удлинение близлежащих и укорочение противоположной связи, в то время как σ -электроноакцепторные заместители действуют противоположным образом. Учитывая обычно наблюдаемую симбатную зависимость между длиной углерод-углеродной связи и ее реакционной способностью, а также особенности влияния донорных и акцепторных заместителей в разных конформациях [43], следует ожидать предпочтительного разрыва связей цикла, близлежащих к таким группам.

При этом наиболее высокой реакционной способностью связей C—C (более легкое раскрытие) в трехуглеродном цикле обладают циклопропаны типа **1** (ДАЦ), в которых электронодонорные и электроноакцепторные заместители находятся в вицинальном положении (рис. 1) [29].

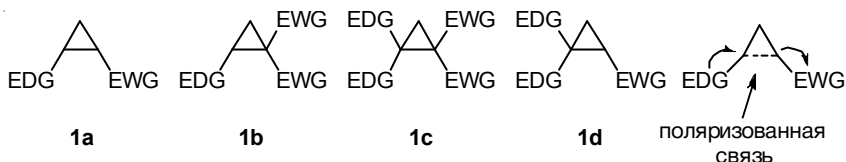


Рисунок 1. Циклопропаны с донорно-акцепторными заместителями. **EDG** – электронодонорные группы (Alk, Ar, OR, SR, NR₂, SiR₃), **EWG** – электроноакцепторные группы (CO₂R, CN, C(O)R, SO₂Ph, P(O)(OR)₂, NO₂).



За счет пуш-пульного эффекта (синергетического влияния) вицинально расположенных донорно-акцепторных заместителей, связь С—С между этими группами в молекуле **1** оказывается экстремально поляризованной и, как следствие, может легко претерпевать различные превращения, связанные с ее разрывом. Многочисленные экспериментальные данные подтверждают эти заключения [68-70].

В противоположность ДАЦ **1**, расположенные геминально донорные и акцепторные группы в циклопропане **2** (см. рис. 2) взаимно нейтрализуют влияние друг друга и практически не влияют на поляризацию связей рядом с ними, т.е. не активируют связи, находящиеся в трехчленном цикле.

В результате такие циклопропановые производные **2** по своей реакционной способности мало отличаются от циклопропановых углеводородов и здесь обсуждаться не будут. За рамками данной монографии останутся также циклопропаны, содержащие исключительно донорные заместители. Несмотря на то, что такие соединения представляют определенный интерес в направленном синтезе, однако их химия находится на начальном этапе своего развития [71, 72].

В настоящее время активированные циклопропаны **1** с донорными и акцепторными заместителями в вицинальном положении стали доступны благодаря созданию удобных и простых препаративных методов их синтеза [29], а интенсивно изучаемая химия таких соединений выделилась в самостоятельное направление [2]. Сами такие соединения, у которых в вицинальных положениях трехуглеродного цикла расположены

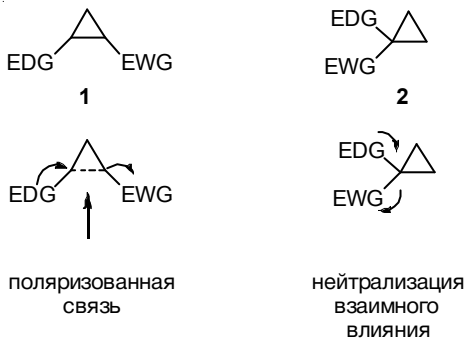


Рисунок 2. Циклопропаны с донорно-акцепторными заместителями. **EDG** – электронодонорные группы, **EWG** – электроноакцепторные группы.



электроноакцепторные и электронодонорные активирующие функциональные группы, первоначально были названы «донор-акцептор-замещенные циклопропаны» [73], однако вскоре это название превратилось в «донорно-акцепторные циклопропаны» (ДАЦ) и стало общепринятым. Именно таким соединениям и посвящена данная монография.

1.1. Акцепторные и донорные заместители

Среди электроноакцепторных функциональных групп чаще всего используются алкоксикарбонильные, а также карбонильные, нитрильные, сульфонильные и нитрогруппы, обеспечивающие стабилизацию возникающего карбанионного центра. Предложены также некоторые другие электроноакцепторные заместители, например, на основе имидазол-5-она [74].

В качестве электронодонорных заместителей в ДАЦ наибольшее значение имеют не только ароматические, гетероароматические, алкенильные, но также гетероатомные заместители (алкокси-, amino-, алкилтио- и силилметильные группы), способные эффективно стабилизировать положительный заряд. В последнее время к традиционно используемым донорным группам на основе углерода и кислорода добавились донорные заместители на основе азота, в частности, фталимиды, сукцинимиды и 3,3-диалкилтриазены [75-79]. При этом триазены обеспечивают исключительную активацию циклопропанового кольца, что позволяет проводить различные реакции его раскрытия и расширения, циклоприсоединения и аннелирования в мягких условиях, в том числе безкаталитические реакции с тетрацианоэтиленом [79].

К настоящему времени повышенное внимание уделяется изучению реакций 2-алкенил- и 2-арил(гетарил)циклопропан-1,1-дикарбоксилатов вследствие доступности и высокой реакционной способности этих соединений.

Согласованный эффект заместителей противоположной электронной природы обеспечивает значительную поляризацию связи С—С между атомами, несущими эти заместители, благодаря чему такие циклопропаны могут легко претерпевать различные превращения с разрывом этой связи и раскрытием трехуглеродного цикла. Особенно легко этот процесс протекает в случае замещенных циклопропанов типа **1b** и **1c** (см. рис. 1).

Для количественной оценки влияния заместителей была изучена кинетика реакций $[3+n]$ -циклоприсоединения ($n = 2-$



4) различных 2-замещенных (арильные или гетероатомные заместители) циклопропан-1,1-дикарбоксилатов под действием SnCl_4 в качестве кислоты Льюиса [80]. Оказалось, что электронодонорный заместитель в арильной группе ДАЦ существенно ускоряет реакцию (до 50 раз) по сравнению с незамещенным 2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилатом, тогда как электроно-акцепторные заместители в бензольном кольце значительно замедляют реакцию (до 660 раз). В результате самая быстрая реакция с *пара*-метоксифенил-замещенным циклопропаном протекала более чем в 30 000 раз быстрее, чем самая медленная реакция с *пара*-нитрозамещенным производным.

Кроме того, расширение π -системы за счет использования в качестве донора нафтильного остатка привело к заметному ускорению реакций. Введение фталимидного заместителя также существенно ускоряет реакцию. Галогензамещенные доноры лишь немного замедляли реакцию, в то время как уменьшение π -системы, достигаемое введением двойной связи в качестве донора существенно снижало скорость реакций. Сильные электроноакцепторные заместители, такие как *n*- $\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$ или *n*- $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$ приводили к очень сильному замедлению реакций.

Полученные данные хорошо коррелируют с σ -константами заместителей Гаммета. Хорошим индикатором реакционной способности трехчленного кольца оказались также вычисленные силовые константы релаксации (RFC) донорно-акцепторных циклопропанов [80]. В то же время сравнение кинетических данных с длинами связей в циклопропане (по данным рентгеноструктурного анализа и DFT расчетов) или сдвигами в ^1H и ^{13}C ЯМР спектрах не выявило корреляции.

При переходе от метиловых эфиров к этиловым или бензиловым происходило замедление реакций, вероятно, потому, что эти более объемные группы стерически затрудняют координацию [80].

Полученные результаты можно успешно использовать при планировании реакций с участием ДАЦ для оценки времени реакции, а также для корректировки количества катализатора для достижения наилучших результатов.

1.2. Активация донорно-акцепторных циклопропанов

Активация донорно-акцепторных циклопропанов дополнительно достигается обычно за счет использования кислот



Льюиса или Бренстеда, координация которых по акцепторной группе увеличивает поляризацию C—C связи, вплоть до ее полного гетеролитического разрыва. В качестве кислот Льюиса наиболее часто используют TfOH [81, 82], MgI_2 [83-86], $GaCl_3$ [87-89], $EtAlCl_2$ [90, 91], $PhICl_2$ [83, 92], $Yb(OTf)_3$ [93-95], $Sn(OTf)_2$ [96-98], $Sc(OTf)_3$ [99-101], $CuOTf$ и $Cu(OTf)_2$ [85, 101-104], а также ряд сильных кислот Льюиса ($SnCl_4$, $TiCl_4$, Me_3SiOTf , $BF_3 \cdot OEt_2$) [85]. Кислоты Льюиса обычно способны провести раскрытие трехуглеродного цикла в широком интервале температур (от -80 до 150 °C).

Кроме того, каталитическая активация ДАЦ может осуществляться за счет взаимодействия донорной группы с основаниями Льюиса или Бренстеда. Однако для традиционных ДАЦ такой способ активации встречается редко [105-115]. В то же время, активно изучаемые в последнее время многофункциональные донорно-акцепторные циклопропаны, в которых имеются две донорные группы при двух разных атомах углерода или две сильные акцепторные при одном атоме углерода, обычно активируются такими основаниями Льюиса, как DBU, DABCO, Et_3N , Cs_2CO_3 и K_2CO_3 [107, 108, 110-112, 116-120].

Наряду с кислотами и основаниями Льюиса или Бренстеда возможна также органокаталитическая активация ДАЦ [105, 106, 121]. Так, для донорно-акцепторных циклопропанов, содержащие акцепторные формильные группы, предложена органокаталитическая активация вторичными аминами с образованием катионов иминия, которые способствуют раскрытию трехуглеродного кольца [122, 123].

Широкое применение стабильных *N*-гетероциклических карбенов (NHC) в органическом синтезе не обошло стороной и реакции с участием ДАЦ. Так, нуклеофильные ННС катализируют раскрытие трехчленного цикла ДАЦ, которые содержат сильные электронодонорные группы. Указанные реакции могут протекать в мягких условиях энантиоселективного катализа с образованием оптически активных продуктов циклоприсоединения [106, 124-127], однако примеры таких реакций пока малочисленны.

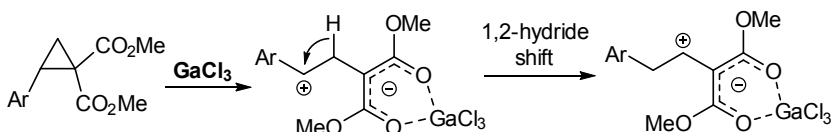
Наконец, известно ограниченное число высокореакционных ДАЦ, способных вступать в различные реакции с раскрытием трехчленного цикла без участия катализаторов [128-134]. Малочисленность таких ДАЦ связана с тем, что повышение



степени активации циклопропанового кольца за счет заместителей приводит также и к снижению стабильности ДАЦ, в результате чего такие циклопропаны становятся мало-стабильными и могут спонтанно раскрывать циклопропановое кольцо и вступать в различные реакции, в первую очередь, перегруппировки.

1.3. Активация соединениями галлия

Важным прорывом в развитии способов активации донорно-акцепторных циклопропанов и в изменении реакционной способности ДАЦ стало использование галогенидов галлия, которые в мягких условиях (0–40 °С) обеспечивали уникальную трансформацию первоначально возникающих 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов в более устойчивые галлиевые 1,2-цвиттер-ионные интермедиаты [88, 89]. Данный процесс сопровождается 1,2-гидридным сдвигом, т.е. протекает со "смещением положительного заряда" от бензильного центра в сторону акцепторного фрагмента.



Осуществление данного процесса коренным образом меняет место атаки в циклопропановом фрагменте, что ведет, в частности, к изменению размера циклов, образующихся в реакциях циклизации или аннелирования. Данное обстоятельство существенно расширяет области использования донорно-акцепторных циклопропанов, а если принять во внимание, что источниками формальных 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов могут быть и непосредственно алкилиденмалонаты при взаимодействии с галогенидами галлия, то практическая значимость и востребованность подобных интермедиатов в органической химии возрастает (Схема 1) [135].

На представленной схеме видно, что как 1,3-, так и 1,2-цвиттер-ионные интермедиаты проявляют двойственную реакционную способность: при этом после атаки по карбокатионному центру дальнейший процесс в зависимости от структуры субстратов и условий реакции осуществляется по ароматическому кольцу или малонильному фрагменту,



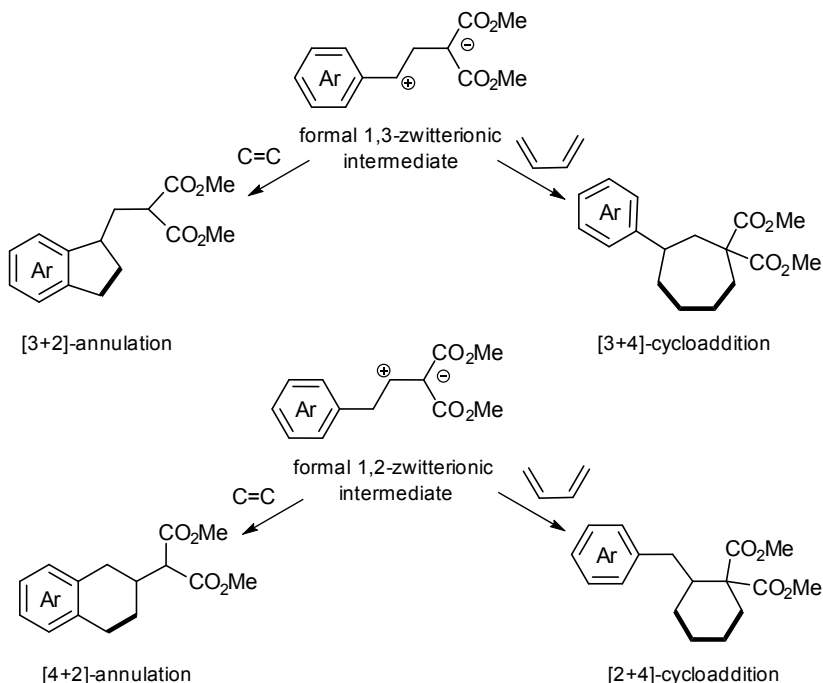


Схема 1

обуславливая протекание реакций аннелирования или циклоприсоединения.

1.4. Интермедиаты из донорно-акцепторных циклопропанов

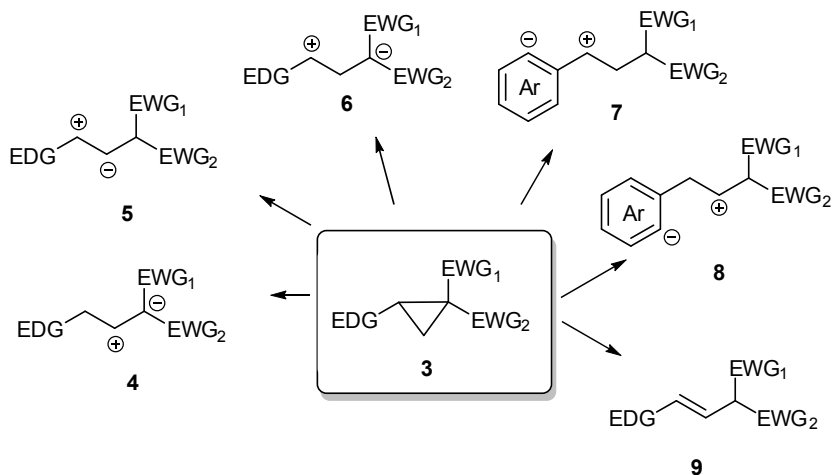
Выше было отмечено, что пуш-пульный эффект донорных и акцепторных заместителей в ДАЦ вызывает сильную поляризацию вицинальной С–С-связи. Благодаря этому становятся осуществимы различные пути реакций с участием трехуглеродного цикла ДАЦ, прежде всего реакции с раскрытием циклопропанового кольца, среди которых наиболее характерными являются реакции циклоприсоединения и аннелирования. При этом на первой стадии этих реакций в результате раскрытия трехчленного кольца ДАЦ образуются различные цвиттер-ионные интермедиаты, которые определяют направление дальнейших превращений и образование тех или иных продуктов реакции.



В настоящее время известны методы генерирования и реакции 1,2-, 1,3- и 1,4-цвиттер-ионных интермедиатов, среди которых наиболее важными и изученными являются 1,3-цвиттер-ионные интермедиаты и превращения с их участием. Многообразие промежуточных цвиттер-ионов обуславливает возможность реализации различных направлений превращения ДАЦ и, как следствие, обеспечивает доступ к исключительно широкому кругу соединений самых разных классов, в том числе поли- и гетероциклических.

Основные интермедиаты, которые образуются в реакциях с участием ДАЦ (3) и определяют направления их дальнейших превращений, приведены на схеме 2. Наиболее важными являются 1,2- (4 и 5), 1,3- (6 и 7) и 1,4-цвиттер-ионные интермедиаты (8), а также β -стирилмалонаты (9).

Некоторые из этих интермедиатов были зафиксированы или их участие было доказано различными физико-химическими методами. Другие — постулируются. Так, относительно стабильные 1,2-цвиттер-ионные интермедиаты (4) образуются из 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов (3, EWG = CO₂Alk) под действием безводных тригалогенидов галлия [89, 136]. Относительно недавно были обнаружены реакции, в которых



EDG = donor group
EWG = acceptor group

Схема 2. Основные интермедиаты в реакциях ДАЦ 3.



участвует формальный нуклеофильный 1,2-цвиттер-ионный интермедиат (5) с инверсией полярности функциональной группы [137].

Среди всех интермедиатов наиболее легко генерируются 1,3-цвиттер-ионные интермедиаты (6) из ДАЦ под действием кислот Льюиса или из винилциклопропанов под действием катализаторов на основе Pd(0).

Природа образующихся интермедиатов из ДАЦ определяет направление дальнейших превращений с их участием, а также строение конечных продуктов в реакциях с различными субстратами. Наиболее характерными реакциями основных интермедиатов являются реакции циклоприсоединения и аннелирования циклопропанового кольца, а также реакции димеризации.

Так, 1,3-цвиттер-ионные интермедиаты легко реагируют с различными типами субстратов, из которых наиболее распространены формальное [3+2]-циклоприсоединение к кратным связям, а также формальное [3+3]-циклоприсоединение с 1,3-диполями. или их синтетических эквивалентов, а также формальное [4+3]-циклоприсоединение с (гетеро)диеновыми системами.

Среди других интермедиатов можно отметить реакции [3+2]-аннелирования по ароматическому донорному заместителю в ДАЦ (интермедиат 7), реакции, протекающие через образование *in situ* β-стирилмалонатов (интермедиат 9), реакции циклодимеризации ДАЦ, а также реакции аннелирования под действием GaCl₃, в которых ДАЦ выступают в качестве 1,4-цвиттер-ионных интермедиатов (8). Все это приводит к весьма значительному разнообразию реализуемых процессов на основе ДАЦ, которые подробно и всесторонне обсуждаются в данной монографии.

1.5. Реакции донорно-акцепторных циклопропанов

Реакции ДАЦ можно разделить на несколько основных классов по их механизмам и характеру образующихся продуктов (Схема 3) [69]. Один из основных классов реакций предполагает раскрытие циклопропанового кольца под действием нуклеофилов и электрофилов с образованием продуктов линейного строения (Схема 3, путь 1). К этому же классу можно отнести реакции изомеризации донорно-акцепторных циклопропанов в соответствующие алкены [69].



Особняком стоят реакции циклизации ДАЦ. Они протекают по такому же механизму, как и реакции раскрытия циклопропанов под действием нуклеофилов, однако первоначально образующийся ациклический продукт в условиях реакции может в дальнейшем превратиться в циклический. Процессы циклизации протекают как с участием внешних нуклеофилов (обычно гетероатомный нуклеофил) (см. схему 3, путь 3), так и внутримолекулярно. При внутримолекулярной циклизации происходит присоединение нуклеофила к трехчленному кольцу (см. схему 3, путь 2а), либо к карбонильной группе (см. схему 3, путь 2б), что определяет тип образующихся циклических соединений.

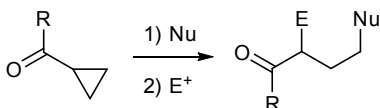
Интересной и достаточно новой группой превращений донорно-акцепторных циклопропанов являются реакции циклоприсоединения (см. схему 3, путь 4), которые подробно будут рассмотрены в данной монографии. Они характерны именно для ДАЦ и не реализуются для циклопропанов с другими, неактивирующими заместителями. Именно эти реакции позволяют выделить ДАЦ в отдельный класс соединений. Возможность протекания подобных реакций связана, главным образом, со способностью ДАЦ проявлять свойства 1,3-цвиттерионов, образующихся в результате разрыва ослабленной σ -связи циклопропанового кольца. Обычно для этого требуется присутствие достаточно сильной кислоты Льюиса, что обуславливает выбор используемых функциональных заместителей в циклопропановом кольце. Однако существуют немногочисленные примеры, когда такие превращения протекают термически. Известны реакции [3+2]-, [3+3]- и [3+4]-циклоприсоединения донорно-акцепторных циклопропанов к кратным связям, другим 1,3-диполям и диенам с образованием 5-, 6- и 7-членных карбо- и гетероциклов (см. схему 3, путь 4). Следует отметить, что хотя эти процессы и называют реакциями циклоприсоединения, однако зачастую они являются ими лишь формально, поскольку протекают по ступенчатым механизмам без синхронного перекрывания орбиталей в переходном состоянии [69, 138-141].

Отдельной, новой группой процессов с участием ДАЦ являются реакции их аннелирования. К настоящему моменту реализованы реакции [3+2]-, [3+3]- и [3+4]-аннелирования ДАЦ с алкенами, алкинами, диенами и другими ДАЦ, протекающие с образованием 5-, 6- и 7-членных карбоциклов (см. схему 3,



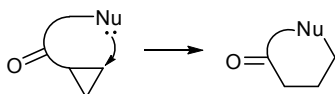
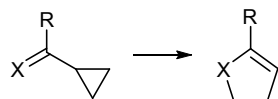
путь 5). В отличие от реакций формального циклоприсоединения, при аннелировании ДАЦ образующийся цикл замыкается не на атом углерода, содержащий акцепторный заместитель, а на донорный ароматический заместитель [140]. Этот интересный класс процессов, открывающий новый путь к синтезу конденсированных полициклических соединений, будет также подробно рассмотрен в данной монографии.

1. Реакции раскрытия циклопропанового кольца нуклеофилами/электрофилами:

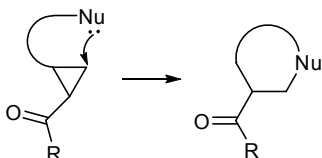
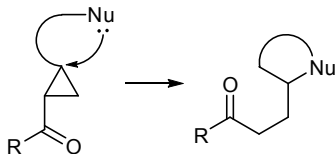


2. Внутримолекулярные реакции циклизации:

а) нуклеофил в составе ацильной группы:

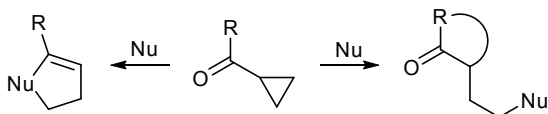


б) нуклеофил присоединен к циклопропановому кольцу:

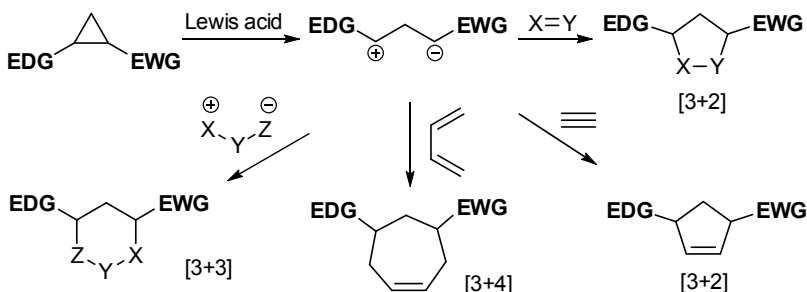


Наконец, в самостоятельную группу стоит выделить упомянутые выше реакции ДАЦ и, в частности превращения 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов, которые сопровождаются гидридным сдвигом, т.е. протекают со "смещением положительного заряда" от бензильного центра первоначально генерируемого 1,3-цвиттер-иона. Следует отметить, что такой процесс достигается исключительно при использовании

3. Реакции циклизации с участием внешних нуклеофилов:



4. Реакции формального циклоприсоединения:



5. Реакции аннелирования:

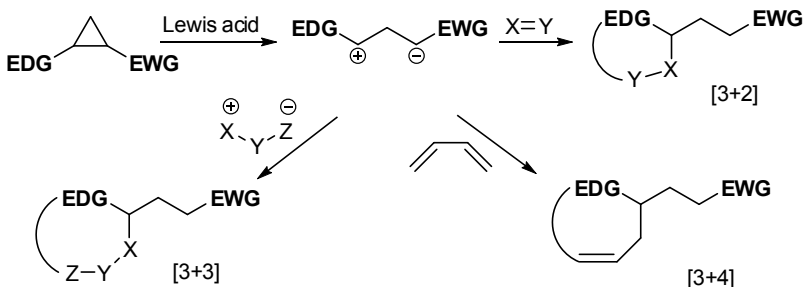


Схема 3. Основные пути реакций с участием ДАЦ.



безводного GaCl_3 , в результате чего ДАЦ выступают в качестве источников 1,2-цвиттер-ионных комплексов с трихлоридом галлия **I**. При температуре от 0 до 10°C в растворе эти интермедиаты оказались достаточно устойчивы ($t_{1/2} \sim 6$ ч), что позволило изучить их с помощью спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{71}Ga (см. [88]). На основе генерирования 1,2-цвиттер-ионов были разработаны новые типы химических превращений ДАЦ с

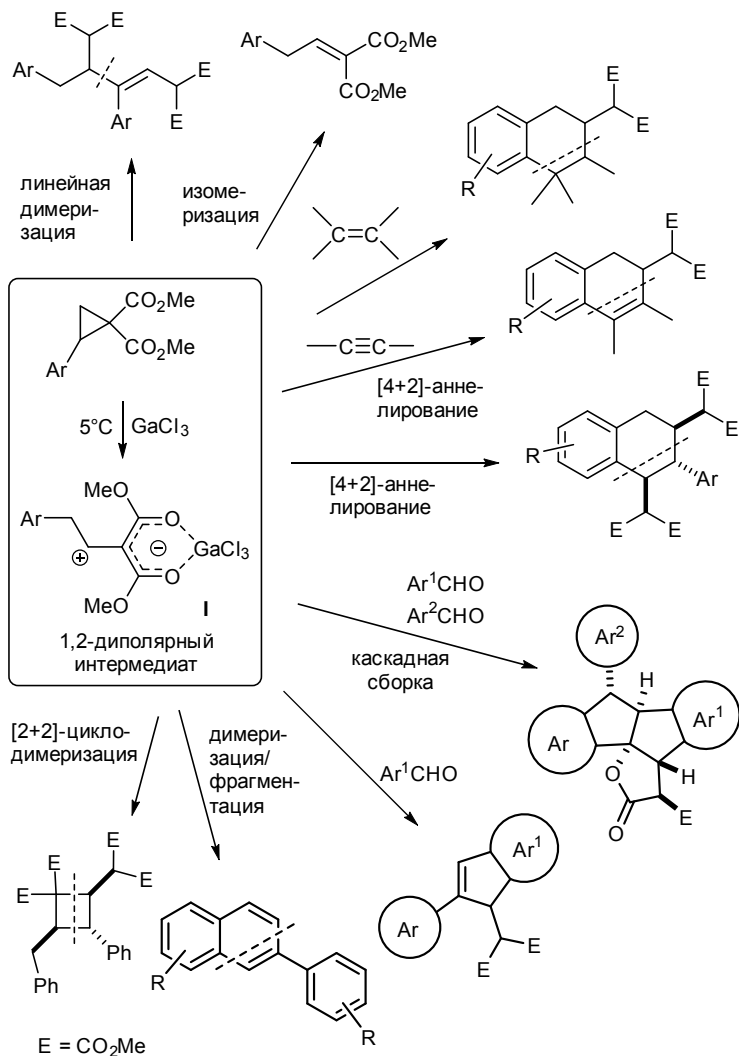


Схема 4. Основные типы реакций ДАЦ с участием 1,2-цвиттер-ионов [2].



алкенами [89, 142], алкинами [143], ароматическими альдегидами [136], а также реакции изомеризации [144] и димеризации [145, 146] (схема 4). Реакции димеризации ДАЦ, протекающие под действием кислот Льюиса, в том числе под действием трихлорида галлия, подробно рассмотрены в монографии [2].

В последнее время для 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов (**10**) появились также примеры участия в реакциях циклоприсоединения (Схема 5).

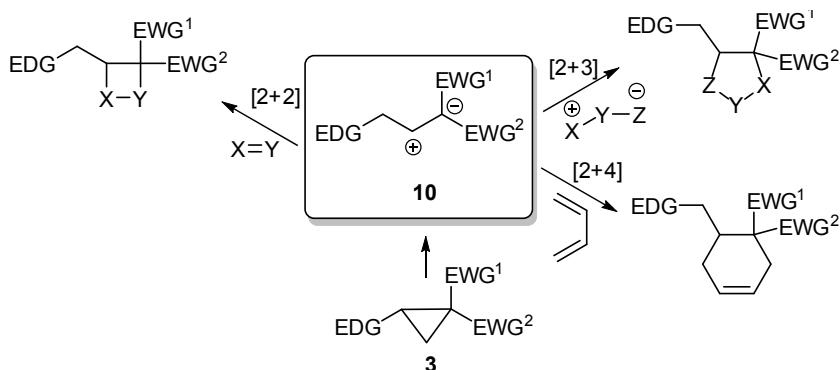


Схема 5. Реакции циклоприсоединения ДАЦ с участием 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов.

Реакции циклоприсоединения ДАЦ наиболее характерны для 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов. Основные типы таких реакций циклоприсоединения ДАЦ (схема 6), а также реакции аннелирования будут подробно рассмотрены в данной монографии.

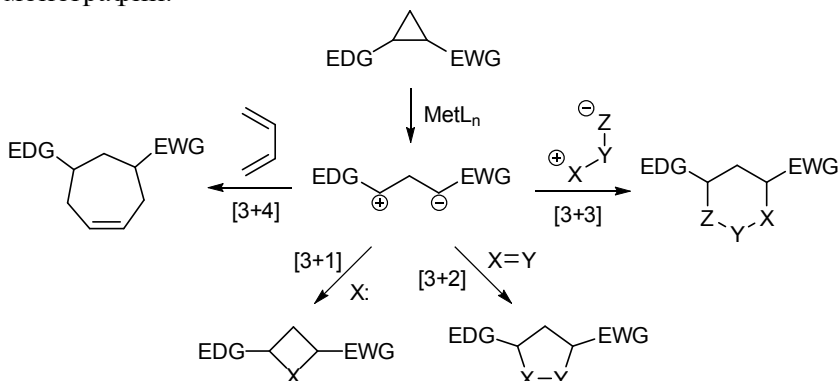


Схема 6. Основные типы реакций циклоприсоединения ДАЦ с участием 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов.



Среди реакций донорно-акцепторных циклопропанов в настоящее время наиболее распространенными являются реакции циклоприсоединения и аннелирования. И поэтому донорно-акцепторные циклопропаны нередко стали связывать именно с реакциями циклоприсоединения. Действительно, способность ДАЦ после активации раскрывать трехчленный цикл с образованием 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов позволяет получить доступ к исключительно широкому спектру различных процессов циклоприсоединения и, как следствие, к различным классам карбо- и гетероциклических соединений. Различным аспектам реакций циклоприсоединения и аннелирования ДАЦ посвящен ряд обзорных статей [29, 69, 70, 106, 147-152].

В настоящее время вицинально замещенные донорно-акцепторные циклопропаны нашли широкое применение в органической химии, в частности в синтезе карбо- и гетероциклов, что побуждает всесторонне изучать эти соединения, проводя систематический анализ развития данной области.

1.6. Обзоры и монографии по химии донорно-акцепторных циклопропанов

Высокая реакционная способность и большой синтетический потенциал ДАЦ обеспечивают повышенное внимание исследователей к этим соединениям. Методы синтеза донорно-акцепторных циклопропанов систематизированы и обобщены в обзоре [29]. Первый обзор, посвященный реакциям донорно-акцепторных циклопропанов, появился в 1988 г. [68]. В последствии были опубликованы монография [2] и большое количество обзоров, посвященных различным аспектам химии ДАЦ [19, 69, 70, 75, 104, 106, 113, 121, 125, 126, 138-141, 145, 147-184]. Химии донорно-акцепторных циклопропанов посвящен также специальный выпуск *Israel Journal of Chemistry* (Volume 56, Issue 6-7, Pages 365-577), опубликованный в 2016 г.

Среди реакций ДАЦ в монографии [2] подробно рассмотрены процессы димеризации. Отдельные аспекты реакций циклоприсоединения/аннелирования ДАЦ обсуждены в ряде обзорных статей [29, 69, 70, 106, 147-150]. К настоящему времени ввиду интенсивного изучения реакций циклоприсоединения/аннелирования ДАЦ с участием 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов, накоплен значительный материал по синтетическим подходам, который обобщен и проанализирован в настоящей монографии.



Особое внимание уделено практической значимости данного типа реакций, с помощью которых можно получать большое число разнообразных по строению как насыщенных, так и ненасыщенных карбо- и гетероциклов, являющихся удобными синтонами в синтезе широкого круга природных и биологически активных соединений.

1.7. Применение донорно-акцепторных циклопропанов в направленном синтезе

Донорно-акцепторные циклопропаны имеют огромный потенциал в качестве ключевых полупродуктов в направленном органическом синтезе. Ряд реакций циклоприсоединения и аннелирования с участием ДАЦ легли в основу разнообразных препаративных методов синтеза различных природных соединений, содержащих пяти-, шести- и семичленные карбо- и гетероциклы и другие ключевые структуры [149, 151, 171, 185-193].

К настоящему времени ДАЦ превратились в удобные синтоны, используемые в синтезе (в том числе энантиоселективном) широкого круга природных соединений, в частности, лигнанов, которые повсеместно присутствуют в растениях и проявляют разнообразную биологическую активность. Так, многообещающим противораковым препаратом является природный тупичилигнан А (Tupichilignan A), полный асимметрический синтез которого был выполнен с использованием ДАЦ **11** [192]. Ключевой стадией этого синтеза является окси-гомо-реакция Михаэля энантиобогащенного бициклического ДАЦ **12** (схема 7).

Аналогичная ключевая стадия лежит в основе асимметричного общего синтеза четырех других лигнанов: диметилматаирезинола, матаирезинола, (-)-нирантина и (+)-нирантина, среди которых нирантин проявляет высокую противовирусную активность в отношении вирусов гепатита В и гриппа и поэтому привлекает внимание в связи с пандемией коронавируса (COVID-19) (Схема 8) [194].

Реакция [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ лежит также в основе полного синтеза еще одного лигнана – (+)-виргатузина (Схема 9), который показал высокую антибактериальную и противогрибковую активность [195].

Еще один замещенный ДАЦ **13** используется в качестве исходного соединения в энантиоспецифическом общем полном



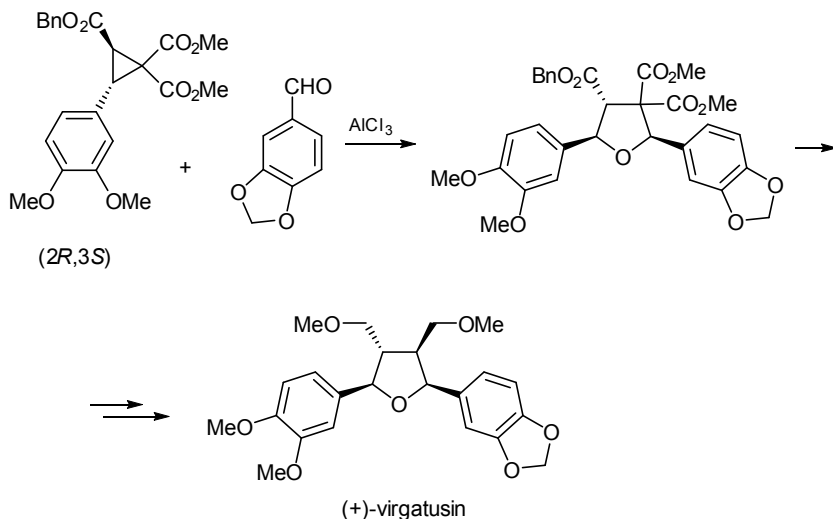


Схема 9

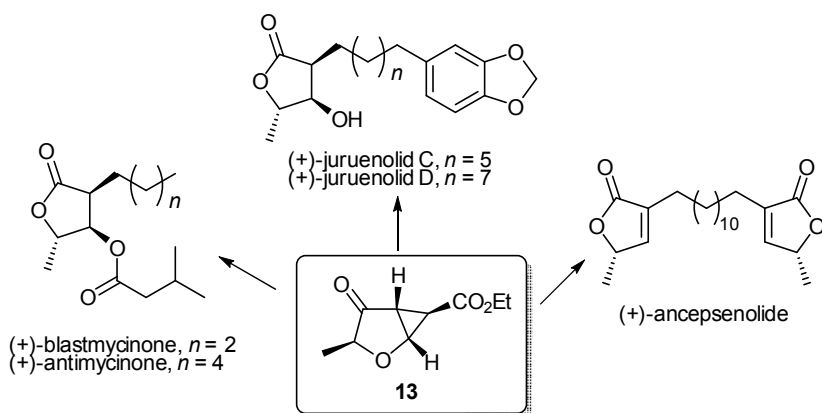


Схема 10

скелетом ($n = 2-4$), который служит ключевым фрагментом никотинового ацетилхолинового рецептора (nAChR) и его аналогов. Соединения такого класса являются многообещающими при лечении различных неврологических расстройств, таких как болезни Паркинсона и Альцгеймера, депрессии, наркомании и др. В частности, был разработан эффективный метод синтеза (–)-пиридо[3,4-*b*]гомотропана (РНТ), ключевой стадией которого является внутримолекулярная



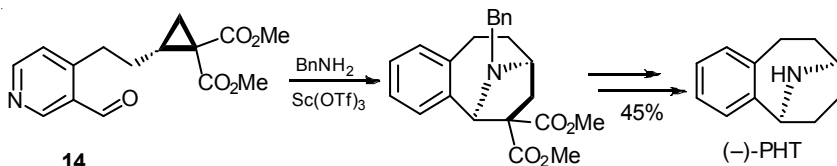


Схема 11

реакция [3+2]-циклоприсоединения циклопропана **14** под действием Sc(OTf)₃ (Схема 11) [196].

В последнее время открыты и активно изучаются другие реакции циклоприсоединения/аннелирования ДАЦ, приводящие к различным карбо- и гетероциклическим соединениям. Например, такие превращения предложено использовать в полном синтезе ряда природных соединений для построения их базовых скелетов [197-204].

В данной монографии систематизированы литературные данные по основным интермедиатам и путям превращений донорно-акцепторных циклопропанов. Главное внимание уделено проходящим под действием кислот Льюиса реакциям циклоприсоединения и аннелирования ДАЦ с различными субстратами, которые приобрели в настоящее время наибольшее практическое значение в органическом синтезе.



Глава 2. Реакции формального циклоприсоединения

Как уже отмечалось ранее (см. Введение), согласованный эффект заместителей противоположной электронной природы при вицинальных атомах углерода в циклопропановом кольце обеспечивает значительную поляризацию связи C—C между этими атомами, вследствие чего такие донорно-акцепторные циклопропаны **15** (ДАЦ) способны претерпевать различные превращения с разрывом этой связи и генерированием реакционноспособных 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов **16**. Последние, присоединяясь к различным субстратам (как правило, непредельным), генерируют новые ионные интермедиаты, которые в зависимости от условий реакции замыкаются в цикл или реагируют по типу ароматического электрофильного замещения (схема 12). При этом первый тип превращений рассматривается как вариант формального циклоприсоединения, а второй — как [3+2]-аннелирования. В обоих случаях предлагаемое обозначение типа формального циклоприсоединения подразумевает число атомов в ДАЦ и реакционноспособном субстрате, участвующих в формировании циклического фрагмента.

Использование безводного трихлорида галлия GaCl_3 позволяет реализовать иной тип реакций ДАЦ **15**, не наблюдаемых для

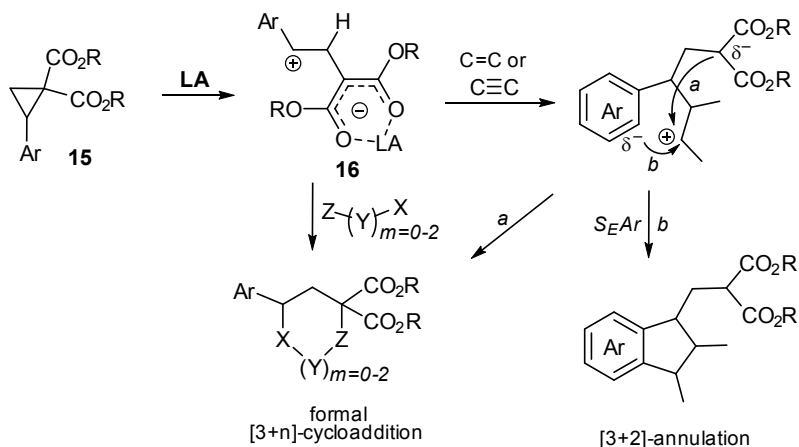


Схема 12. 1,3-Цвиттерионный тип реакций ДАЦ в процессах циклоприсоединения и аннелирования



других кислот Льюиса. Благодаря сочетанию ряда уникальных свойств в молекуле ДАЦ его взаимодействие с галлием(III) приводит к быстрому 1,2-гидридному сдвигу в классических 1,3-цвиттер-ионных интермедиатах **16**, формируя основной реакционноспособный 1,2-цвиттер-ионный интермедиат **17** в виде комплекса с трихлоридом галлия, который легко вступает в дальнейшие реакции с различными субстратами, особенно в реакции аннелирования с кратными связями (с алкенами и ацетиленами) через интермедиат **18**. При этом 1,2-цвиттер-ионный интермедиат **17** сильнее стабилизирован координированным катионом галлия по сравнению с предшествующим 1,3-цвиттер-ионным интермедиатом **16**. Этим объясняется особый, отличный от классической химии ДАЦ, тип реакционной способности циклопропанов **15** в присутствии солей галлия (Схема 13) [87-89, 142, 143, 205-210].

В этих реакциях ДАЦ **15** выступают в качестве источников «четных» 1,2- и 1,4-цвиттер-ионных синтонов вместо классических «нечетных» 1,3-синтонов. При этом реализуются два основных типа процессов: с циклизацией по малонильному центру (соединения **19**) и с электрофильной атакой по ароматическому заместителю в ДАЦ с образованием аннелированных структур **20** (Схема 13).

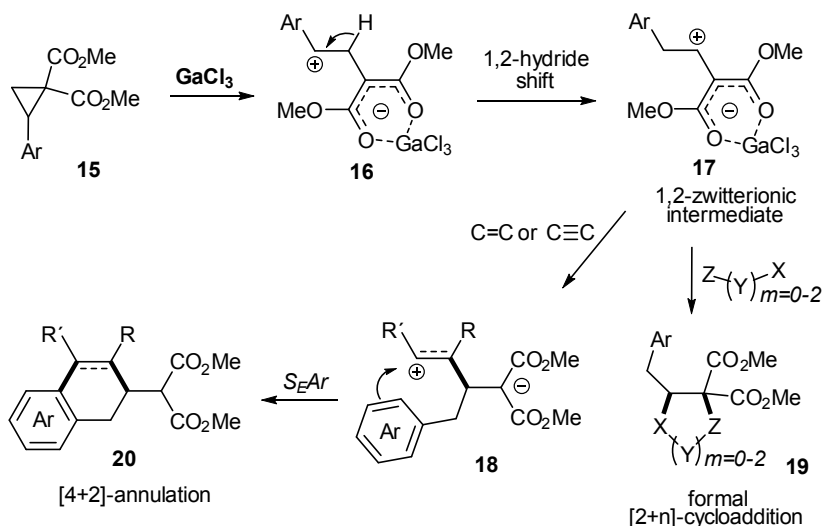


Схема 13. 1,2-Цвиттерионный тип реакций ДАЦ в процессах аннелирования и циклизации



Наряду с рассмотренными вариантами химических превращений ДАЦ возможны и другие направления трансформации промежуточно генерируемых цвиттер-ионных интермедиатов, что в значительной степени определяется природой используемых субстратов, применением различных активаторов (кислот Льюиса) и изменением условий реакции. В частности, известны реакции, протекающие по типу формального циклоприсоединения с последующим аннелированием. В данной монографии рассматриваются реакции ДАЦ, которые приводят к формированию циклических фрагментов в образующихся продуктах реакции.

2.1. Реакции формального [2+1]-циклоприсоединения

Впервые реакции формального [2+1]-циклоприсоединения для ДАЦ **15** были описаны в рамках изучения взаимодействия 1,2-цвиттер-ионного синтона **17**, генерируемого из ДАЦ в присутствии трихлорида галлия, и диазосоединений (Схема 14) [205]. В настоящий процесс удалось вовлечь как широкий круг ДАЦ, в том числе и с алкильными заместителями в качестве донора, так и ряд диазоацетатов. Выходы конечных 1,1,2,3-тетразамещенных циклопропанов **21** достигали 75% при соотношении *транс/цис*-изомеров примерно 1.5:1 (Схема 14).

На карбокатионный характер протекающих превращений указывает образование ряда побочных продуктов, среди которых преобладающими являются алкилиденмалонаты **22** (Схема 15).

При этом следует отметить, что в данных условиях реакции изомеризации тетразамещенных циклопропанов **21** в алкены **22** не происходят. Успешное образование ДАЦ **21** обусловлено большей стабильностью их галлиевых комплексов **23** по сравнению с исходными ДАЦ **15**, а также легким дедиазотированием промежуточных интермедиатов **24**.

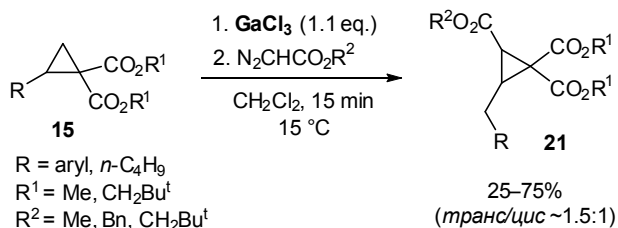


Схема 14. Взаимодействие ДАЦ с диазоацетатами.

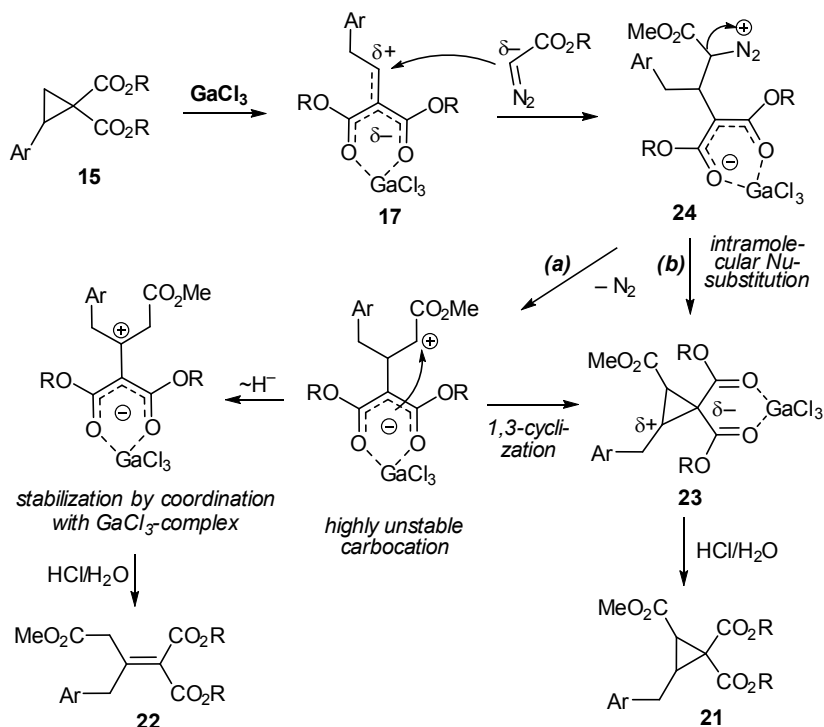


Схема 15. Механизм образования замещенных циклопропанов **21** и метилиденмалонатов **22**.

2.2. Реакции формального [2+2]-циклоприсоединения

Образование циклобутанов в реакциях с участием ДАЦ и, прежде всего, в качестве 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов, как правило, нехарактерно, так как обусловлено формированием напряженного четырехчленного цикла. Тем не менее, в ряде случаев такой процесс протекает, но с образованием замещенных циклобутанов с низкими выходами [88, 89]. Необычный пример формального [2+2]-циклоприсоединения, как основного процесса, продемонстрирован в реакции 1,2-цвиттер-ионных комплексов с бициклобутиленом. В процесс удалось успешно вовлечь ДАЦ **15**, в молекулах которых в качестве донорного фрагмента выступали фенильный или галогенфенильный заместители. Следует отметить, что в данном процессе одновременно происходит карбокатионная перегруппировка с



расширением четырехчленных циклов, что приводит к образованию замещенных [2.3.3]пропелланов **25** (Схема 16) [207].

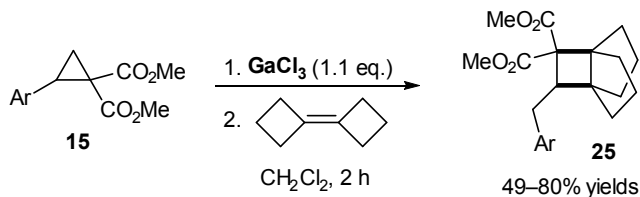


Схема 16. Реакция ДАЦ **15** с бициклобутиленом.

2.3. Реакции формального [2+3]-циклоприсоединения

Реакция формального [2+3]-циклоприсоединения является инвертированным аналогом классического [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ **15** с различными субстратами. Отличие заключается в том, что в качестве двухуглеродного компонента выступает 1,2-цвиттер-ионный комплекс ДАЦ **15** вместо «классического» 1,3-цвиттер-ионного синтона. Примеры подобного инвертированного циклоприсоединения продемонстрированы на ряде примеров [208, 209]. Первым примером подобного превращения является взаимодействие ДАЦ с бензилазидом (Схема 17). Генерируемый 1,2-цвиттер-ионный

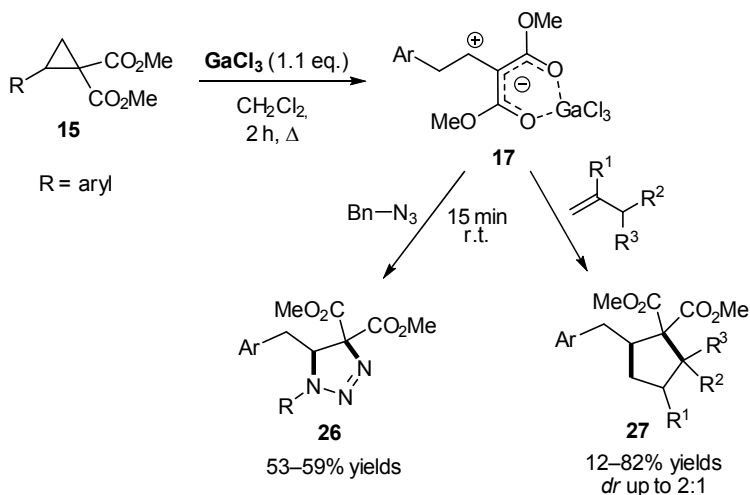


Схема 17. Примеры формального [2+3]-циклоприсоединения.

синтон **17** достаточно эффективно перехватывается бензилазидом с образованием дигидротриазолов **26** с выходами до 59%. В реакцию эффективно вступают ДАЦ как с донорными, так и с акцепторными заместителями в ароматическом ядре донорного фрагмента. Другим примером реакций формального [2+3]-циклоприсоединения является взаимодействие между ДАЦ **15** и тетраметилэтиленом или аллилбензолами. Выходы конечных замещенных циклопентанов **27** достигают 82% с неплохой диастереоселективностью. Стоит отметить, что в случае взаимодействия ДАЦ с аллилбензолами наиболее эффективным является использование циклопропанов с 2,6-дизамещенным ароматическим фрагментом в качестве донора, что исключает возможность аннелирования карбокатионного интермедиата по ароматическому кольцу (Схема 17).

2.4. Реакции формального [2+4]-циклоприсоединения

1,2-Цвиттер-ионный синтон, генерируемый из ДАЦ **15**, удастся также эффективно перехватывать с помощью диенов. Такой процесс носит характер формального [2+4]-циклоприсоединения и его удастся реализовать при проведении реакции не выше 10 °С и, как правило, с ДАЦ, которые имеют акцепторные группы в ароматическом кольце или 2,6-дизамещенный ароматический фрагмент. Выходы циклогексен-1,1-дикарбоксилатов **28** достигали 56% (Схема 18) [87, 210]. Природа диенового компонента также оказывает влияние на степень циклизации по малонильному фрагменту. Так, например, подобный тип процессов наблюдается при использовании замещенных диенов — изопрена и 2,3-диметилбута-1,3-диена, тогда как использование незамещенного бутадиена приводит к образованию продуктов аннелирования типа **20** (см. схему 13 и раздел 3.5). При этом в случае несимметричных диенов, например

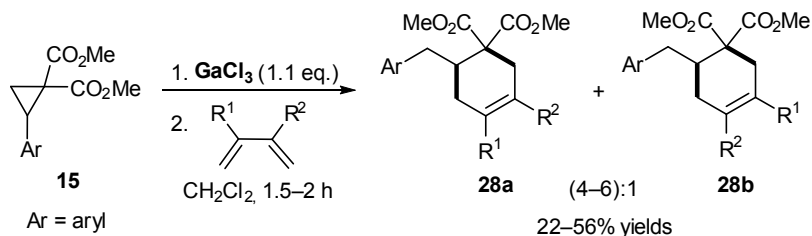


Схема 18. Взаимодействие ДАЦ **15** с сопряженными диенами.



изопрена ($R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$), основными продуктами реакции были изомеры **28a**.

Характер образующихся соединений типа **20** и **28** явно указывает на ионный вариант протекающих превращений, при котором цвиттер-ионный интермедиат **17** сначала атакует терминальный атом диеновой системы. Причем атака направлена по более замещенной двойной связи, где стабилизация образующегося интермедиата **I** оказывается более выгодной. В ходе дальнейшей аллильной трансформации происходит формирование интермедиатов **III** и **IV**, которые циклизуются по атомам углерода малонильного фрагмента с образованием конечных продуктов (Схема 19) [87].

Если реакцию галлиевых комплексов **17** с сопряженными диенами проводить при более высокой температуре, например в кипящем дихлорметане, то процесс не останавливается на образовании аддуктов **28**, а продолжается дальше как электрофильное замещение в ароматическом кольце. В результате основными продуктами реакции оказываются соединения **29** со структурой бензобикакло[3.3.1]октана (Схема 20) [210].

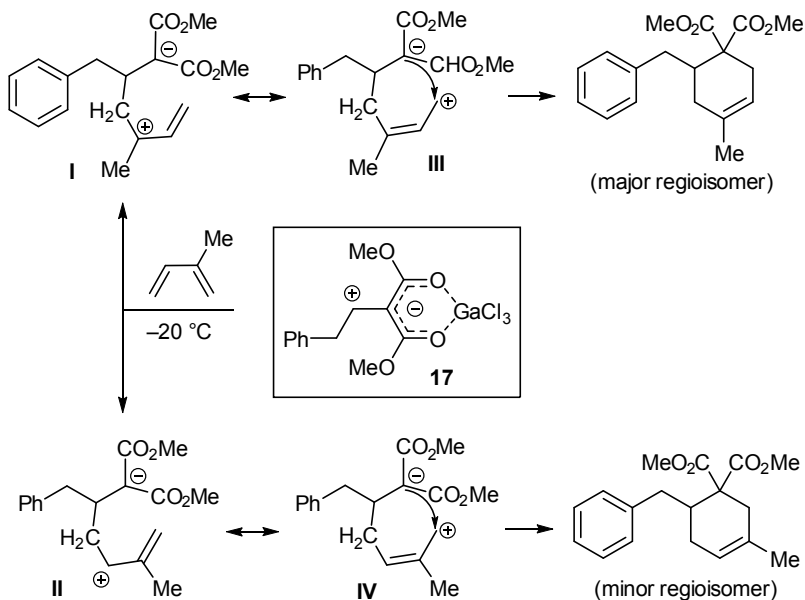


Схема 19. Вероятный механизм образования циклогексенди-карбоксилатов



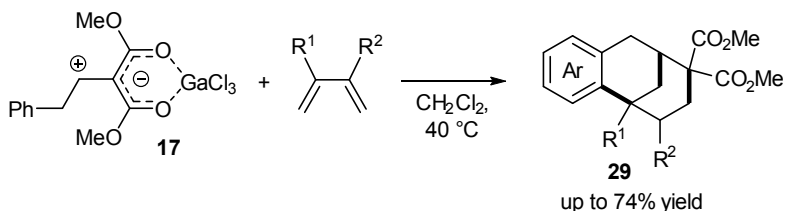


Схема 20. Образование производных бензобикакло[3.3.1]октана

Поскольку в рассматриваемых превращениях реакционно-способными частицами являются галлиевые 1,2-цвиттер-ионные интермедиаты, то для их получения вместо ДАЦ оказалось возможным использовать и соответствующие метилиденмалонаты, которые под действием галогенидов галлия могут выступать в качестве 1,2-цвиттер-ионных синтетических аналогов ДАЦ [135]. Применимость данного подхода была показана на примере реакции изопрена с бензилиденмалонатом в присутствии трихлорида галлия, причем последовательность введения реагентов имела существенное значение. Так, если к смеси изопрена и бензилиденмалоната добавить GaCl₃ и перемешивать при комнатной температуре в течение 1 ч, то региоизомерные циклогексены **28a,b** (Ar = Ph) в соотношении ~4:1 образуются с общим выходом не более 24%, причем они являются единственными продуктами состава 1:1. Однако, если сначала смешать бензилиденмалонат и GaCl₃ в дихлорметане до полного образования 1,2-цвиттер-ионного комплекса, а затем прибавить изопрен и кипятить в течение 1 ч, то выход региоизомерных циклогексенов **28a,b** увеличивается до 90%, а их соотношение составляет ~2:1 (Схема 21) [87]. Важно отметить, что при нагревании бензилиденмалоната и изопрена в толуоле (110 °C) в отсутствие GaCl₃ никакого образования циклогексеновых аддуктов не происходит.

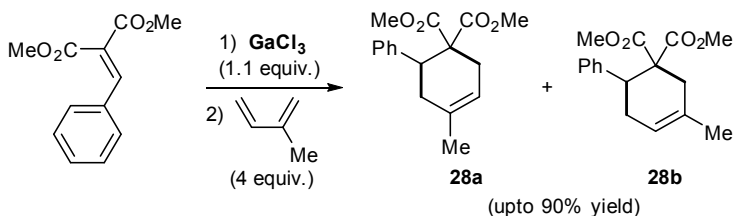


Схема 21. Реакция бензилиденмалоната с изопреном в присутствии GaCl₃



2.5. Реакции формального [3+1]- и [3+1+1]-циклоприсоединения

Реакции формального [3+1]-циклоприсоединения с участием ДАЦ представлены единичными примерами. С формальной точки зрения карбеновый интермедиат должен присоединяться к молекуле ДАЦ в процессе [3+1]-циклоприсоединения, однако в реальных условиях такого рода реакции оказались нереализуемыми. Наиболее удобный вариант образования карбеновых интермедиатов из диазосоединений в сочетании с ДАЦ приводит к широкому кругу различных соединений, но не к формальному [3+1]-присоединению карбена [174, 205, 211-213].

Тем не менее, известно несколько реакций такого рода, например, присоединение изонитрилов к ДАЦ **15**, катализируемое трифлатом празеодима $\text{Pr}(\text{OTf})_3$ и протекающее в мягких условиях (Схема 22) [214]. В этом случае изонитрил проявляет свойства карбена и присоединяется к ДАЦ по типу [3+1]-циклоприсоединения с образованием нестабильного четырехчленного цикла **30**, который сразу присоединяет вторую молекулу изонитрила с образованием пятичленного цикла **31**. При этом конечный продукт получается как результат формального [3+1+1]-циклоприсоединения (Схема 22) [214].

Кроме того, известны реакции формального [3+1]-циклоприсоединения азотсодержащих синтонов к ДАЦ с образованием азетидинового фрагмента. В реальности такого типа реакции протекают ступенчато в несколько стадий. Так, например, протекает каталитическая реакция ДАЦ **15** с ароматическими аминами, в которой катализируемое кислотой Льюиса раскрытие трехчленного цикла и катализируемое гипоиодитом образование

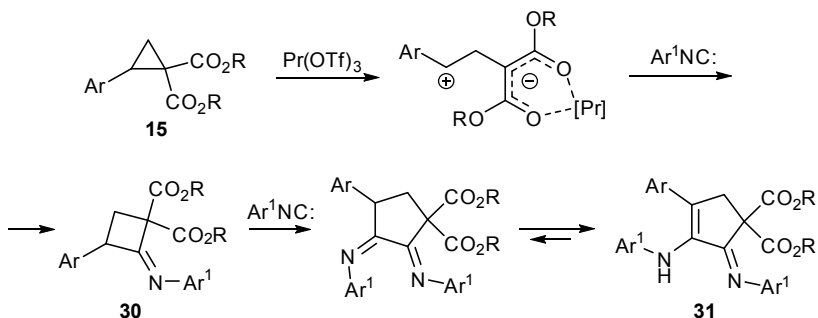


Схема 22. Формальное [3+1]- и [3+1+1]-циклоприсоединение изонитрилов к ДАЦ **15**



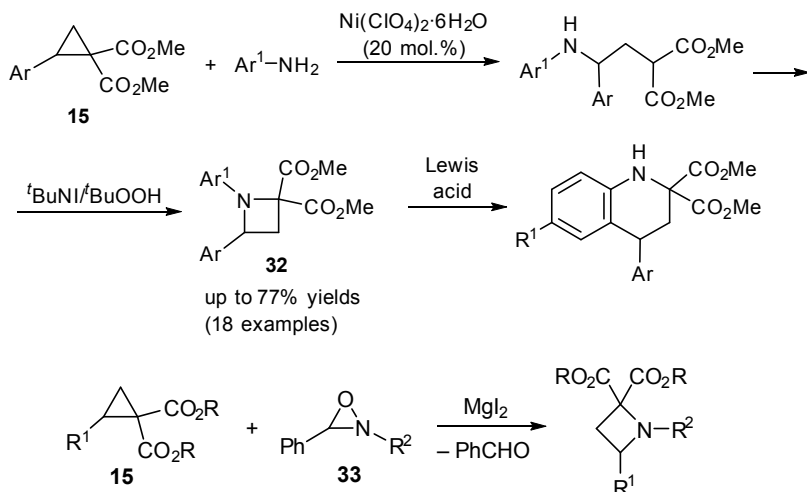


Схема 23. Способы получения производных азетидина

связи С–N успешно сочетаются в одной реакции. С помощью этой реакции можно напрямую получать биологически важные азетидины **32**, а затем и тетрагидрохинолины (Схема 23) [215]. Позднее был предложен альтернативный путь получения производных азетидина, при котором в качестве ‘нитреновых’ синтонов использовали *N*-замещенные 3-фенил-1,2-оксазиридины **33**, элиминирующие молекулу бензальдегида в процессе реакции (Схема 23) [216].

2.6. Реакции формального [3+2]-циклоприсоединения

Реакции формального [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ **15** к кратным связям С–С являются одними из основных и наиболее распространенных процессов в химии ДАЦ. Они по праву считаются одними из эффективных современных методов создания пятичленных карбоциклов, включающих различные полизамещенные и полициклические производные, а также продукты с кратными связями в цикле.

Суть метода заключается в том, что ДАЦ после раскрытия трехчленного цикла действуют как 1,3-цвиттер-ионные синтоны, которые вступают в реакции формального [3+2]-циклоприсоединения с кратными связями с образованием пятичленных циклов **34** (Схема 24) или продуктов аннелирования по ароматическому кольцу **35** (см. раздел 3.1).



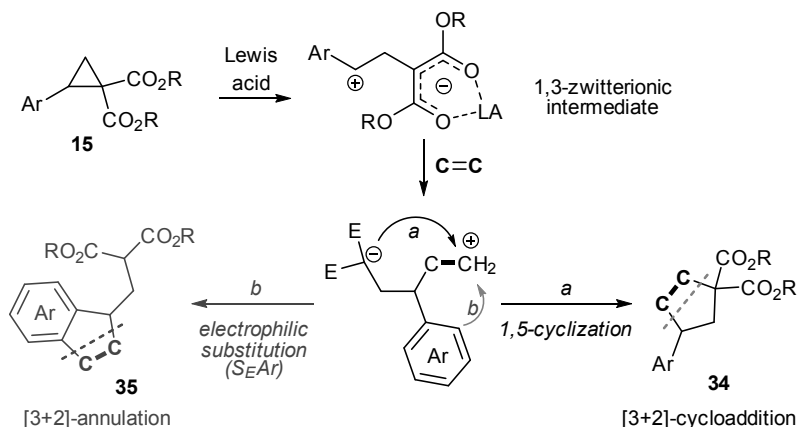


Схема 24. Реакции формального [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ к связям $\text{C}=\text{C}$ при катализе кислотой Льюиса.

Существует несколько различных подходов к активации ДАЦ. Наиболее распространенным является классический катализ кислотами Льюиса, которые координируются по одной или двум акцепторным группам с последующей поляризацией σ -связи. При этом атака субстрата обычно осуществляется через карбокатионный центр, образующийся при раскрытии циклопропанового кольца. Отдельно можно выделить использование для активации ДАЦ таких кислот Льюиса, как MgI_2 , CaI_2 и ZnI_2 , в которых иодид-анион первоначально раскрывает циклопропановое кольцо в ДАЦ **15**, а получающийся анион **36** атакует непредельный субстрат с последующей циклизацией в

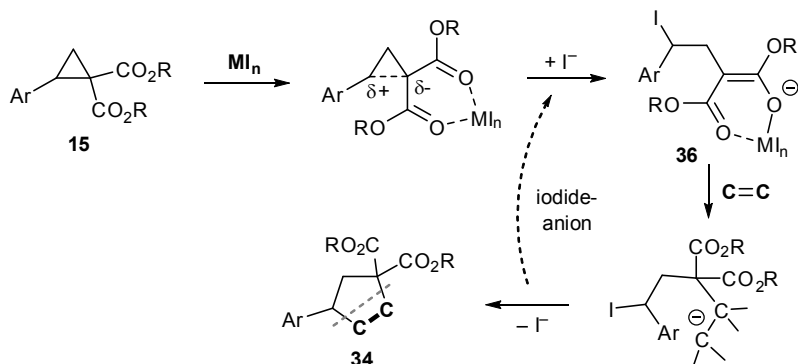


Схема 25. Катализ с использованием иодидов металлов (MgI_2 , CaI_2 , ZnI_2).



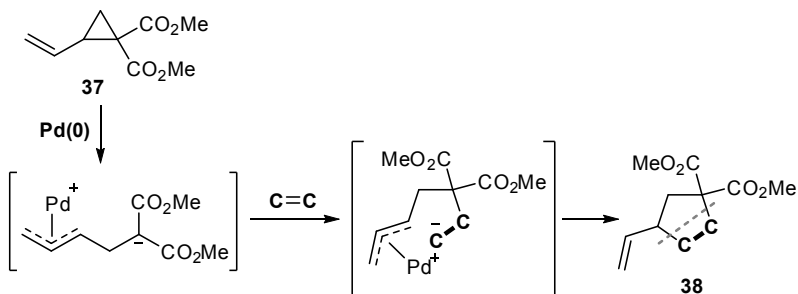


Схема 26. Катализируемые Pd(0) реакции формального [3+2]-циклоприсоединение винилзамещенных ДАЦ

пятичленный карбоцикл **34**, что позволяет вовлекать в реакции электронодефицитные двойные связи (Схема 25).

Другой подход заключается в катализе под действием комплексов Pd(0) при использовании винилциклопропанов **37** с акцепторными группами, или под действием комплексов Ni(0) в случае циклопропилкетонов. При катализе происходит активация и раскрытие трехчленного цикла в результате координации соединений Pd(0) с винильной группой, что обуславливает образование аналогичных 1,3-цвиттер-ионных синтонов и протекание схожего типа реакций, приводящих к образованию 3-винилциклопентан-1,1-дикарбоксилатов **38** (Схема 26).

Кроме того, известны и другие пути активации, использующие основной катализ, органокатализаторы, радикальные процессы, а также различные методы фотокатализа. Многие из этих процессов уже трудно отнести к классической химии ДАЦ и, более того, при их проведении необходимо применять конкретные типы субстратов.

2.6.1. [3+2]-Циклоприсоединение к двойной C=C-связи

Реакции [3+2]-циклоприсоединения активированных циклопропанов к алкенам с образованием пятичленных карбоциклов были открыты в 1960-х годах. На схеме 27 показаны некоторые примеры разработанных в 1966–1991 гг. реакций активированных циклопропанов с богатыми электронами двойными связями таких соединений, как енамины, эфиры енолов, ацетали кетена и др. в присутствии или отсутствии кислот Льюиса, а также с некоторыми электроно-дефицитными двойными связями в присутствии соединений палладия.



В первых работах по исследованию такого типа реакций ориентировались на использование достаточно простых и реакционноспособных субстратов, легко вступающих в формальные процессы циклоприсоединения, причем как со стороны замещенных циклопропанов, так и непредельных субстратов. Для активации циклопропанов применялись и кислоты Льюиса. При этом наиболее распространенные в настоящее время 2-замещенные циклопропан-1,1-дикарбоксилаты тогда не использовались. В то же время наблюдался заметный уклон в сторону развития синтетических методов получения природных соединений и их аналогов с пятичленными карбоциклами, в частности, терпенов [217-222]. Наглядным примером является реакция формального [3+2]-циклоприсоединения этилового эфира 2,2-диметоксициклопропанкарбоксилата **39** к тетрацианэтилену с образованием полифункционального цикlopентанкарбоксилата **40** с высокой стереоселективностью. Данная реакция была реализована при комнатной температуре даже в отсутствие активирующего реагента за счет высокой реакционной способности алкена и самого активированного циклопропана (Схема 27) [130]. Реакции циклизации проводились и во внутримолекулярном варианте, например в случае соединения **41**. Получившие в настоящее время широкое распространение циклопропан-1,1-дикарбоксилаты **42** впервые были использованы лишь в 1986 г. в реакциях циклоприсоединения с различными неактивированными алкенами в присутствии EtAlCl_2 в качестве кислоты Льюиса [223]. Наконец, примерно в это же время появились первые примеры катализируемого $\text{Pd}(0)$ циклоприсоединения винилциклопропанов **37** с акцепторными группами к акцепторам Михаэля с образованием соответствующих винилциклопентанов **38** (Схема 27) [224].

С этого момента исследования реакций формального [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ к двойным углерод-углеродным связям начали активно развиваться. К настоящему времени известно большое число примеров таких превращений, включая их применение в тотальных синтезах природных соединений. При этом большое разнообразие проявляется как в структурах самих ДАЦ и алкеновых субстратов, так и в способах активации и раскрытия трехчленного цикла.

Одними из первых алкеновых субстратов были аллилсиланы. В частности, реакция формального [3+2]-циклоприсоединения метоксициклопропандикарбоксилата **43** к различным аллил-



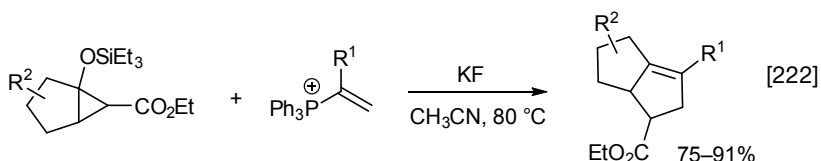
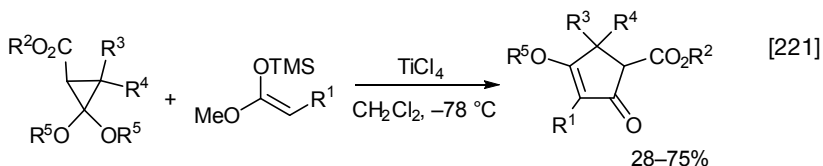
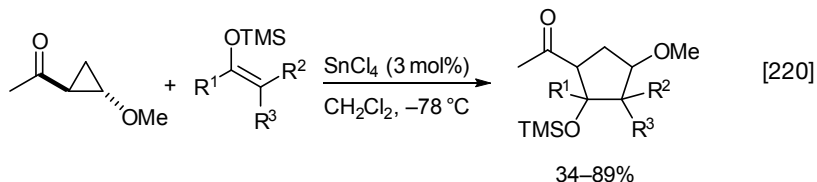
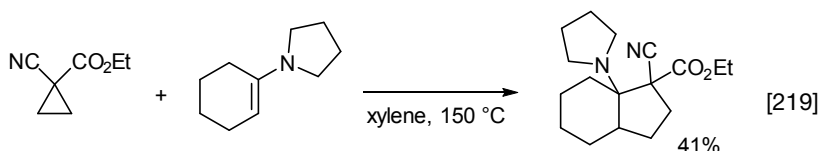
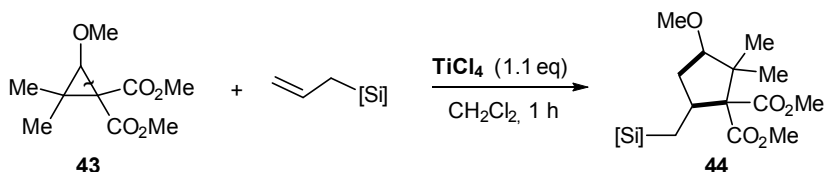


Схема 27. Первые примеры реакций [3+2]-циклоприсоединения алкенов к активированным циклопропанам

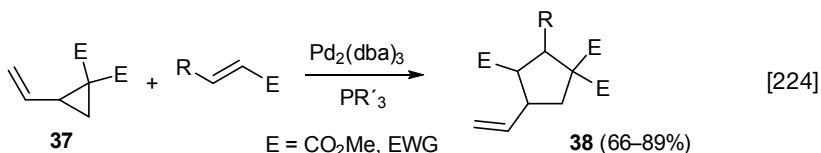
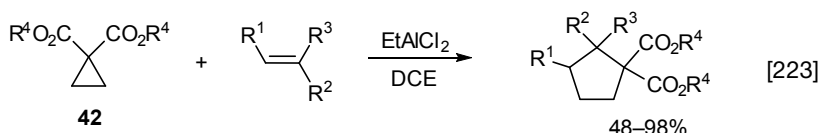
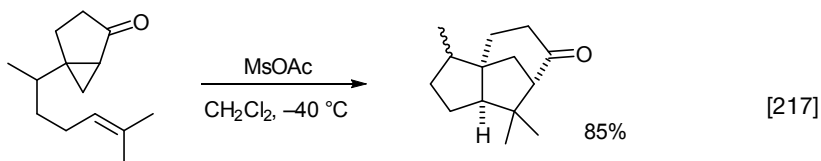
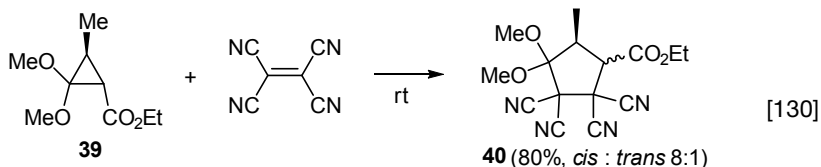
силанам при активации сильной кислотой Льюиса (TiCl_4) протекала с препаративными выходами конечных циклопентанов **44**, сопровождаясь разрывом связи C(1)–C(3) в циклопропановом кольце; при этом диастереоселективность процесса оказалась весьма умеренной (Схема 28) [225].



[Si] = SiMe_3 (23%, *d.r.* 4:1); SiMePh_2 (48%, *d.r.* 2:1);
 Si^iBuPh_2 (65%, *d.r.* 4:1); Si^iPr_3 (70%, *d.r.* 4:1)

Схема 28. [3+2]-Циклоприсоединение с аллилсиланами





В развитие этого подхода был подробно исследован процесс [3+2]-циклодимеризации циклопропилкетонов **45**, а также их реакции формального [3+2]-циклоприсоединения с α,β -ненасыщенными кетонами **46** под действием соединений нульвалентного никеля, генерируемых из бис(1,5-циклооктадиен)никеля(0), NHC и тетра-*мрет*-бутилата титана(IV) (или тетраизопропилата титана(IV)) (Схема 29) [226]. При этом цикlopentanовые продукты **47** получались с выходами 40–50% и с высокой диастереоселективностью. В настоящее время такие металлокомплексные реагенты получили широкое развитие, а реакции с их участием выделились в отдельное направление, которое требует отдельного рассмотрения и выходит за рамки этой монографии.

В качестве активных перехватчиков 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов использовались силиловые эфиры енолов,



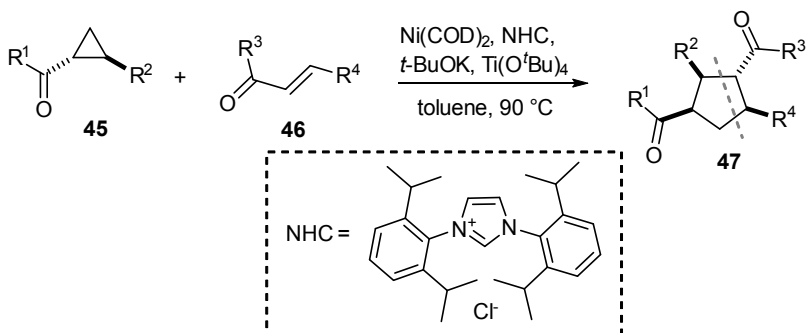
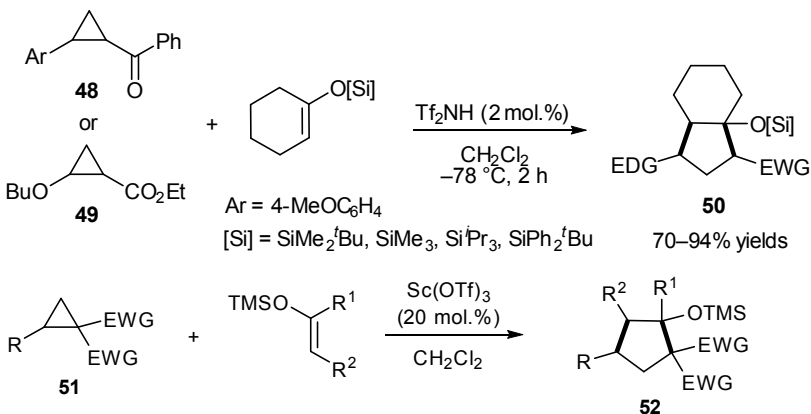


Схема 29. Реакции [3+2]-циклоприсоединения циклопропилкетонов **45**, катализируемые Ni(0).

которые легко взаимодействуют с различными типами ДАЦ, в том числе с малоактивными. Так, реакции [3+2]-циклоприсоединения циклопропилкетонов **48** и алкоксциклопропанмонокарбоксилатов **49** под действием трифлимида Tf_2NH или его циклического аналога в виде сильной кислоты Бренстеда приводят с хорошими выходами к соединениям **50**, которые представляют собой эквимольную смесь диастереомеров (Схема 30) [227]. Аналогично протекает взаимодействие замещенных 1,2-циклопропандикарбоксилатов и их diketоновых



R = aryl, vinyl, *i*-Pr;
 EWG = CO_2Me , CO_2Et , CO_2Bn , C(O)Me , C(O)Ph
 $\text{R}^1 = \text{Ph, Me, } i\text{-Bu, OEt}$;
 $\text{R}^2 = \text{H, Me, CO}_2\text{Et}$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$

Схема 30. Некоторые реакции ДАЦ с силиловыми эфирами енолов



аналогов **51** с производными силиловых эфиров енолов под действием трифлата скандия, в результате которого получают широкий круг различных производных с цикlopentanовым фрагментом **52** (Схема 30) [228].

Донорно-акцепторные циклопропаны в реакциях [3+2]-циклоприсоединения способны реагировать практически с любыми простыми алкенами. Так, взаимодействие циклопропандикарбоксилатов **15** с диарилэтенами приводит к региоселективному образованию цикlopentanов **53**, а также некоторым ациклическим продуктам (Схема 31) [229].

Одним из важнейших направлений исследований формальных реакций [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ с алкенами является разработка общих подходов к асимметричному катализу для получения оптически активных производных цикlopентана, что повышает интерес к этой области химии и значительно расширяет области использования этих реакций. Необходимость развития именно асимметричного катализа обусловлена невозможностью получения оптически активных продуктов из оптически чистых циклопропанов вследствие легкого протекания процессов их рацемизации в каталитических условиях реакции.

В настоящее время разработано несколько методов асимметрического катализа формальных реакций [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ. Так, для проведения асимметрических реакций [3+2]-циклоприсоединения винилциклопропанов **37** с акцепторами Михаэля используют Pd(0)-катализаторы с хиральными фосфиновыми лигандами. Однако для достижения высокой энантиоселективности этого процесса требуется тщательный подбор условий реакции и заместителей в обоих исходных субстратах (Схема 32) [230].

Для энантиоселективных реакций циклопропандикарбоксилатов **15** разработан метод, при котором в качестве алкеновых субстратов были использованы реакционноспособные

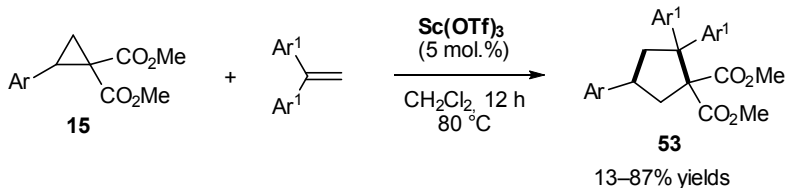


Схема 31. Реакция ДАЦ с диарилэтенами

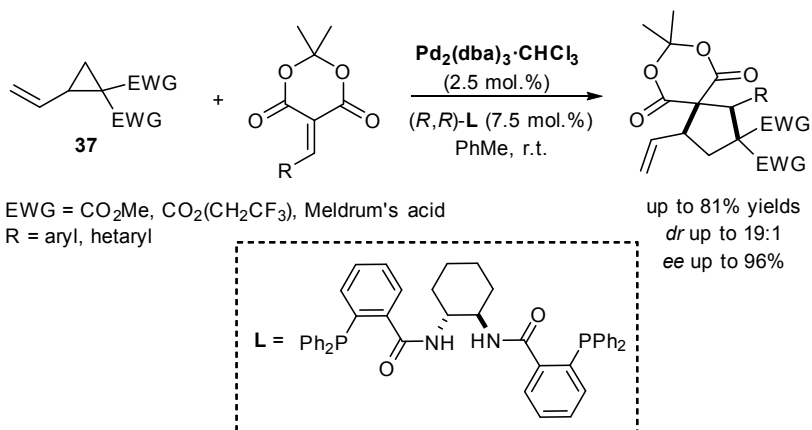


Схема 32. Подход к асимметрическому формальному [3+2]-циклоприсоединению винилциклопропанов **37**.

циклические силиловые эфиры енолов **54**, а в качестве эффективного асимметричного катализатора предложена система перхлората меди и замещенных бисоксазолиновых лигандов (Схема 33) [231]. При этом наибольшая энантиоселективность при образовании аддуктов **55** достигалась при использовании стерически нагруженных 2-адамантиловых эфиров **15Ad**.

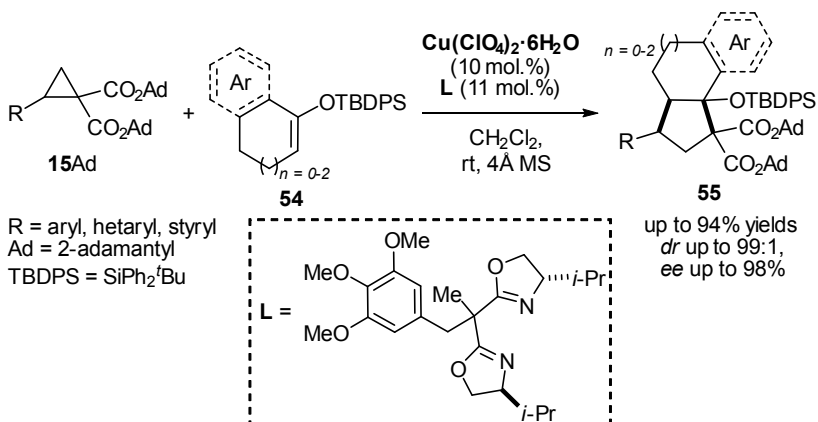


Схема 33. Подход к асимметрическому формальному [3+2]-циклоприсоединению для циклопропандикарбоксилатов **15Ad**.



Использование в 2-аминозамещенных циклопропанди-карбоксилатах **56–58** в качестве донорных заместителей различных защищенных аминогрупп (обычно сукцинимид и фталимида), включая производные азотистых оснований (тимина и урацила), позволило получить различные аминопроизводные **59–61** с цикlopентановым фрагментом. В качестве основных субстратов выступали еноловые эфиры, а катализ осуществляли под действием SnCl_4 как кислоты Льюиса (Схема 34) [76, 232].

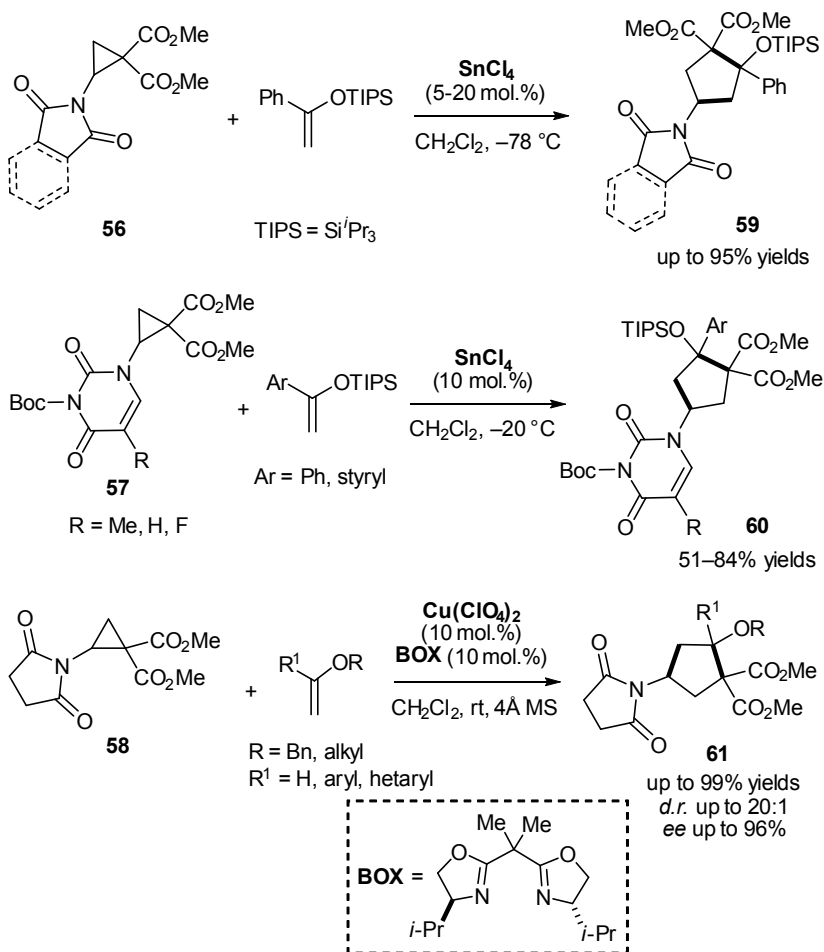


Схема 34. Реакции [3+2]-циклоприсоединения аминозамещенных ДАЦ

В случае асимметрического катализа [3+2]-циклоприсоединения для аминзамещенных циклопропандикарбоксилатов **58** и эфиров енолов была использована хиральная каталитическая система на основе перхлората меди и бисоксазолиновых лигандов (Схема 34) [233].

Другим направлением развития формальных реакций [3+2]-циклоприсоединения к алкенам является использование сложных полифункциональных субстратов в целенаправленном синтезе различных сложных полициклических или полизамещенных молекул. Так, взаимодействие ДАЦ **15** с различными циклическими и ациклическими диеновыми системами **62** протекает обычно как формальное [3+2]-циклоприсоединение по одной двойной связи с образованием замещенных циклопентандикарбоксилатов **63** или **64** (Схема 35) [234]. Аналогично протекает формальное [3+2]-циклоприсоединение винилциклопропандикарбоксилата **37** к связи C=C сложных нитрозамещенных енинов **65** под действием Pd(0)-катализатора (Схема 35) [235].

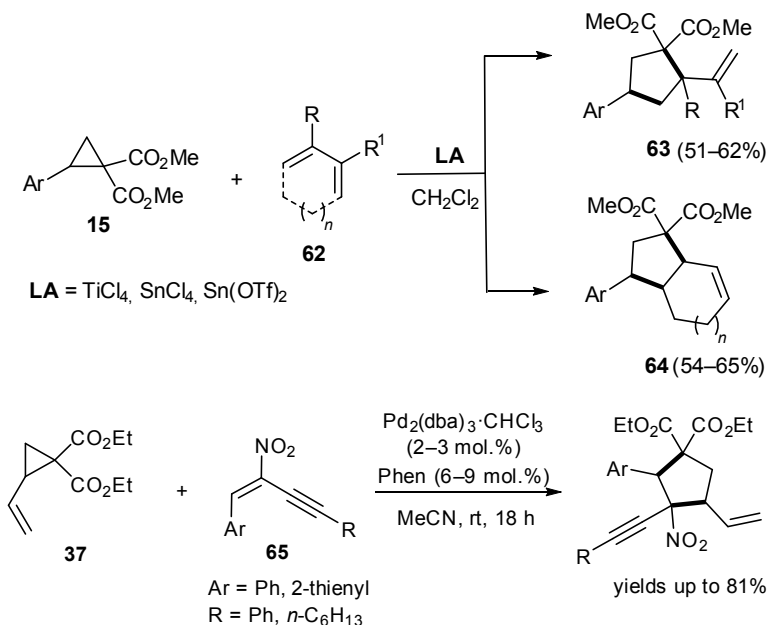


Схема 35. Реакции [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ к диенам и нитроенинам.



Следует отметить, что реакции [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ к сопряженным диенам (с вовлечением в реакцию лишь одной двойной связи диена) не являются единственным возможным направлением превращений этих соединений. Реакции [3+4]-циклоприсоединения ДАЦ и сопряженных диенов, протекающие с вовлечением обеих двойных связей диенов, будут рассмотрены в разделе 2.8 и 2.8.1.

Среди других непредельных соединений в реакциях формального [3+2]-циклоприсоединения с ДАЦ **15** известны различные гетеродиеновые системы с атомами азота, такие как *N*-сульфоксизамещенные 1,3-азадиены **66**, азадиены на основе бензофурана **67**, енамины с карбонильными заместителями **68** и др. Отмеченные реакции также протекают под действием кислот Льюиса, таких как MgI_2 , $Cu(OTf)_2$, $Sn(OTf)_2$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, приводя к образованию полифункционализированных производных цикlopentана **69–71** (Схема 36) [101, 103, 236].

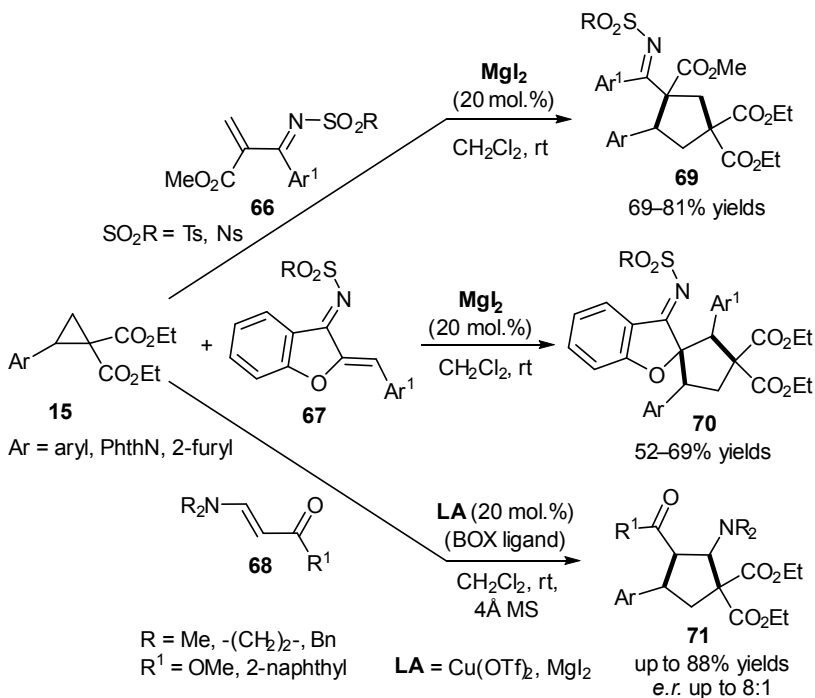


Схема 36. Реакции ДАЦ со связью C=C сложных азотсодержащих гетеродиеновых систем.



Реакция [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ **15** с силиловым эфиром енола, содержащим диазогруппу, протекает в условиях мягкого катализа трифлатом иттербия(III) с сохранением этой группы в конечном циклопентановом продукте **72**, что позволяет использовать его для дальнейшей функционализации (Схема 37) [211]. Аналогично протекают реакции ДАЦ **15** с винилазидами с сохранением азидогруппы в конечных циклопентанах **73** (Схема 37) [237, 238].

В реакциях формального [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ к функционализированным алкенами наряду с кислотами Льюиса для активации циклопропанов достаточно широко используется основной катализ. При этом предполагается, что реакция будет протекать через образование промежуточных карбоанионов, поэтому к строению как исходных ДАЦ, так и алкенов предъявляются определенные требования. Так, в качестве непредельных соединений в таких превращениях обычно используют акцепторы Михаэля (α,β -ненасыщенные дикарбонильные соединения или их аналоги с цианогруппами, нитроолефины и т.п.) Например, [3+2]-циклоприсоединение активированных циклопропанов **74** и продуктов конденсации Кневенагеля **75** протекает под действием α -(*нара*-тозил)аниона, который образуется из LiHMDS, и приводит к циклопентанам **76** (Схема 38) [239]. Кроме того, описано [3+2]-цикло-

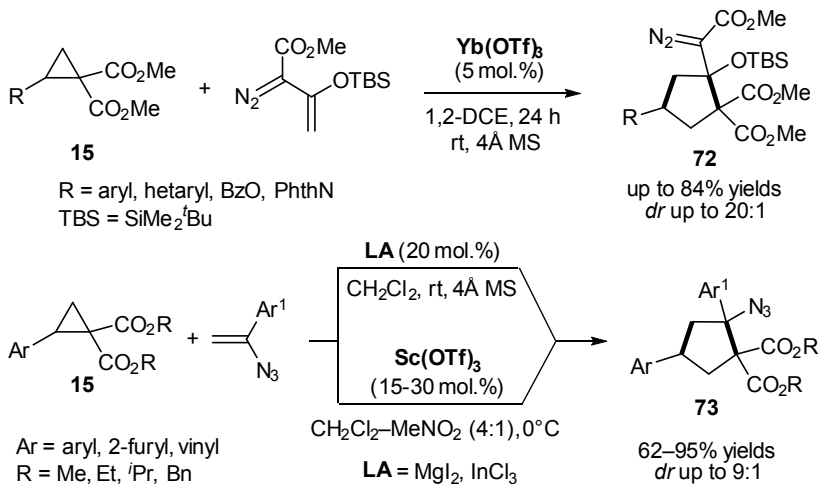
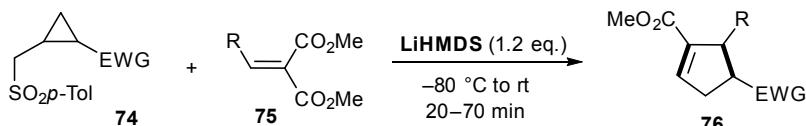


Схема 37. Реакции ДАЦ с замещенными винилазидами и винил-дiazосоединениями



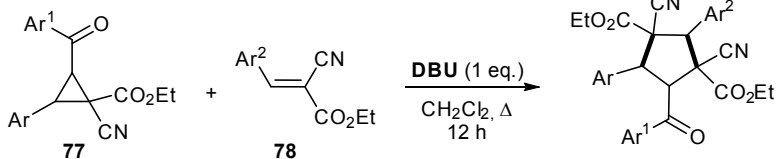
присоединение тетразамещенных активированных циклопропанов **77** к аддуктам Кневенагеля **78** под действием диазобициклоундецена [105, 234]. Разработан также асимметричный вариант катализируемого основанием формального [3+2]-циклоприсоединения замещенных дицианоциклопропанов **79** к нитроалкенам с использованием хирального органического катализатора на основе дизамещенной тиомочевины (Схема 38) [116]. При этом функционально замещенные циклопентаны **80** получались с высокой стерео- и энантиоселективностью.

Наряду с катализаторами, имеющими хиральные лиганды, для активации ДАЦ используют различные методы фотокатализа, в том числе в сочетании с кислотами Льюиса, хотя многие подобные процессы сложно отнести к классической химии ДАЦ.



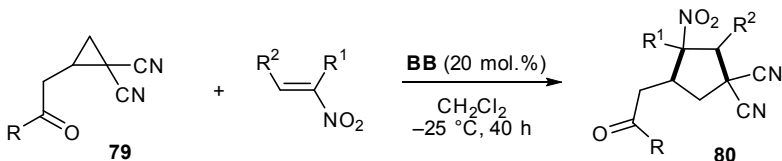
EWG = CO₂Et, CN
R = aryl, alkyl, SiMe₂Ph

43–91% yields
dr up to 4:1



Ar, Ar¹, Ar² = aryl

79–87% yields



R = Me, aryl
R¹ = H, Me
R² = aryl, alkyl, cycloalkyl

71–98% yields
dr up to 20:1,
ee up to 91%

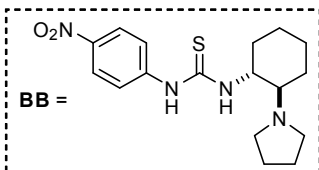


Схема 38. Примеры реакций [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ к связи C=C в условиях основного катализа/активации

Так, известен внутримолекулярный вариант [3+2]-циклоприсоединения циклопропилкетонowego фрагмента с двойной связью в структуре **81**, который протекает под действием трифлата лантана(III) в присутствии фотокатализатора на основе рутения при облучении видимым светом (Схема 39) [240]. Описано также межмолекулярное [3+2]-циклоприсоединение нитроциклопропанкарбоксилатов **82** (напрямую не относимых к ДАЦ) к производным стирола **83**, протекающее при облучении видимым светом в присутствии аналогичного фотокатализатора на основе рутения (Схема 39) [241].

Для перехвата 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов из ДАЦ наряду со стабильными соединениями с C=C-связью используются короткоживущие субстраты с высокореакционной двойной связью, образующиеся *in situ* в ходе реакции. К таким субстратам относятся инденоны, генерируемые из *ortho*-этинилбензальдегидов **84** под действием ZnI_2 , которые далее вступают в реакцию [3+2]-циклоприсоединения с ДАЦ **15**. Другим примером подобной реакции [3+2]-циклоприсоединения является взаимодействие ДАЦ **15** с арилкетаями **85** при СВЧ-облучении, активируемое ZnCl_2 (Схема 40) [242, 243].

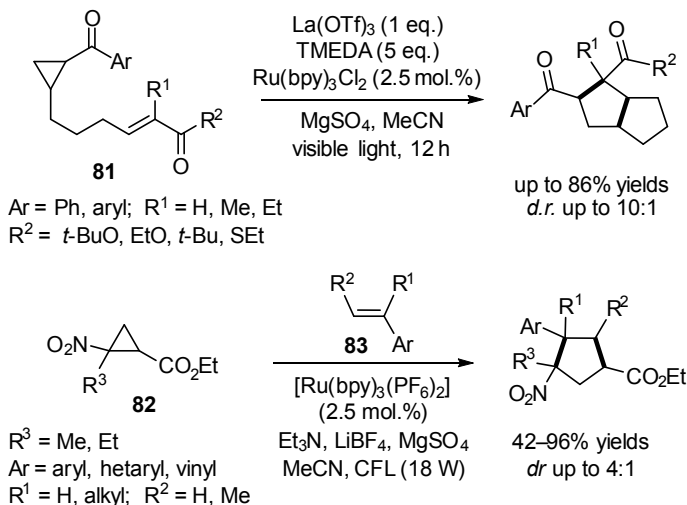


Схема 39. Фотокаталитическое [3+2]-циклоприсоединение активированных циклопропанов к двойной C=C-связи



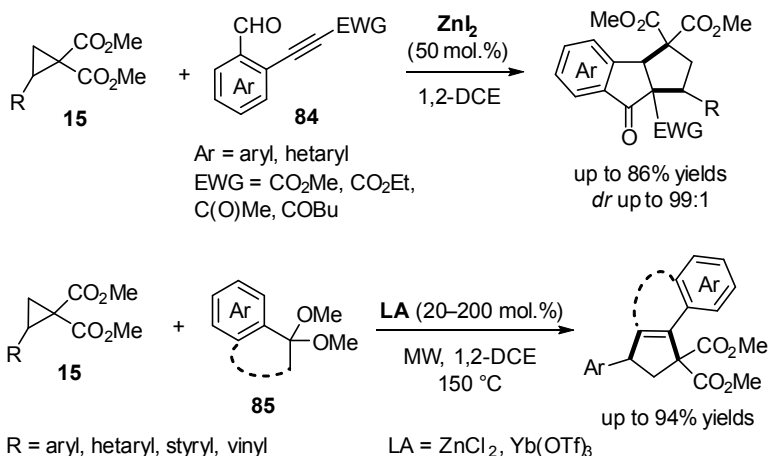


Схема 40. Реакции формального [3+2]-циклоприсоединения к генерируемой *in situ* связи C=C

Еще одним направлением развития химии ДАЦ является расширение номенклатуры донорных заместителей для более сильной активации ДАЦ. Так, триазеновый заместитель в ДАЦ **86** является одним из самых сильных среди ряда донорных групп, в результате такие ДАЦ имеют высокую реакционную способность и легко реагируют в мягких условиях или даже без катализатора со связями C=C различных субстратов, таких, как например, тетрацианоэтилен и силиловые эфиры енолов (Схема 41) [79].

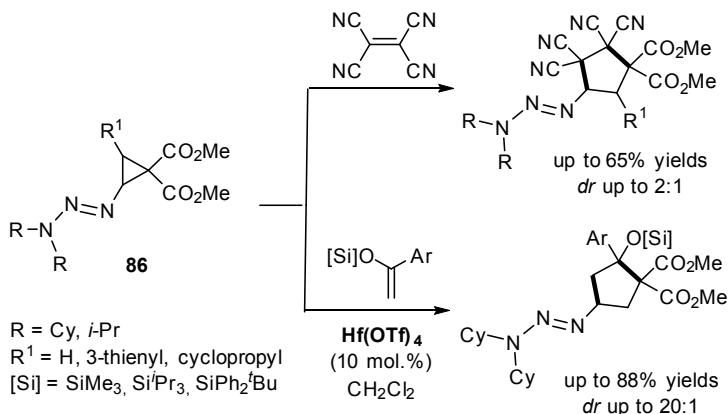


Схема 41. Использование производных триазена **86** в качестве ДАЦ в реакциях с алкенами

Другим направлением исследований реакций [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ является изучение синтетического потенциала олефинов на основе акцепторов Михаэля. Так, в реакцию формального [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ **15** были вовлечены олефины с циклическим фрагментом **87**, такие, как производные оксазолона, нингидрона и барбитурата, кислота Мельдрума и др. Интересно, что для активации ДАЦ в данной реакции используется иодид кальция (CaI_2). При этом активация происходит за счет присоединения иодид-аниона к циклопропану с последующей нуклеофильной атакой на олефин (акцептор Михаэля) и циклизацией, сопровождающейся отщеплением иодид-аниона. То есть фактическим катализатором реакции циклоприсоединения является иодид-анион, что позволяет вводить в реакцию олефины-акцепторы, в отличие от использования олефинов-доноров в классическом кислотном катализе Льюиса, происходящем через образование 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов (Схема 42) [244].

Из других олефинов на основе акцепторов Михаэля в реакциях [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ были успешно использованы циклические дитиоацетали **88** и ациклические дитиоацетали **89**. Оба процесса катализируются $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, а продуктами реакции являются серосодержащие спиропроизводные **90** или тиоциклопентены **91** (Схема 43) [245, 246].

Наконец, существует ряд публикаций, посвященных использованию производных оксиндола в формальных реакциях [3+2]-циклоприсоединения как в качестве донорно-акцепторных циклопропанов **92** (Схема 44), так и в качестве непредельных субстратов **93** (Схема 45). Эти методы позволяют получать

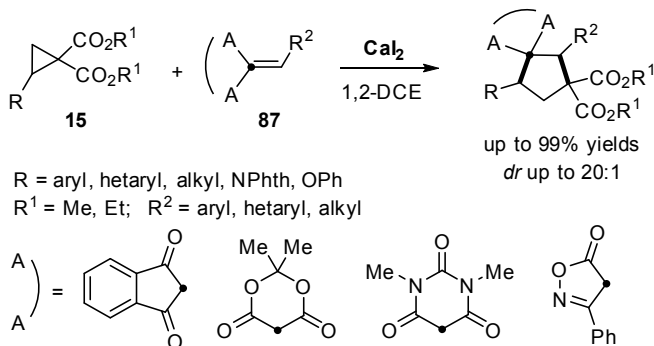


Схема 42. Катализируемое CaI_2 [3+2]-циклоприсоединение ДАЦ к активированным акцепторным олефинам



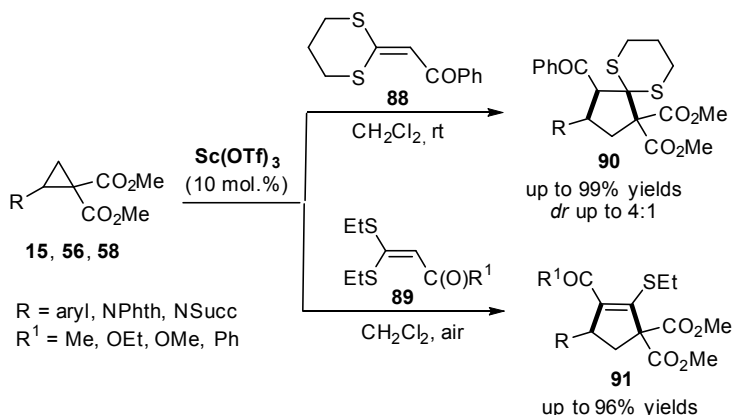


Схема 43. [3+2]-Циклоприсоединение с дитиоацетальми

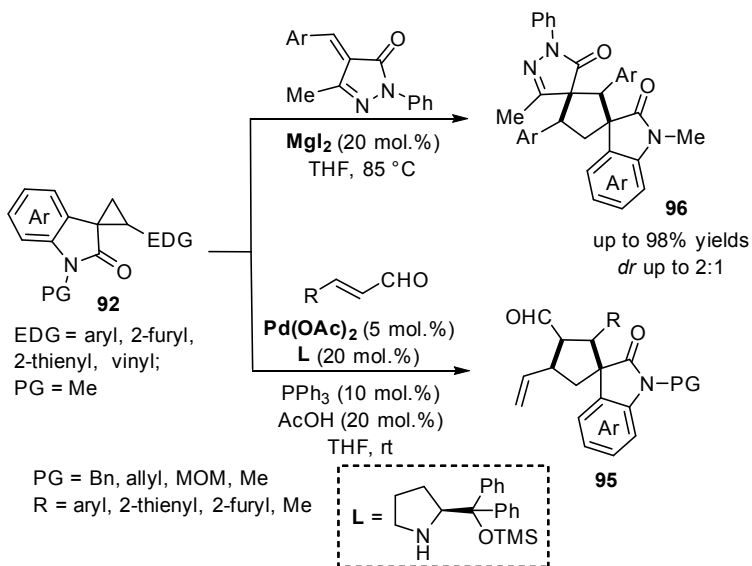


Схема 44. Реакции формального [3+2]-циклоприсоединения оксиндольных ДАЦ **92**

различные полициклические спиропроизводные **94**, **95**, а также диспиропроизводные оксиндола **96**. Для активации применяют как катализ кислотами Льюиса, так и основной катализ, а также металлокомплексный катализ соединениями $\text{Pd}(0)$ с использованием производных винилциклопропана [152, 247, 248].



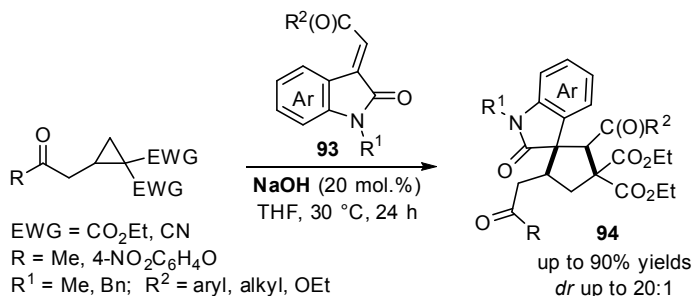


Схема 45. Реакции формального [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ к производным оксиндола

2.6.2. [3+2]-Циклоприсоединение к тройной C≡C-связи

Тройная связь C≡C также может служить хорошей ловушкой 1,3-цивтер-ионных интермедиатов в реакциях ДАЦ, хотя алкины в реакциях циклоприсоединения ДАЦ изучены гораздо меньше, чем алкены. Первым примером такого процесса является реакция этил-2,2-диметоксициклопропанкарбоксилата **39** с ацетилендикарбоксилатом, которая протекает при повышенной температуре без катализатора и приводит к образованию как продукта формального [3+2]-циклоприсоединения к тройной связи **97**, так и соединения **98** в соотношении 1:1 (Схема 46) [131].

Позднее, было проведено систематическое исследование реакции формального [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ и алкинов на примере взаимодействия силилциклопропанов **99** с терминальными ацетиленами с образованием замещенных циклопентенов **100**. Реакция активировалась сильной кислотой Льюиса (TiCl₄) и выходы продуктов **100** достигали 85% при соотношении диастереомеров 20:1. Эта реакция успешно реализуется и во внутримолекулярном варианте как реакция аннелирования с образованием инданона **101** (Схема 47) [249].

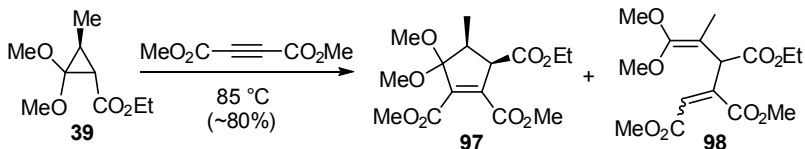


Схема 46. Первый пример реакции активированных циклопропанов с тройной углерод-углеродной связью



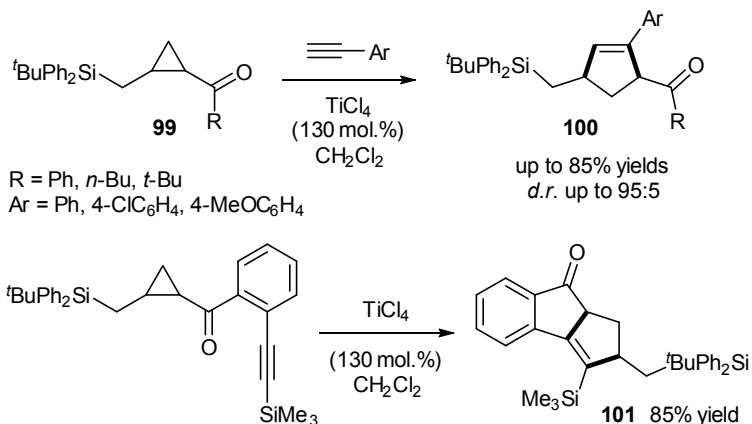


Схема 47. Реакции формального [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ к алкинам.

Еще один тип реакций [3+2]-циклоприсоединения циклопропилкетонов **102** с ацетиленами протекает в присутствии металлокомплексного катализатора на основе нульвалентного никеля и приводит к цикlopентенам **103** с высокой стереоселективностью (Схема 48) [250].

Известны также реакции [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ с алкоксидонорными группами **104** к алкинам, включая силиловые эфиры алкинов. После обработки реакционной смеси гидрофторидом пиридиния, приводящей к удалению силильной группы с последующим β-элиминированием были получены замещенные цикlopентеноны **105** с хорошими выходами (Схема 49) [251].

Разработан общий подход к реакциям [3+2]-аннелирования ДАЦ **106** с инамидами **107** под действием трифлата скандия(III), обеспечивающий практически количественные выходы целевых цикlopентенсульфонамидов **108**. Процесс был успешно

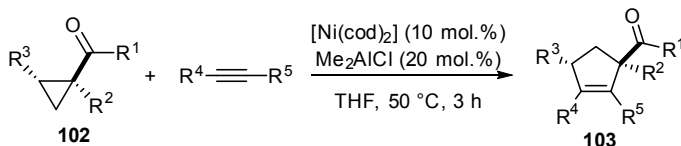
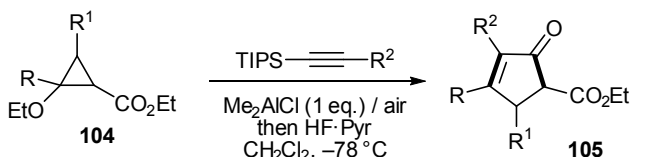


Схема 48. Катализируемое Ni(0) формальное [3+2]-циклоприсоединение циклопропилкетонов **102** к ацетиленам

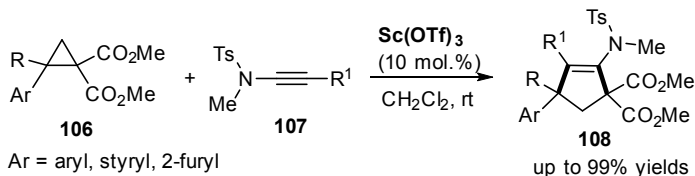


R = H, *n*-Pr, *n*-Bu

R¹ = H, alkyl; R² = alkyl, cycloalkyl

24–82% yields

Схема 49. Реакция циклоприсоединения алкоксциклопропан-карбоксилатов **104**

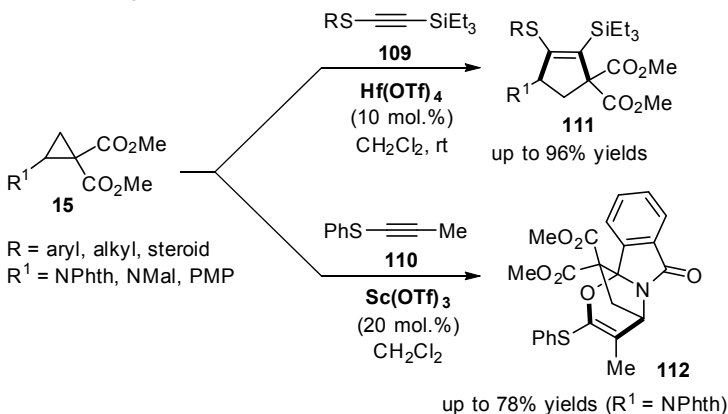


Ar = aryl, styryl, 2-furyl

R = H, Me, ethynyl;

R¹ = Ph, *n*-C₅H₁₁

up to 99% yields



up to 96% yields

up to 78% yields (R¹ = NPhth)

Схема 50. Реакции формального [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ к инамидам и тиаолкинам

реализован в случае ДАЦ с донорными заместителями в ароматическом кольце, с гетероароматическим фрагментом или со стириловыми заместителями (Схема 50) [252]. Реакции [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ **15** к тиаолкинам **109**, **110** протекают также в присутствии Hf(OTf)₄, а выходы целевых тиоциклопентеновых производных **111** составляли 36–96%. Отметим, что при вовлечении в эту реакцию циклопропандикарбоксилата фталимида его карбонильная группа подвергалась циклизации



с образованием тетрациклического соединения с мостиковой связью **112** (Схема 50) [77].

Алкины, содержащие циклопропилкетонный фрагмент, могут вступать во внутримолекулярные реакции формального [3+2]-циклоприсоединения. Так, реакция [3+2]-циклоприсоединения алкинов **113** протекает под действием видимого света в присутствии трифлата лантана и фотокатализатора на основе рутения. Выходы циклических продуктов **114** и **115** составляли до 83% при хорошей диастереоселективности. Кроме того, в случае алкина с концевой метильной группой в реакции наблюдалась миграция кратной связи в сторону акцепторной группы (Схема 51) [240]. Родственной реакцией внутри-

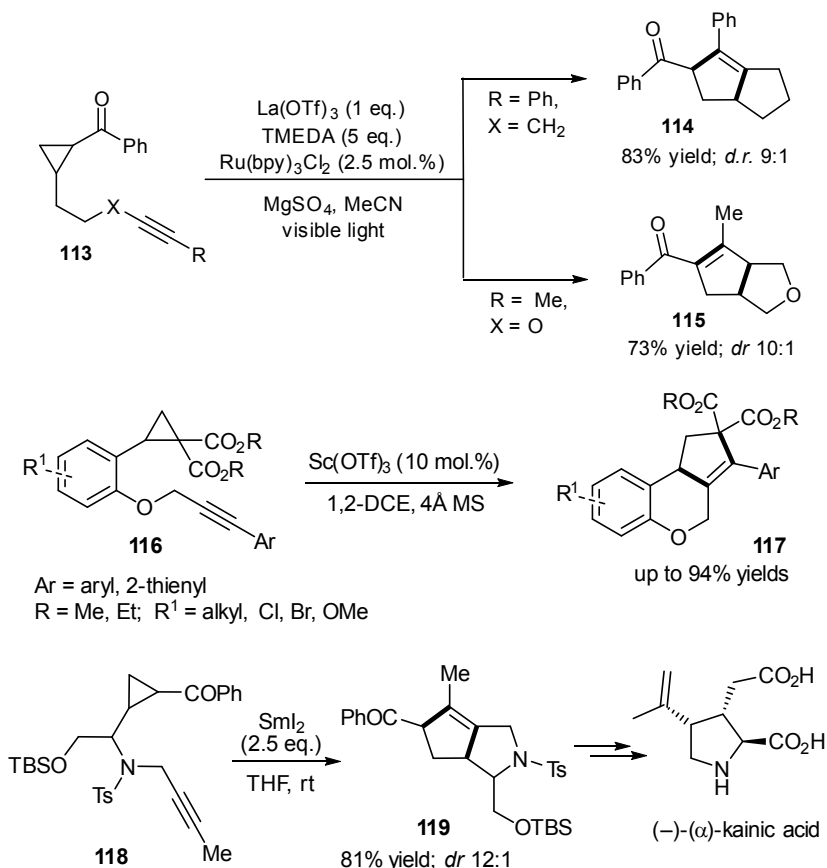


Схема 51. Внутримолекулярные реакции формального [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ к алкинам

молекулярного [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ **116** с тройной связью $C\equiv C$, катализируемой трифлатом скандия, был получен ряд производных с цикlopента[с]хроменовым скелетом **117** (Схема 51) [253]. Реакция внутримолекулярного [3+2]-циклоприсоединения лежит также в основе полного синтеза (-)-(α)-каиновой кислоты. На первой стадии алкин **118** превращается в цикlopентен **119** под действием SmI_2 с высоким выходом и высокой диастереоселективностью (Схема 51) [254].

2.6.3. [3+2]-Циклоприсоединение к двойной связи $C=O$

Среди реакций [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ одними из первых и наиболее изученных являются реакции с карбонильными соединениями, положившие начало развитию химии этих соединений. Процесс носит общий характер и протекает как формальное [3+2]-циклоприсоединение к двойной $C=O$ -связи с образованием тетрагидрофуранового кольца. Первые примеры [3+2]-циклоприсоединения альдегидов к активированным циклопропанам были опубликованы более 40 лет назад [255, 256].

Бурное развитие этого направления началось после открытия реакций [3+2]-циклоприсоединения альдегидов с 2-замещенными циклопропан-1,1-дикарбоксилатами, которые в настоящее время являются наиболее популярными типами ДАЦ [97, 98]. Публикации этих реакций положили начало современной эре химии ДАЦ, когда термин «донорно-акцепторные циклопропаны» (ДАЦ) вошел в широкое употребление [69].

Поэтому значение реакции [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ с альдегидами трудно переоценить и в настоящее время она является наиболее узнаваемой в химии ДАЦ. Более того, в настоящее время она широко используется на практике, так как позволяет получать производные тетрагидрофурана, которые являются ключевыми синтонами в полных синтезах различных природных и биологически активных соединений.

Большинство первых исследований было сосредоточено в основном на использовании ДАЦ, содержащих алкоксигруппы **120–122**, и циклопропилкетонов **123**. При этом добиться высокой диастереоселективности в этих реакциях обычно было сложно, особенно в случае стерически нагруженных циклических систем. Тем не менее, эти реакции успешно протекали с различными циклопропанами и часто требовали высокореакционноспособных хлоридов олова и титана в качестве кислот Льюиса (Схема 52) [255, 257–260].



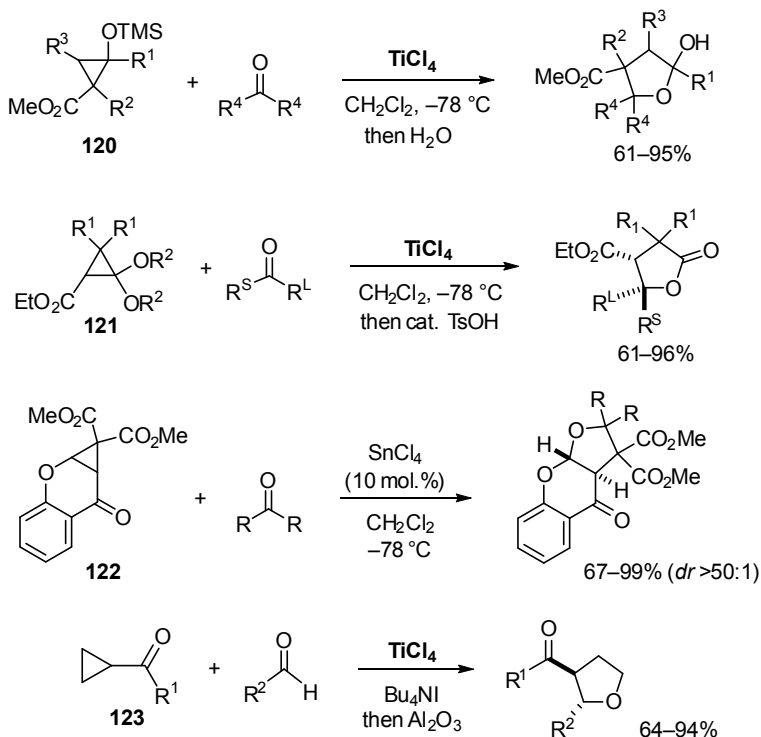


Схема 52. Первые описанные реакции ДАЦ с альдегидами и кетонами.

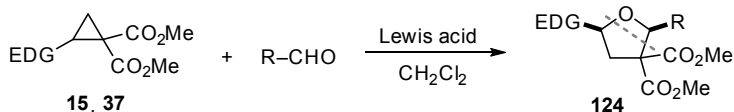
Как указано выше, интенсивное изучение формального [3+2]-циклоприсоединения началось с реакции ДАЦ **15** с альдегидами, катализируемой кислотами Льюиса. При этом в качестве донорных заместителей в исходных субстратах использовались различные ароматические, гетероароматические, а также алкенильные и алкильные заместители. На модельной реакции 2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилата с бензальдегидом и некоторых других процессах, приводящих к образованию замещенных тетрагидрофуранов **124**, был изучен широкий круг кислот Льюиса. При этом установлено, что продукты реакции обычно образуются с высокой *цис*-диастереоселективностью, а реакция хорошо катализируется практически любой кислотой Льюиса, хотя выход тетрагидрофуранов может быть не всегда высоким. Однако трифлаты ряда переходных и постпереходных металлов, таких как $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{Ce}(\text{OTf})_3$, $\text{Hf}(\text{OTf})_4$, $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ и другие, оказались наиболее

эффективными катализаторами этих реакций. При этом для наиболее реакционных ДАЦ широко применялся трифлат олова(II), для ряда субстратов — трифлат гафния(IV), а для менее реакционноспособных субстратов, таких как алифатические альдегиды или циклопропаны с виниловыми или алкильными заместителями — SnCl_4 и AlCl_3 (см. [97, 98, 154, 261]).

Эти реакции очень легко можно осуществить экспериментально. Например, реакция 2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилата с бензальдегидом протекает при использовании всего 5% безводного $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ уже при комнатной температуре при простом смешивании реагентов в подходящем растворителе (обычно хлористом метиле) и приводит с количественным выходом к тетрагидрофурановому продукту **124a**, который фактически не требует дополнительной очистки. В то же время следы воды, которые потенциально могут помешать реакции, легко поглощаются добавлением молекулярных сит (Схема 53).

Механизм этого процесса является классическим для химии ДАЦ. Он реализуется за счет первоначальной координации кислоты Льюиса по двум сложноэфирным группам, что приводит к активации σ -связи циклопропанового кольца и последующему ее раскрытию с образованием 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов, вступающих затем в ступенчатую реакцию [3+2]-циклоприсоединения с двойной $\text{C}=\text{O}$ -связью альдегидов.

В этом случае можно рассматривать два основных крайних пути протекания процесса: с полным раскрытием трехчленного



EDG = aryl, hetaryl, styryl, vinyl

R = aryl, hetaryl, styryl, alkynyl, alkyl

Johnson's main conditions:

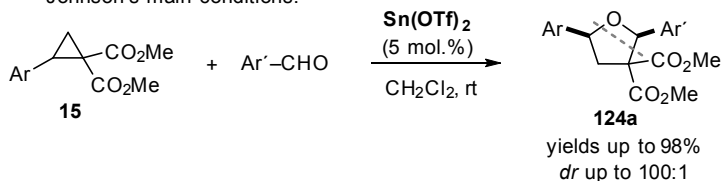


Схема 53. Формальное [3+2]-циклоприсоединение циклопропан-дикарбоксилатов к альдегидам



цикла и образованием 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов как таковых или без полного раскрытия, а только с поляризацией С—С-связи, достаточной для нуклеофильной атаки молекулой альдегида. Считается, что поляризация связи циклопропанового кольца без раскрытия происходит при использовании более мягких условий реакции и менее активных кислот Льюиса, таких как трифлаты металлов, тогда как полное раскрытие происходит при использовании более сильных кислот Льюиса, таких как хлориды титана или олова(IV). Однако в реальности отличить один тип механизма от другого оказывается довольно сложно. Их существенное отличие заключается, в том числе, в стереохимическом результате реакции, особенно при использовании оптически активных исходных циклопропанов, поскольку образование карбокатионов приводит к значительной рацемизации (Схема 54).

Для данной реакции изучен широкий спектр обоих субстратов с различными заместителями и детально проанализирован ряд диполярофилов [261]. Из основных закономерностей можно отметить следующее. Так, ароматические альдегиды, содержащие донорные группы, реагируют гораздо легче, чем ароматические альдегиды с электроноакцепторными группами. Однако при использовании в качестве катализатора $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ эти альдегиды легко вводятся и в реакции с ДАЦ. Исследование влияния заместителей в донорной группе ДАЦ **15** показало, что электронодонорные ароматические заместители также значительно ускоряют [3+2]-циклоприсоединение, стабилизируя карбокатионный центр, образующийся в результате раскрытия циклопропанового кольца.

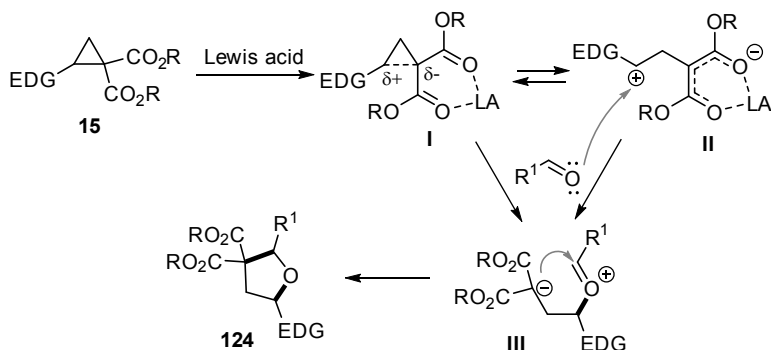


Схема 54. Общий механизм реакции [3+2]-циклоприсоединения циклопропандикарбоксилатов к альдегидам



Реакция [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ с альдегидами протекает с высокой диастереоселективностью и стереоспецифичностью, что позволяет получать энантиомерно чистые производные тетрагидрофурана **124** исходя из хиральных исходных циклопропанов **15**. Для объяснения аномально высокой диастереоселективности и отсутствия рацемизации было проведено детальное исследование механизма реакции с использованием дейтериевых меток (Схема 55) в условиях мягкого катализа трифлатами олова (II) или гафния (IV). Активация σ -связи циклопропанового кольца в таких условиях происходит без фактического раскрытия трехчленного кольца и без образования карбокатиона (интермедиат II), что практически

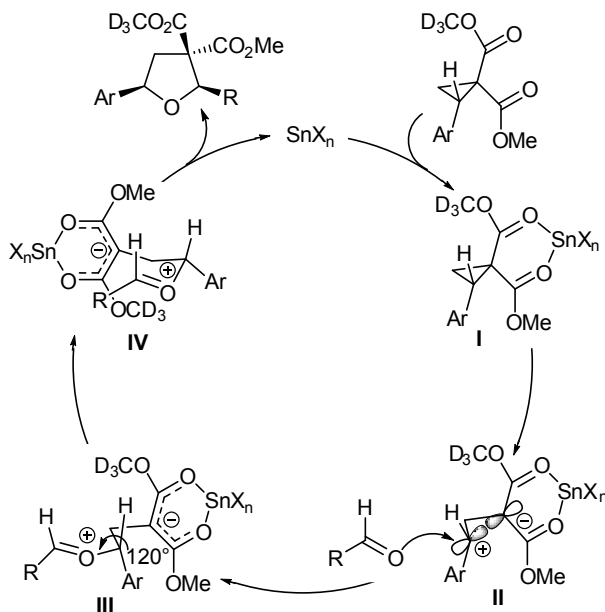
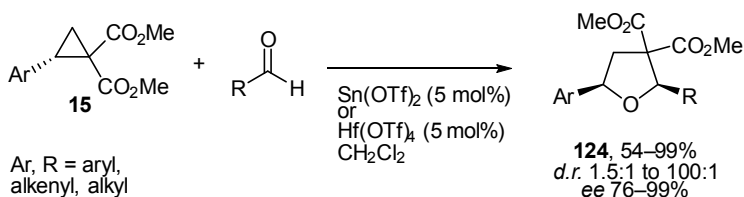


Схема 55. Подробный механизм, объясняющий энантиоспецифичность реакции [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ с альдегидами



препятствует рацемизации, но в то же время достаточна для эффективной нуклеофильной атаки молекулой альдегида по типу S_N2 . При этом рацемизация не успевает произойти из-за очень быстрого образования новой C—C-связи в процессе реакции (Схема 55) [261].

Несмотря на энантиоспецифичность реакции с альдегидами, использование оптически чистых исходных циклопропанов не всегда позволяет сохранить хиральность и получить оптически чистый продукт. В тех случаях, когда используют менее реакционноспособные исходные ДАЦ или альдегиды, требуется применение более жестких условий реакции и более сильных кислот Льюиса, что приводит к значительной или полной рацемизации исходного циклопропана в процессе реакции.

Следующим шагом стала разработка каталитического асимметрического варианта реакции циклоприсоединения циклопропандикарбоксилатов **15** к альдегидам, которая является одной из первых для ДАЦ (наряду с реакцией с нитронами и некоторыми другими непредельными соединениями). Возможность превращать один энантиомер циклопропана в другой под действием кислот Льюиса позволяет реализовать эффективный протокол динамического кинетического асимметричного разрешения (DyKAT) при использовании рацемических циклопропанов, превращая весь циклопропан в оптически чистый продукт **124** с высокими значениями *ee* (до >98–99%). В качестве катализатора используется комплекс MgI_2 с хиральными лигандами PyBOX (Схема 56) [154, 262].

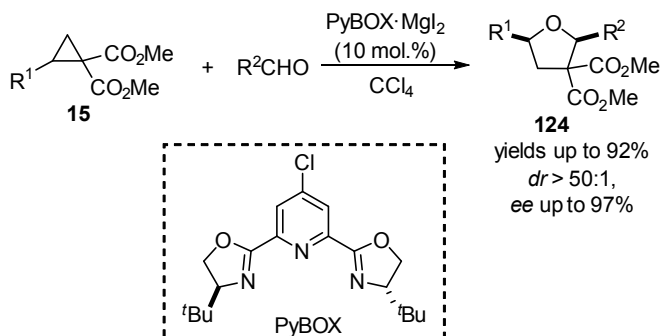


Схема 56. Асимметрическое [3+2]-циклоприсоединение ДАЦ к альдегидам (DyKAT)

Эти правила и используемые комбинации кислот Льюиса и хиральных лигандов оказались универсальными для различных субстратов, а позже стали наиболее распространенными и классическими для ДАЦ и их различных асимметричных процессов.

В то же время процесс формального [3+2]-циклоприсоединения 2-винилциклопропандикарбоксилатов **37** к альдегидам протекает по другому механизму. Он представляет собой еще один подход к созданию циклических систем **125** на основе ДАЦ. Метод основан на образовании стабилизированных палладий-аллильных цвиттер-ионных интермедиатов (**I** и **II**), что предполагает использование соответствующих винилциклопропандикарбоксилатов **37** в качестве исходных ДАЦ. Следовательно, требуется введение катализатора на основе комплексов Pd(0), который будет инициировать активацию и раскрытие трехчленного кольца при начальной координации с винильной группой, а не с акцепторными сложноэфирными заместителями как в случае с кислотой Льюиса. В остальном закономерности аналогичны закономерностям процесса раскрытия циклопропандикарбоксилатов, катализируемого кислотой Льюиса. Процесс также носит общий характер и легко реализуется как для различных ароматических, так и для алифатических альдегидов (Схема 57) [263].

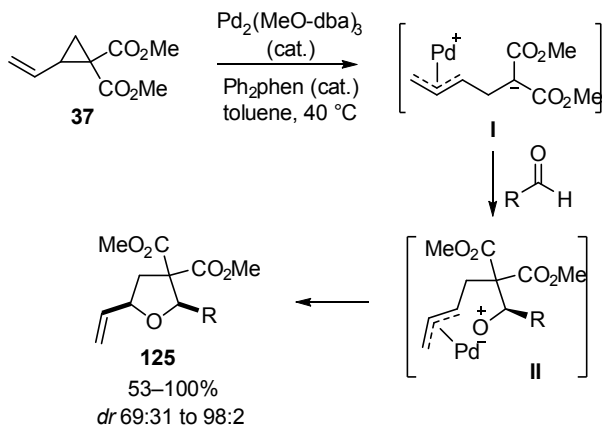


Схема 57. Катализируемое Pd(0) [3+2]-циклоприсоединение винилциклопропандикарбоксилатов



Формальное [3+2]-циклоприсоединение к двойной C=O-связи альдегида с образованием тетрагидрофуранового кольца является общим процессом, в котором могут участвовать различные типы субстратов. В настоящее время реакции этого типа активно изучаются, при этом основное внимание уделяется использованию различных типов ДАЦ и альдегидов. Например, в эту реакцию вступают в широком диапазоне условий практически любые альдегиды, в том числе ароматические, гетероароматические и алифатические альдегиды, альдегиды с различными функциональными группами и более сложные альдегиды на основе природных и биологически активных соединений, а также кетоны. Специфика проведения реакции обычно определяется типом ДАЦ. В большинстве случаев применяют катализ различными кислотами Льюиса или реже кислотами Бренстеда, причем часто в довольно мягких условиях. Именно эту реакцию с альдегидами часто используют в качестве модельного процесса для оптимизации применения новых типов ДАЦ (рис. 3) [74, 76, 233, 264-277]. Процесс [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ с альдегидами очень удобен и для проверки эффективности новых катализаторов в химии ДАЦ (например, порфиринов кобальта (CoTPP) или фталоцианинов галлия (PcGa)) [278, 279].

Еще один тип ДАЦ **126**, в котором в качестве акцепторного фрагмента используется имидазолон, был успешно введен в реакцию [3+2]-циклоприсоединения с альдегидами в присутствии TsOH в качестве кислоты Бренстеда. Процесс протекал с хорошей диастереоселективностью и высокими выходами продуктов **127** (Схема 58) [280].

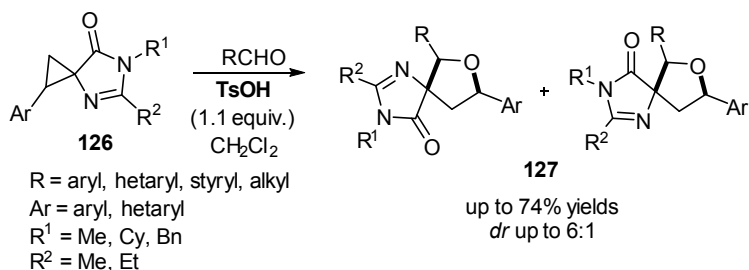
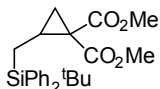
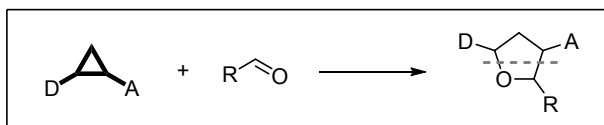


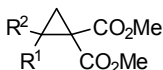
Схема 58. Реакция [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ с альдегидами в присутствии TsOH





Sc(OTf)₃ (15 mol.%)
CH₂Cl₂, rt

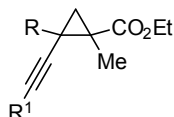
[264]



R¹ = Me; isopropenyl; aryl
R² = Ph; Me; Allyl; Bn

Sn(OTf)₂ (5 mol.%)
1,2-DCE, rt, 20 min

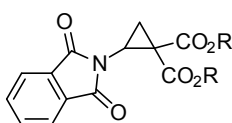
[265]



R = Me; *n*-Pr; BnOCH₂; Ph
R¹ = aryl; alkyl

Ca(NTf₂)₂ (5 mol.%)
Bu₄NPF₆ (5 mol.%), 1,2-DCE, rt

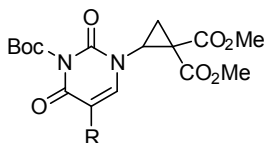
[266]



CO₂R = CO₂Me, CO₂Et

FeCl₃·Al₂O₃ (5 mol.%)
CH₂Cl₂, rt, 2 h

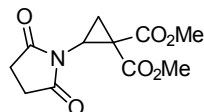
[270]



R = Me, H, F

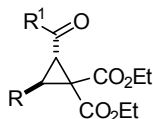
SnCl₄ (10 mol.%) or
In(OTf)₃ (20 mol.%)
CH₂Cl₂, -20 °C

[76]



Cu(ClO₄)₂ (10 mol.%)
^tBuBOX (12 mol.%)
CH₂Cl₂, 3 Å MS, rt

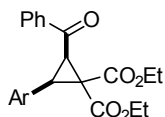
[233]



R, R¹ = aryl

AlCl₃ (50 mol.%)
CH₂Cl₂

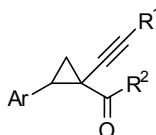
[267]



Ar = aryl

AlCl₃ (50 mol.%)
CH₂Cl₂

[268]



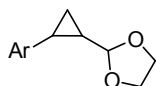
R¹ = aryl, H, TMS, cC₃H₅
R² = aryl, *n*-Bu, 2-thienyl

Sc(OTf)₃ (20 mol.%)
toluene, 4 Å MS, 0 °C

[271]

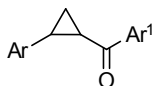
Рисунок 3. Общность формальной реакции [3+2]-циклоприсоединения с альдегидами. Избранные примеры различных ДАЦ





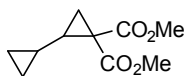
Ar = aryl, hetaryl
 $t\text{BuMe}_2\text{SiOTf}$
 (10 mol.%)
 EtNO_2 or MeNO_2

[272]



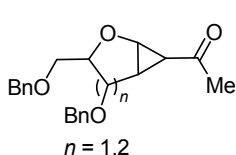
Ar, Ar¹ = aryl
 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (2 eq.)
 CH_2Cl_2

[273]



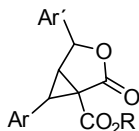
$\text{Sn}(\text{OTf})_2$ (10 mol.%)
 CH_2Cl_2 , rt

[275]



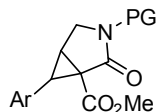
InCl_3 (20 mol.%)
 toluene, 0–4 °C

[269]



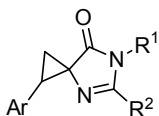
$\text{CO}_2\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}, \text{CO}_2\text{Et}$
 Ar, Ar' = aryl, hetaryl
 $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ (1 mol.%)
 1,2-DCE, 40 °C

[276]



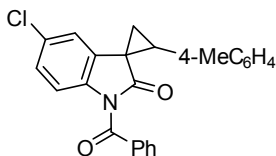
PG = Bn, Cy, Ph
 Ar = aryl
 $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (1 mol.%)
 1,2-DCE, 80 °C

[277]



TsOH (1.1 equiv.), CH_2Cl_2
 Ar = aryl, hetaryl
 R¹ = Me, Cy, Bn
 R² = Me, Et

[74]



$\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (10 mol.%)
 1,2-DCE

[274]



Реакции формального [3+2]-циклоприсоединения альдегидов и ДАЦ нашли широкое применение в полных синтезах природных соединений вследствие широкого распространения

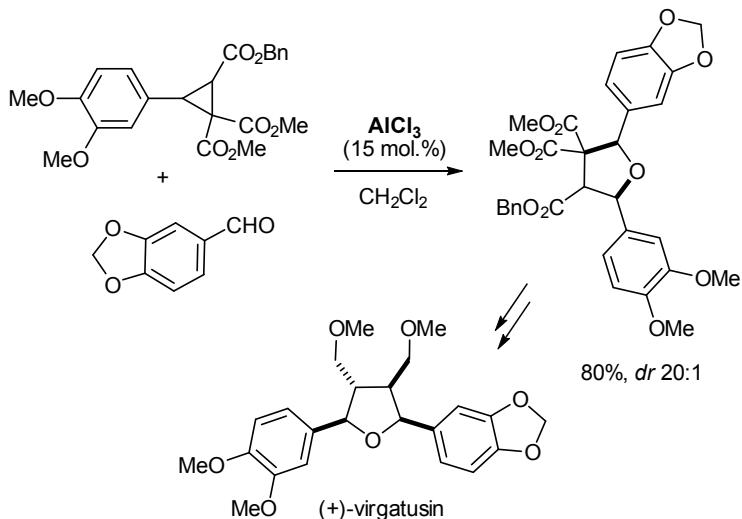


Схема 59. Применение [3+2]-циклоприсоединения в общем синтезе (+)-виргатусина

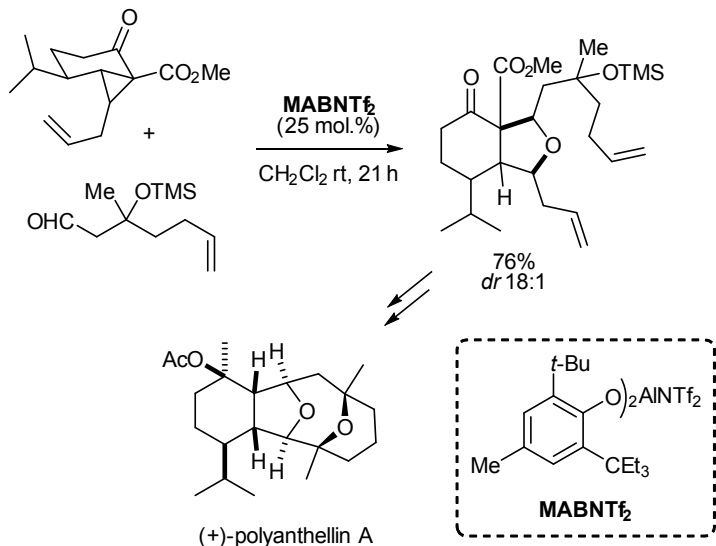


Схема 60. Применение [3+2]-циклоприсоединения в общем синтезе (+)-полиантеллина А



тетрагидрофуранового кольца в природе. В качестве простых и наглядных примеров можно отметить использование [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ с альдегидами в качестве ключевой стадии полных синтезов (+)-виргатусина (Схема 59) и (+)-полиантеллина А (Схема 60) [195, 281].

Кетоны проявляют сходные с альдегидами свойства как диполярофилы в формальном [3+2]-циклоприсоединении с ДАЦ **15**, хотя в некоторых случаях их активность может быть несколько ниже. Для кетонов обычно используют те же кислоты Льюиса, что и для альдегидов, при этом диастереоселективность реакции остается на таком же высоком уровне. По этой реакции могут

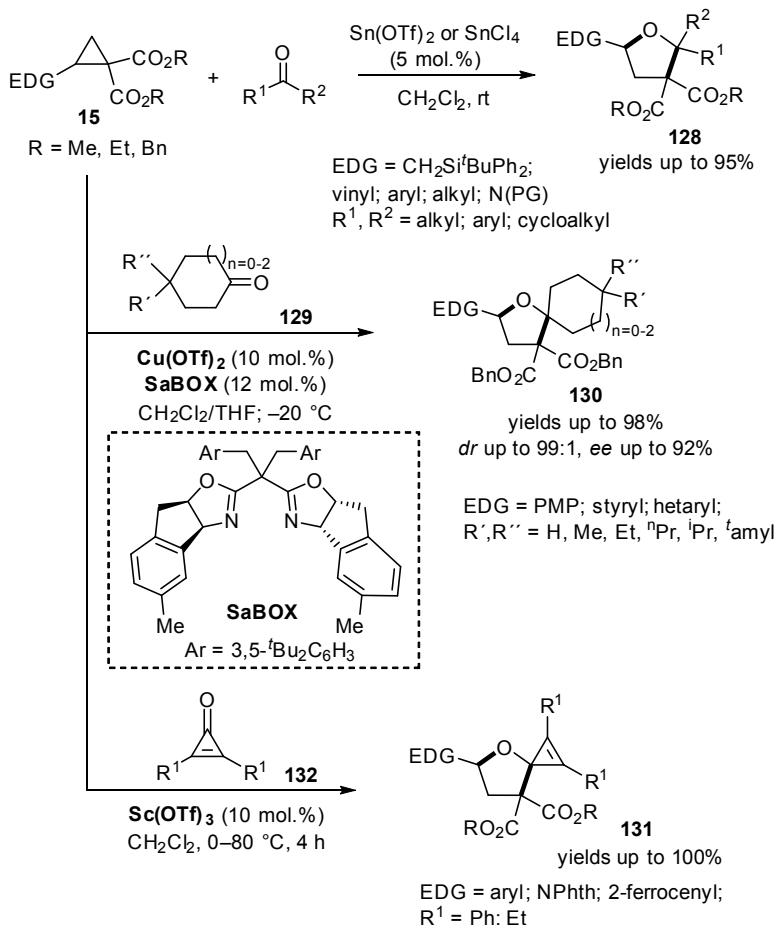


Схема 61. Формальное [3+2]-циклоприсоединение ДАЦ с кетонами



быть получены высокозамещенные производные тетрагидрофурана (Схема 61) [76, 261, 264].

В эту реакцию легко вступают как простые ациклические кетоны, так и более сложные циклические производные, а также другие замещенные кетоны **129**. В случае использования циклических кетонов в качестве продуктов получают различные

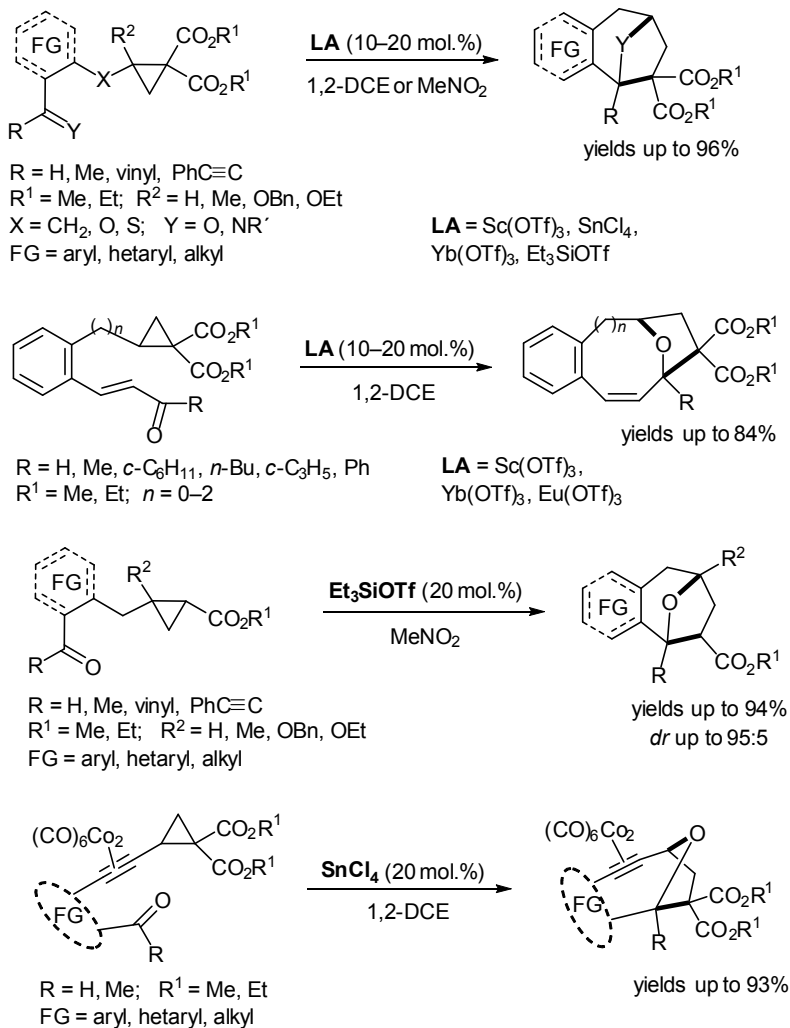


Схема 62. Внутримолекулярное формальное [3+2]-циклоприсоединение по связи C=O



спиро-связанные тетрагидрофураны **130**, **131**. Например, в этой реакции можно с успехом использовать даже циклопропенены **132** (Схема 61) [282]. Для реакций [3+2]-циклоприсоединения с кетонами, в частности с циклическими кетонами, были разработаны энантиоселективные каталитические варианты проведения синтезов при катализе трифлатом меди (II) и хиральными бис-оксазолиновыми лигандами (SaBOX) (Схема 61) [283]. Кроме того, в реакциях с кетонами успешно используются различные функционализированные ДАЦ, например, на основе γ -бутиролактона [276].

Кроме того, известен ряд интересных внутримолекулярных процессов, основанных на формальном [3+2]-циклоприсоединении двойной связи $C=O$ к ДАЦ с образованием сложных полициклических систем с мостиковым атомом кислорода. Ароматические, алкильные, гетероядерные, гетероароматические, α,β -ненасыщенные соединения и фрагменты с тройной связью служат мостиками между карбонильной группой и активированным циклопропановым фрагментом. Спектр разрабатываемых процессов очень широк. В реакциях в основном участвуют альдегиды и кетоны, но тип субстратов также может быть успешно расширен за счет включения соответствующих иминов, в которых участвует двойная связь $C=N$ (Схема 62) [284-287].

2.6.4. [3+2]-Циклоприсоединение к двойной связи $C=N$

Реакция формального [3+2]-циклоприсоединения активированных циклопропанов с имидами приводит к образованию пирролидиновых гетероциклов, входящих в состав многих природных и биологически активных соединений. Поэтому этот класс реакций к настоящему времени оказался достаточно хорошо изученным. Процесс [3+2]-циклоприсоединения циклопропанов к двойной связи $C=N$ носит общий характер и легко протекает в мягких условиях. Более того, он толерантен к большинству функциональных групп, поэтому в нем можно с успехом использовать самые разные типы субстратов. Эти факторы определяют его широкое применение в органическом синтезе.

Один из первых синтетически значимых процессов был разработан для синтеза спиропроизводных индола **133** с использованием MgI_2 в качестве катализатора (Схема 63) [288]. Позднее был продемонстрирован аналогичный подход для



реакций циклопропилкетонов **123** с имидами, промотированными также иодид-анионами (Схема 64) [289]. Оба этих процесса протекают не через формальный 1,3-цвиттер-ионный интермедиат, а через начальное нуклеофильное присоединение иодид-аниона, что и определяет выбор кислоты Льюиса.

В то же время в качестве одного из более ранних примеров следует отметить циклоприсоединение диметоксициклопропан-карбоксилатов **136** к гидразонам альдегидов в присутствии тетрахлорида титана. В этом случае реакция включает гидролиз двух алкоксигрупп с получением изомерных замещенных пирролидонов **137** с высокими выходами (Схема 65) [290].

В последующие годы изучение реакции [3+2]-циклоприсоединения с имидами интенсивно развивалось и было

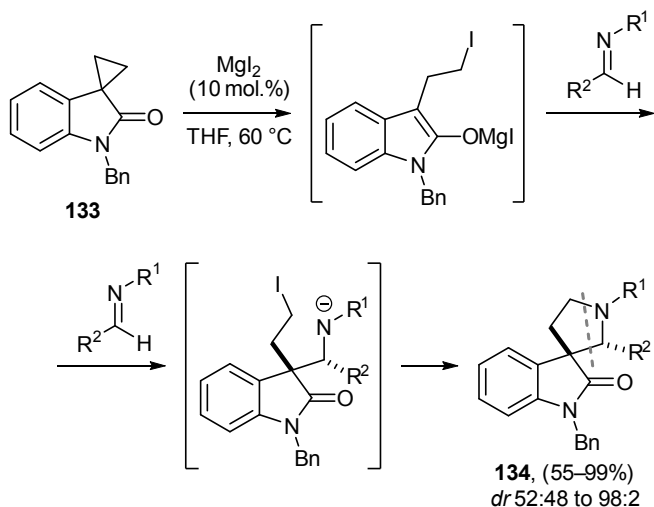


Схема 63. Циклоприсоединение иминов к спироиндолинонам **133**

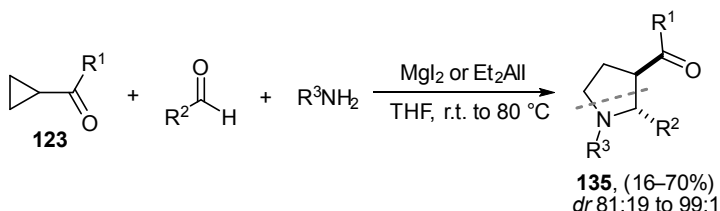


Схема 64. Циклоприсоединение иминов к циклопропилкетонам **123**



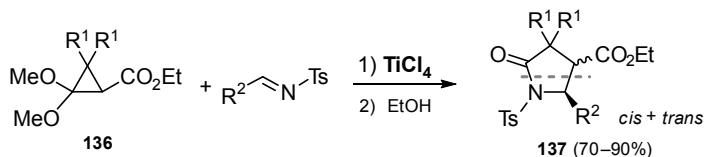


Схема 65. Присоединение тозолиминов к активированным циклопропанам.

распространено, в том числе, на ставших классическими ДАЦ **15** (Схема 66) [284, 291–294]. Синтетические особенности и механизм реакции сходны с реакцией с альдегидами. В частности, она обладает преимущественно высокой *цис*-селективностью и широким набором исходных субстратов.

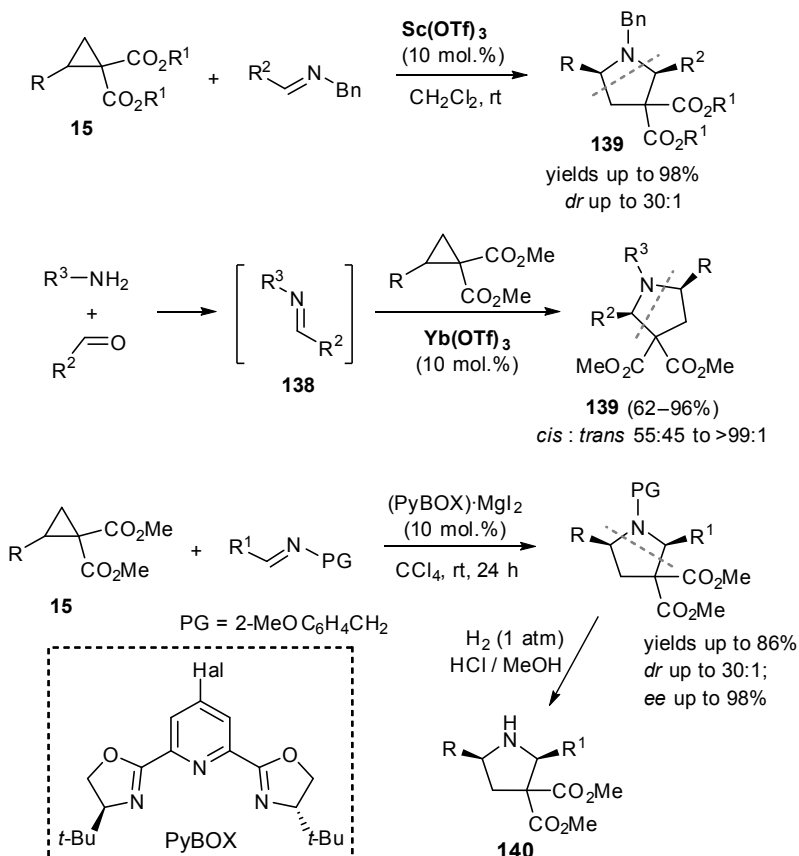


Схема 66. Реакции формального [3+2]-циклоприсоединения с имидами

Имины **138** как с электронодонорным, так и электроно-акцепторным заместителями легко вступают в реакцию, которая протекает в мягких условиях. В качестве катализаторов обычно используются трифлаты Sc и Yb, иодид магния или аналогичные кислоты Льюиса. Многие имины малостабильны, поэтому их часто генерируют *in situ* из соответствующих альдегидов и кетонов, а затем они сразу реагируют с ДАЦ. Такой метод проведения реакции оказался очень успешным (Схема 66) [291].

Для этой реакции разработан также эффективный асимметрический метод в варианте динамического кинетического асимметричного разрешения (ДyКАТ) с участием рацемических циклопропанов (Схема 66) [294]. В качестве катализаторов использовали комплексы MgI_2 с хиральными лигандами $RuBOX$. На данный момент это один из самых эффективных методов для асимметричных реакций ДАЦ, позволяющий достичь высоких значений энантиомерного избытка. Для этой реакции подробно изучен механизм и различные аспекты регулирования диастereo- и энантиоселективности. Использование иминов с защитной группой, которая легко удаляется после реакции, открывает путь к синтезу хиральных пирролидинов **140**, широко используемых в направленном органическом синтезе, в том числе биологически активных соединений

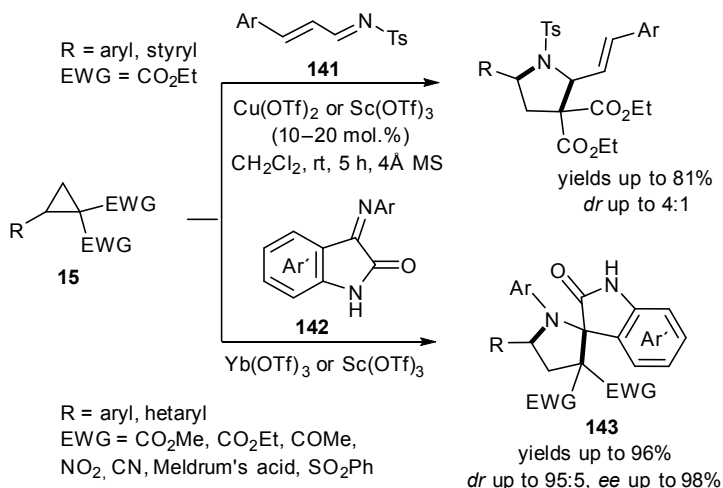


Схема 67. Примеры формального [3+2]-циклоприсоединения к сопряженным имиnam.



Благодаря общему характеру реакции и ее высокой толерантности к исходным соединениям, как имины, так и ДАЦ могут быть успешно введены в формальное [3+2]-циклоприсоединение. Например, реакцию можно проводить и с ациклическими азидами **141**, которые селективно реагируют по связи C=N. Диастереоселективность продуктов реакции зависит от используемой кислоты Льюиса (Схема 67) [101].

В реакцию с ДАЦ **15** были вовлечены также иминоксиндолы **142** в качестве иминного компонента. При этом широкий ряд циклопропанов с различными акцепторными группами позволил получить разнообразные производные спиро[индолин-3,2'-пирролидин]-2-она **143** (Схема 67) [295].

Представлен также вариант [3+2]-циклоприсоединения между имидами **138** и ДАЦ **144**, в котором в роли донорного фрагмента выступал дикобальтовый карбонильный кластер, образующийся при координации $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ с тройной связью (Схема 68) [296].

Из других примеров отметим [3+2]-циклоприсоединение ДАЦ **145** на основе γ -бутиролактама с альдегидами и альдимидами, катализируемое 1% $\text{Al}(\text{OTf})_3$ и приводящее к образованию тетрагидропирроло[3,4-с]пирролонов **146** (Схема 68) [277]. Известно и много других примеров использования различных комплексных субстратов в реакции [3+2]-циклоприсоединения по связям C=N.

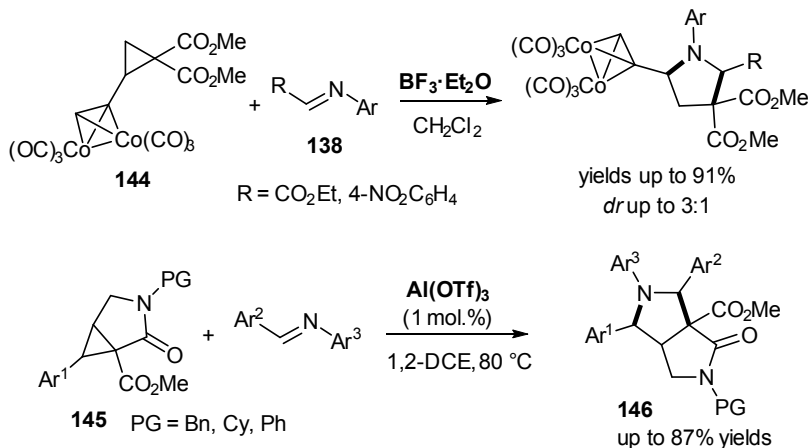


Схема 68. Примеры формального [3+2]-циклоприсоединения иминов с более сложными ДАЦ

Использование метиленициклопропанов **147** открывает новые пути их химических превращений в реакциях с иминами. В зависимости от типа заместителей в циклопропане и используемой кислоты Льюиса реализуется несколько возможных путей реакции с образованием 5- и 6-членных гетероциклов. Использование хиральных иминов позволяет получать оптически активные пирролидины **148**. Кроме того, разработан асимметрический каталитический вариант этой реакции с использованием хирального лиганда IndaBOX. При этом лучшим катализатором процесса является иодид магния, хотя в некоторых случаях можно использовать и соли алюминия (Схема 69) [297–299].

В ряде работ в процессе [3+2]-циклоприсоединения описано участие циклических связей C=N. Во многих случаях используется катализ трифлатами редкоземельных металлов, из которых чаще всего используется Yb(OTf)₃. Так, известна реакция ДАЦ **15** с аннелированными циклическими иминами, в частности с индоленом **149**, которая приводит к продукту формального [3+2]-циклоприсоединения **150** (Схема 70) [300]. В результате реакции [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ **15** к связи C=N циклического гидразонового фрагмента тетрагидропиридазина **151** было получено производное пирроло[1,2-*b*]пиридазина **152** (Схема 70) [301]. В процессе формального [3+2]-циклоприсоединения между ДАЦ **15** и двойной связью C=N 1,4,2-диоксазолов

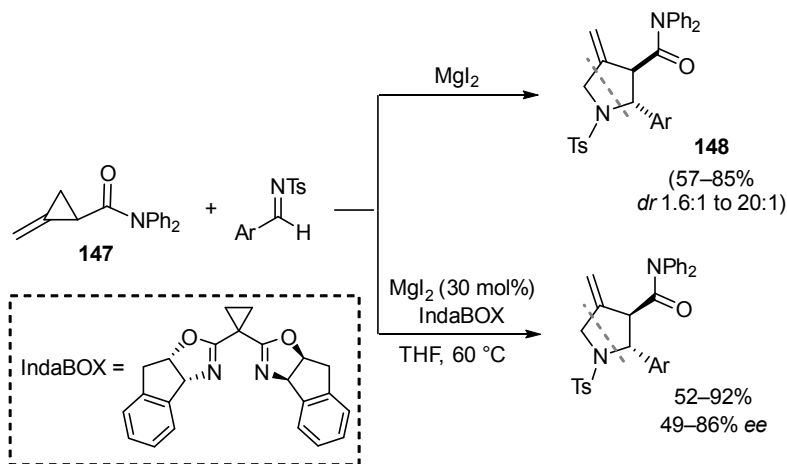


Схема 69 Формальное [3+2]-циклоприсоединение иминов к метиленициклопропанам **147**



153 с последующим отщеплением ацетона удалось синтезировать ряд нитронов **154** (Схема 70) [302]. Реакцией [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ **15** к 3-фенил-2*H*-азирину **155** получены соединения **156** с азабицикло[3.1.0]гексановым скелетом. При этом был использован нетривиальный подход к выбору условий реакции, чтобы предотвратить значительное разрушение трехчленных колец, содержащих атом азота. Заместители трифторэтилкарбоксилата иногда используются для контроля активности ДАЦ, а трифлат диспрозия Dy(OTf)₃ используется в качестве катализатора (Схема 70) [303].

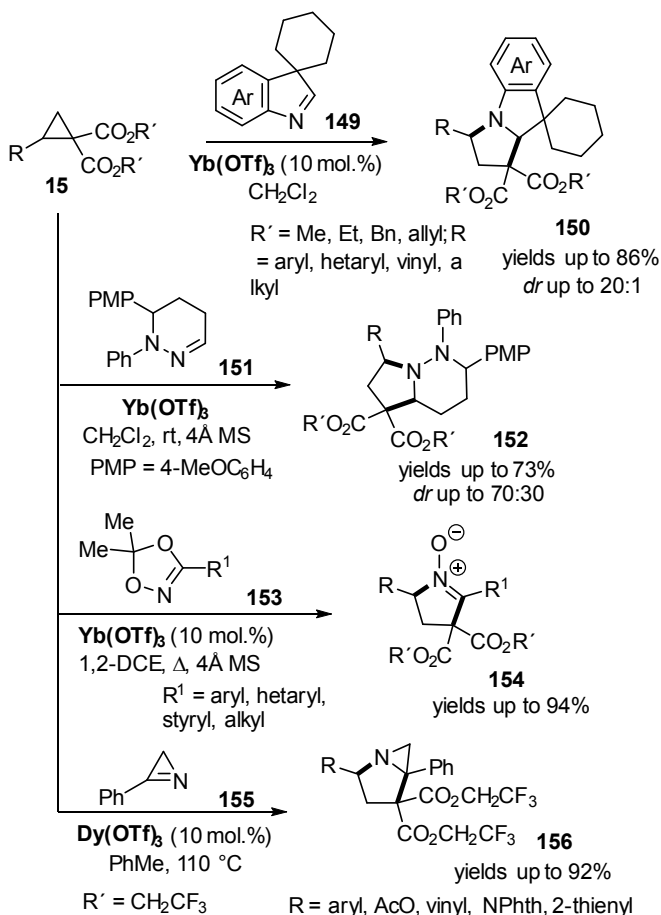


Схема 70. Формальное [3+2]-циклоприсоединение с циклическими связями C=N



Использование ДАЦ является мощным синтетическим инструментом функционализации различных ненасыщенных связей, позволяющим использовать в том числе и ароматические связи C=N в гетероциклических системах. Так, формальное [3+2]-циклоприсоединение 2-метоксициклопропанкарбоксилата **104** к 4-цианопирдину по связи C=N приводит к получению производных дигидроиндолизина **157** (Схема 71) [111]. Разработан также процесс асимметричного аннелирования бензотиазолов **158** в реакциях с ДАЦ **15** при использовании комплексов MgI_2 с хиральными лигандами RuBOX, приводящий к образованию 1,2-дигидробензо[*d*]пирроло[2,1-*b*]тиазолов **159** (Схема 71) [304].

Генерируемые *in situ* простые имины, успешно участвуют в [3+2]-циклоприсоединении с ДАЦ. Например, реакция ДАЦ **15** с метиленимином, генерированным *in situ* из спироантрацен-оксазолидина **160** в присутствии $MgBr_2 \cdot Et_2O$ приводит к производным пирролидин-3,3-дикарбоксилата **161** (Схема 72) [305]. В качестве источников иминов предложено использовать

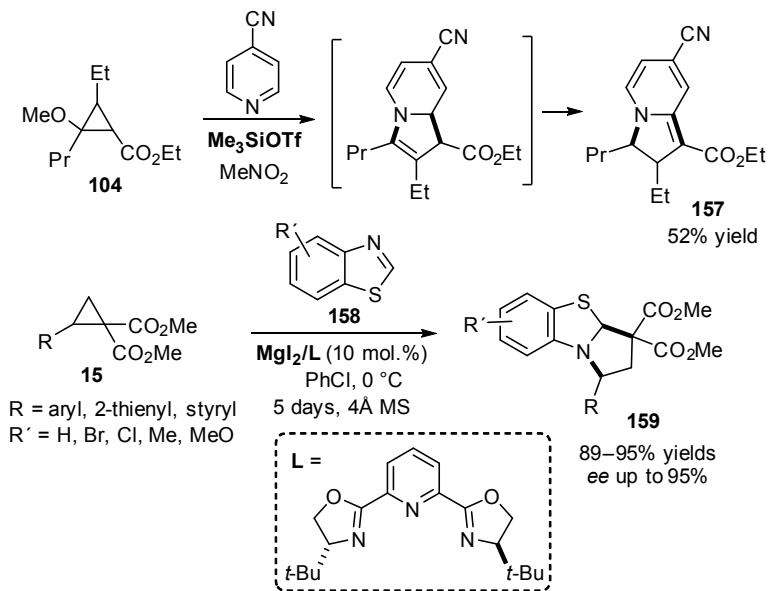


Схема 71. Формальное [3+2]-циклоприсоединение с ароматической связью C=N



также замещенные 1,3,5-триазины в присутствии MgI_2 (Схема 72) [275, 306]. Для генерирования иминов из 1,3,5-триазинов **162** наряду с MgI_2 в качестве кислоты Льюиса используют и $AlCl_3$ (Схема 72) [307].

Следует отметить, что для эффективного генерирования иминов *in situ* из 1,3,5-триазинов **162** требуется тщательный подбор кислоты Льюиса, поскольку они могут реагировать и по другим направлениям. В целом рассмотренные выше процессы [3+2]-циклоприсоединения толерантны к варьированию исходных субстратов и электронным эффектам заместителей в них, а конечные пирролидины **161**, **163** обычно образуются с высокими выходами.

Помимо рассмотренного выше межмолекулярного [3+2]-циклоприсоединения иминов к ДАЦ, существуют и примеры внутримолекулярных превращений. Так, ряд производных гексагидропирролохинолина **164** был получен путем внутри-

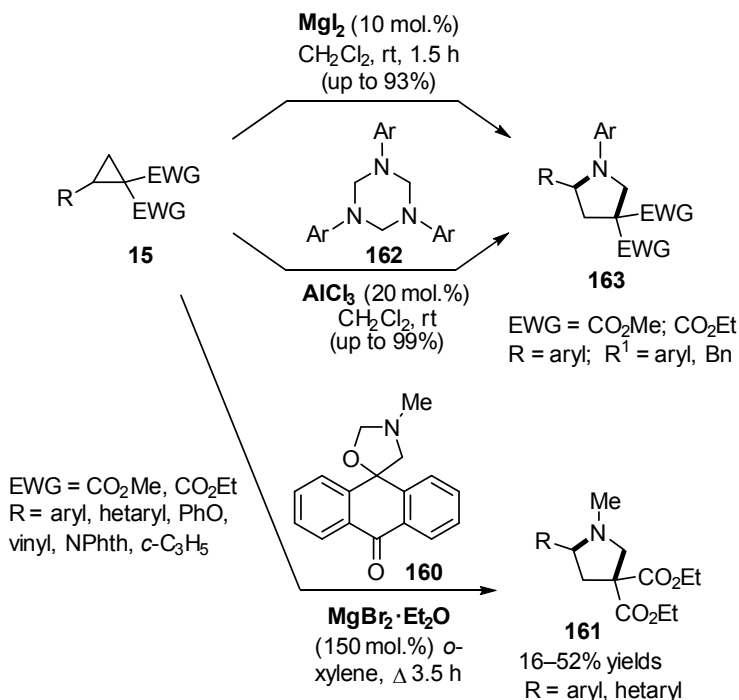


Схема 72. Формальное [3+2]-циклоприсоединение с простыми имидами, генерируемыми *in situ*

молекулярной циклизации циклопропана **165** путем предварительного создания в нем иминного фрагмента при взаимодействии с PhNH_2 . В качестве активатора для раскрытия трехчленного цикла использовался TiCl_4 (Схема 73) [308].

Внутримолекулярному [3+2]-аннелированию подвергался также ДАЦ **166** с оксимным фрагментом. Процесс является стереодивергентным и позволяет селективно получать как *цис*-, так и *транс*-изомеры **167** при катализе с $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ и варьировании температуры процесса или последовательности введения реагентов (Схема 73) [292, 309]. В обоих внутримолекулярных процессах выходы конечных продуктов **164** и **167** оказались достаточно высоки, достигая 93 и 99% соответственно.

Кроме того, внутримолекулярная циклизация с имидами была использована для синтеза мостиковых гетероциклов [284].

Исследования реакций [3+2]-циклоприсоединения с имидами нашли применение в качестве ключевых стадий в полных синтезах ряда природных соединений, таких как, например FR901483 (**168**) и (–)-спиротрипростатин-В (**169**). Эти примеры демонстрируют использование как внутримолекулярных, так и межмолекулярных вариантов циклоприсоединения азометиновых производных к ДАЦ (Схема 74) [187, 310].

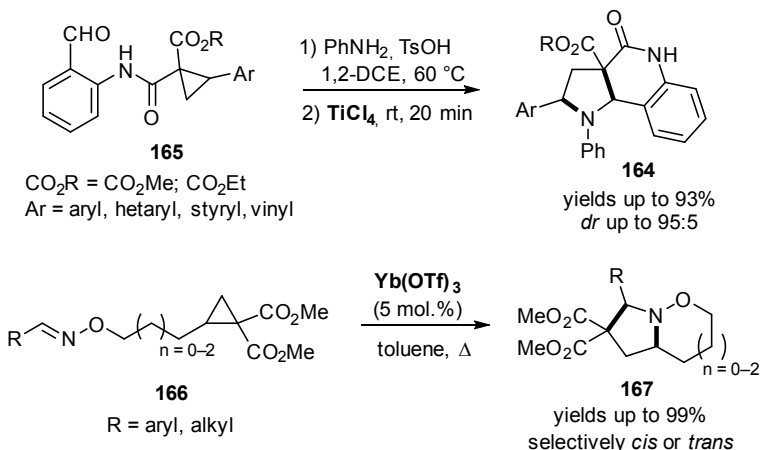


Схема 73. Внутримолекулярное формальное [3+2]-циклоприсоединение по связи $\text{C}=\text{N}$



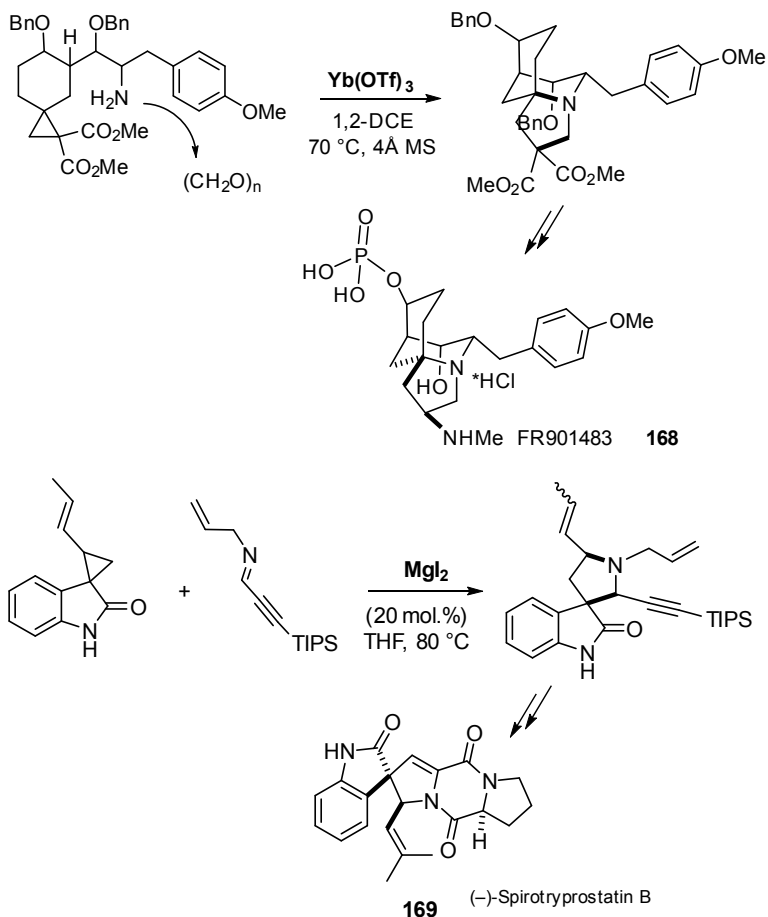


Схема 74. Примеры применения реакций [3+2]-циклоприсоединения по связи C=N в общих синтесах

2.6.5. [3+2]-Циклоприсоединение к двойным связям C=S и C=Se

Химия соединений с двойными углерод-халькогенными связями в реакциях с ДАЦ представляет значительный интерес, поскольку гетероциклические продукты этих превращений имеют различные практические применения. Первые работы были посвящены реакции ДАЦ с тиокарбонильными или селенокарбонильными соединениями **170**, которые протекают по типу

‘классического’ формального [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ к кратной связи C=S и активируются солями алюминия(III). Реакция носит общий характер и толерантна к функциональным группам, что позволяет, например, использовать тиокарбонильные производных ферроцена **171** (Схема 75) [311]. В качестве субстратов в этом превращении успешно использованы различные производные циклопропана, в том числе с азотсодержащими, винильными и циклопропильными заместителями, а также различные халькогеновые субстраты [275, 312]. В то же время реакции ДАЦ с производными теллура до сих пор остаются не изученными.

Среди других реакций удалось провести селективное [3+2]-циклоприсоединение по двойной связи C=S между различными ДАЦ **15** и тиоэфирами, катализируемое трифлатом железа (III), приводящее к образованию алкокситетрагидротиофенов **172** (Схема 76) [313]. Известен еще один пример формального [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ к тиомочевине, при котором происходит отщепление одной из акцепторных групп и образование производных аминодигидротиофена **173**. В качестве катализатора используется система $\text{Yb}(\text{OTf})_3\text{--Rb}_2\text{CO}_3$ (Схема 76) [95].

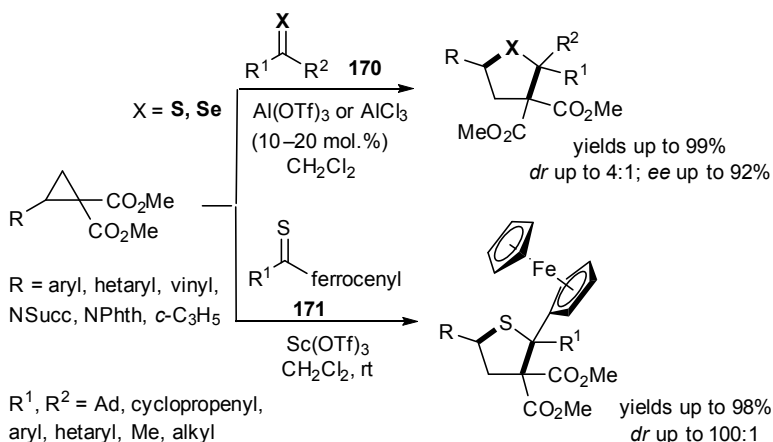


Схема 75. Формальное [3+2]-циклоприсоединение к тиокетонам и селенокарбонильным соединениям



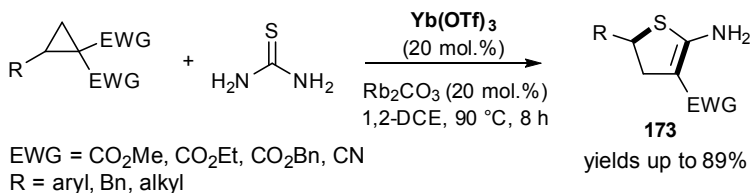
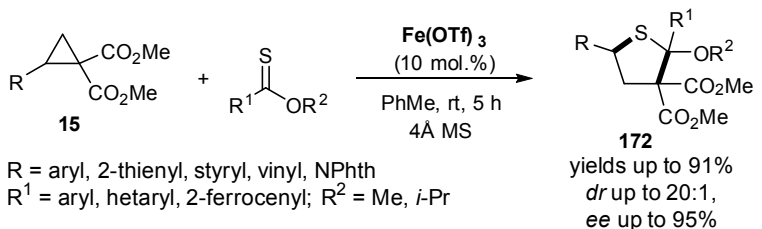


Схема 76. Формальное [3+2]-циклоприсоединение к тиозфирам и тиомочевине

2.6.6. Формальное [3+2]-циклоприсоединение к двойным связям N=O и N=N

Реакции формального [3+2]-циклоприсоединения гетероядерных электрофилов X=Y с ДАЦ мало изучены. Опубликовано лишь несколько работ по вовлечению двойных связей N=O и N=N в реакцию с ДАЦ. Известна также одна работа, посвященная реакциям с двойной связью N=S в гетерокумуленовых структурах, таких как *N*-сульфиниламины и производные диимида серы (см. раздел 2.6.7).

Так, безуглеродные диполярофилы, в частности нитрозилхлорид, в реакции [3+2]-циклоприсоединения с ДАЦ **39** приводят к изоксазолам **174** с хорошими выходами в отсутствие катализатора при использовании таких высокоактивных циклопропанов, как 2,2-диметоксициклопропанкарбоксилаты (Схема 77) [134].

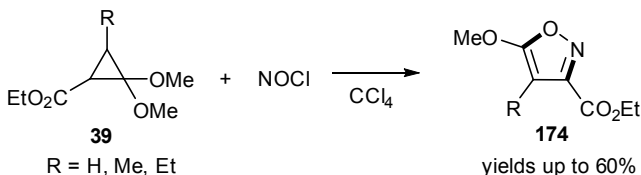


Схема 77. Формальное [3+2]-циклоприсоединение с нитрозилхлоридом

В качестве других диполярофилов изучены нитрозоарены в реакциях с ДАЦ при катализе MgBr_2 . Оказалось, что использовавшиеся ранее многие стандартные кислоты Льюиса дают низкий выход конечных продуктов **175**, а электронные эффекты заместителей в арильном фрагменте электрофильного субстрата имеют обратный эффект по сравнению с другими диполярофилами. Нитрозоарены могут участвовать и в более сложных каскадных превращениях (Схема 78) [314]. Кроме того, описан еще один вариант формального [3+2]-циклоприсоединения между ДАЦ и нитрозокарбонильными соединениями, образующимися *in situ* из гидроксикарбаматов **176** в присутствии MnO_2 и MgI_2 , в результате которого образуются изоксалидины **177** (Схема 78) [315].

Известен также пример использования в качестве диполярофила нитрометана, который в реакции с ДАЦ **77** приводит к изоксазолам **178** с высокими выходами. При этом алкильный фрагмент нитрометана в процессе реакции отщепляется и не входит в структуру образующегося продукта, что подтверждено при использовании нитроэтана и 2-нитропропана (Схема 79) [114].

Другие электрофилы $\text{X}=\text{Y}$ в реакциях [3+2]-циклоприсоединения с активированными циклопропанами мало изучены. Известны лишь единичные примеры таких реакций для связи

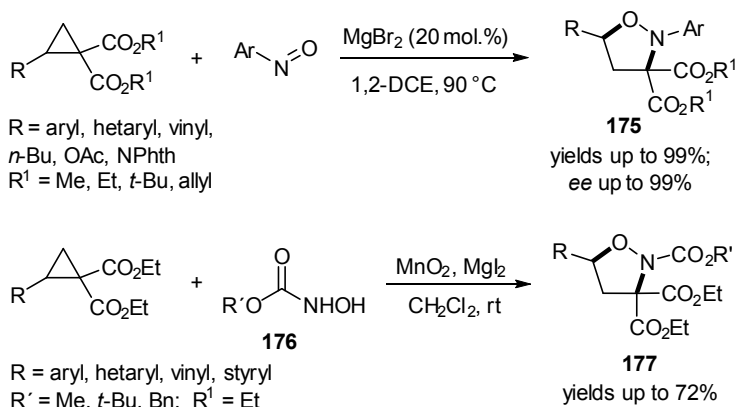


Схема 78. Формальное [3+2]-циклоприсоединение с нитрозо-соединениями



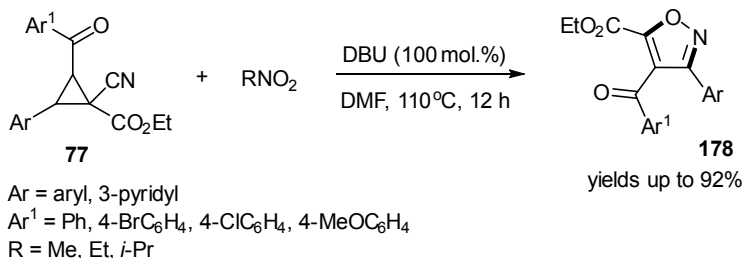


Схема 79. Формальное [3+2]-циклоприсоединение с нитросоединениями

N=N в диазенах. Так, диметоксициклопропан **39** без каких-либо активаторов легко вступает в реакции циклоприсоединения с азодикарбоксилатом и 4-фенил-1,2,4-триазиолин-3,5-дионом (PTAD) с образованием соответствующих пятичленных азотсодержащих гетероциклов **179** и **180** с хорошими выходами и высокой стереоселективностью (Схема 80) [128, 129]. Описаны также реакции [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ **15** с азодикарбоксилатами, причем в качестве селективного и достаточно специфического катализатора использовался

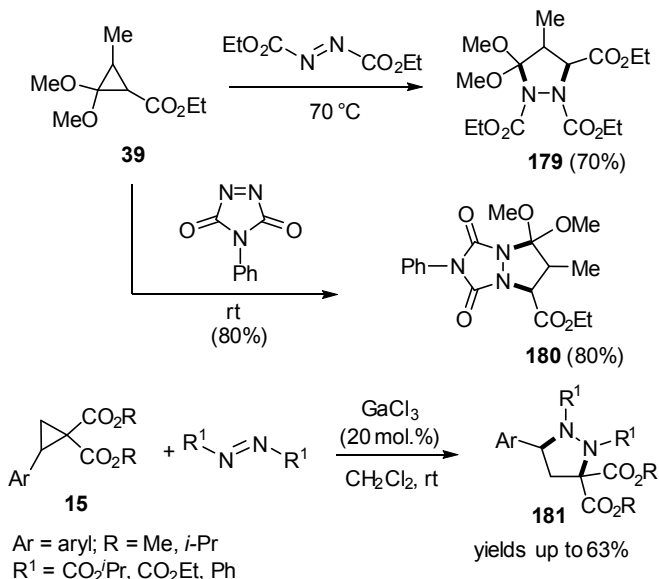


Схема 80. Формальное [3+2]-циклоприсоединение с двойной связью N=N

трихлорид галлия, который не так часто применяют в подобных превращениях. Выходы пиразолидинов **181** в этом случае не превышали 63% (Схема 80) [316].

Большинство других типов субстратов с двойными связями N=N не вступают в реакции прямого формального [3+2]-циклоприсоединения. Так, например, даже РТАД и его аналоги обычно реагируют по другому направлению, которое часто сопровождается фрагментацией [317]. Аналогично, производные 1-пиразолинов способны вступать с ДАЦ в широкий круг различных превращений, но за исключением [3+2]-циклоприсоединения [318].

2.6.7. [3+2]-Циклоприсоединение к кумуленам и гетерокумуленам

Несмотря на кажущуюся экзотичность, реакции ДАЦ с кумуленовыми и гетерокумуленовыми системами изучены достаточно подробно. (Гетеро)кумулены представляют собой удобные субстраты для построения карбо- и особенно гетероциклических систем. При этом подавляющее большинство процессов протекает как формальное [3+2]-циклоприсоединение образующегося в условиях реакции 1,3-цвиттер-ионного интермедиата с образованием пятичленных циклов. Изучены реакции с субстратами, начиная с алленов и заканчивая различными гетерокумуленами с атомами кислорода, азота и серы.

Одним из первых примеров формального [3+2]-циклоприсоединения является реакция ДАЦ **99** с аллилсиланами **182** в присутствии кислот Льюиса, таких как TiCl_4 и Et_2AlCl . Процесс протекает с высокой регио- и диастереоселективностью и приводит к образованию силилзамещенных метилиденциклопентанов **183** с выходами до 90% (Схема 81). В этой работе

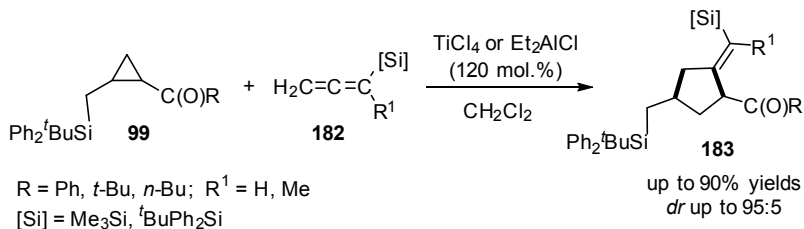


Схема 81. Формальное [3+2]-циклоприсоединение с силилированными алленами



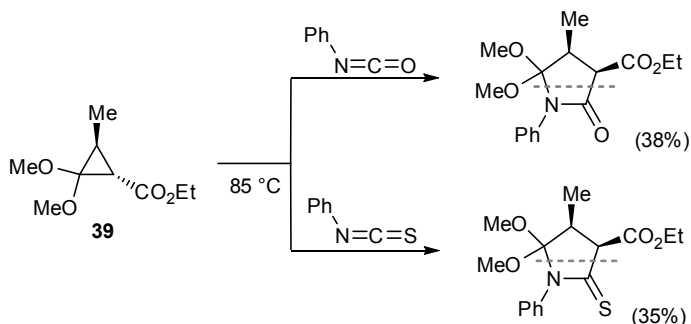


Схема 82. Первые примеры реакций ДАЦ с фенилизоцианатом и изотиоцианатом

при использовании этой же системы реагентов показана возможность формального [3+3]-циклоприсоединения [319].

Реакции гетерокумуленов с ДАЦ были впервые описаны в 1987 г. В качестве ДАЦ использовался 2,2-диметоксициклопропанкарбоксилат **39**, который редко применяют в настоящее время. Данный циклопропан при нагревании легко вступает в реакции формального [3+2]-циклоприсоединения с фенилизоцианатом и тиоизоцианатом по двойной связи C=N без каких-либо активаторов (Схема 82) [128, 129].

Реакции формального [3+2]-циклоприсоединения к кетенам могут протекать как по двойной связи C=O, так и по связи C=C. Разработан эффективный региоселективный процесс взаимодействия стандартных ДАЦ **15** по двойной C=C-связи кетенов с образованием замещенных циклопентанонов **184**. В качестве катализатора использовалась система кислот Льюиса InBr_3 – EtAlCl_2 . Кроме того, в этой реакции могут успешно применяться оптически активные исходные циклопропаны с сохранением хиральности (Схема 83) [320].

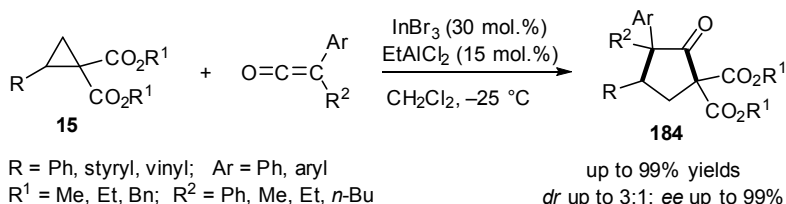


Схема 83. Формальное [3+2]-циклоприсоединение ДАЦ **15** к кетенам

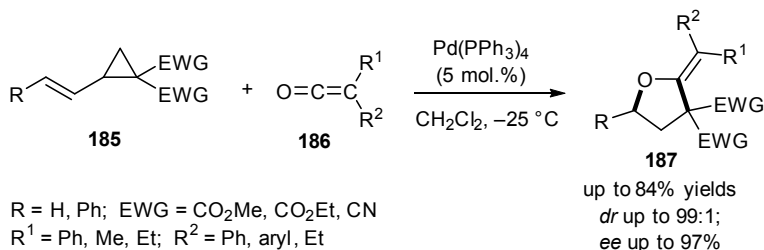


Схема 84. Формальное [3+2]-циклоприсоединение ДАЦ **185** к кетенам

На примере других реакций изучено взаимодействие винил- и стирилзамещенных ДАЦ **185** с кетенами **186**, протекающее селективно по карбонильной группе в условиях палладиевого катализа $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. При этом удалось разработать энантио-селективный вариант этой реакции, приводящей к образованию соответствующих 2-метилендифуранов **187** (Схема 84) [321].

Разработан элегантный метод перехвата образующегося *in situ* тиокетена **188** с использованием ДАЦ **15** посредством формальных реакций [3+2]-циклоприсоединения под действием трифлата скандия(III). Большинство ДАЦ, как с ароматическим фрагментом, так и с алкильным и аминным заместителями, успешно вступают в реакцию, протекающую исключительно по тиокарбонильной группе (Схема 85) [322]. Последующие

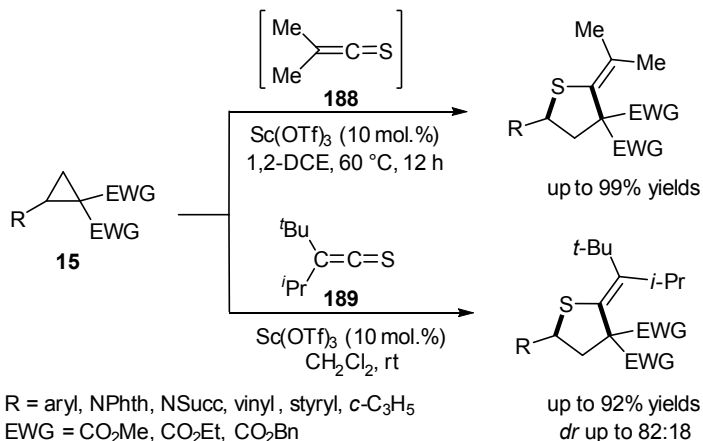


Схема 85. Реакции ДАЦ с тиокетенами



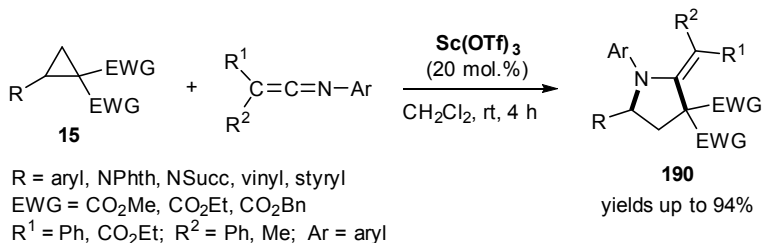


Схема 86. Реакции ДАЦ **15** с кетениминами

исследования расширили границы применимости этого метода за счет введения в эти превращения еще одного замещенного тиокетена **189** (Схема 85) [323]. Показана также возможность формального [3+2]-циклоприсоединения фенилизотиоцианата к ДАЦ **15**, имеющему в своем составе циклопропильный фрагмент в качестве донорного заместителя [275].

Путем реализации формальной реакции [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ **15** разработан эффективный метод перехвата кетениминов, протекающий по связи C=N с образованием замещенных 2-метилендипирролидин-3,3-дикарбоксилатов **190** (Схема 86) [324].

Новые гетероциклические структуры **191–193** были получены в результате формального [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ **15** к ряду гетерокумуленов — изотиоцианатам, карбодиимидам, а также изоцианатам. Реакции активировались кислотами Льюиса, такими как Sn(OTf)₂ и FeCl₃, и протекали с высокой региоселективностью и с высокими (до 99%) выходами целевых продуктов (Схема 87) [325]. При аналогичном взаимодействии изоцианата с ДАЦ, содержащим винильный или метиленовый фрагмент в качестве донора, под действием MgBr₂–Bu₂SnI₂ в качестве катализатора были получены соответствующие 2-оксопирролидин-3,3-дикарбоксилаты **193** (Схема 87) [326].

Подобным образом протекают реакции формального [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ **194**, содержащего фрагмент γ-бутиролактона, к изотиоцианатам и карбодиимидам в условиях катализа FeCl₃ с образованием бициклических гетероциклов **195a,b** (Схема 88) [327].

Реакцию формального [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ с различными заместителями удалось осуществить с источником изотиоциановой кислоты, HNCS. Процесс проводят в ионной

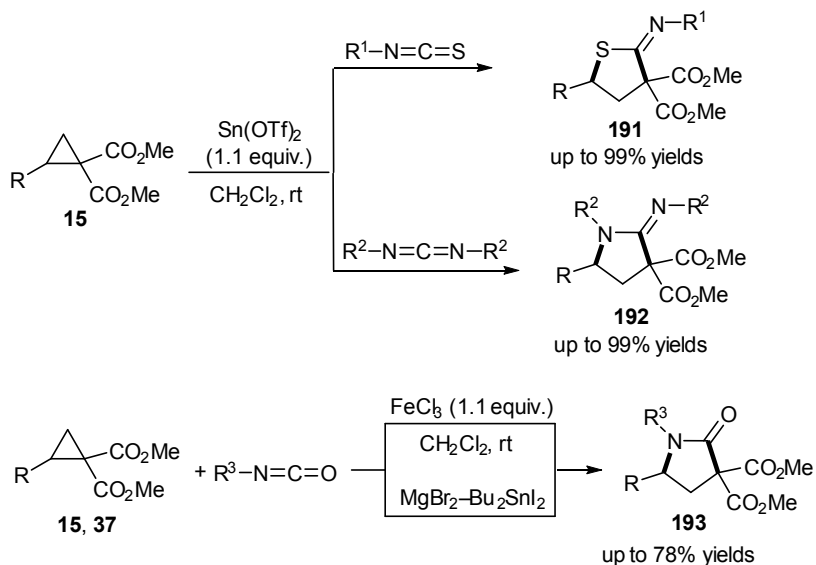


Схема 87. Формальное [3+2]-циклоприсоединение к изоцианатам, изотиоцианатам и карбодимидам

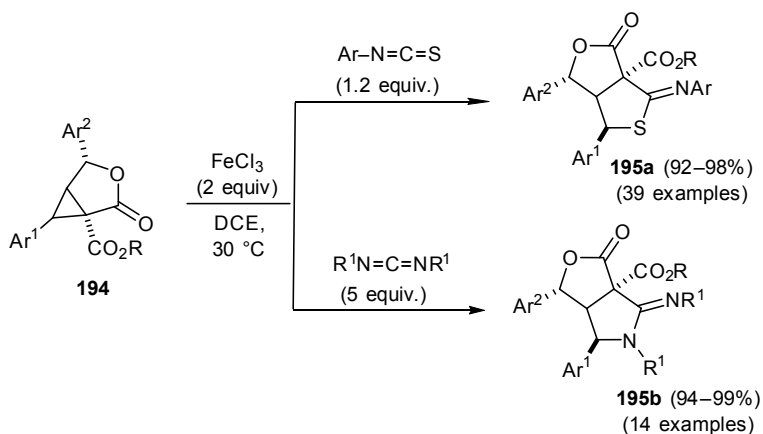


Схема 88. Циклоприсоединение ДАЦ на основе γ -бутиролактона к изотиоцианатам и карбодимидам



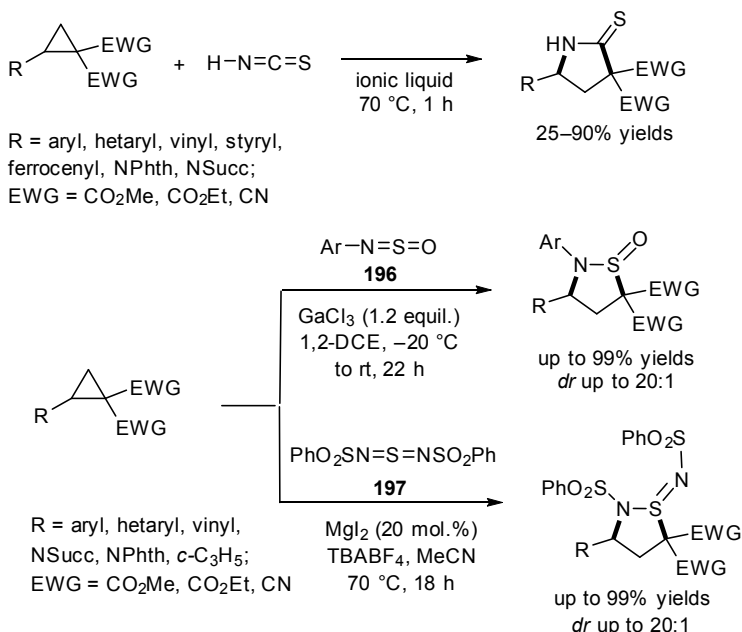


Схема 89. Присоединение ДАЦ к тиоциановой кислоте, сульфениламинам и диимидау серы

жидкости — тиоцианате 1-метилимидазолия, который одновременно выступает источником HNCS и катализатором, обеспечивая исключительную региоселективность протекания реакции по связи C=N (Схема 89) [328]. Вместе с тем был разработан общий подход к введению связи S=N в реакции с ДАЦ **15** по схеме формального [3+2]-циклоприсоединения, который в зависимости от субстрата катализируется GaCl₃ или MgI₂. В качестве источников связей S=N использовали *N*-сульфинил-амины **196** и производное диимида серы **197** (Схема 89) [86].

2.6.8. [3+2]-Циклоприсоединение к связи C≡N в нитрилах

Пионерские работы в области использования нитрилов в качестве диполярофилов с тройной связью C≡N в формальных реакциях [3+2]-циклоприсоединения, осуществляемых в условиях катализа триметилсилилтрифлатом Me₃SiOTf, включают широкий спектр различных ДАЦ **104**, **198–200**. При этом были найдены способы получения различных азотсодержащих гетероциклических систем. В этих процессах часто использовали ДАЦ, которые содержали алкоксильный фрагмент в качестве



донора, что в конечном итоге сопровождалось элиминированием спирта и ароматизацией образующегося гетероцикла (соединения **201–203**) (Схема 90) [108–110, 186, 329, 330].

Через образование промежуточного гетероциклического соединения **204** этот подход был применен в полном синтезе (\pm)-гониомицина **205**. В качестве ДАЦ авторы использовали производное норкарана **200**, причем по ходу реакции также происходило отщепление метанола (Схема 91) [186].

Позднее были изучены реакции ДАЦ **15**, **106** и **206** с нитрилами, катализируемые SnCl_4 и TfOH . Они обычно протекали как формальное [3+2]-циклоприсоединение к тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$ с образованием различных производных 3,4-дигидро-

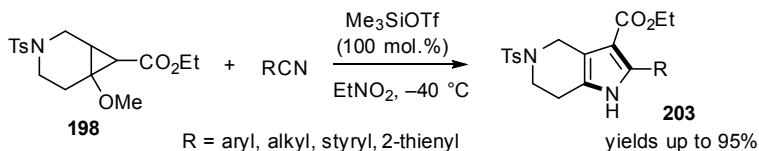
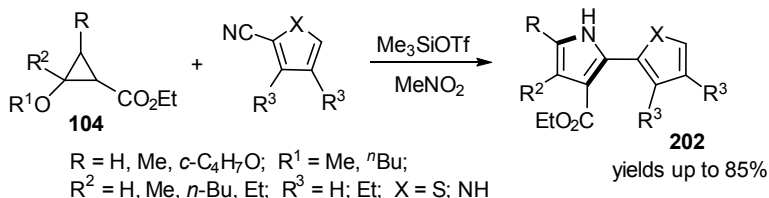
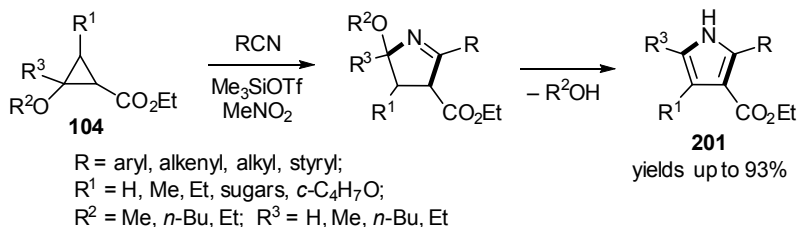


Схема 90. Пионерские работы по изучению реакций ДАЦ с нитрилами



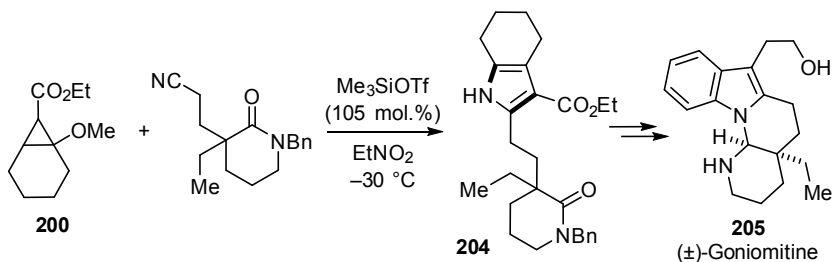


Схема 91. Использование ДАЦ в синтезе (\pm)-гониомицина.

2*H*-пиррола **207** и **208**. При попытке провести реакцию в энантиоселективном варианте из оптически чистых циклопропанов был получен рацемат конечного дигидропиррола, что обусловлено применением сильной кислоты Льюиса (Схема 92) [331–333].

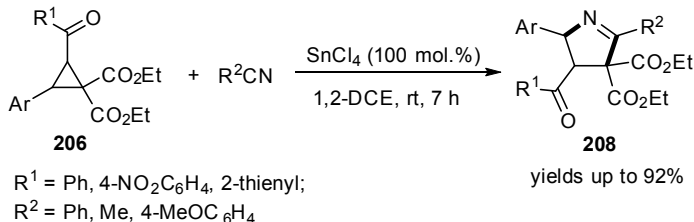
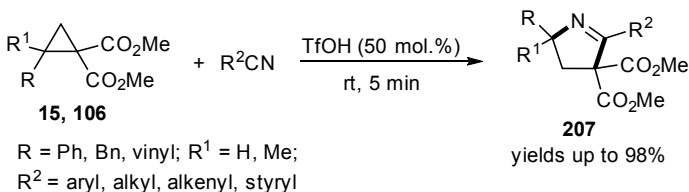


Схема 92. Реакции различных ДАЦ с нитрилами

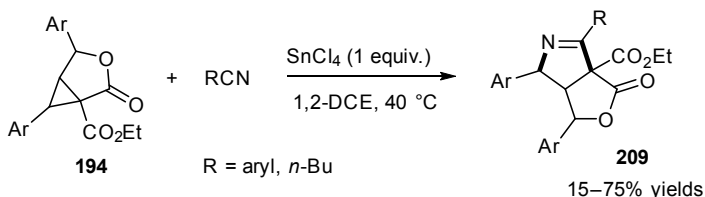


Схема 93. Реакции ДАЦ на основе γ -бутиролактона с нитрилами

Известны также реакции алкил- и арилнитрилов с ДАЦ на основе γ -бутиролактона (**194**) в присутствии SnCl_4 в качестве кислоты Льюиса, в результате которых получают тетрагидро-1*H*-фуоро[3,4-с]пиррол-3-оны **209** (Схема 93) [334, 335].

2.6.9. [3+2]-Циклоприсоединение к фрагментам SCN и SeCN

Аналогичные превращения ДАЦ происходят и при присоединении их 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов к тиоцианатам и селеноцианатам, которые по своей структуре представляют собой таутомерные формы с тройной связью $\text{C}\equiv\text{N}$. Это определяет направление реакции и отличие от присоединения тиоциановой кислоты, описанной выше. В реакции формального [3+2]-циклоприсоединения с ДАЦ **15** в качестве диполярофилов предложены органические тио- и селеноцианаты. При этом реакция протекает по тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$ по аналогии с нитрилами в присутствии SnCl_4 (Схема 94) [336].

Также были разработаны процессы присоединения ДАЦ **15** к неорганическим тиоцианатам и селеноцианатам. Отметим, что в этом случае направление реакций отличается от пути, характерного для органических представителей. Реакция протекает как электрофильное присоединение 1,3-цвиттер-иона

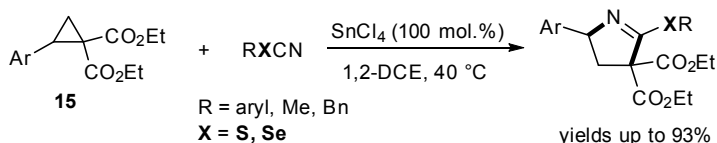


Схема 94. Формальное [3+2]-циклоприсоединение ДАЦ с органическими тио- и селеноцианатами

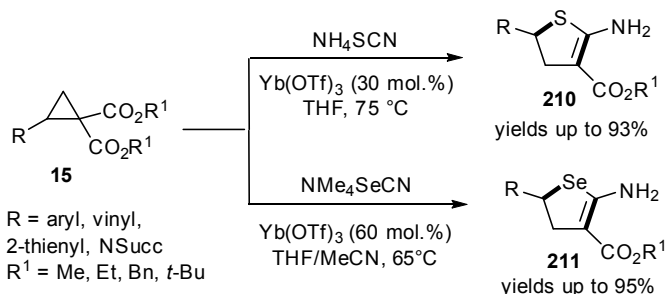


Схема 95. Формальное [3+2]-циклоприсоединение ДАЦ с неорганическими тио- и селеноцианатами



по атому халькогена и циклизацией по группе $C\equiv N$ с последующим гидролизом и элиминированием одной из сложноэфирных групп. В результате подобных превращений атом халькогена оказывается в пятичленном цикле, образуя соединения **210** или **211**. Неорганические тио- и селеноцианаты являются достаточно активными субстратами и их взаимодействие с ДАЦ происходит в мягких условиях при катализе $Yb(OTf)_3$. В дальнейшем реакции с селеноцианатами были использованы для получения замещенных селенофенов (Схема 95) [337, 338].

2.6.10. [3+2]-Циклоприсоединение к трехчленным гетероциклам

Методология перехвата образующихся из ДАЦ 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов с использованием трехчленных гетероциклов начала развиваться в середине 2010-х годов. При этом оказалось, что трехчленный гетероцикл в условиях реакции довольно часто выступает лишь в качестве двухатомного синтона наподобие двойных связей, таких как $C=O$, $C=N$, $C=C$, вступающих в реакции формального [3+2]-циклоприсоединения с образованием соответствующих продуктов, содержащих пятичленный цикл.

В реакции формального [3+2]-циклоприсоединения ДАЦ с оксиранами и оксазиридинами, которые являются по сути источниками альдегидов и иминов, были получены замещенные тетрагидрофураны **212** и пирролидины **213**. В качестве катализаторов в этих процессах были использованы такие кислоты Льюиса, как $InCl_3$ и MgI_2 (Схема 96) [216, 339].

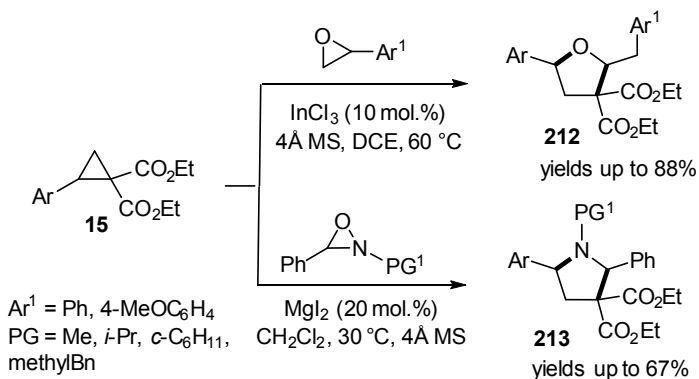


Схема 96. Формальное [3+2]-циклоприсоединение ДАЦ с оксиранами и оксазиридинами

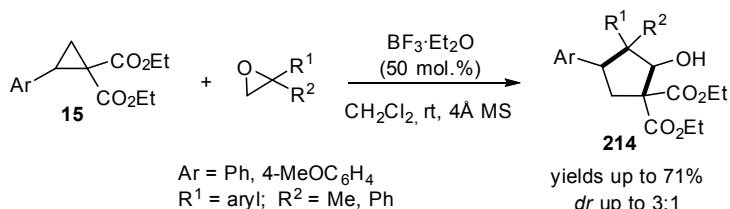


Схема 97. Взаимодействие ДАЦ с *гем*-дизамещенными оксиранами

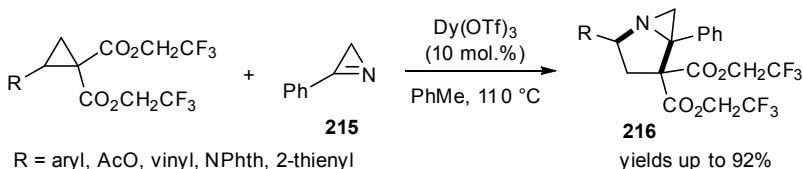


Схема 98. Реакции ДАЦ с 2*H*-азирином

Кроме того, описано взаимодействие ДАЦ **15** с дизамещенными оксиранами в присутствии комплекса трифторида бора с этоксиэтаном. Оказалось, что процесс протекает как формальное [3+2]-циклоприсоединение к енольной двойной связи C=C с образованием замещенных цикlopентанолов **214** (Схема 97) [340].

К формальным реакциям [3+2]-циклоприсоединения относится взаимодействие циклопропандикарбоксилатов с 2*H*-азирином **215**, которое катализируется трифлатом диспрозия и протекает при нагревании в толуоле. Образующиеся бициклические аддукты **216** получают с достаточно высокими выходами (Схема 98) [303].

2.7. Реакции формального [3+3]-циклоприсоединения

Несмотря на то, что реакции [3+3]-циклоприсоединения/аннелирования ДАЦ начали исследоваться гораздо позже, чем реакции формального [3+2]-циклоприсоединения, тем не менее они быстро завоевали популярность и превратились в очень важный синтетический метод создания шестичленных карбо- и гетероциклических систем. В настоящее время реакции [3+3]-циклизации являются одним из основных и наиболее представительных типов превращений ДАЦ. Это является следствием того, что среди всех интермедиатов из ДАЦ наиболее



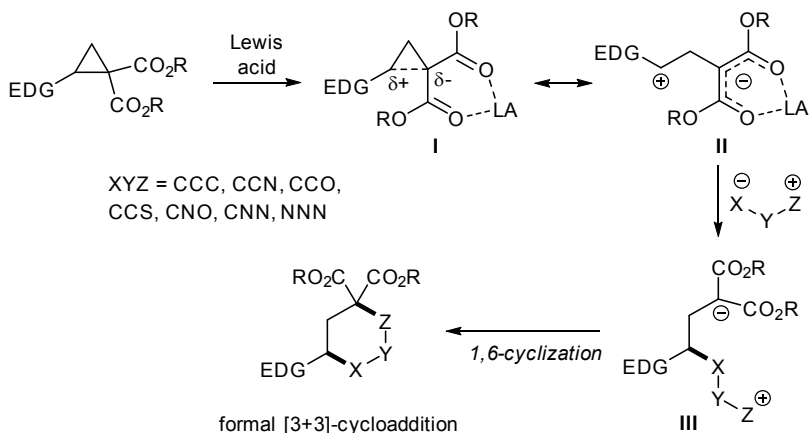


Схема 99. Общий путь реакций формального [3+3]-циклоприсоединения с участием ДАЦ

легко генерируются 1,3-цвиттер-ионные интермедиаты, которые определяют направления их дальнейших превращений. Эти интермедиаты в сочетании с различными 1,3-диполями и другими соединениями, выполняющими роль 1,3-синтонов, легко вступают в различные реакции [3+3]-циклоприсоединения. Наибольшее распространение получили реакции с такими 1,3-диполями, как нитроны, нитронаты, нитрилимины, азометинимины и родственными диполями, азидами, диазосоединениями и др., а также с различными ароматическими, гетероароматическими субстратами и субстратами с кратными связями, действующими как трехуглеродные 1,3-синтоны.

Механизмы таких превращений типичны для реакций циклоприсоединения ДАЦ типа **15** и протекают по ступенчатому ионному механизму, который включает следующие стадии: координацию с кислотой Льюиса / раскрытие трехчленного цикла / электрофильное присоединение к 1,3-диполю / 1,6-циклизацию с окончательным замыканием цикла в образующемся продукте (Схема 99).

2.7.1. [3+3]-Циклоприсоединение к алленам, аллильным и пропаргильным производным

Известен пример формального [3+3]-циклоприсоединения ДАЦ **99** к алленилсиланам **217** в присутствии кислот Льюиса TiCl_4 и Et_2AlCl . Процесс протекает с миграцией силильного



фрагмента кумулена, в результате чего он выступает в качестве трехуглеродного синтона в реакции сочетания, приводящей к образованию замещенного циклогексена **218** (Схема 100) [319].

Реакция [3+3]-циклизации ДАЦ **15** с хлорметилаллилсиланом **219** легла в основу метода получения замещенных метилиден-циклогексанов **220**. Процесс осуществляют последовательно в две стадии. На первой стадии используется TiCl_4 для формирования межмолекулярной связи C–C, а на второй – гидрид натрия для окончательной циклизации по малонильному фрагменту (Схема 101) [341].

Реакция [3+3]-циклоприсоединения ДАЦ **15** к аллиловым спиртам в присутствии $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ протекает с участием OH-группы и приводит к производным тетрагидропирана **221** (Схема 102) [342].

Подобное формальное [3+3]-циклоприсоединение с образованием метилидентетрагидропиранов **222** известно и для пропаргильных спиртов. Реакция мало чувствительна к заместителям и была реализована для широкого круга ДАЦ с высокими выходами целевых продуктов. Для катализа этого процесса использовалась сложная система – $\text{In}(\text{OTf})_3$ с добавками Et_3N и ZnBr_2 (Схема 102) [343].

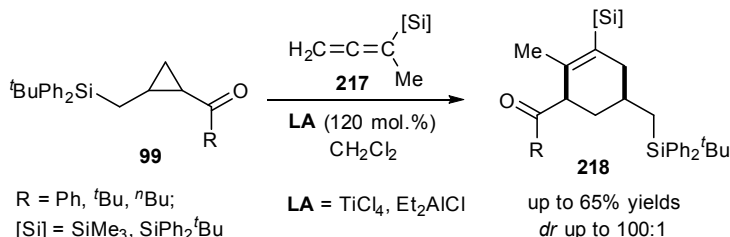


Схема 100. Формальное [3+3]-циклоприсоединение с силилалленами

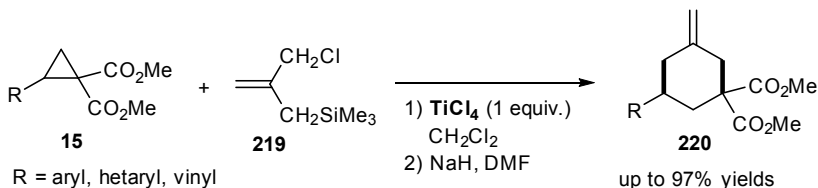


Схема 101. Формальное [3+3]-циклоприсоединение ДАЦ с хлор-метилаллилсиланом



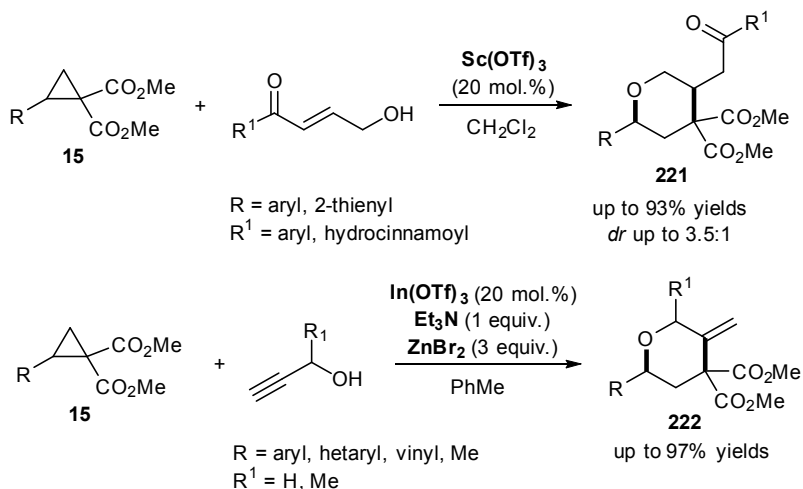


Схема 102. Формальное [3+3]-циклоприсоединение ДАЦ **15** к аллиловым и пропаргиловым спиртам

Наконец, внутримолекулярный вариант [3+3]-циклоприсоединения между аллильным и циклопропановым фрагментами в исходном субстрате **223** приводит с хорошей диастереоселективностью к образованию бицикло[2.2.2]октановой системы **224**, конденсированной с бензольным кольцом. Реакция катализируется кислотами Льюиса Sc(OTf)_3 или SnCl_4 и протекает с высокими выходами целевых соединений **224** (Схема 103) [344].

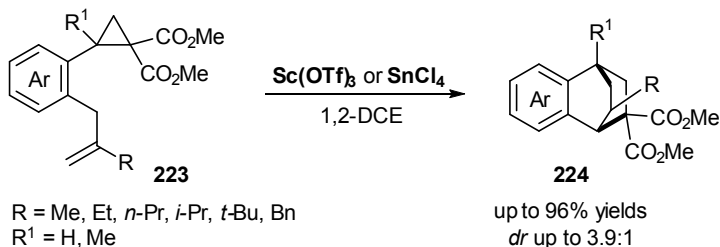


Схема 103. Внутримолекулярный вариант формального [3+3]-циклоприсоединения

2.7.2 [3+3]-Циклоприсоединение к меркаптоацетальдегиду

Интересным источником трехатомного синтона, вступающего в реакцию формального [3+3]-циклоприсоединения к ДАЦ, является меркаптоацетальдегид **225**. При введении его в реакцию в виде стабильного димера (1,4-дитиан-2,5-диола) **226**, он выступает в качестве 1,3-диполя с атомом серы, что в процессах формального [3+3]-циклоприсоединения к ДАЦ, протекающих ступенчато, приводит к образованию производных тетрагидропирана **227–229** (Схема 104). При этом, несмотря на то, что исходные ДАЦ сильно отличаются по характеру, основной протекающий процесс во всех случаях оказывается одинаковым. Так, циклопропандикарбоксилаты **230**, содержащие дополни-

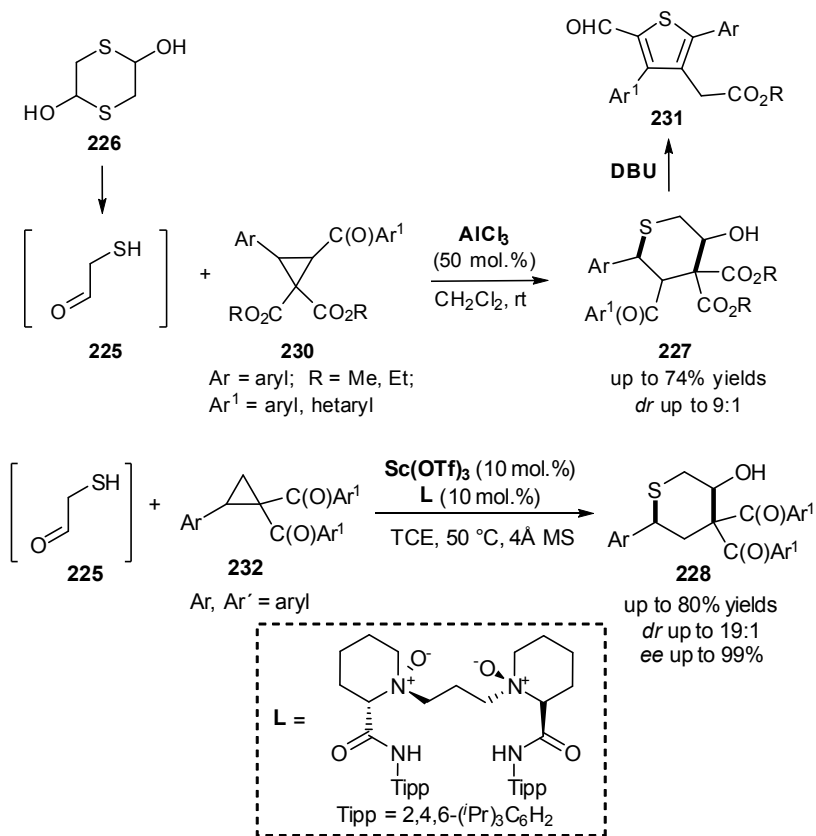


Схема 104. Реакции [3+3]-циклоприсоединения различных ДАЦ к меркаптоацетальдегиду **225**



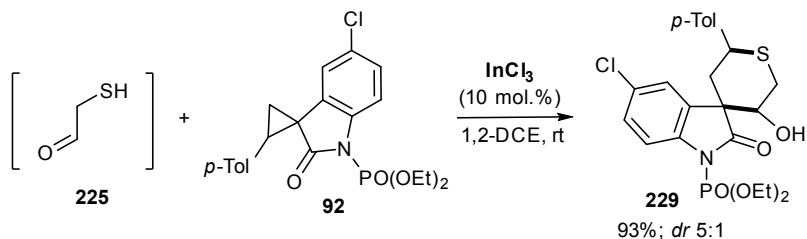


Схема 105. Формальное [3+3]-циклоприсоединение как путь к спиро[индолин-2-он-3,4'-тетрагидротиопирану]

тельную ацильную группу в цикле, реагируют с меркаптоацетальдегидом **225** в присутствии AlCl_3 с образованием тетрагидротиопиранов **227**, которые оказались удобными синтонами для получения замещенных тиофенкарбальдегидов **231** (Схема 104) [345]. Удалось также осуществить взаимодействие меркаптоацетальдегида с 2-арилциклопропан-1,1-дикетонами **232** и с помощью энантиоселективного катализа под действием трифлата скандия(III) и хирального *N,N'*-диоксида в качестве лиганда получить аддукт **228** с высокой энантиоселективностью (Схема 104) [346, 347].

Наконец, известно взаимодействие меркаптоацетальдегида **225** с циклопропаном **92**, содержащим в качестве акцептора амидный фрагмент с фосфонатной группой. Эта реакция, катализируемая хлоридом индия(III), приводит к формированию спиросочлененного индолин-2-она **229** с высоким выходом (Схема 105) [274].

2.7.3. [3+3]-Циклоприсоединение к нитронам и нитронатам

Известно, что нитроны являются удобными и широко распространенными 1,3-диполями, используемыми в различных реакциях циклоприсоединения в органическом синтезе. Оказалось, что они могут служить также в качестве хороших перехватчиков 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов, генерируемых из ДАЦ, и прекрасно вступать с ними в процессы формального [3+3]-циклоприсоединения. В настоящее время нитроны являются классическими перехватчиками 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов, так как именно с них начало развиваться это направление химии ДАЦ [348-353]. При этом активацию ДАЦ обычно проводят в мягких условиях катализа под действием наиболее распространенных кислот Льюиса — $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, MgI_2 и др. Обычно в реакции используются



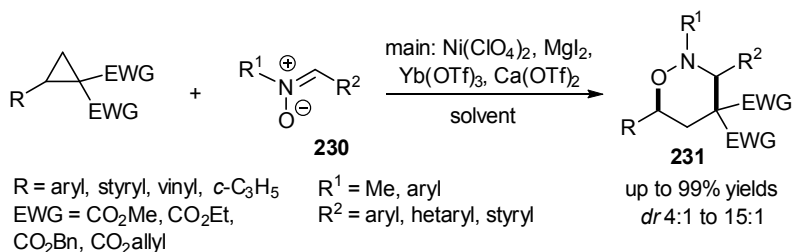


Схема 106. Общая схема реакции формального [3+3]-циклоприсоединения ДАЦ с нитронами

ациклические нитроны **230**, которые можно легко получать, например из соответствующих альдегидов и гидроксиламинов или другими способами. Отметим, что в качестве продуктов реакции были получены тетрагидрооксазиновые гетероциклы **231** с высокими выходами и *цис*-селективностью (Схема 106). Предполагается, что эти превращения протекают по ступенчатому механизму, подобно другим реакциям ДАЦ.

Использование 2,3-дизамещенных циклопропандикарбоксилатов приводит к образованию тетрагидро-1,2-оксазинов уже с тремя диастереоцентрами в цикле, однако и в этом случае сохраняются определенные закономерности. Так, при взаимодействии циклопропандикарбоксилатов **232** с нитронами в присутствии $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ были получены тетрагидро-1,2-оксазины **233**, в которых *цис/транс*-соотношение заместителей не сохраняется. Реакция нитронов **230** ($R^1 = \text{Ph, Bn}$) с 2,3-*цис*-дизамещенными циклопропанами *cis*-**232** приводит к 5,6-*транс*-тетрагидрооксазинам *trans*-**233**, тогда как при их взаимодействии с 2,3-*транс*-дизамещенными циклопропанами *trans*-**232** образуются 5,6-*цис*-тетрагидрооксазины *cis*-**233** (Схема 107) [353]. Наблюдаемая стереохимическая инверсия свидетельствует о ступенчатом механизме реакции циклоприсоединения при получении тетрагидро-1,2-оксазинов. При этом в случае циклопропандиэфиров **232a**, как с *цис*-, так и *транс*-ориентацией заместителей, в образовавшихся тетрагидрооксазинах **233a** в значительном количестве присутствовали соответствующие 3,6-*транс*-изомеры. Однако снятие стерических ограничений, обусловленных метильной группой, путем использования *цис*- и *транс*-замещенных циклопропандиэфиров **232b** приводило к селективному образованию *цис*-изомерных по положениям 3,6 тетрагидрооксазинов **233b**.



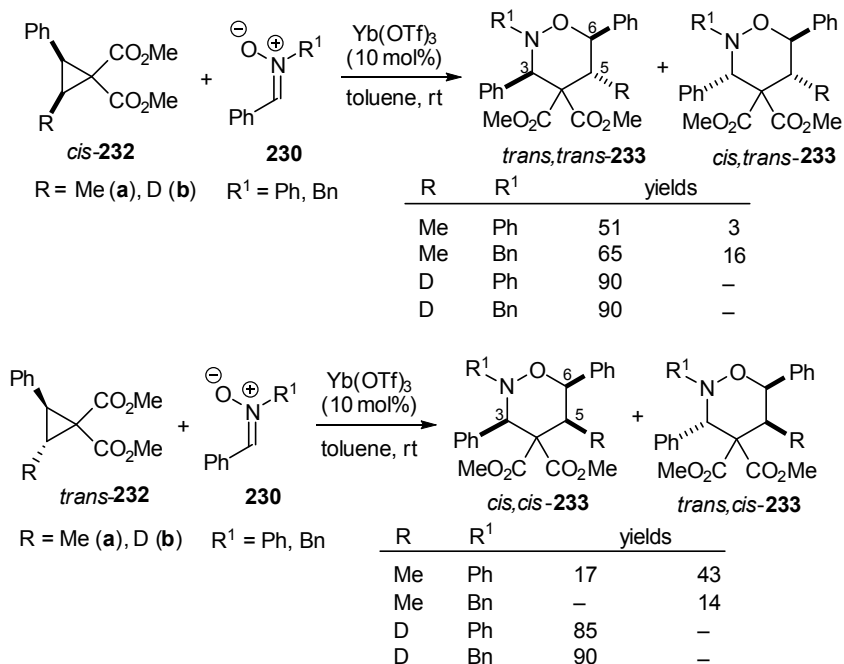


Схема 107. Стереохимический результат реакций ДАЦ **232** с нитронами

Реакции ДАЦ с нитронами можно проводить и в энантио-селективном варианте с использованием хиральных лигандов. Одним из первых примеров такой каталитической реакции асимметрического [3+3]-циклоприсоединения стала реакция циклопропандикарбоксилатов **42** с нитронами **230** под действием перхлората никеля с хиральным лигандом Ph-DBFOX. Позднее был разработан другой подход к асимметричному синтезу тетрагидрооксазинов **234**, который заключался в использовании двукратного избытка ДАЦ **15** и того же никелевого катализатора, но уже с *трис*-оксазолиновым лигандом (ТОХ). Эффективное асимметрическое циклоприсоединение и кинетическое разделение/циклоприсоединение вместе обеспечивают доступ к обоим энантиомерным формам тетрагидро-1,2-оксазинов (Схема 108) [354, 355].

Реакцией [3+3]-циклоприсоединения между ДАЦ с алкенильной донорной группой **185** и нитронами **235** и дальнейшими процессами циклизации были получены 2,3-дигидро-1*H*-пирроло[1,2-*a*]индол-2-карбоксилаты **236**, которые



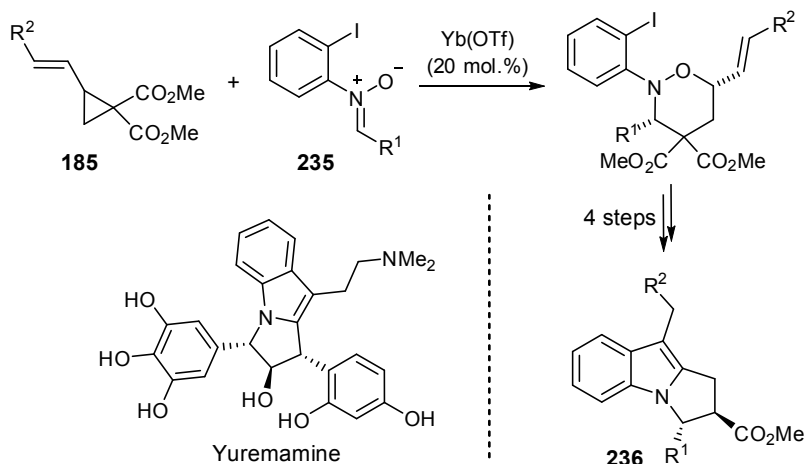


Схема 109. Пример применения реакции [3+3]-циклоприсоединения ДАЦ с нитронами в общем синтезе

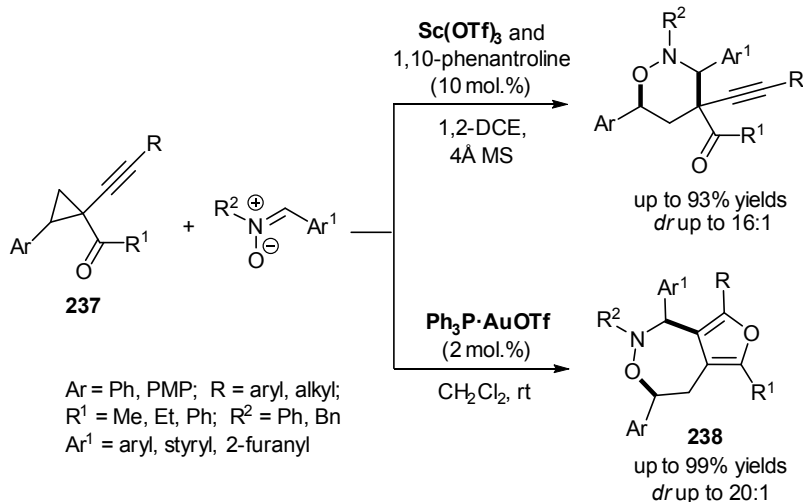


Схема 110. Формальное [3+3]- и [4+3]-циклоприсоединение циклопропанов **237** с нитронами

заместителями. Так, например, успешно проходит [3+3]-циклоприсоединение нитронов к полизамещенному ДАЦ **237** с алкиновым фрагментом в присутствии Sc(OTf)₃ и фенантролина в качестве лиганда (Схема 110) [359].



Однако если те же самые циклопропаны **237** вводить в реакцию с нитронами в условиях металлокомплексного катализа с использованием комплекса золота $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{AuOTf}$, то процесс протекает иначе и приводит к бициклическим соединениям **238** с участием тройной связи и формированием аннелированного фуранового фрагмента. При этом сам циклопропан выступает в качестве источника четырехуглеродного синтона с формированием семичленного цикла. Процесс реализуется весьма успешно и с чрезвычайно высокой степенью диастереоселективности; выходы конечных продуктов **238** достигают 99% (Схема 110) [359].

В аналогичную реакцию [3+3]-циклоприсоединения с нитронами были введены и циклопропаны **92** с индолиновым акцепторным фрагментом. Наиболее эффективным катализатором в этой реакции оказался трифлат никеля(II), позволяющий получать спиропроизводные индолин-2-онов **239** с высокими выходами (Схема 111) [274].

Описаны также различные методы генерирования функционализированных нитронов в условиях *in situ*, их внутримолекулярные превращения и реакции с ДАЦ. Так, в присутствии AuCl_3 продемонстрировано [3+3]-циклоприсоединение между ДАЦ **15** и бициклическими нитронами, генерированными *in situ* в результате внутримолекулярной циклизации *орто*-нитроарилалкинов **240** (Схема 112) [360].

В реакции между ДАЦ **15** и нитрозоаренами с последующей фрагментацией образуются ациклические нитроны, которые далее взаимодействуют со второй молекулой циклопропандикарбоксилата по реакции [3+3]-циклоприсоединения. Описанный процесс протекает в присутствии трифлата иттер-

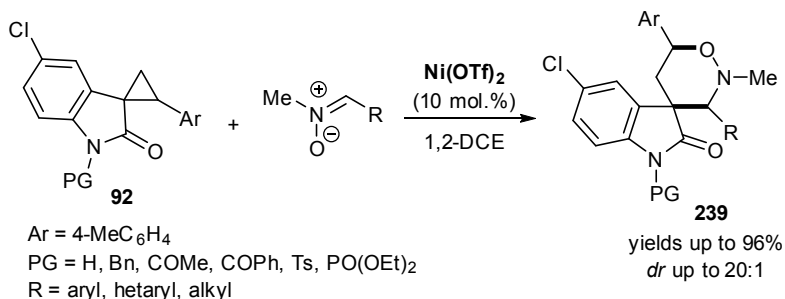


Схема 111. Реакции нитронов со сложными циклопропановыми субстратами



бия(III) и конечные продукты этих трансформаций 2,3,6-триарил-1,2-оксазинан-4,4-дикарбоксилаты **241** получаются с высокими выходами (Схема 112) [317].

Кроме того, известна внутримолекулярная [3+3]-циклизация ДАЦ **242** с нитронами, которые образуются *in situ* из альдегидного фрагмента в структуре циклопропана и гидроксилamina. Образующийся *in situ* нитрон **243** подвергается реакции циклоприсоединения в присутствии трифлата иттербия(III) с получением бициклических структур **244** (Схема 113) [155, 361].

Наконец, были разработаны общие методы проведения взаимодействия ДАЦ с циклическими и ациклическими нитронатами **245**, **246**. Эти процессы протекают как реакции

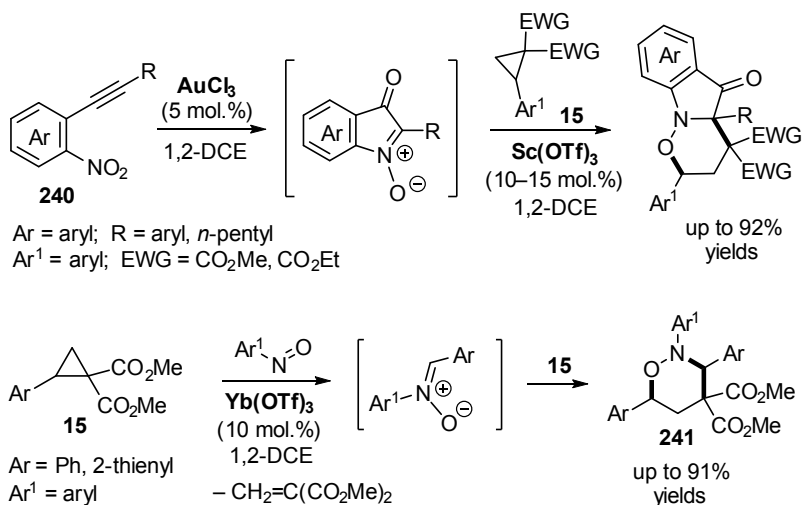


Схема 112. Генерация нитронов *in situ* и их реакции [3+3]-циклоприсоединения с ДАЦ

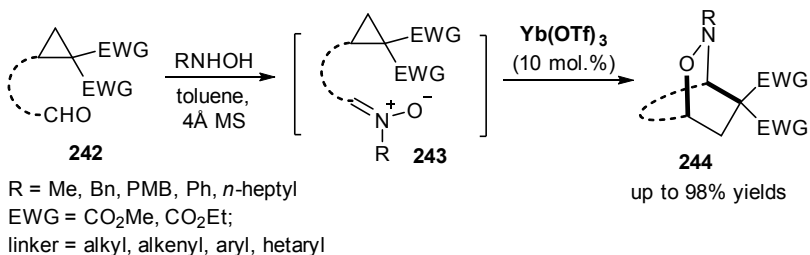


Схема 113. Генерация нитронов *in situ* и их внутримолекулярное [3+3]-циклоприсоединение

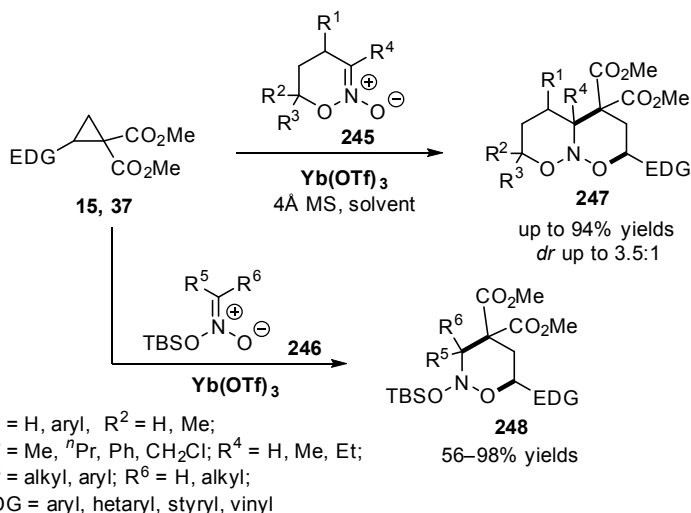


Схема 114. Формальное [3+3]-циклоприсоединение с циклическими и ациклическими нитронатами

формального [3+3]-циклоприсоединения и обычно катализируются трифлатом иттербия(III). Диапазон используемых субстратов и функциональных групп оказался очень широким. Общие закономерности реакций аналогичны таковым с нитронами. В качестве продуктов были получены различные циклические нитронаты и их производные, которые можно использовать в дальнейших реакциях, например, в качестве 1,3-диполей, а также в других превращениях, весьма разнообразных, хорошо разработанных и полезных для последующей функционализации соответствующих 1,2-оксазинов **247**, **248** (Схема 114) [276, 362-364].

2.7.4. [3+3]-Циклоприсоединение к диазотистым субстратам

Одним их хорошо изученных направлений является исследование использования различных субстратов с двумя атомами азота в качестве возможных 1,3-синтонов в реакциях формального [3+3]-циклоприсоединения с ДАЦ. Так, гидразоноилхлориды **249** различной природы в формальных реакциях [3+3]-циклоприсоединения с циклопропандикарбоксилатами **15** образуют производные тетрагидропиридазина **250** (Схема 115) [365]. В другом варианте синтеза тетрагидропиридазинов **250** эта реакция проводилась при взаимодействии



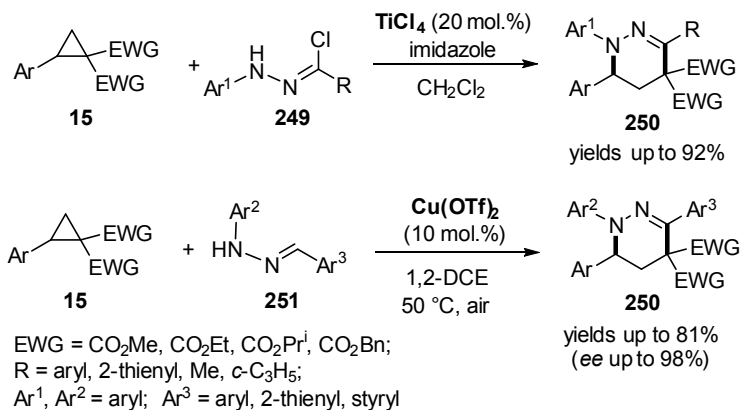


Схема 115. Формальное [3+3]-циклоприсоединение с нитрилиминами и гидразонами

ДАЦ **15** с гидразонами **251** в окислительных условиях. Указанный процесс может быть успешно осуществлен и в энантио-селективном варианте (Схема 115) [366].

Кроме того, был разработан процесс объединения двух разных типов трехчленных циклов, протекающий как формальное [3+3]-циклоприсоединение с образованием 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов из обоих исходных субстратов. Наряду с ДАЦ в качестве второго компонента использовались диазиридины **252**, трехчленные циклы с двумя атомами азота, способные раскрываться аналогичным образом. Процесс циклоприсоединения проводили в мягких условиях при катализе перхлоратом никеля(II) с высокой степенью диастерео-селективности. Продуктами реакции являются функционализированные гексагидропиридазины **253** (Схема 116). Следует отметить, что диазиридины в этом смысле являются

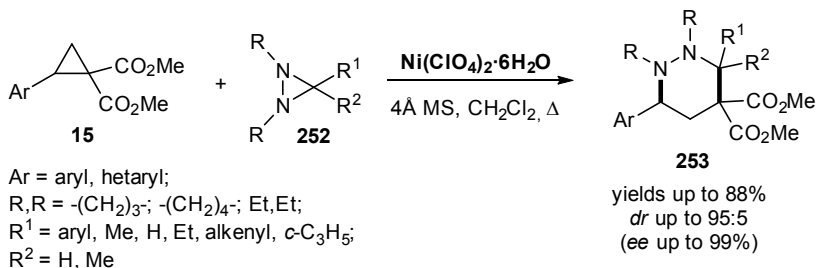


Схема 116. Формальное [3+3]-циклоприсоединение ДАЦ с диазиридинами

единственными трехчленными гетероциклами, вступающими в формальное [3+3]-циклоприсоединение с циклопропанами. Другие трехчленные гетероциклы реагируют иначе (см. раздел 2.6.4, 2.6.10 и 2.7.1) [367].

Известно также несколько примеров реакций циклоприсоединения ДАЦ **15** с другими 1,3-диполями, содержащими два атома азота, в частности, с азометинимидами **254**. Реакция протекает по типу формального [3+3]-циклоприсоединения под действием сильной кислоты Льюиса EtAlCl_2 . При этом выходы конечных 1,6-диазабицикло[4.3.0]нонанов **255** оказались достаточно низкими, что связано с протеканием побочных процессов [91]. Аналогично протекают реакции ДАЦ **15** с дицианометанидами фталазина **256** под действием трифлата скандия(III) с образованием аннелированных шестичленных азотистых гетероциклов **257** (Схема 117) [368]. Наконец, в катализируемую $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ реакцию формального [3+3]-циклоприсоединения удалось вовлечь и ароматические

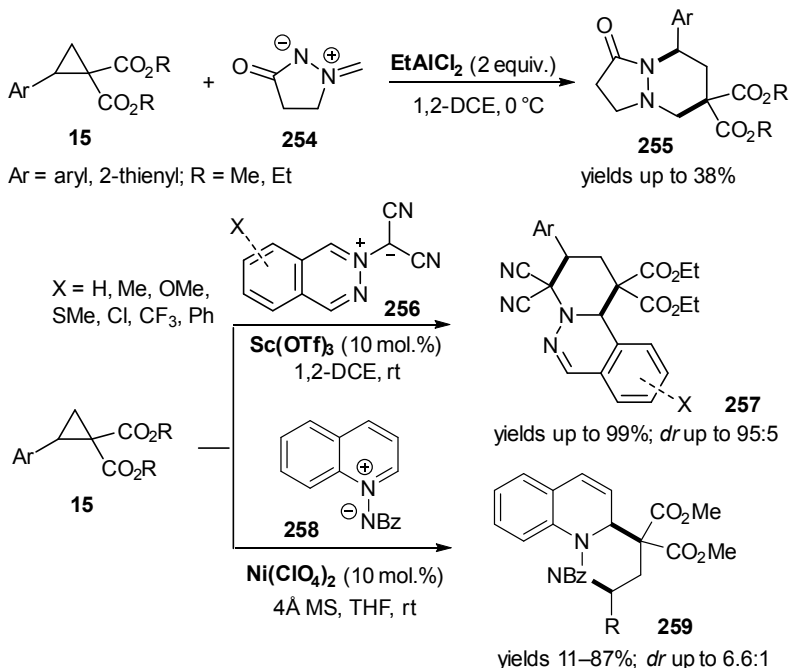


Схема 117. Процессы [3+3]-циклоприсоединения ДАЦ с диазотистыми 1,3-диполями



азометинимины **258**, в результате были получены конденсированные гетероциклы **259** (Схема 117) [369].

2.7.5. [3+3]-Циклоприсоединение к азидам и диазосоединениям

Для сочетания с 1,3-цвиттер-ионными интермедиатами, генерируемыми из ДАЦ **15** или **37** в качестве 1,3-диполей были успешно использованы органические азиды. Реакции формального [3+3]-циклоприсоединения протекали под действием TiCl_4 и приводили к образованию тетрагидротриазинов **260** с выходами от 49 до 94% (Схема 118) [370]. При этом в ходе реакции не происходило элиминирования молекулы азота, однако при необходимости можно добиться осуществления и этого процесса, например при нагревании тетрагидротриазинов **260** в ксилоле [370].

Другими широко используемыми 1,3-диполями в реакциях циклоприсоединения являются диазосоединения, однако их реакции с ДАЦ проходят труднее и иначе, чем с азидами. Несмотря на активное изучение реакций ДАЦ с диазосоединениями, до сих пор не удалось получить тетрагидропиридазины **261** или их изомерные формы, являющиеся простейшими продуктами формального [3+3]-циклоприсоединения диазосоединений в качестве 1,3-диполей. Во многом проблема заключается в нестабильности самих диазосоединений в условиях каталитических реакций с участием кислот Льюиса (Схема 119) [205, 212].

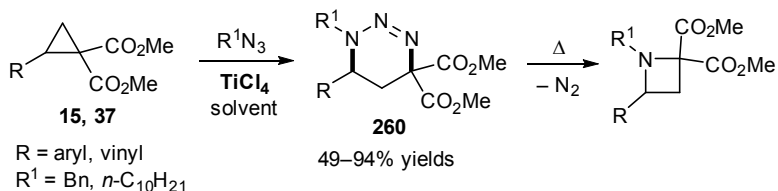


Схема 118. Формальное [3+3]-циклоприсоединение с азидами

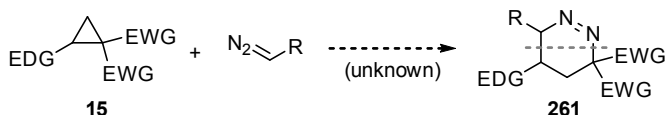


Схема 119. Гипотетическое [3+3]-циклоприсоединение ДАЦ с диазосоединениями, не реализованное экспериментально



Тем не менее, были реализованы некоторые другие направления взаимодействия ДАЦ с диазосоединениями [205, 212]. Известен подход к осуществлению формального [3+3]-циклоприсоединения ДАЦ **15** с силиловыми эфирами енолов **262**, содержащих диазогруппу. Процесс эффективно протекает в присутствии каталитической системы $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ – $\text{Rh}_2(\text{cap})_4$ и достаточно толерантен к электронным эффектам донорных заместителей в ДАЦ. В рассматриваемой реакции диазоэфир формально выступает источником трехуглеродного синтона с отщеплением молекулы азота. В действительности процесс

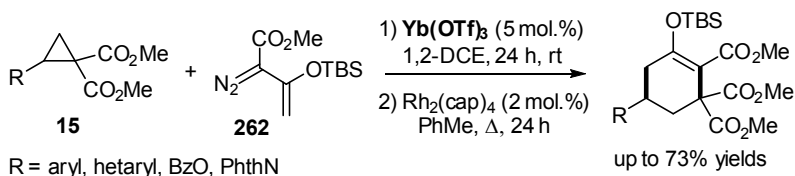


Схема 120. Двухстадийный процесс образования еноловых эфиров

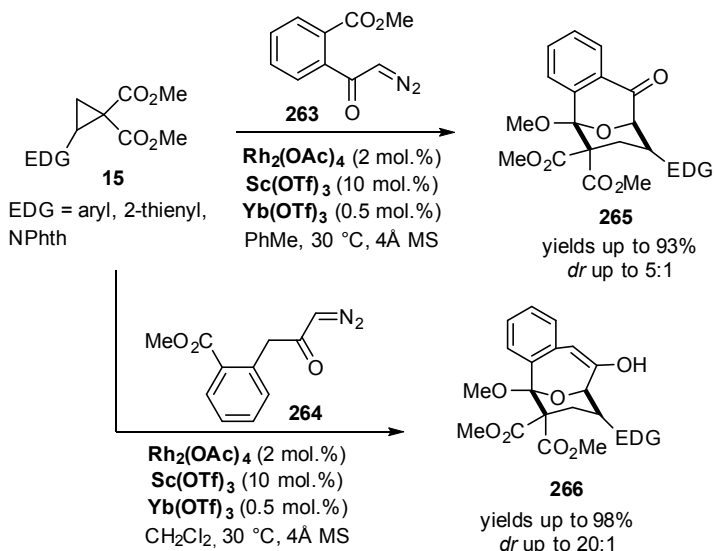


Схема 121. Процессы [3+3]-циклоприсоединения с карбонилилидами, генерируемыми из диазосоединений

протекает в две стадии: через первоначальное присоединение циклопропана к двойной С=С-связи в присутствии трифлата иттербия и последующую перегруппировку, катализируемую родиевым катализатором (Схема 120) [211].

Другие диазкарбонильные соединения **263**, **264** выступают в качестве источников для генерирования карбонилилидов – 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов с атомом кислорода в положении 2, которые и вводятся в дальнейшее формальное [3+3]-циклоприсоединение с ДАЦ **15**. Для получения карбонилилидов используется внутримолекулярный процесс разложения диазокетона, требующий каталитических количеств соединений родия. Таким образом, для реакции в целом используется двойная каталитическая система $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ – $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Еще лучше результаты достигаются при легировании трифлата скандия добавками 5% иттербия. В результате этого образуются полизамещенные трициклические пираны **265**, **266** (Схема 121) [174].

2.8. Реакции формального [3+4]-циклоприсоединения к диеновым и гетеродиеновым системам

Реакции ДАЦ **15** с диеновыми и гетеродиеновыми системами, а также их аналогами протекают в виде формальных реакций [3+4]-циклоприсоединения, аннелирования или циклизации и представляют особый интерес, открывая новый путь к синтезу широкого круга соединений с семичленным циклическим фрагментом. В первом приближении формальное [3+4]-циклоприсоединение является гомоаналогом реакции Дильса-Альдера, которое в случае ДАЦ почти всегда протекает ступенчато по ионному механизму (Схема 122) [94]. Эти реакции характерны для ДАЦ и происходят с раскрытием трехчленного цикла и образованием 1,3-цвиттер-ионного интермедиата, поэтому требуют катализа кислотами Льюиса. Концептуально существует два дополнительных направления [3+4]-сочетания, а именно, с циклизацией по малонильному фрагменту или с аннелированием по ароматическому кольцу. В последнем случае образуется аннелированная система с семичленным циклом (Схема 122) [371]. Реакции [3+4]-циклизации ДАЦ обычно протекают в мягких условиях и с хорошими выходами соединений с семичленными циклами.



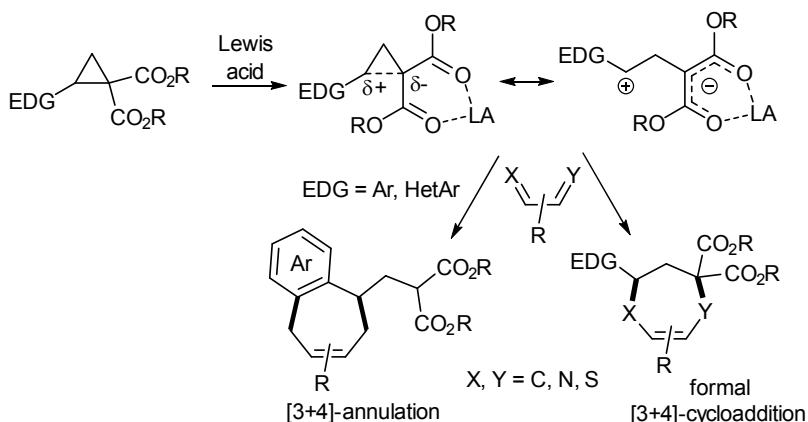


Схема 122. Реакции формального [3+4]-циклоприсоединения и аннелирования ДАЦ с диенами/гетеродиенами

2.8.1. Диены как ловушки для 1,3-цвиттер-ионов

В первых реакциях диенов с ДАЦ использовался циклический диен изобензофуран, широко применяемый в качестве высокореакционноспособной диеновой системы в органическом синтезе. Процесс протекал как формальное [3+4]-циклоприсоединение, катализируемое трифлатом иттербия(III),

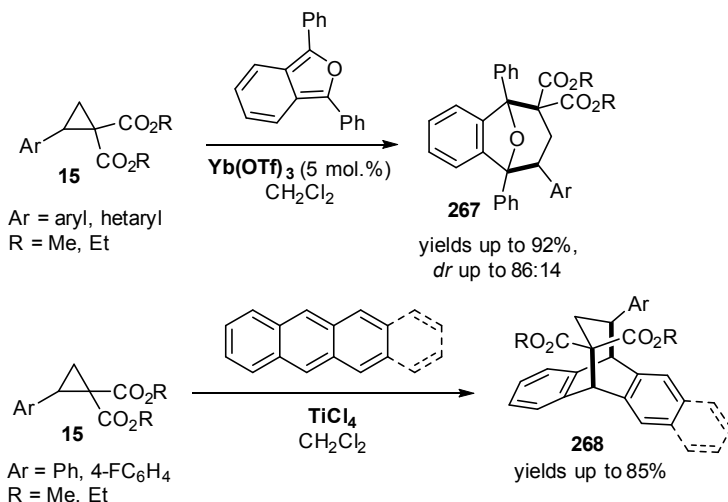


Схема 123. Формальное [3+4]-циклоприсоединение ДАЦ к изобензофурану и антрацену/тетрацену



выходы конечных продуктов **267** достигали 92%. Следует отметить, что в этом процессе, как правило, успешно реагировали ДАЦ **15**, имеющие донорные группы в ароматическом фрагменте (Схема 123) [85, 94]. Позднее в реакцию [3+4]-циклоприсоединения с ДАЦ были вовлечены другие циклические диены, в частности антрацен и тетрацен. Реакция протекает с рядом ароматических и гетероароматических ДАЦ в присутствии TiCl_4 с достаточно хорошими выходами конечных продуктов **268** (Схема 123) [372].

В другом варианте формального [3+4]-циклоприсоединения между ДАЦ и сопряженными диенами рассматриваются циклические и ациклические диены, содержащие донорную группу OSiPh_2tBu (OTBDPS). Процесс циклизации был эффективно реализован в том числе в энантиоселективном варианте с использованием солей Cu(II) в качестве катализатора и циклогексил-TOX или BOX в качестве хиральных лигандов.

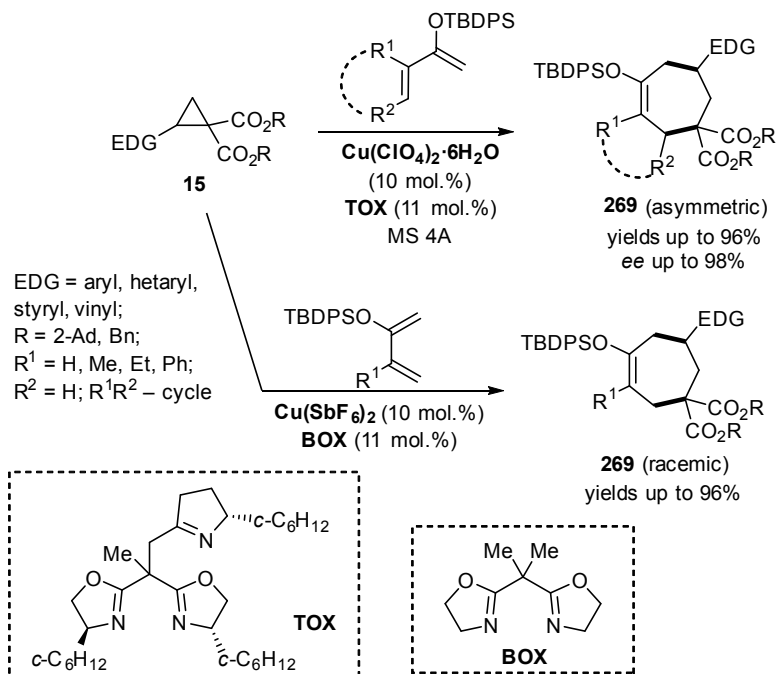


Схема 124. Формальное [3+4]-циклоприсоединение ДАЦ с диенами и его асимметрический вариант

Выходы целевых продуктов **269** достигали 96%, при этом наибольшие выходы были получены в случае ДАЦ **15**, содержащих донорные заместители в ароматическом кольце (Схема 124) [373]. Следует отметить, что многие простые циклические и ациклические диены без активирующей донорной группы не вступают в аналогичные реакции с ДАЦ, а реагируют только по направлению обычных реакций [3+2]-циклоприсоединения подобно алкенам [234].

2.8.2. Реакции [3+4]-циклизации с гетеродиеновыми системами и их аналогами

Поскольку реакции формального [3+4]-циклоприсоединения с 1,3-диенами успешно протекают с ДАЦ, было разработано несколько подходов к проведению аналогичных превращений с участием гетеродиеновых систем. Такие реакции представляют собой удобный путь создания семичленных гетероциклов, которые в настоящее время получают другими, труднодоступными методами. В качестве подходящих гетеродиеновых систем были использованы структуры с атомами азота и серы в различных положениях, в частности, циклические азиадиены, антранилы, тиодиены и бистиохиноны. Родственные реакции циклизации также могут протекать с триазидами, салициловым и антраниловым альдегидами. В то же время, с α,β -ненасыщенными кетонами реакции [3+4]-циклизации ДАЦ не удалось осуществить.

Первым примером реакции [3+4]-циклоприсоединения стало взаимодействие между ДАЦ **15** (или **37**) и антранилами **270** в виде циклических азиадиенов. Широкий ряд антранилов и циклопропанов, в том числе с алкильным заместителем в качестве донорного заместителя, легко вовлекается в этот процесс с образованием целевых продуктов **271** с выходами выше 90%. Реакция [3+4]-циклоприсоединения катализируется трифлатом скандия $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Эту реакцию можно реализовать и в энантиоселективном варианте, используя для этой цели оптически активный стартовый ДАЦ **15**. Следует отметить, что более простые замещенные азиадиены в этих условиях не вступают в реакцию [3+4]-циклоприсоединения (Схема 125) [374].

Реакция [3+4]-циклоприсоединения с антранилами **270** протекает также при использовании ДАЦ **194**, содержащих γ -бутиролактоновый фрагмент. В случае незамещенного антранила **270** ($R = H$) процесс протекает как [3+4]-циклоприсоединение, а с фенильным заместителем в гетероцикле



удалось получить лишь тетрагидрохинолины **273**. Реакция катализируется трифлатом скандия(III), и при использовании хирального исходного ДАЦ в процессе реакции оптическая активность сохраняется (Схема 125) [375].

Интерес представляют также реакции ДАЦ с тиодиенами, которые позволяют получать семичленные серосодержащие гетероциклы. Так, например, тиохалконы **274** были успешно использованы в реакции [3+4]-циклоприсоединения к ДАЦ **15**, катализируемой трифлатом скандия. Процесс демонстрировал толерантность к различным функциональным группам в молекулах ДАЦ и тиохалконах, а выходы конечных тетрагидро-тиепинов **275** достигали 87% (Схема 126) [100].

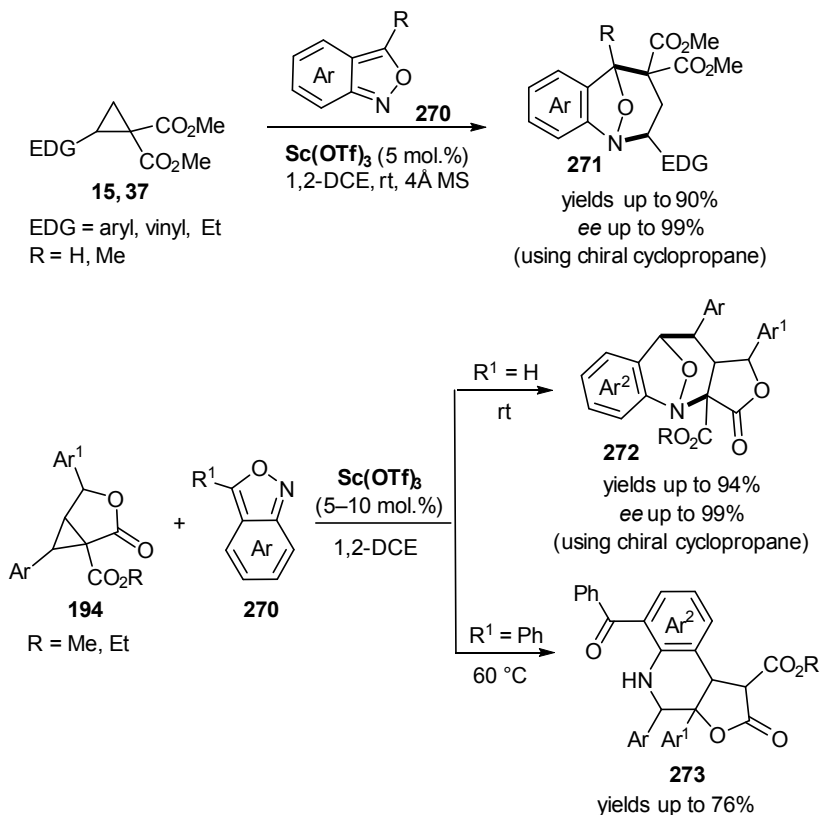
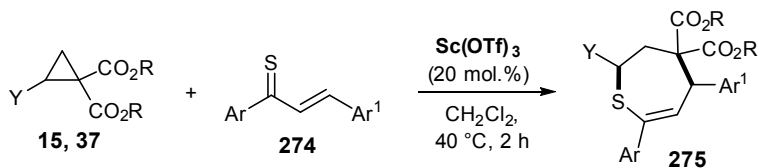


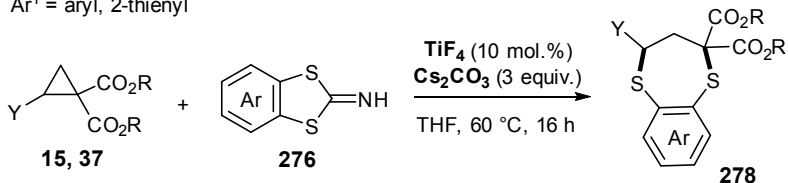
Схема 125. Реакции формального [3+4]-циклоприсоединения с антранилами





Y = aryl, 2-thienyl, vinyl, NSucc, NPhth
 R = Me, Et, Bn; Ar = aryl, 2-thienyl, 2-ferrocenyl
 Ar¹ = aryl, 2-thienyl

yields up to 87%



Y = aryl, vinyl, NSucc, NPhth, OBn, *c*-C₃H₅
 R = Me, Et; Ar = aryl, hetaryl

yields up to 91%
 ee up to 87%
 (using chiral cyclopropane)

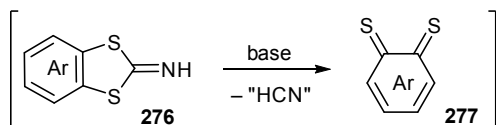


Схема 126. [3+4]-Циклоприсоединение с тиодиенами и бистиохинонами

Реакции формального [3+4]-циклоприсоединения ДАЦ **15** удалось осуществить при использовании бензодитиолониминов **276** в качестве источников циклогексадиендитионов **277**, играющих роль диполярофилов в этой реакции. Процесс носит общий характер, причем электронные эффекты заместителей в исходных субстратах слабо влияют на протекание реакции. В результате образуются производные дигидробензодитиопина **278** с выходами до 91%. В качестве катализатора в этом процессе используется двойная каталитическая система TiF₄ – Cs₂CO₃, необычная для химии ДАЦ. Следует отметить, что реакция протекает с сохранением конфигурации асимметрического центра в исходном циклопропане (Схема 126) [275, 376].

Интересен пример циклизации ДАЦ **15** (**37**) с триазидами под действием Sc(OTf)₃. Следует отметить, что процесс протекает как формальное [3+4]-циклоприсоединение, причем в качестве 1,4-синтона выступает формальный димер *N*-арилметанимина **279**. Реакция позволяет использовать широкий круг как ДАЦ, так и триазинов, при этом выходы конечных продуктов достигают 94%. 1,3-Диазепины **280** в дальнейшем были использованы в



процессе аминального расщепления с целью получения продуктов 1-амино-3-аминометилирования исходного ДАЦ **15** (Схема 127) [377].

Нетривиальным образом происходит Pd-катализируемая [3+4]-циклизация между циклопропандинитрилом и 5-метил-иден-3-метоксикарбонил-3-арилтетрагидропиран-2-оном **281**. Реакция протекает через образование промежуточного аллилпалладиевого комплекса, который затем подвергается декарбоксилированию. Этот процесс приводит к формированию 1,4-цвиттер-ионного интермедиата, который далее реагирует с

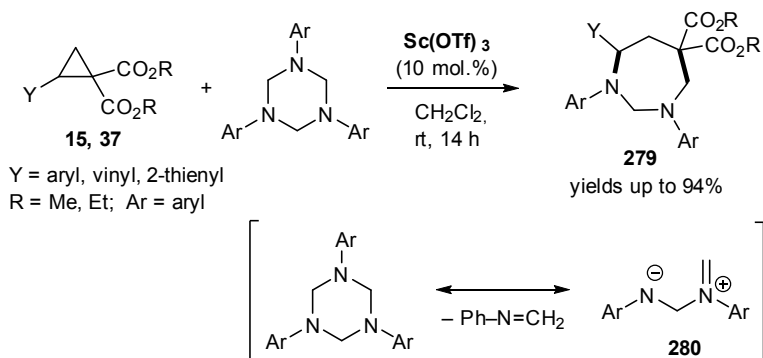


Схема 127. Формальное [3+4]-циклоприсоединение с триарилтриазидами

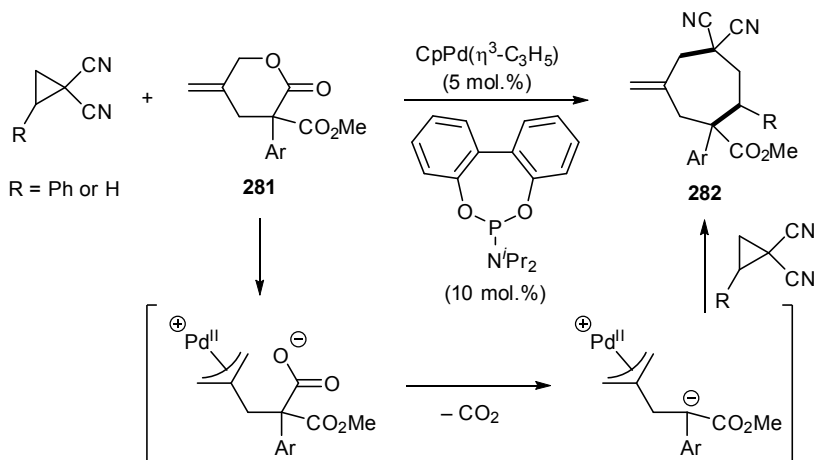


Схема 128. [3+4]-Циклоприсоединение ДАЦ к метилентетрагидропирану **281**

циклопропандинитрилом с образованием замещенного циклогептана **282** (Схема 128) [378].

2.9. Реакции формального [6+2]-циклоприсоединения

Известен редкий пример формального [6+2]-циклоприсоединения донорно-акцепторных циклопропанов **282** и **283**, созданных на основе бициклопропановой системы, с 4-фенил-1,2,4-триазалин-3,5-дионом (PTAD) с образованием 1,2-диза-циклооктенового фрагмента (соединения **284**, **285**) (Схема 129) [379, 380]. Эти бициклопропановые субстраты обладают высокой реакционной способностью и позволяют формально генерировать 1,6-цвиттер-ионные интермедиаты в условиях мягкого катализа с использованием 5–10% $\text{Yb}(\text{OTf})_3$.

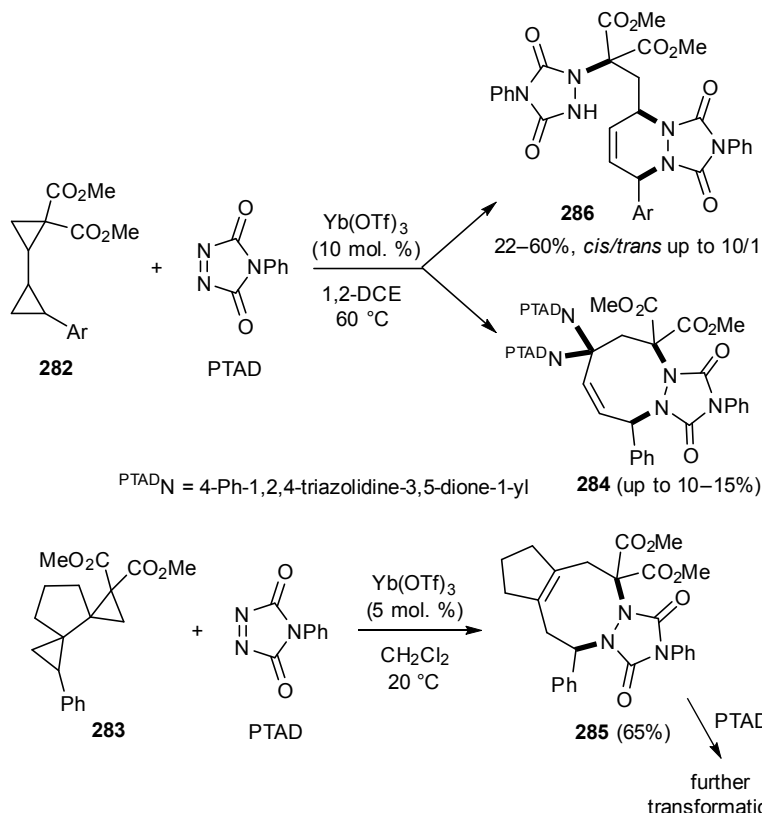


Схема 129. Формальное [6+2]-циклоприсоединение активированных донорно-акцепторных би(циклопропанов) к PTAD



Помимо формального [6+2]-циклоприсоединения в этом случае происходит ряд других процессов, в том числе сопровождающихся дальнейшими превращениями с присоединением дополнительных молекул PTAD. Интересен пример взаимодействия бициклопропила **282** с PTAD, в котором основным процессом является не формальное [6+2]-цикло-

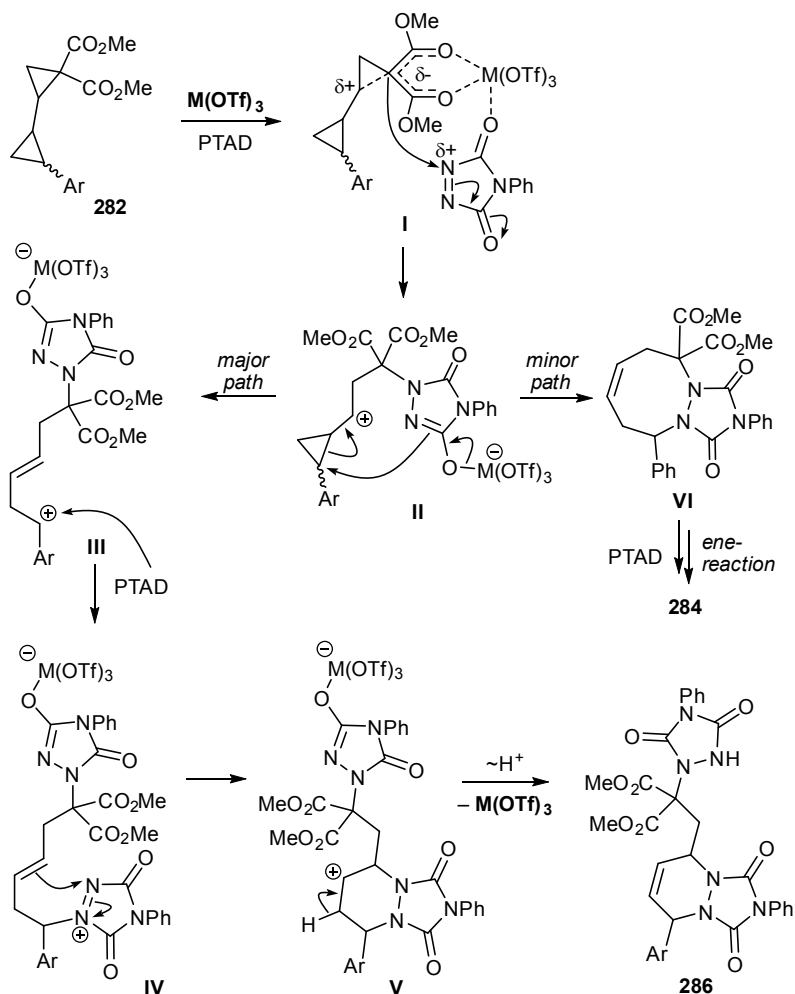


Схема 130. Предполагаемый механизм образования шести- и восьми-членных гетероциклов в реакции бициклопропана **282** с PTAD



присоединение, а первоначальный процесс присоединения PTAD по малонильному фрагменту (I) с последующим раскрытием второго циклопропанового кольца (III) и присоединением второй молекулы PTAD с формированием шестичленного гетероцикла (V). По-существу, стадия образования гетероцикла соответствует реакции [4+2]-циклизации (Схема 130) [379]. В целом данная схема демонстрирует насколько сложными могут быть протекающие трансформации цвиттер-ионных интермедиатов при образовании конечных устойчивых продуктов реакции – соединений **284–286**.



Глава 3. Реакции аннелирования по ароматическому кольцу

Полициклические ароматические и гетероароматические соединения являются основой многих природных продуктов и биологически активных веществ, а также функциональных материалов. Поэтому разработка удобных и эффективных методов их синтеза — наиболее востребованная область органической химии. Одним из таких методов являются реакции ДАЦ с непредельными соединениями, которые реализуются через генерирование соответствующих цвиттер-ионных интермедиатов. Эти реакции протекают по принципу аннелирования с уже имеющимся циклическим фрагментом ДАЦ, включая гетероцикл. Такой подход открывает достаточно простой и удобный путь к синтезу широкого круга карбо- и гетероциклических соединений и может быть реализован как в виде межмолекулярных [79, 174, 261, 276], так и внутримолекулярных реакций [155]. При этом внутримолекулярные варианты этих реакций позволяют обеспечивать дополнительный контроль диастереоселективности процесса и доступ к сложным полициклическим структурам.

Наиболее изученными являются реакции [3+2]-аннелирования ДАЦ с подходящими 1,2-диполярофилами, которые позволяют синтезировать пятичленный цикл в карбо- и гетероциклах. В последнее время уделяется повышенное внимание и к реакциям аннелирования 1,3- и 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов, генерируемых из ДАЦ под действием кислот Льюиса, с 1,3- и 1,4-диполярными эквивалентами, которые приводят к более сложным и менее доступным структурам. Недавно были предложены и достаточно хорошо изучены катализируемые палладием реакции [3+3]- и [3+4]-аннелирования винилциклопропанов с различными (гетеро)ароматическими альдегидами. Этот метод открывает удобный путь к успешному синтезу различных би- или трициклических карбо- и гетероароматических каркасов.

3.1. Реакции [3+2]-аннелирования с участием арильного/гетероарильного донорного заместителя

Особое место в большом многообразии реакций формальной [3+2]-циклизации ДАЦ занимают процессы так называемого [3+2]-аннелирования. Эти процессы протекают с аннелиро-



ванием по ароматическому кольцу, которое используется в качестве донорной группы для активации циклопропана, в то время как акцепторный фрагмент, в частности малонильный центр, остается неиспользованным и его отрицательный заряд компенсируется присоединением протона (или другого электрофила).

В настоящее время известно сравнительно небольшое число таких превращений, однако их отличительные особенности не только привлекают внимание исследователей, но и позволяют считать эти реакции достойными отдельного рассмотрения. Обычно эти процессы происходят при взаимодействии ДАЦ с двойными и тройными углерод-углеродными связями, в том числе и при димеризации самих ДАЦ. В процессе реакции генерируются активные карбокатионные центры, способные к эффективному внутримолекулярному электрофильному замещению в ароматическом кольце в *орто*-положение по типу S_EAr . При этом для селективного протекания процесса в нужном направлении обычно требуется наличие дополнительных донорных заместителей в бензольном кольце, например таких, как метокси-группы, а в качестве донорных групп в самом ДАЦ предпочтительно использовать гетероароматические заместители. Известны и другие аналогичные процессы [3+3]- и [3+4]-аннелирования, которые протекают подобным образом и характеризуются теми же признаками (Схема 131).

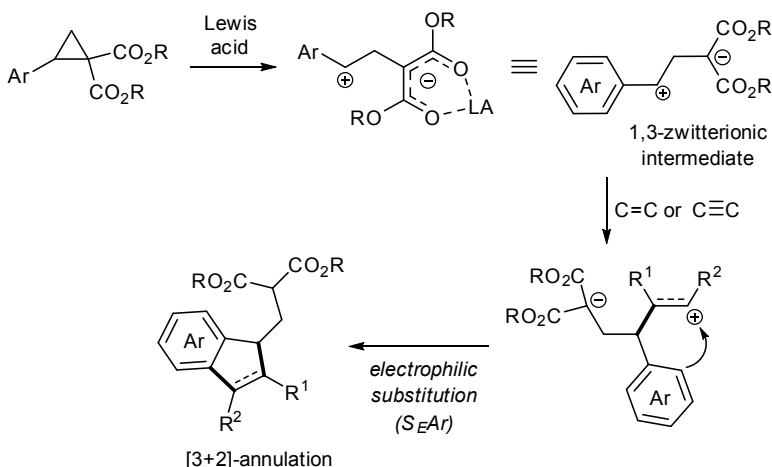


Схема 131. Реакции [3+2]-аннелирования ДАЦ с кратными связями C–C



Одним из первых примеров такого типа превращений стало селективное [3+2]-аннелирование ДАЦ **15** с замещенными алкенами в присутствии кислот Льюиса. Как отмечалось выше, в этом процессе непосредственно участвует донорная группа ДАЦ, присоединенная к основному трехуглеродному фрагменту. В качестве основных продуктов реакции получены производные индана **287** или их гетероциклические аналоги (Схема 132) [381].

Другим примером подобной реакции являются превращения, происходящие при димеризации ДАЦ **15** в присутствии $\text{Sn}(\text{OTf})_2$, в которых наблюдается [3+2]-аннелирование между образующимся *in situ* β -стирилмалонатом и исходным циклопропаном (в виде 1,3-цвиттер-иона) с образованием конечных продуктов **288**. Такая димеризация может селективно осуществляться и в кросс-варианте между двумя разными молекулами донорно-акцепторного циклопропана (Схема 133) [382].

Так, при взаимодействии арилциклопропандикарбоксилатов **15** с интернальными алкинами в присутствии кислот Льюиса или Бренстеда наблюдалось аналогичное [3+2]-аннелирование. Эти превращения также требуют наличия донорных заместителей в ароматическом фрагменте ДАЦ, а сами продукты реакции

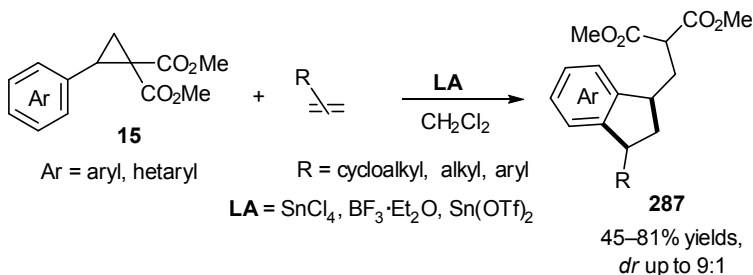


Схема 132. [3+2]-Аннелирование ДАЦ **15** с алкенами

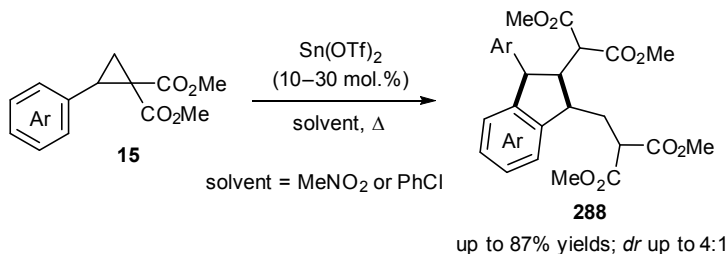


Схема 133. Процесс [3+2]-аннелирования при димеризации ДАЦ **15**

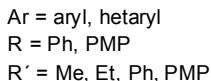


Схема 134. [3+2]-Аннелирование ДАЦ с ацетиленами

представляют собой полизамещенные производные индена **289**, которые могут быть использованы в качестве красителей с высокими коэффициентами экстинкции (Схема 134) [383].

3.2. Реакции [3+2]-аннелирования с ароматической кратной связью

Данный тип реакций, по-существу, представляет собой уже рассмотренный ранее вариант реакций [3+2]-циклоприсоединения 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов, генерируемых из различных ДАЦ, к алифатическим соединениям с двойной углерод—углеродной связью, поскольку в этих превращениях непосредственно участвует атом С(1) акцепторного фрагмента. Отнесение рассматриваемых реакций присоединения ДАЦ **15** к ароматическим кратным связям к типу [3+2]-аннелирования вынесено в отдельный раздел в связи с тем, что они протекают с деароматизацией ароматического кольца и образованием аннелированных гетероциклических соединений. В настоящее время наиболее полно изучены реакции с индолом, которые представляют интерес в полных синтезах природных веществ и ряда биологически активных соединений. Первые примеры таких реакций связаны с разработкой новых методов синтеза практически ценных полициклических индольных гетероциклов. При этом индолы используются в качестве нуклеофильных компонентов в реакциях [3+2]-аннелирования активированных циклопропанов, а характер протекающих процессов сильно зависит от природы заместителей в исходном индоле. Проанализировав результаты исследований подобных процессов были выделены три основных направления этой реакции, которые приводят как к продуктам циклоприсоединения ([3+2]-



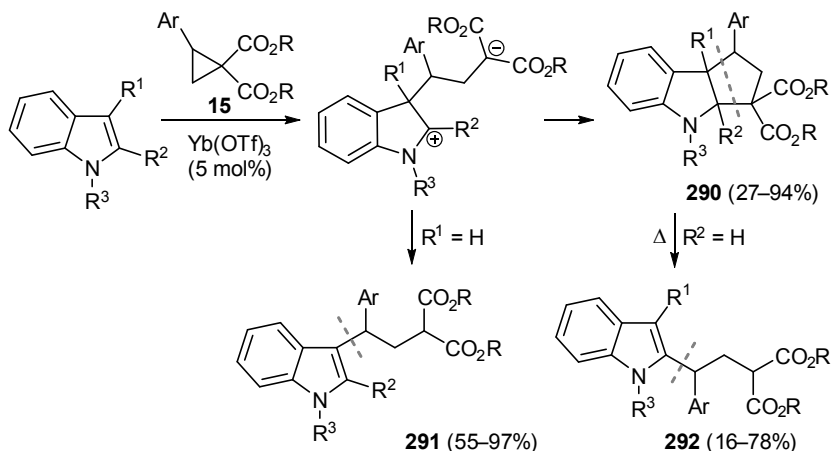


Схема 135. Реакции присоединения ДАЦ к индолам

аннелирования **290**), так и ациклическим продуктам **291**, **292** (Схема 135) [384–386].

Реакции [3+2]-аннелирования различных ДАЦ с производными индола, включая асимметрический катализ и внутримолекулярные превращения, получили достаточно широкое распространение.

Так, образующиеся из циклопропилкетонов **45** или циклопропандикарбоксилатов **15** 1,3-цвиттер-ионные интермедиаты в присутствии комплекса трифторида бора с этоксиэтаном вступают в реакции [3+2]-аннелирования с производными индола **293** с образованием цикlopентаиндолинов **294** или **295** (Схема 136) [387].

Аналогичные интермедиаты образуются из алкоксциклопропанкарбоксилатов **200** под действием триметилсилилтрифлата в нитрометане. В дальнейшем они взаимодействуют с индолами с высокой степенью диастереоселективности с образованием трициклических производных индола **296** (Схема 137) [388].

Для [3+2]-аннелирования ДАЦ с индолами был разработан также эффективный асимметрический каталитический вариант реакции под действием Cu(OTf)₂ или Cu(SbF₆)₂ и замещенных бисоксазолинов в качестве хиральных лигандов. В результате реакции наряду с высокими выходами конденсированных индолов **297** была достигнута высокая степень энантиомерного обогащения (до 98:2) (Схема 138) [389].

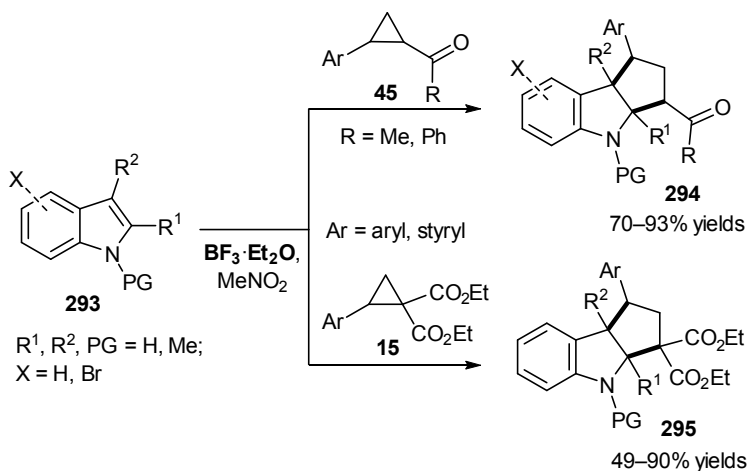


Схема 136. Реакции [3+2]-аннелирования различных ДАЦ с индолами

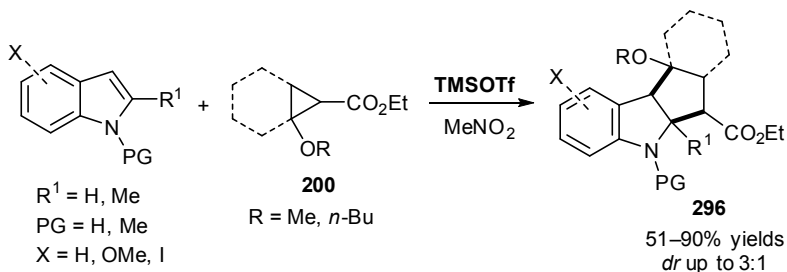


Схема 137. Реакции [3+2]-аннелирования ДАЦ **200** с индолами

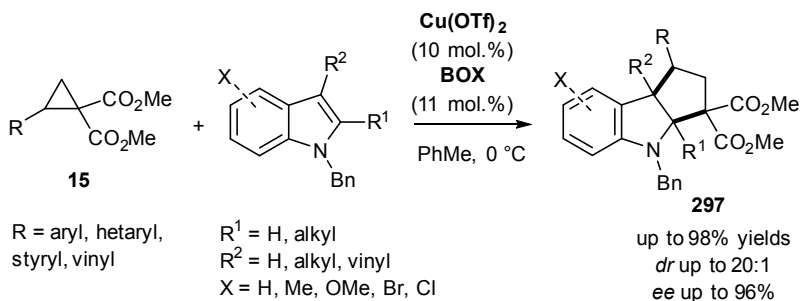


Схема 138. Реакции [3+2]-аннелирования ДАЦ с индолами в хиральном варианте



Кроме того, в реакциях [3+2]-аннелирования с индолами было предложено использовать ДАЦ на основе аминокислотных циклопропановых моноэфиров **298** в присутствии образующихся *in situ* каталитических количеств $\text{Et}_3\text{SiNTf}_2$. Однако эта реакция оказалась весьма чувствительной к природе активирующей аминокислотной группы. При этом среди различных производных наилучшим образом проявила себя TsMeN -группа, что позволило провести реакцию с широким набором индольных и циклопропановых субстратов и получить продукты аннелирования **299** с высокими выходами (Схема 139) [390].

Для направленного получения диастереомеров была изучена реакция внутримолекулярного [3+2]-аннелирования индолов **300**, в структуру которых включен донорно-акцепторный циклопропановый фрагмент. Установлено, что реакция эффективно протекает под действием $\text{Cu}(\text{SbF}_6)_2$ и хирального лиганда с образованием тетрациклических циклопентаконденсированных спироиндолинов **301** с высокими выходами и хорошей диастереоселективностью и энантиоспецифичностью. Варьиро-

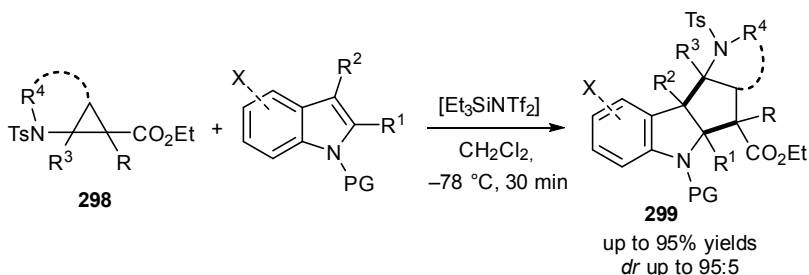


Схема 139. Реакции [3+2]-аннелирования аминокислотных ДАЦ с индолами

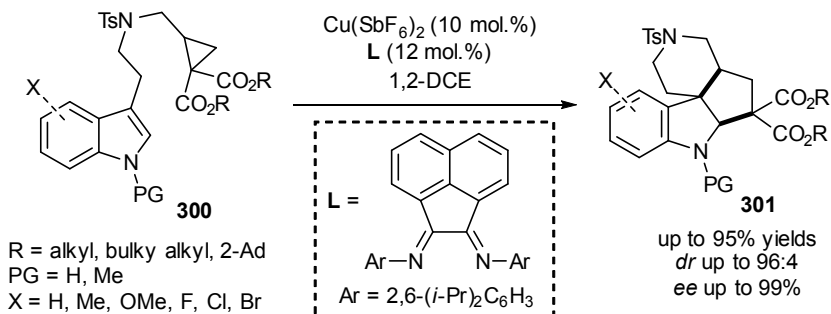


Схема 140. Внутримолекулярное [3+2]-аннелирование ДАЦ с индолами

вание сложноэфирных групп, присоединенных к трехчленному фрагменту, позволяет осуществлять контролируемый синтез различных диастереомеров. Так, наилучшие результаты получили при использовании $\text{CO}_2(\text{iPr})$ группы для синтеза *транс*-изомера и группы $\text{CO}_2(2\text{-Ad})$ для получения *цис*-изомера (Схема 140) [391].

Среди других гетероциклических систем изучение реакции [3+2]-аннелирования ДАЦ проводилось с производными фурана, бензофурана, бензотиазола, а также некоторыми пиридинами и β -нафтолами. Установлено, что связь $\text{C}=\text{C}$ в фурановом кольце модифицируется легче всего, поскольку она имеет самую низкую ароматичность и является наиболее реакционноспособной.

Например, функционализация 2,5-диметилфурана при взаимодействии с ДАЦ **15** путем одинарного или двойного формального [3+2]-циклоприсоединения по связям $\text{C}=\text{C}$ сопровождается образованием би- и трициклических тетрагидрофурановых систем **302**, **303**, а также характеризуется протеканием более сложных каскадных процессов (Схема 141) [392]. При этом в качестве катализатора процесса [3+2]-аннелирования ДАЦ используют трифлат иттербия или SnCl_4 .

Родственный метод [3+2]-аннелирования 2-винилциклопропандикарбоксилатов **37** с разными акцепторными заместителями и 2-нитробензофуранов **304** реализуется также достаточно гладко с образованием соединений **305**. Как и в других подобных реакциях винилзамещенных ДАЦ процесс формирования пятичленного цикла катализируется соединением нульвалентного палладия, а именно комплексом $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ (Схема 142) [393].

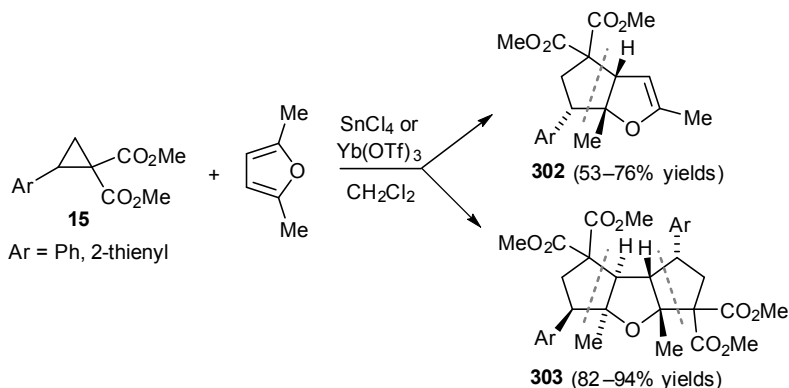


Схема 141. Формальное [3+2]-аннелирование ДАЦ с диметилфураном



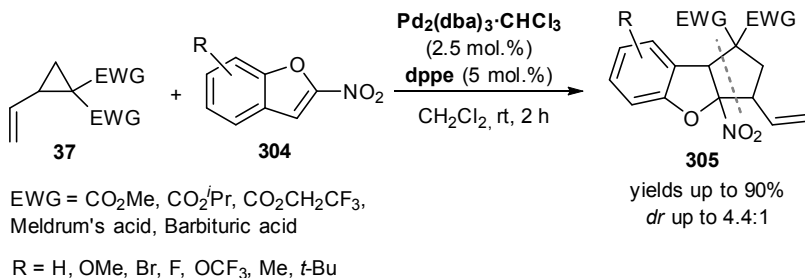


Схема 142. Реакции формального [3+2]-аннелирования ДАЦ **37** к бензофуранам **304**

Известны также процессы [3+2]-аннелирования 2-нафтолов в реакциях с широким кругом ДАЦ. В этом случае происходит отщепление ОН-группы у нафтола, что приводит к восстановлению нафталиновой ароматической системы с образованием производных циклопентанафталинов **306**. Такие процессы протекают под действием каталитической системы Bi(OTf)₃–KPF₆, которая оказалась толерантной к электронным эффектам заместителей в нафталиновом ядре (Схема 143) [394]. Следует отметить, что обычно используемый Sc(OTf)₃ приводит лишь к простой реакции типа Фриделя–Крафтса без стадии циклизации.

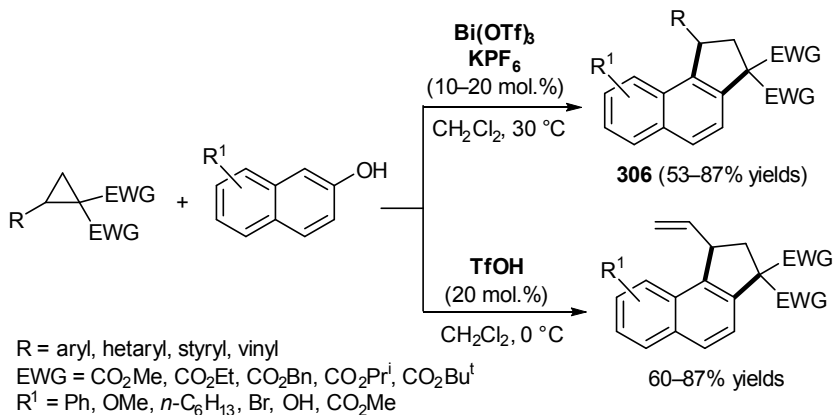


Схема 143. [3+2]-Аннелирование ДАЦ с β-нафтолами

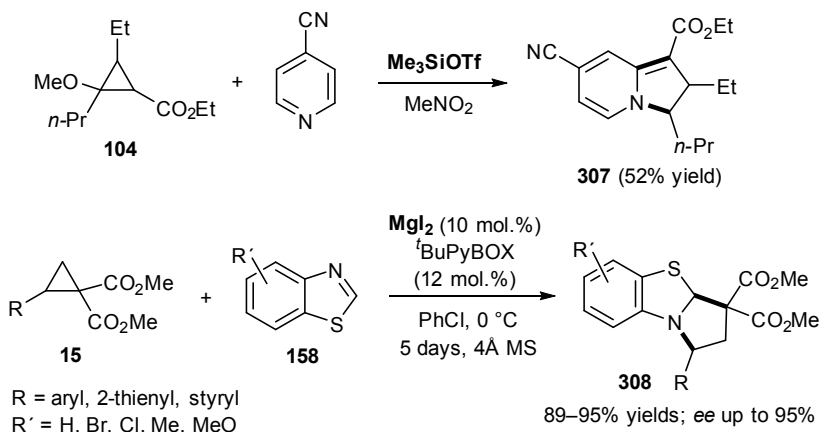


Схема 144. [3+2]-Анелирование ДАЦ с ароматической связью C=N

В случае 2-винилциклопропандикарбоксилатов катализ соединениями Bi(III) оказался малоэффективным, и наилучшие результаты в этом случае удалось достичь при использовании безметальной каталитической системы на основе кислоты Бренстеда, TfOH (Схема 143) [395].

Наконец, известно несколько примеров реакций формального [3+2]-анелирования ДАЦ по ароматической связи C=N в гетероциклах, которые протекают с деароматизацией и образованием гетероциклических анелированных систем **307** или **308**, например, при взаимодействии ДАЦ с 4-циано-пиридином или замещенными бензотиазолами **158** (Схема 144) [111, 304].

3.3. Реакции формального [3+3]-анелирования

Известно множество реакций [3+3]-анелирования ДАЦ с ароматическими субстратами, содержащими подходящий заместитель в ароматическом кольце и действующими как 1,3-синтоны. В этом случае анелирование проходит в α -положение к заместителю. Наибольшее количество реакций известно для производных индола, которые особенно активно изучаются из-за высокой практической привлекательности гетероциклических продуктов таких превращений. Так, [3+3]-анелирование циклопропандикарбоксилатов **15** с индолами типа **309**,



содержащими алкиновый фрагмент во втором положении, приводит к производным карбазола **310**. Этот процесс катализируется достаточно сильной кислотой Льюиса на основе катионов Zn^{2+} , трифлимидом цинка $Zn(NTf_2)_2$, в количестве всего 5 мол.%, что позволяет успешно формировать шестичленный цикл, несмотря на то, что есть и другие достаточно эффективные каталитические системы (Схема 145) [396].

Аналогичные превращения претерпевают и терминальные индолилацетилены **311**, причем реакцию можно осуществить энантиоселективно в две стадии. Для проведения этого процесса последовательно используют следующую каталитическую систему: $Cu(OTf)_2/BOX - InBr_3/DBU$, получая карбазол **312** с высоким энантиомерным избытком (*ee* 94%) (Схема 145) [397]. Аналогичный метод перехвата ДАЦ **15** с использованием аддуктов Кневенагеля и нитроолефинов с индольным фрагментом **313** также протекает как реакция [3+3]-аннелирования и катализируется трифлатом иттербия(III). Это позволяет вводить в реакцию даже стерически нагруженные субстраты, получая целевые продукты с высокими выходами (Схема 146) [398].

Процессы [3+3]-аннелирования известны и для индол-карбальдегидов **314** и родственных им азотистых гетероциклов **315** с различными типами ДАЦ **316**, содержащими фосфонатную

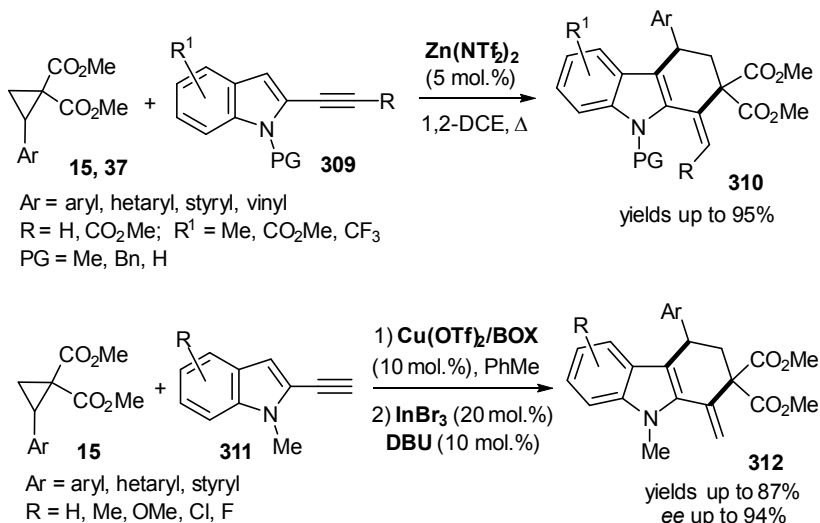


Схема 145. [3+3]-Аннелирование с индолилацетиленами

акцепторную группу. Применение таких ДАЦ расширяет синтетическую функциональность этих субстратов и позволяет использовать фосфонатную группу для создания дополнительной двойной связи посредством олефинирования по Хорнеру–Водсворту–Эммонсу. Для проведения данной реакции используется двойная каталитическая система: $\text{Sc}(\text{OTf})_3\text{--Cs}_2\text{CO}_3$

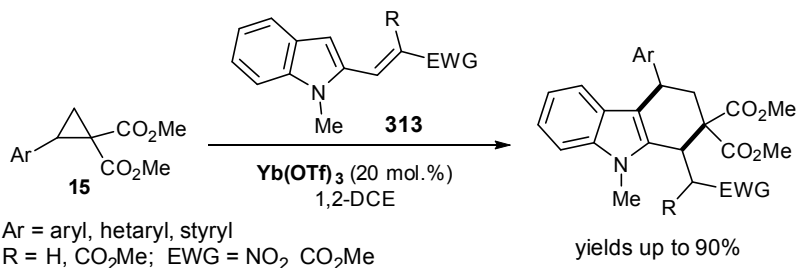


Схема 146. [3+3]-Аннелирование с акцепторными винилиндами

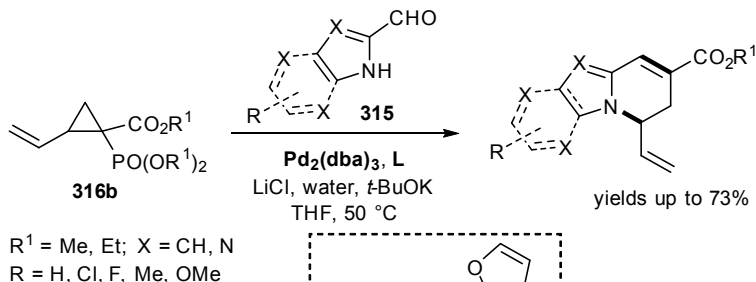
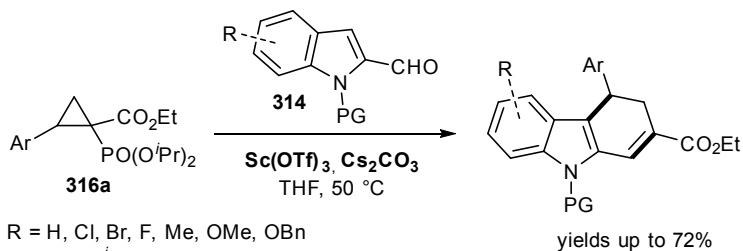


Схема 147. [3+3]-Аннелирование фосфонат-замещенных ДАЦ с индолкарбальдегидами



для арилзамещенных циклопропанов и каталитическая система на основе Pd(0) для винилциклопропанов. Использование в процессе аннелирования различных азотсодержащих гетероциклов позволяет реализовать различные типы сочетания с циклопропанами и осуществлять аннелирование как по NH-группе, так и по СН-связи гетероцикла (Схема 147) [200, 201]. Известен пример [3+3]-аннелирования с перегруппировкой между ДАЦ **15** и карбинолами с индольным фрагментом **317**. Процесс эффективно протекает при катализе InCl_3 и сопровождается хорошими выходами конечных тетрагидрокарбазольных соединений **318**, которые легко превращаются в соответствующие замещенные карбазолы (Схема 148) [399].

Известны и другие реакции [3+3]-аннелирования с ароматическими субстратами, не являющимися производными индола. Так, взаимодействие ДАЦ **15** с α,β -ненасыщенными ароматическими кетонами **319** с донорной группой NMe_2 в

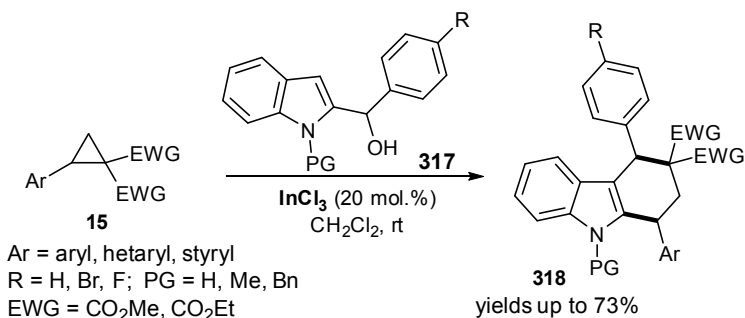


Схема 148. [3+3]-Аннелирование ДАЦ с индолилметилловыми спиртами

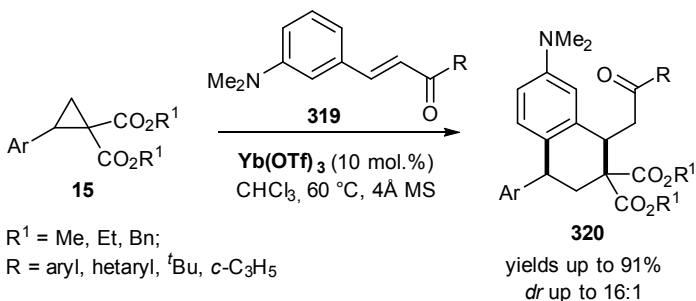


Схема 149. [3+3]-Аннелирование с α,β -ненасыщенными арилкетонами



ароматическом кольце в присутствии $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ протекает по типу каскадной реакции Фриделя-Крафтса и присоединения по Михаэлю, что приводит к формированию конденсированного шестичленного цикла с образованием замещенных тетралиндикарбоксилатов **320** (Схема 149) [400]. Наряду с α,β -ненасыщенными кетонами в эту реакцию вступают и аналогичные производные метилиденмалонатов [400].

Реакция [3+3]-аннелирования между ДАЦ и различными нитрозоаренами протекает как многостадийный процесс и приводит к производным тетрагидрохинолина **321**. В качестве кислоты Льюиса в этих превращениях использовали MgBr_2 с добавлением ионола (агидол), а в качестве растворителя – 1,2-дибромэтан (1,2-DBE) (Схема 150) [401].

Реакцией окислительного [3+3]-аннелирования ДАЦ **15** и защищенных *N*-алкиланилинов **322** в присутствии трифлата меди на воздухе также получен широкий ряд замещенных тетрагидрохинолинов **323**. Следует отметить, что взаимодействие ДАЦ **15** с нитрозоаренами и анилинами **322** протекает с разной

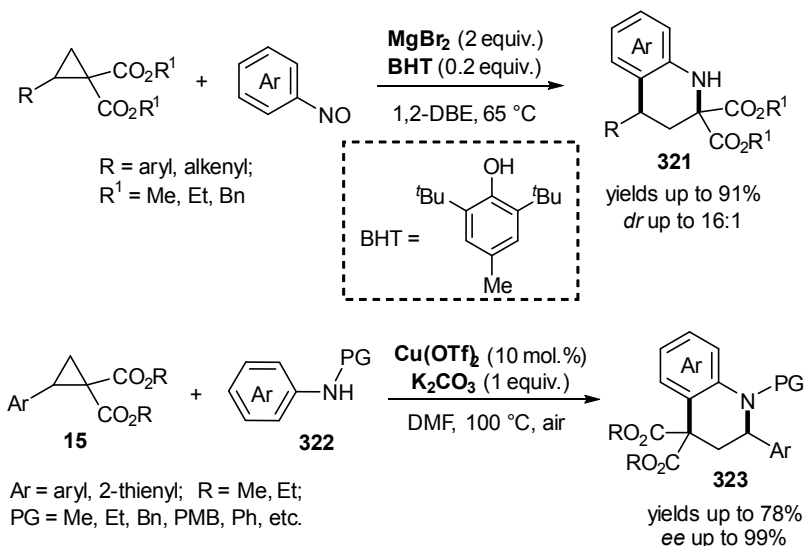


Схема 150. [3+3]-Аннелирование ДАЦ анилинами и нитрозоаренами



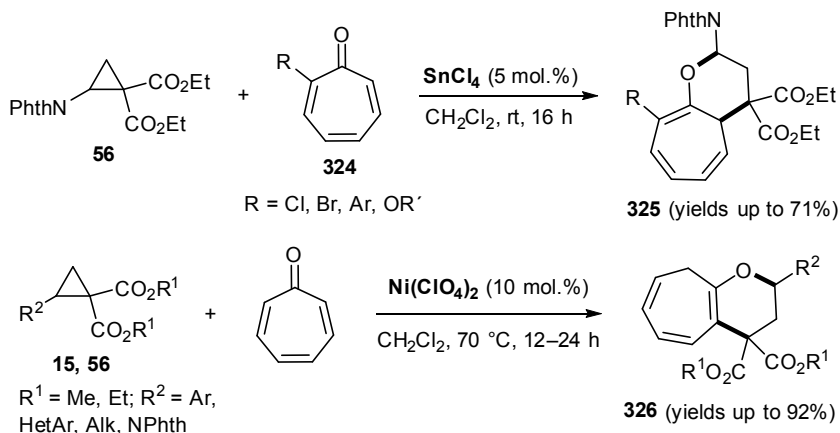


Схема 151. Формальное [3+3]-аннелирование с тропонами

степенью региоселективности, что приводит к образованию тетрагидрохинолинов **321** и **323** с различным положением сложноэфирных групп в цикле (Схема 150) [402].

Известен пример реакции ДАЦ **56**, содержащих фталимидную активирующую донорную группу, с 2-замещенными тропонами **324**, которые выступают в качестве диполярофилов. Процесс, протекающий в мягких условиях, катализируется SnCl_4 , а выходы конечных продуктов **325** достигают 72% (Схема 151) [403]. Следует отметить, что по числу электронов сопряженной системы двойных связей, участвующих в реакции, эта реакция классифицируется как [3+8]-циклоприсоединение, несмотря на то, что формально ее можно рассматривать и как [3+3]-аннелирование, поскольку в ходе реакции образуется шестичленный цикл. При этом данная реакция протекает с исключительно высокой регио- и диастереоселективностью. Аналогичный процесс наблюдается и для реакций 2-замещенных циклопропандикарбоксилатов **15** с незамещенным тропоном, катализируемых перхлоратом никеля, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$. Реакция также проходит как формальное [3+3]-циклоприсоединение (по числу вовлекаемых атомов в образование шестичленного цикла) с миграцией двойных связей в циклогептатриеновом кольце и дает 2,3-дигидроциклогепта[*b*]пиран-4,4-дикарбоксилаты **326** с выходами до 92% (Схема 151) [404].



3.4. Реакции формального [3+4]- и [3+5]-аннелирования*

Помимо прямого формального [3+4]-циклоприсоединения, являющегося гомоаналогом реакции Дильса-Альдера, была осуществлена родственная, менее распространенная [3+4]-циклизация ДАЦ с аннелированием по ароматическому кольцу. В частности, подробно изучено [3+4]-аннелирование с цикlopентадиеном в условиях «мягкого» катализа $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ или $\text{Sn}(\text{OTf})_2$. Как правило, в этой реакции участвуют ДАЦ с триметоксифенильным или гетероциклическим заместителем в качестве сильного донора. Направление циклизации можно контролировать, изменяя положение циклопропильного фрагмента в гетероцикле; в этом случае могут осуществляться более сложные каскадные реакции с образованием три- и тетрациклических аннелированных систем. Выходы конечных продуктов **327** или **328** достигают 81% (Схема 152) [371]. В случае ДАЦ **15** с тиофенильным заместителем или с несколькими метоксильными группами в фенильном кольце аналогичная [3+4]-циклизация с аннелированием по ароматическому кольцу ДАЦ может быть осуществлена с использованием антрацена в качестве диенового компонента и TiCl_4 в качестве катализатора (соединения **329** или **330**).

Удалось также провести [3+4]-аннелирование ДАЦ **15** и аддуктов Кневенагеля, содержащих индольный фрагмент, с получением соединений **331** с высоким выходом и высокой диастереоселективностью. Процесс успешно катализируется трифлатом иттербия(III) (Схема 153) [405].

Для конденсированных ароматических систем формирование семичленных циклов достаточно характерно. Так, (9-антраценил)циклопропандикарбоксилат **332** в присутствии GaCl_3 формально реагирует по типу [3+4]-аннелирования с селективным образованием тетрациклического 1,2,3,4-тетрагидроциклогепта[de]антраценового скелета **333** (Схема 154) [180]. Аналогичным образом происходит образование семичленного цикла, сочлененного с нафталиновым фрагментом **334**, при взаимодействии (2-хлорнафтил-1)циклопропандикарбоксилата **335** с алкенами под действием GaBr_3 .

Известна реакция салициловых альдегидов **335** и винил-замещенного ДАЦ **316b**, в котором фосфонатная группа

*Данная аббревиатура означает, что в образовании цикла участвуют 3 атома ДАЦ и 4 или 5 атомов субстрата.



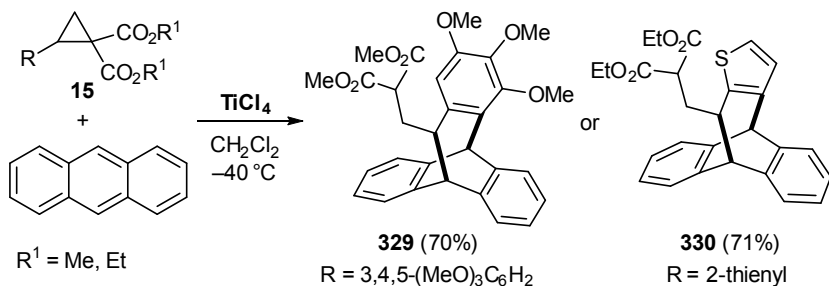
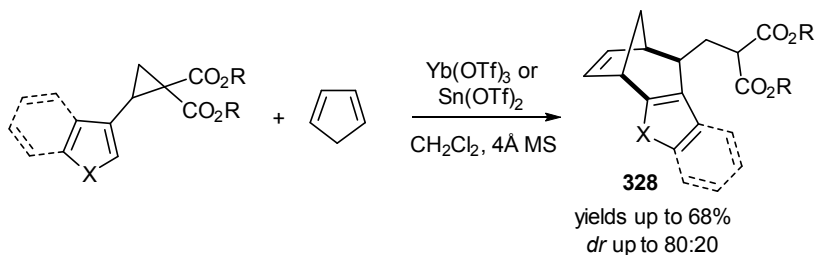
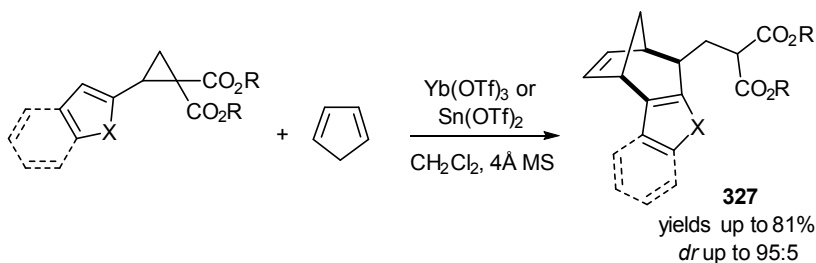


Схема 152. [3+4]-Аннелирование ароматических колец циклопентадиеном и антраценом

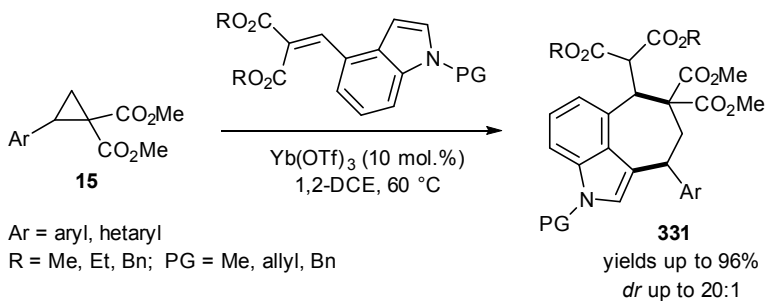


Схема 153. Реакции формального [4+3]-аннелирования ДАЦ к винилпроизводным индола



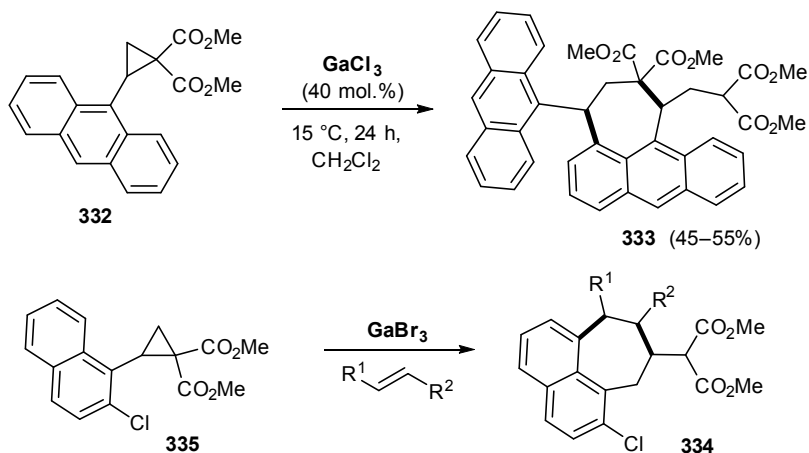


Схема 154. [3+4]-Аннелирование антрацен- и нафталинзамещенных ДАЦ

выступает в качестве одного из акцепторных фрагментов. При этом реакцию [3+4]-аннелирования можно осуществлять, используя широкий круг исходных субстратов. Для раскрытия циклопропана использовали палладиевый катализатор вследствие наличия в составе молекулы ДАЦ реакционноспособной винильной группы. Этот процесс был успешно реализован в энантиоселективном варианте с использованием хиральных фосфонатных лигандов. Выходы конечных продуктов **336** достигали 99% (Схема 155) [406].

Позднее данный подход был расширен на реакции ДАЦ **316b** с антраниловыми альдегидами **337**. Формальное [3+4]-аннелирование в этом случае также может быть выполнено и с более широким набором исходных субстратов. Выходы конечных продуктов **338** достигали 72%, а катализатором этих реакций служил $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ с добавлением трифурилфосфинового лиганда (Схема 155) [201].

Аналогичный протокол был разработан также для создания восьмичленных циклов. Так, взаимодействие ДАЦ **15** или **37** и замещенных 2-аллилиндолов **339** протекает как формальное [3+5]-аннелирование и приводит с хорошими выходами к замещенным гексагидро-9*H*-циклоокта[*b*]индолам **340**. Необходимо отметить, что этот процесс можно проводить как в однореакторном варианте, так и последовательно через получение ациклических соединений (Схема 156) [407].



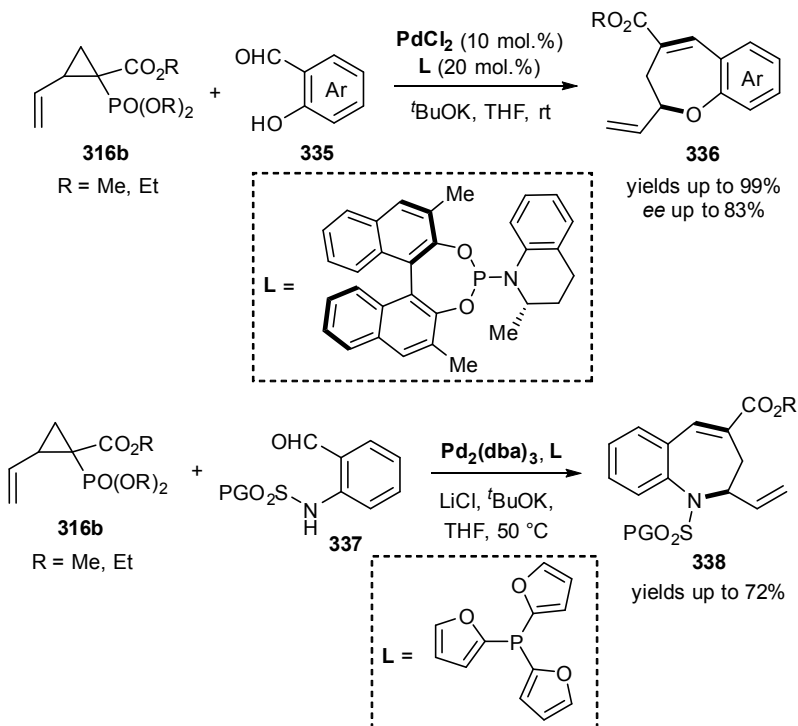


Схема 155. Реакции [3+4]-аннелирования ДАЦ с салициловым и антралиновым альдегидами

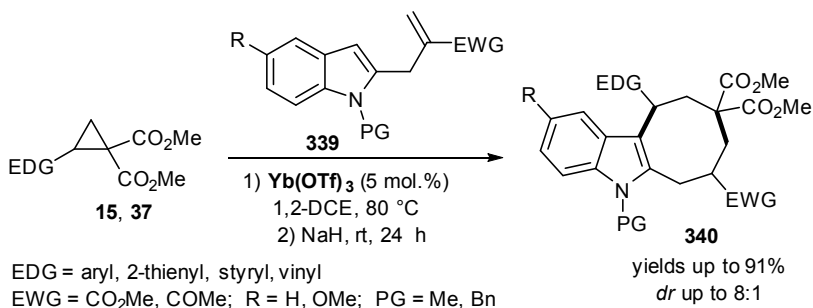


Схема 156. Реакции формального [3+5]-аннелирования ДАЦ к аллилпроизводным индола

3.5. Реакции формального [4+2]-аннелирования

В данном разделе термин формальное [4+2]-аннелирование подразумевает, что в образовании нового цикла принимают участие 4 атома ДАЦ и 2 атома непредельного субстрата. Таким образом, в этих реакциях ДАЦ, как правило 2-арилциклопропан-1,1-диэфиры **15**, выступают в качестве источников «четных» 1,4-цвиттер-ионных синтонов, благодаря генерированию 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов **17**. Такая возможность, как уже отмечалось во введении к разделу 2, достигается при использовании в качестве катализаторов безводных галогенидов галлия(III), которые способствуют быстрому 1,2-гидридному сдвигу в первоначально возникающих 1,3-цвиттер-ионных интермедиатах **16**, что приводит к образованию 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов **17** в виде комплексов с галогенидами галлия. Карбокатионный центр этих интермедиатов легко вступает в дальнейшие реакции с непредельными субстратами, в том числе в реакции электрофильного замещения по ароматическому заместителю в ДАЦ (Схема 157) [87-89, 142, 143, 205-210].

Одним из первых примеров формального [4+2]-аннелирования была реакция циклодимеризации 2-арилциклопропан-1,1-диэфиров **15**, протекающая в присутствии трихлорида галлия(III) с образованием производных тетралина **341**. Фактически, в этом процессе одна из молекул ДАЦ выступает в качестве 1,2-цвиттер-

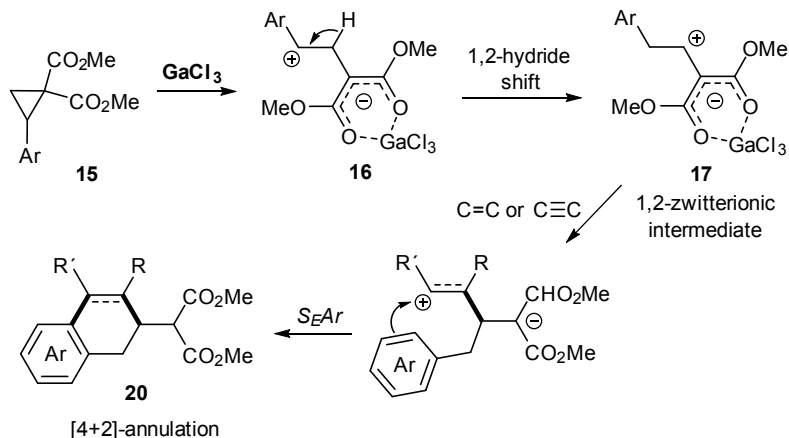


Схема 157. Подход к реакциям формального [4+2]-аннелирования



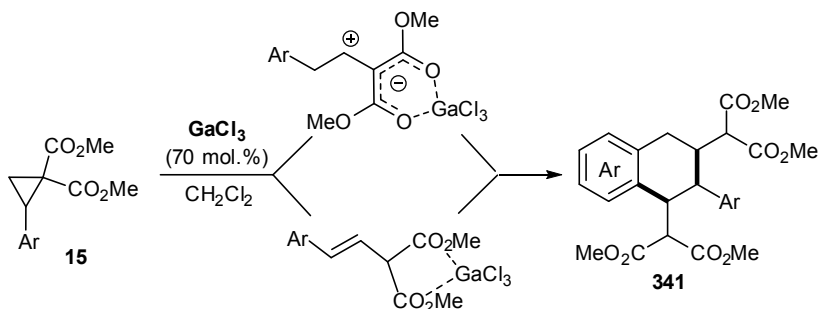


Схема 158. [4+2]-Аннелирование в условиях димеризации ДАЦ под действием GaCl₃

иона, реакционная способность которого реализуется в качестве 1,4-синтона, а вторая — в виде стирилмалоната, как соединения со связью C=C (Схема 158) [89].

Позже оказалось, что реакция [4+2]-аннелирования является типичной при использовании GaCl₃. Процесс был распространен на взаимодействие ДАЦ **15** с различными источниками кратных связей: алкенами, ацетиленами, диенами и другими субстратами. В результате этих реакций образуются производные тетралина **342** или дигидронафталина **343**, а также некоторые более сложные соединения на их основе за счет различных каскадных превращений (Схема 159) [88, 89, 142, 143, 210]. В процессе

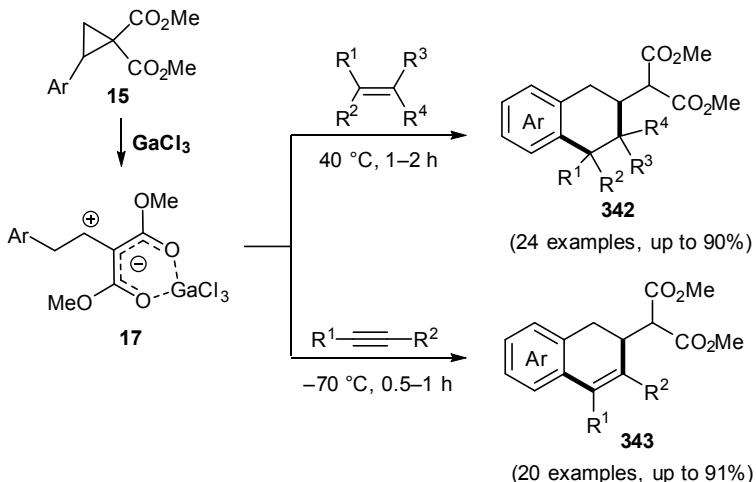


Схема 159. [4+2]-Аннелирование ДАЦ с кратными связями C–C под действием GaCl₃

проведения реакции ДАЦ **15** с ацетиленами в дихлорметане при 40 °С происходит элиминирование диметилмалоната и с выходами до 95% получают производные нафталина [143].

Необходимо отметить, что реакция [4+2]-аннелирования носит общий характер, и распространяется на различные непредельные соединения как с арильными, так и с алкильными заместителями при двойной связи, а также на ДАЦ с заместителями в различных положениях ароматического кольца. Основным условием ее реализации является первоначальное генерирование галлиевых 1,2-цвиттер-ионных комплексов **17**, образование которых существенно зависит от природы заместителей в ароматическом кольце (от 5 мин при 0 °С до 1 ч при 40 °С) [89, 142, 209]. Для успешного осуществления целевой реакции [4+2]-аннелирования необходимо учитывать и ряд других особенностей, которые были выявлены на примере взаимодействия 2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилата со стирилом в присутствии GaCl₃. Так, было показано, что реакция хорошо протекает при небольшом нагревании (40 °С) и использовании избытка непредельного субстрата. При более низких температурах начинает доминировать процесс [3+2]-циклоприсоединения, поскольку 1,2-диполь становится менее реакционноспособным, сохраняя при этом склонность к частичному равновесию с высоко реакционноспособным 1,3-диполем. При использовании недостаточного количества непредельного субстрата выход тетралинов **20** снижается из-за значительного образования продуктов димеризации ДАЦ (**341**) и заметной полимеризации самого стирила под действием трихлорида галлия.



Глава 4. Реакции циклоприсоединения/аннелирования, протекающие через образование β -стирилмалонатов

Основным типом реакционной способности ДАЦ является раскрытие трехчленного цикла с образованием 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов или их синтетических эквивалентов с последующим перехватом этих короткоживущих соединений различными субстратами. Существенная часть этой главы посвящена процессам именно этого типа. Тем не менее, хотя реакции ДАЦ **15**, протекающие с образованием других типов интермедиатов, встречаются значительно реже, они не менее интересны и также заслуживают особого внимания. Один из этих важных типов процессов включает генерирование и перехват β -стирилмалонатов **344** в качестве активных синтонов, определяющих общий путь реакции. β -Стирилмалонаты образуются в результате прямой изомеризации ДАЦ **15** путем раскрытия трехчленного цикла в комплексе с кислотой Льюиса с последующей миграцией протона. Они могут быть получены независимо или непосредственно *in situ* в ходе реакции. На данный момент существует только один удобный способ их получения, основанный именно на использовании 2-арил(гет-арил)циклопропан-1,1-дикарбоксилатов. В качестве кислот Льюиса для изомеризации используют Me_3SiOTf , $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ или GaCl_3 в зависимости от заместителей в донорной части ДАЦ (Схема 160) [408, 409].

По проявлению реакционной способности с различными субстратами стирилмалонаты напоминают реакции ДАЦ **15**, что не удивительно, поскольку сами реакции ДАЦ в ряде случаев протекают через генерирование β -стирилмалонатных комплексов

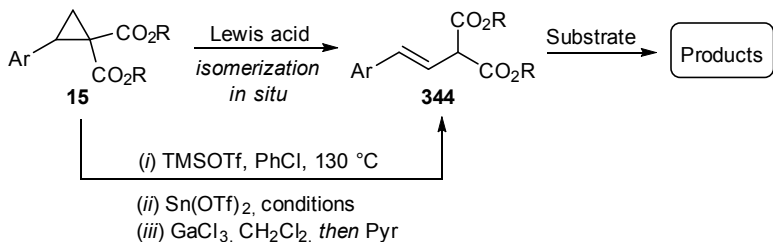


Схема 160. Синтез β -стирилмалонатов в результате изомеризации ДАЦ



с кислотами Льюиса по тем же двум сложноэфирным группам (Схема 161). Данный путь их реакций с субстратами обычно включает ионный ступенчатый механизм, протекающий через формальное циклоприсоединение или аннелирование по двойной C=C-связи β-стирилмалоната, хотя возможны и более сложные каскадные процессы циклизации.

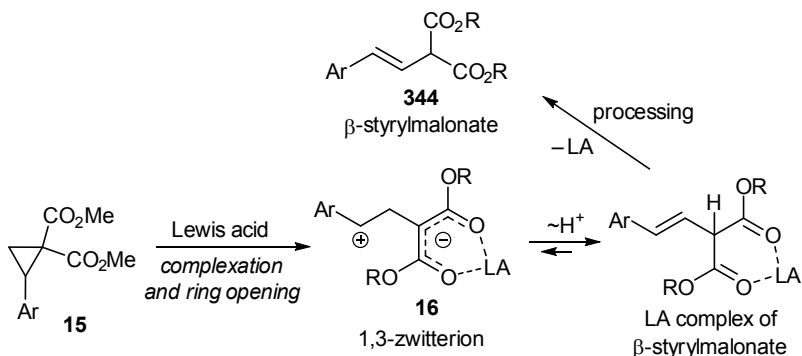


Схема 161. Вероятные интермеdiаты в ходе трансформации ДАЦ в стирилмалонат

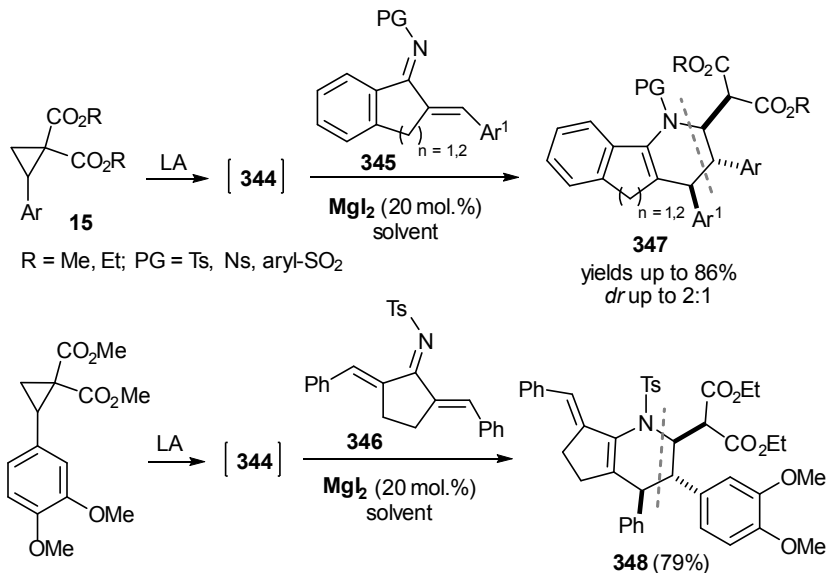


Схема 162. Реакции формального [2+4]-циклоприсоединения, протекающие через генерирование стирилмалонатов



К настоящему времени известно несколько примеров реакций ДАЦ **15**, протекающих через генерирование β-стирилмалонатов **344**. Так, в качестве перехватчиков β-стирилмалонатов использовались циклические халконимины **345**, **346**, а сам процесс проводили в присутствии MgI_2 в качестве катализатора. Выходы конечных продуктов **347**, **348** достигали 86% при небольшом преобладании одного из диастереомеров (Схема 162) [84].

Реакции с использованием предварительно синтезированных β-стирилмалонатов **344**, вместо использования ДАЦ **15**, позволили расширить круг субстратов, вовлекаемых в процесс формального [2+4]-циклоприсоединения, и применить их, например, для циклизации с 1-азадиенами **349**, в то время как в стандартном варианте при использовании ДАЦ **15** данные неопредельные имины **349** реагировали по типу [3+2]-циклоприсоединения, т.е. путем присоединения 1,3-цвиттер-иона к двойной связи $C=C$ (Схема 163) [410].

Через промежуточное образование β-стирилмалонатов протекают и реакции формального [2+3]-циклоприсоединения и аннелирования, в которых ДАЦ **15** действуют как двухуглеродные синтоны при образовании пятичленных циклов. Так, *N*-бензилсульфонамиды **350** (см. [411]) и азометинимины **254** (см. [91]) были использованы в качестве 1,3-синтонов для получения производных индана **351** и диазабициклооктана **352** соответственно (Схема 164). Кроме того, разработан процесс гомо- и кросс-[3+2]-циклодимеризации ДАЦ **15**, где одна из двух молекул реагировала как стирилмалонатный синтон, давая производные индана **288** (см. Схему 133) [382].

Еще один тип подобных превращений включает взаимодействие β-стирилмалонатов с ароматическими альдегидами. В этом случае обычно используют предварительно синтези-

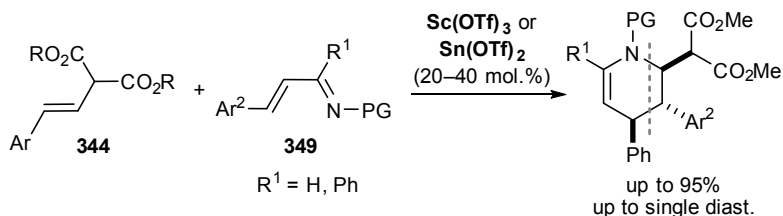


Схема 163. Реакции формального [2+4]-циклоприсоединения стирилмалонатов к азадиенам



рованные из ДАЦ 15 стирилмалонаты **344**, что способствует заметному повышению выхода целевых продуктов по сравнению с генерацией их *in situ*. Однако, как правило, оба варианта не меняют самого типа процесса. В этих реакциях в качестве кислоты Льюиса обычно используют безводный трихлорид галлия. Следует отметить, что большинство процессов с участием ароматических альдегидов характеризуется протеканием сложных каскадных реакций с образованием пяти- и шестичленных

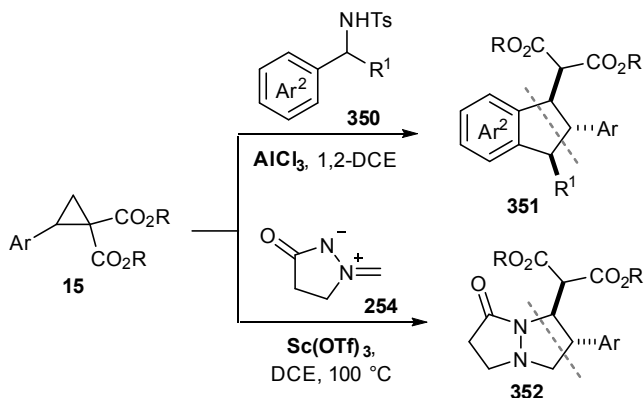


Схема 164. Реакции формального [2+3]-циклоприсоединения/аннелирования, протекающие через образование стирилмалонатов

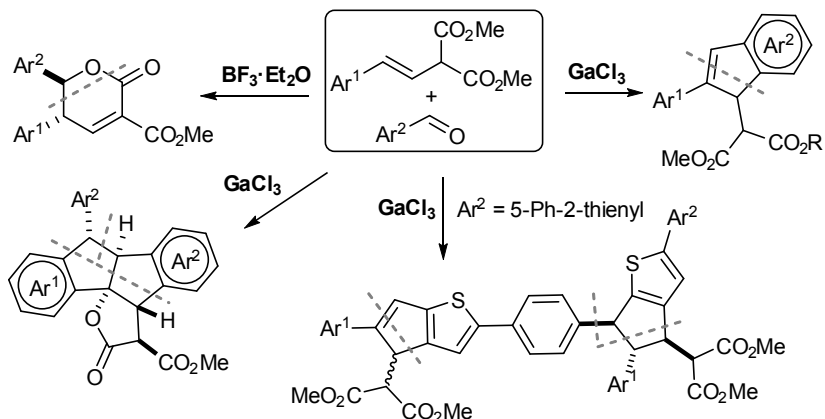


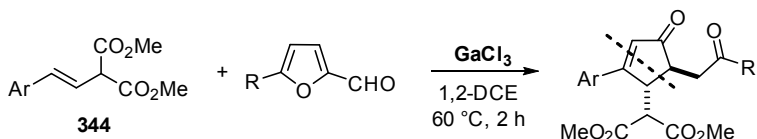
Схема 165. Реакции каскадной циклизации стирилмалонатов с ароматическими альдегидами



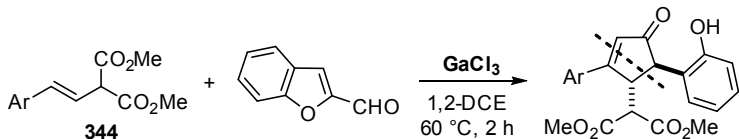
карбоциклов, лактонов и других полициклических систем с вовлечением в эти процессы и сложноэфирной группы, что будет рассмотрено в разделе 7.1 [136, 412–415]. Здесь же приведены наиболее типичные представители этого класса процессов, протекающие с использованием β -стирилмалонатов (Схема 165).

Отдельно следует остановиться на реакциях β -стирилмалонатов **344** с производными фурфуrolа в присутствии GaCl_3 , которые сопровождаются раскрытием фуранового кольца. На основе этих реакций предложен эффективный диастереоселективный метод синтеза тризамещенных цикlopентенонов **353**, содержащих 1,4-дикетонoвый фрагмент. Были изучены закономерности протекания этих реакций и осуществлен ряд химических трансформаций полученных 1,4-дикетонoв **353**. Следует отметить, что в случае бензофурфуrolа аналогичная реакция сопровождается образованием оксикетонoв **354**, благодаря ароматизации шестичленного цикла (Схема 166) [414].

Вероятный механизм реакции можно представить следующим образом (Схема 167). На первой стадии β -стирилмалонат **344** активируется трихлоридом галлия, а альдегид протонируется с образованием ионной пары (I + II). Этот процесс способствует формированию связи C–C, образуя интермедиат III, который подвергается циклизации и трансформируется в интермедиат V с высокой *транс*-диастереоселективностью непосредственно или после отщепления молекулы воды. Интермедиат VI подвергается



Ar = Ph, 2- ClC_6H_4 , 3- BrC_6H_4 , 4- MeC_6H_4 , 4- FC_6H_4 , 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, 4- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 1-naphthyl; R = Me; Ar = R = Ph
353 (42–70%)
 (single *trans*-diast.)



Ar = Ph, 3- BrC_6H_4 , 1-naphthyl
354 (45–70%)
 single *trans*-diast.

Схема 166. Реакции циклизации стирилмалонатов с производными фурфуrolа



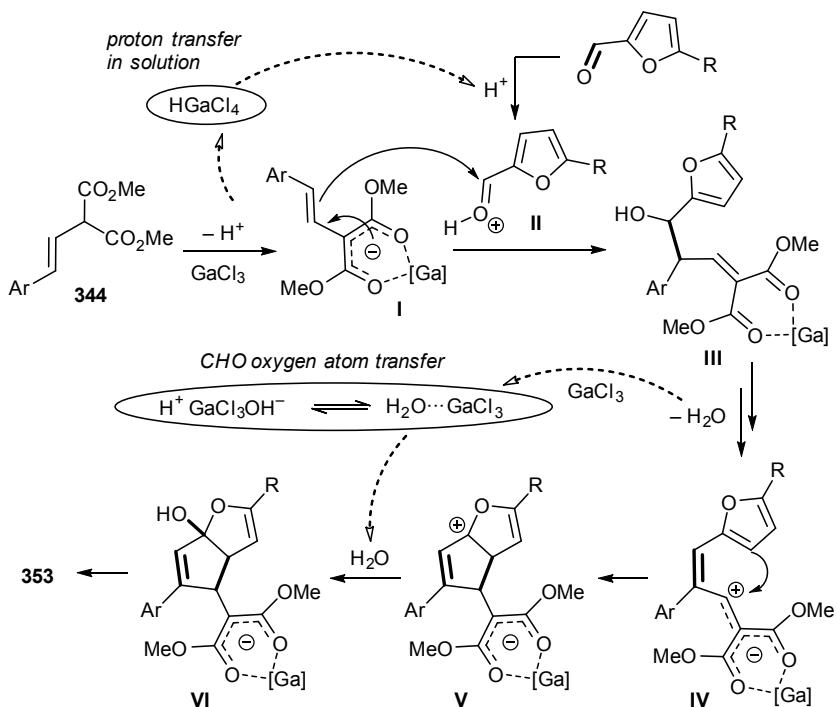


Схема 167. Предполагаемый механизм реакции стирилмалонатов с фурфуролом

кислотному гидролизу с раскрытием фуранового кольца и образованием замещенных цикlopентенонов. Последний этап достаточно типичен для соединений сходной структуры, содержащих фурановое кольцо.

Следует отметить, что в этой сильно кислой реакционной системе молекула воды не может существовать в свободной форме. Таким образом, водно-галлиевый комплекс типа $[\text{Ga}] \cdots \text{OH}_2$ фактически должен являться промежуточным интермедиатом переноса молекулы воды.



Глава 5. Реакции циклодимеризации донорно-акцепторных циклопропанов

Реакции димеризации органических соединений являются важным инструментом в органическом синтезе и позволяют в одну стадию получать соединения с более высокой молекулярной архитектурой. Эти процессы часто протекают с высокими выходами конечных продуктов и с высокой регио- и диастереоселективностью.

Одной из отличительных характеристик ДАЦ является их склонность к селективным реакциям димеризации под действием кислот Льюиса в отсутствие других субстратов. Именно эта особенность позволяет выделить их из большинства других соединений с циклопропановым фрагментом. При этом ДАЦ достаточно легко вступают в широкий круг разнообразных процессов димеризации и связанных с ними реакций. В результате в одну стадию удастся получать сложные полифункциональные молекулы из простых и доступных циклопропанов, что делает реакции димеризации привлекательными для органического синтеза. Наиболее подробно процессы димеризации изучены для 2-арил- и 2-гетарилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов **15** [137, 180, 403, 416-419].

На данный момент известно более 10 основных путей селективной димеризации ДАЦ с образованием циклических фрагментов и более двух десятков второстепенных и специфических реакций.

Одним из первых примеров является реакция [3+3]-циклодимеризации циклопропилкетонов **355**, в которых ключевую роль играет наличие донорного индолильного заместителя, так как

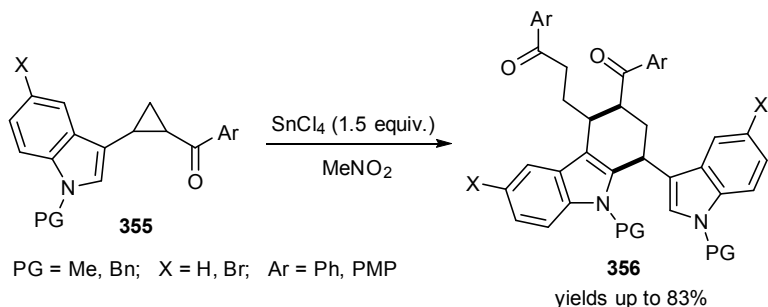


Схема 168. [3+3]-Циклодимеризация (3-индолил)циклопропилкетонов

по нему происходит электрофильное замещение, сопровождающееся циклизацией (Схема 168). Выходы аннелированных циклоаддуктов **356** достигают 83%. При использовании SnCl_4 в качестве кислоты Льюиса реакция часто не останавливается на стадии образования димеров **356**, которые впоследствии могут подвергаться дальнейшим превращениям [420].

Позднее была открыта реакция [3+2]-циклодимеризации на примере более простых циклопропилкетонов **45**. Показано, что процесс протекает под действием циклооктадиенового комплекса никеля(0) с добавлением NHC-лигандов, однако выходы конечных циклопентанов **357** в этом случае оказались весьма умеренными (Схема 169) [226].

Отметим, что основные исследования по димеризации ДАЦ были выполнены позднее. В реакции [3+2]-циклодимеризации ДАЦ **15**, катализируемой трифлатами Sn(II) и Sc(III) , генерируется β -стирилмалонат, который действует как ловушка для другой молекулы ДАЦ. Процесс протекает с хорошими выходами и умеренной диастереоселективностью конечных

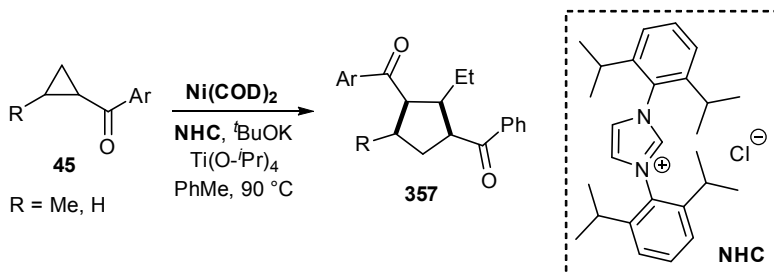


Схема 169. Катализируемая Ni(0) [3+2]-циклодимеризация циклопропилкетонов

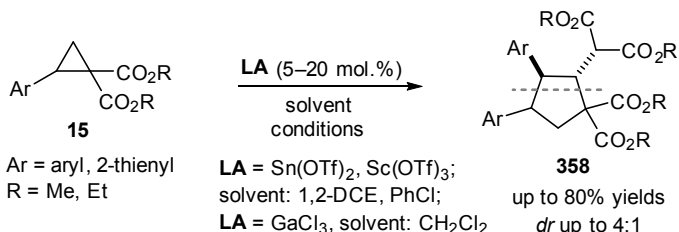


Схема 170. [3+2]-Циклодимеризация ДАЦ **15**



циклопентанов **358** (Схема 170) [421]. Вместе с тем в случае другого подхода подобный тип димеризации можно осуществить в присутствии каталитических количеств трихлорида галлия GaCl₃ (Схема 170) [422].

Кроме того, разработан метод димеризации ДАЦ **15** в присутствии Sn(OTf)₂, при котором происходит [3+2]-аннелирование образующегося *in situ* β-стирилмалоната и исходного ДАЦ. В этой реакции принимают участие ДАЦ, которые имеют донорные группы в ароматическом кольце или гетероароматические заместители, такие как тиюфенил или бензофурил. Выходы конечных инданов **288** составляют 42–87%. Реакции димеризации реализованы как в стандартном гомо-варианте, так и в кросс-варианте, где можно избирательно комбинировать две молекулы разных ДАЦ (см. Схему 133) [382].

Разработана селективная [3+2]-циклодимеризация *N*-тозил-защищенного ДАЦ **359** в присутствии двукратного молярного избытка BF₃·Et₂O, позволяющая получать производные тетрагидроциклопента[*b*]индола **360** с дополнительным индольным фрагментом в молекуле (Схема 171) [423]. Эта реакция проявляет исключительную хемо-, регио- и диастереоселективность, приводя к образованию индивидуального диастереомера с относительной конфигурацией, которая соответствует конфигурации встречающихся в природе индольных терпеноидов (*yuehchukene*).

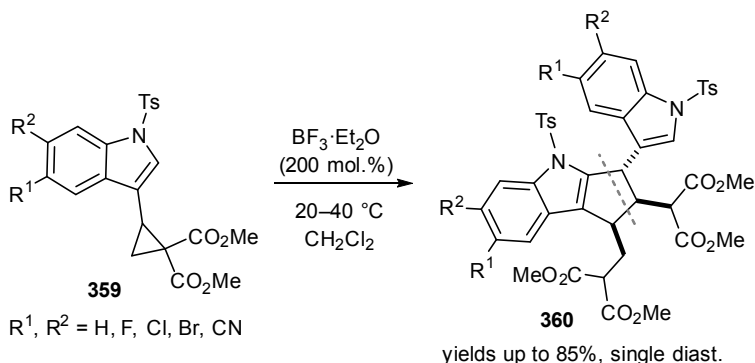


Схема 171. [3+2]-Циклодимеризация ДАЦ **359** с аннелированием по ароматическому кольцу

Однако наиболее характерным и изученным типом димеризации ДАЦ **15** является реакция [3+3]-циклизации в присутствии различных кислот Льюиса. При этом разработаны три основных пути селективных реакций димеризации, а именно прямое формальное [3+3]-циклоприсоединение с образованием производных циклогексана **361**, а также одинарное или двойное аннелирование по ароматическому кольцу с образованием соединений **362** и **363** соответственно (Схема 172) [180, 418, 419].

Эти реакции позволяют не только получать моно-, би- и трициклические системы **361–363**, но и обеспечивают возможность контролировать направление димеризации. Следует отметить, что ДАЦ с гетероароматическими заместителями обладают значительной склонностью к димеризации, что открывает доступ к эффективному конструированию сложных аннелированных гетероциклических систем. Примеры некоторых димеров, полученных в результате [3+3]-циклодимеризации ДАЦ, и условия их образования приведены на рисунке 4.

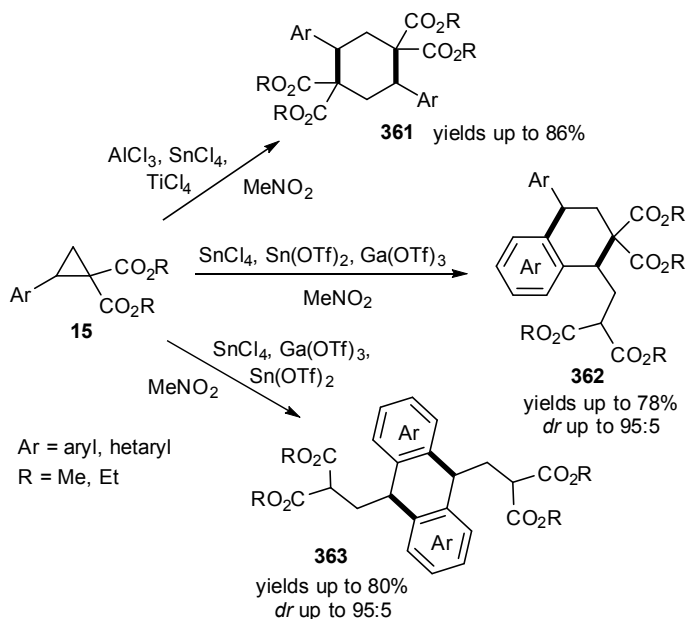


Схема 172. Три основных типа реакции [3+3]-циклодимеризации ДАЦ **15**



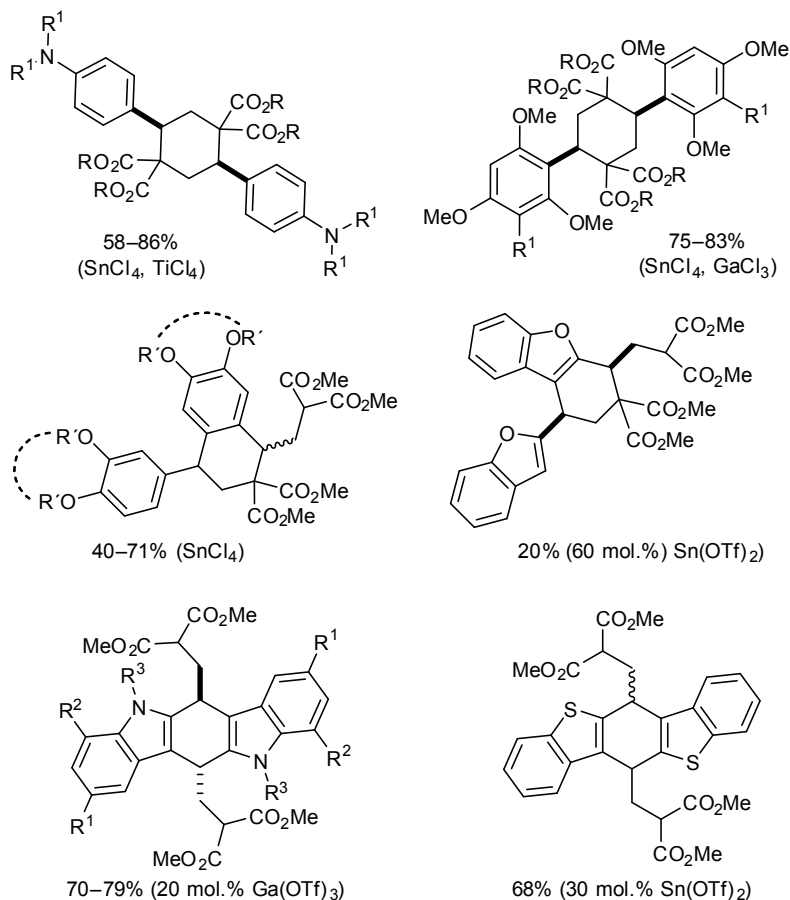


Рисунок 4. Примеры продуктов [3+3]-циклодимеризации ДАЦ

На основе [3+3]-циклодимеризации 2-фенилциклопропан-дикарбоксилата **15a** были разработаны условия глубокой олигомеризации, реализуемой под действием комплекса $\text{SnCl}_4 \cdot \text{THF}$. В этом случае степень полимеризации и длина цепи регулировались концентрациями реагентов. Более того, продукты три- и тетрамеризации **364** могут быть получены достаточно селективно (Схема 173) [422]. Известен другой пример селективной [4+3]-циклодимеризации нафтилзамещенного ДАЦ **15n** в присутствии комплекса $\text{GaCl}_3 \cdot \text{THF}$, что приводит с умеренным выходом к соединению **365** с семичленным аннелированным карбоциклом (Схема 174) [424].



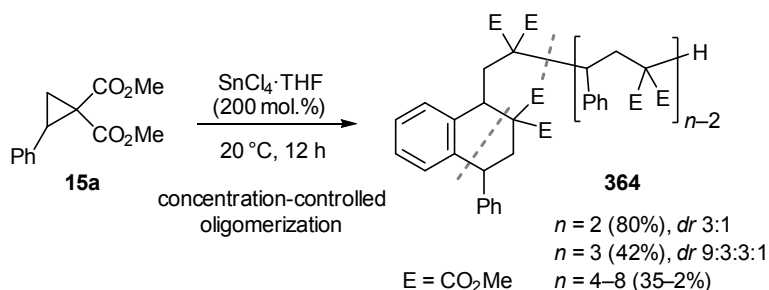


Схема 173. Пример реакции олигомеризации ДАЦ на основе процесса [3+3]-циклодимеризации

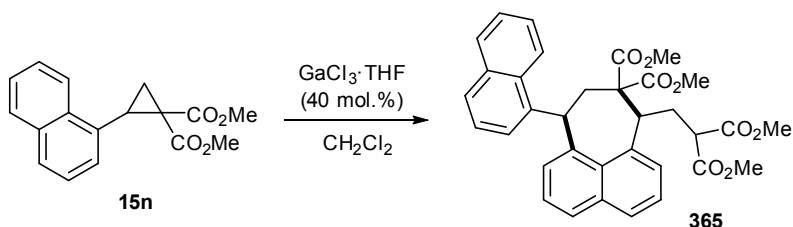


Схема 174. Пример [4+3]-циклодимеризации ДАЦ **15n**

Интересной является домино-реакция *unso*-циклодимеризации донорно-акцепторных циклопропанов, содержащих в качестве донора индольный или *para*-метоксифенильный фрагмент. При использовании хлорида олова(IV) в качестве катализатора этих процессов замещенные 2-(индол-3-ил)- и 2-(4-метоксифенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилаты легко вступают в реакцию димеризации с образованием тетрациклического октагидропенталено[1,6*a-b*]индольного скелета **366** (Схема 175) [418, 425]. В дальнейшем аналогичное превращение с образованием пенталено[6*a*,1-*a'*]нафталинового скелета было осуществлено для ДАЦ **15n** с 1-нафтильным заместителем в качестве донора. В этом случае использовалась каталитическая система, состоящая из 20 мол.% трихлорида галлия совместно с тетразамещенным 1-пиразолин[3,3-диметилпиразолин-3,3-дикарбоксилатом] в качестве органокатализатора. При этом в отличие от рассмотренных выше димеров **366a,b** тетрациклический димер **366c** получался с обращенной диастерео-



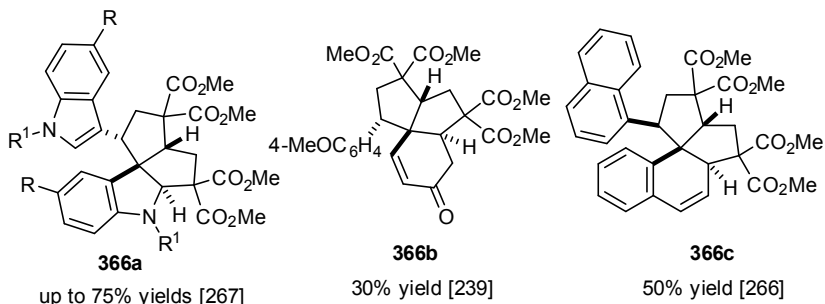
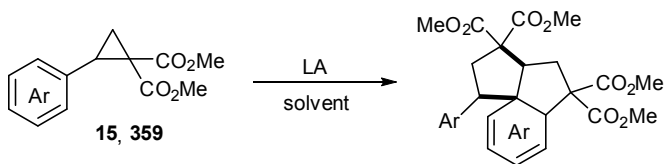


Схема 175. Каскадная *ипсо*-димеризация ДАЦ

селективностью по отношению к арильному заместителю в пятичленном кольце (Схема 175) [424].

С точки зрения механизма рассматриваемых процессов основные направления димеризации протекают через образование цвиттер-ионных интермедиатов, наиболее ярко проявляющихся в виде синтонов **I–III**, которые в той или иной степени реагируют друг с другом с образованием димеров различного строения **288, 358, 361–363, 366**. Поэтому довольно удобно характеризовать реакции этих типов непосредственно по продуктам их реакции. Можно выделить два пути [3+2]-циклодимеризации (с аннелированием и без него), три пути [3+3]-циклодимеризации и *ипсо*-тип циклодимеризации. Каждый из них может быть основным путем реакций 1,3-цвиттер-ионного интермедиата **I**, изначально генерируемого из ДАЦ **15** в присутствии кислоты Льюиса. Образовавшийся 1,3-цвиттер-ионный интермедиат **I** димеризуется в интермедиат **IV**, который далее претерпевает ряд возможных трансформаций в зависимости от условий и используемых заместителей в ДАЦ. Еще один путь димеризации включает изомеризацию части ДАЦ **15** в β -стирил-малонатный интермедиат **II** с последующим его взаимодействием с 1,3-цвиттер-ионом **I** (Схема 176) [418, 421].



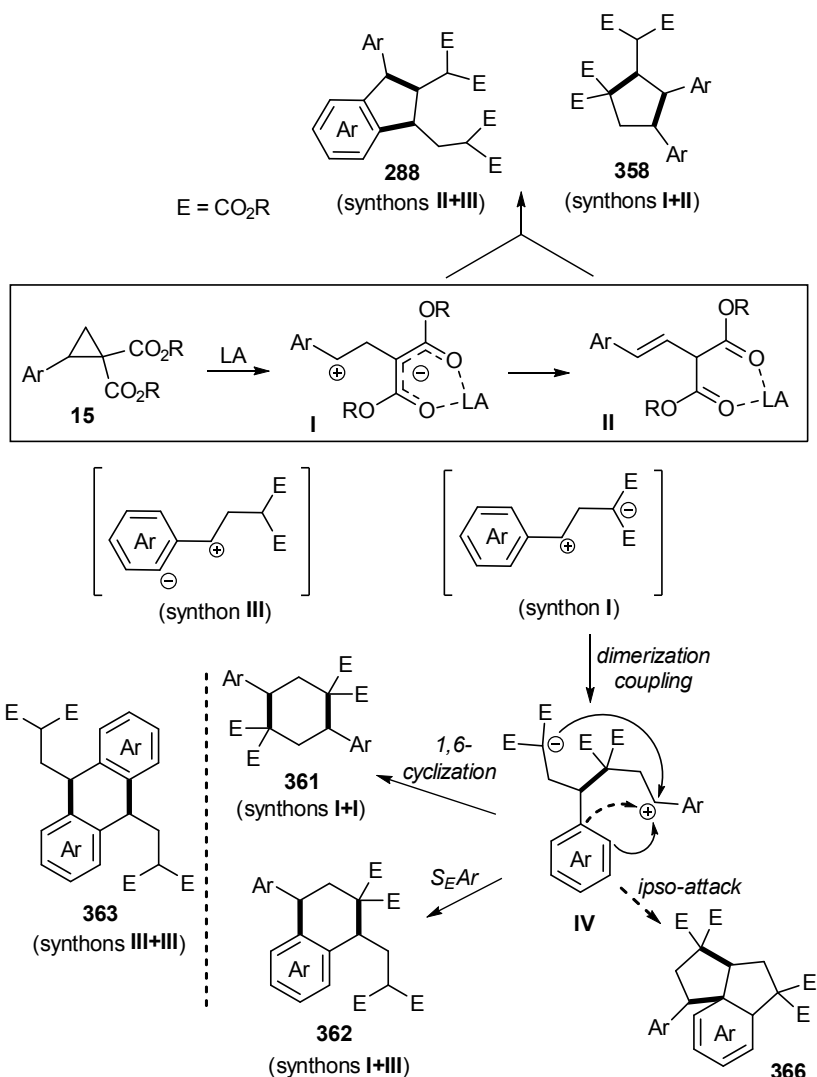


Схема 176. Общий механизм основных типов реакций димеризации на примере 2-арилциклопропандикарбоксилатов **15**

В предложенную схему превращений укладывается и процесс димеризации (5-фенил-2-тиенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилата **15p**, причем в зависимости от условий реакции этот процесс протекает с переключением селективности. Так, использование



в качестве катализатора 5 мол.% $\text{Ga}(\text{NTf}_2)_3$ с добавкой 1 мол.% HNTf_2 при 130 °С протекает по типу [3+2]-аннелирования и с выходом ~68% приводит к образованию замещенного 5,6-дигидро-4*H*-циклопента[*b*]тиофена **288p**. В то же время использование 1 экв. безводного трихлорида галлия при –20 °С протекает по типу *unco*-аннелирования и с выходом 73% дает (3а,4,5а,6,7,8-гексагидро-5*H*-пенталено[6а,1-*b*]тиофен **366p**, который в этом случае (в отличие от других "*unco*-димеров", рассмотренных выше) получается в виде двух диастереомеров в соотношении 1.5 : 1 (Схема 177) [426]. Отмечается также, что сам (2-тиенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат, не содержащий фенильного заместителя в положении 5 тиенильного фрагмента, в подобную реакцию *unco*-аннелирования не вступает.

Во всех отмеченных ранее превращениях донорно-акцепторных циклопропанов под действием кислот Льюиса образование продуктов димеризации происходило исключительно за счет образования новых связей С–С. Однако, если в реакции, промотируемой GaCl_3 , дополнительно использовать тетразамещенное производное 1-пиразолина, а именно соединение **367**, то циклопропан-1,1-диэфиры **15** претерпевают еще

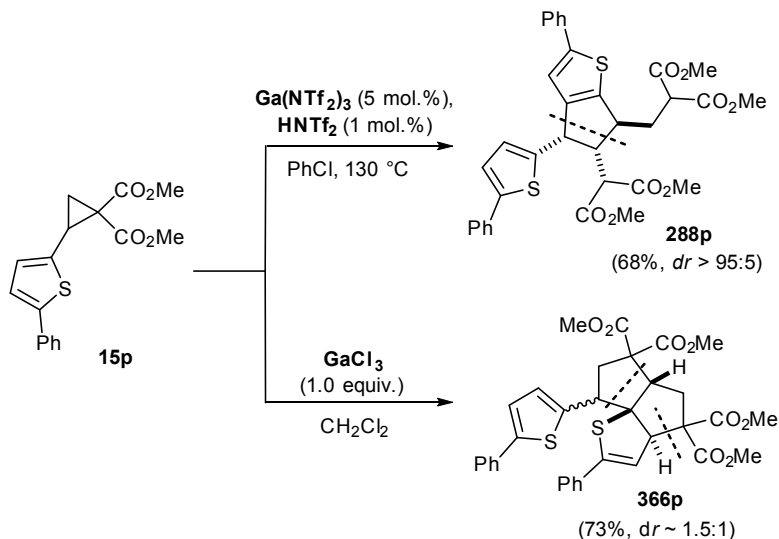


Схема 177. Два пути димеризации (5-фенил-2-тиенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилата **15p**

одно необычное превращение. В результате этой реакции фрагмент C=O одной из сложноэфирных групп встраивается в циклическую систему продукта с образованием полифункционального 2-оксабицикло[3.3.0]октана **368**, причем данный процесс реализуется только в условиях двойного катализа — в присутствии GaCl₃ как кислоты Льюиса и 1-пиразолин-3,5-дикарбоксилата **367** в качестве органокатализатора (Схема 178) [427].

На выход 2-оксабициклооктанов **368** заметное ограничение накладывает и их относительно низкая устойчивость в кислых средах. Так, реакционная смесь, оставленная без обработки при комнатной температуре, уже через сутки практически не содержит целевого соединения, из чего следует, что продолжительность реакции необходимо минимизировать. Кроме того, для успешного выделения 2-оксабициклооктанов специально была разработана методика, заключающаяся в охлаждении реакционной смеси ниже 0 °С, «гашении» GaCl₃ избытком тетрагидрофурана, удаления растворителя в вакууме и немедленном выделении продукта с помощью колоночной хроматографии на силикагеле. Полученные таким способом 2-оксабициклооктаны **368** оказались на самом деле достаточно стабильными соединениями, которые не разлагались при хранении на воздухе или при небольшом нагревании.

Предложенный механизм образования 2-оксабициклооктанов **368** предполагает два каталитических цикла, включающих присоединение кислоты Льюиса (GaCl₃) и органокатализатора ('1-пиразолин'). Основная роль кислоты Льюиса заключается в активации циклопропанового кольца за счет координации по

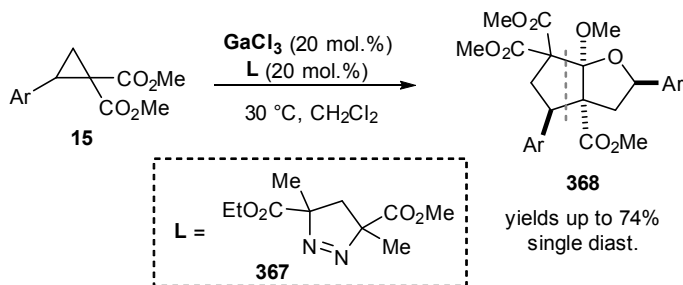


Схема 178. Катализируемая GaCl₃/‘пиразолин’ кооперативная димеризация ДАЦ с участием CO₂Me-группы



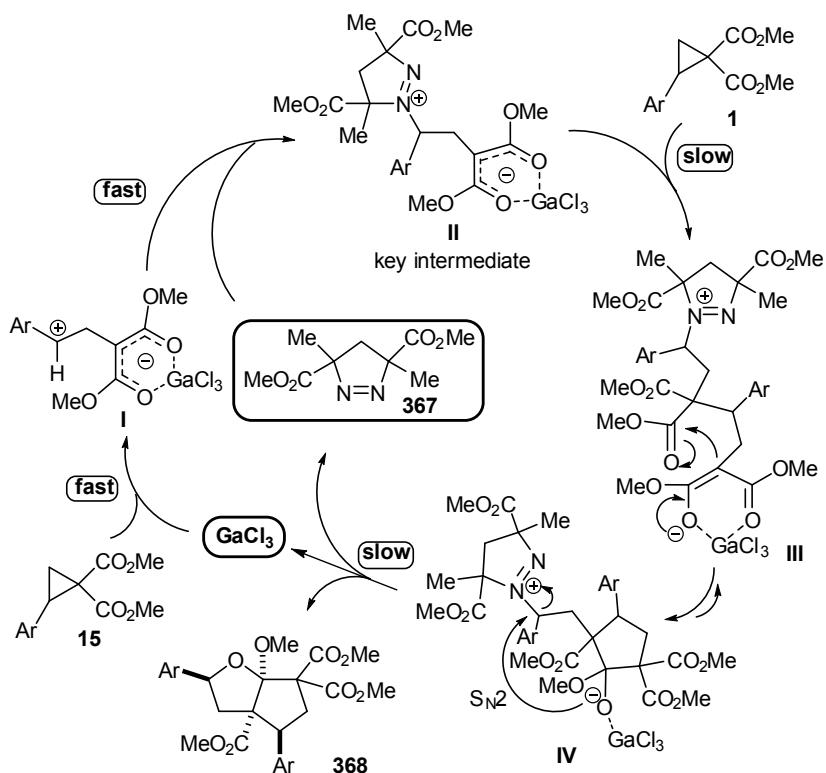


Схема 179. Вероятный механизм образования 2-оксацикло[3.3.0]октанов как результат димеризации ДАЦ

двум карбоксилатным группам (интермедиат **I**), а органо-катализатора — в стабилизации его с образованием цвиттер-ионного интермедиата **II**, причем эти функции оказались способными выполнить, с одной стороны, лишь безводный GaCl₃, а с другой — пиразолины типа **367** (Схема 179) [427].



Глава 6. Реакции циклизации с участием функциональных групп

Выше было отмечено, что реакции циклизации являются одними из основных типов реакций в химии ДАЦ. Основные процессы циклоприсоединения и аннелирования подробно рассмотрены в предыдущих разделах. В этом разделе будут рассмотрены основные примеры и типы существующих реакций, приводящих к образованию циклических фрагментов за счет участия функциональных заместителей в акцепторной или донорной части ДАЦ. Как правило, такие процессы носят вторичный характер и реализуются после раскрытия циклопропанового кольца в виде различных каскадных превращений с участием тех или иных функциональных групп.

6.1. Реакции циклизации с участием акцепторного заместителя

О реакциях ДАЦ, ведущих к образованию новых циклических фрагментов за счет участия функциональных групп, уже упоминалось в предыдущем разделе при рассмотрении процессов димеризации 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов **15** под действием трихлорида галлия совместно с 1-пиразолин-3,5-дикарбоксилатом **367**. Основными продуктами этих реакций были замещенные 2-оксабициклооктаны **368** [427].

Заслуживает внимания необычный процесс взаимодействия 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с ароматическими альдегидами, протекающий через генерирование 1,2-цвиттер-ионного интермедиата под действием GaCl_3 . Данный процесс приводит к формированию 3,7-диоксабицикло[3.3.0]октанового скелета **369** путем присоединения двух молекул альдегида к

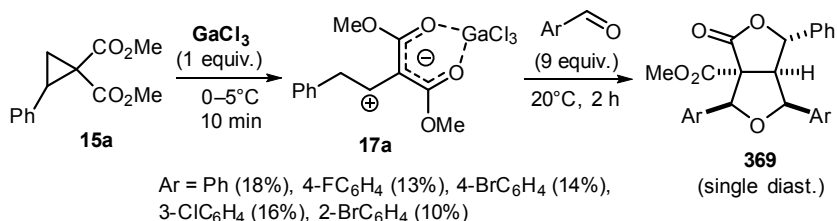


Схема 180. Взаимодействие 1,2-цвиттер-ионов **17** с ароматическими альдегидами

молекуле ДАЦ **15** с участием одной из сложноэфирных групп. Реакция представляет собой сложный анионно-катионный каскадный процесс, протекающий с формированием двух С—С- и двух С—О-связей, а также пяти стереоцентров. К сожалению, выходы целевых соединений **369** оказались не высокими, но сам процесс протекает с высокой диастереоселективностью и образованием только одного диастереомера (Схема 180) [428].

Механизм образования диоксабицикло[3.3.0]октанонов **369** представляет собой сложный каскадный процесс и является нетипичным для химии ДАЦ. На данном этапе исследований

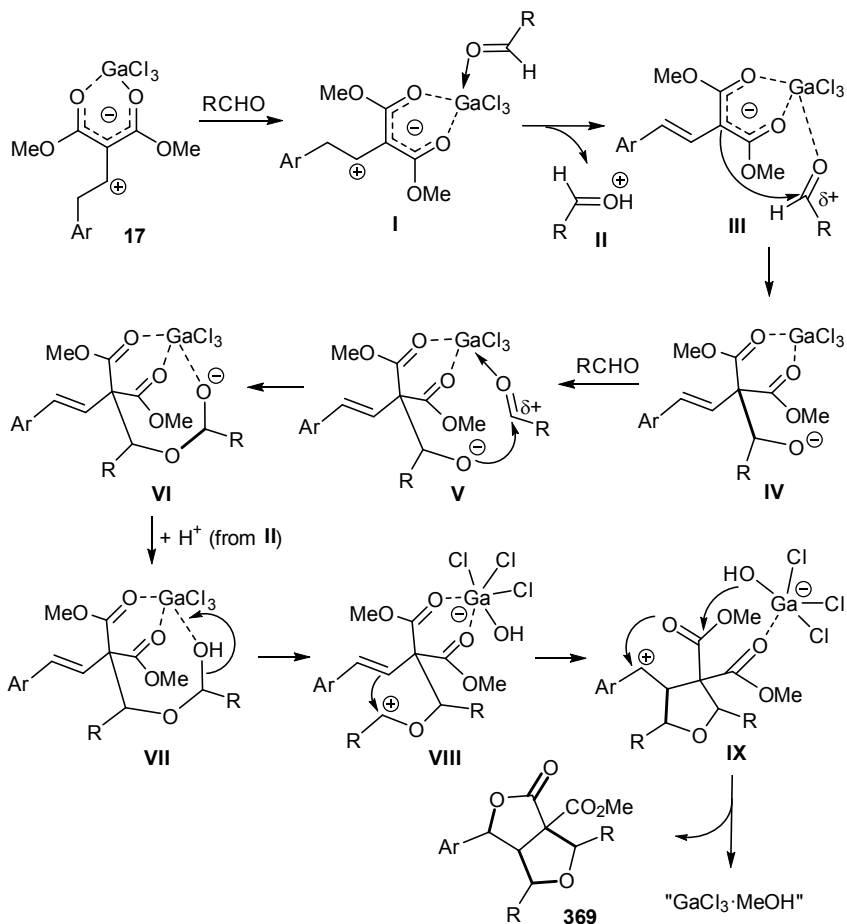


Схема 181. Вероятный механизм образования диоксабицикло[3.3.0]октанонов **369**



можно предложить лишь предварительную схему с рядом предположительных допущений (Схема 181) [428].

Образование лактонов с участием сложноэфирной группы происходит и при взаимодействии стирилмалонатов **344** с ароматическими альдегидами. Данный процесс, ведущий к образованию замещенных дигидропиранонов **370**, оказался весьма чувствительным к выбору подходящих кислот Льюиса и условий проведения реакции.

Лучшие результаты были продемонстрированы при использовании комплекса трифторида бора с этоксиэтаном в количестве 1.3–1.6 эквивалентов в качестве кислоты Льюиса и проведении реакции в дихлорэтано при 60 °С. В данном процессе был изучен широкий ряд замещенных стирилмалонатов и ароматических альдегидов под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и получен представительный ряд дигидропиранонов **370** (Схема 182) [136, 412–415].

Наиболее успешно эти реакции протекали для альдегидов с электроноакцепторными заместителями в арильном фрагменте (NO_2 , CN , CO_2Me , CHO или CF_3). Хорошо вступали в реакцию галоген-замещенные бензальдегиды, включая и иод-производные. Альдегиды с сильными донорными заместителями в ароматическом кольце реагировали хуже и с невысокой конверсией. Замечательно, что для образования дигидропиранонов **370** можно с успехом использовать и гетероароматические альдегиды, например фурановые и тиофеновые производные.

В данном процессе участвовали и замещенные в ароматическом кольце стирилмалонаты. Используя метил- и галоген-замещенные стирилмалонаты, включая дизамещенные, а также (1-нафтил)винилмалонат получали дигидропираноны **370** с переменными выходами. Следует отметить, что практически все

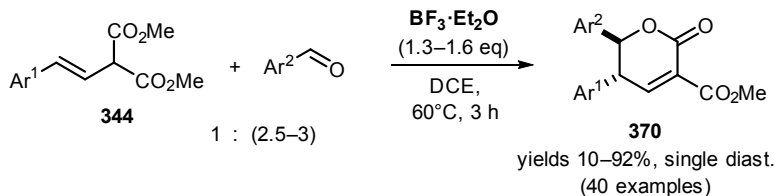


Схема 182. Образование дигидролактонов **370** при взаимодействии стирилмалонатов с альдегидами

дигидропираноны можно выделить путем кристаллизации (или осаждения) из реакционной смеси (Et_2O или смеси Et_2O —петролейный эфир) без использования хроматографии [412].

Для создания азотистых гетероциклов с двумя и более атомами азота интерес представляют реакции сочетания ДАЦ **15** с субстратами, содержащими несколько атомов азота. Известно несколько реакций циклизации с такими субстратами, как замещенные мочевины, гидразины, пиримидины и др. Как правило, в такого рода реакциях электроноакцепторный заместитель принимает участие лишь на второй стадии процесса.

Так, разработан подход к [3+3]-сочетанию ДАЦ **15** с бензилоксимочевинами **371**, протекающий в виде двух последовательных стадий: раскрытия циклопропанового кольца и циклизации. Процесс можно осуществлять как в двухстадийном, так и в одnoreакторном вариантах. Выходы образующихся замещенных тетрагидропиримидинов **372** достигают 95% (Схема 183) [429].

Не менее интересен разработанный также метод синтеза тетрагидро-1*H*-пиримидо[4,5-*b*]азепин-2,4,8(3*H*)-трионов **373** путем последовательного раскрытия трехчленного цикла в ДАЦ **15** по реакции с пиримидин-2,4(1*H*,3*H*)-дионами **374** при использовании на первой стадии трифлата скандия(III), а затем метоксида натрия для осуществления процесса циклизации.

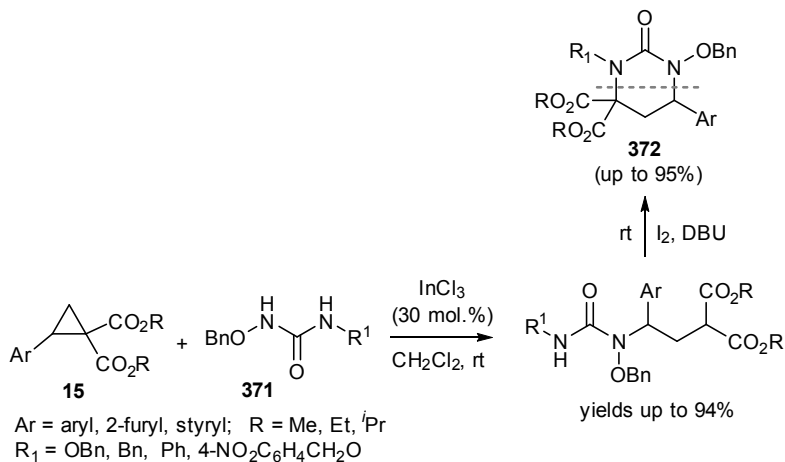


Схема 183. Двухстадийной процесс циклизации ДАЦ и BnO-мочевин **371**

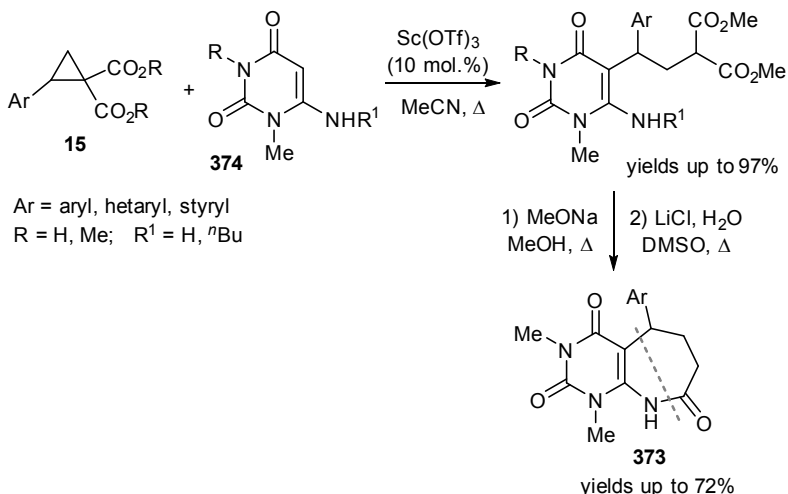


Схема 184. Двухстадийной процесс циклизации ДАЦ с пиримидинами **374**

Данный процесс реализован для ДАЦ, содержащих донорные заместители в ароматическом фрагменте (Схема 184) [430].

Осуществлен также двухстадийный метод синтеза гексагидропиридинов **375** путем взаимодействия ДАЦ **15** с фенилгидразином, катализируемый перхлоратом никеля(II), с последующей циклизацией по сложноэфирной группе. Серия подобных превращений была использована и для синтеза

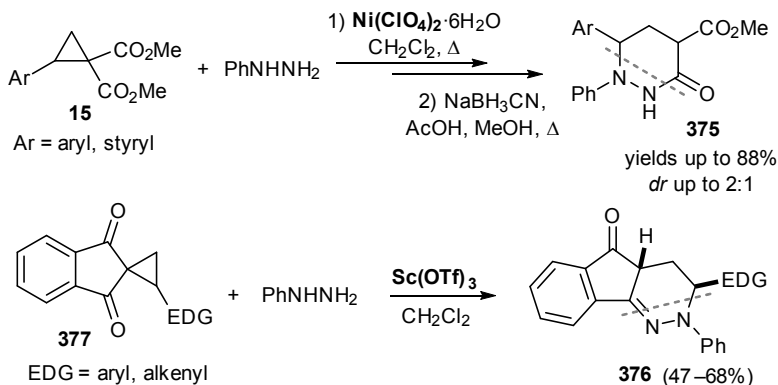


Схема 185. Реакции циклизации ДАЦ с фенилгидразином

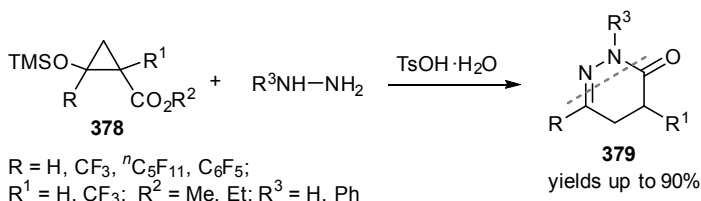


Схема 186. Реакции циклизации ДАЦ **378** с гидразинами

тетрагидроинденопиридазинов **376**, исходя из спиро[циклопропанинденонов] **377** (Схема 185) [431, 432].

Замещенные гидразины использовались также в реакции с активированным циклопропаном **378** для синтеза пиридазинов **379**. Интересно, что исходные циклопропаны могут иметь в качестве заместителя перфторалкильную группу, что позволяет получать полифторированные пиридазины (Схема 186) [433].

Известен пример катализируемой MgI_2 реакции ДАЦ **15** с трехчленными гетероциклами, а именно с азиридинами, в которой вместо ожидаемого формального [3+3]-циклоприсоединения двух возможных 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов протекает более сложный каскадный процесс с участием сложноэфирной группы, сопровождающийся образованием производных фуropипиррола **380** (Схема 187) [434].

Серия реакций по типу домино-цикл-раскрытие-циклизация (DROC) на основе ДАЦ была использована в синтезе замещенных циклопентенов **381** и **382**. В реакции можно использовать широкий спектр ДАЦ, при этом конечные продукты образуются с высокими выходами. Примечательно, что введение в подобные реакции замещенных малондинитрилов приводит к региоизмерным циклопентенонам **382** с хорошими выходами и с высокой степенью диастереоселективности конечных продуктов (Схема 188) [435-437].

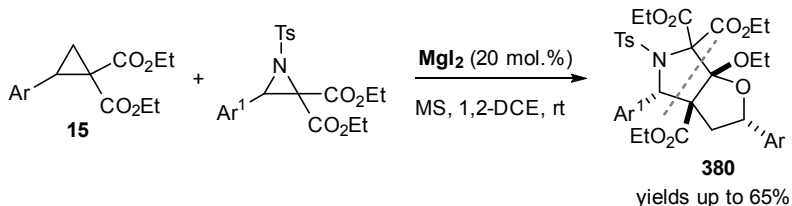


Схема 187. Каскадная реакция ДАЦ **15** с азиридинами

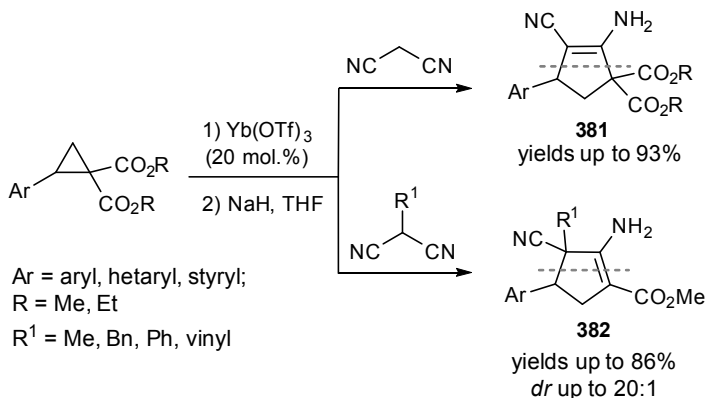


Схема 188. Реакции ДАЦ с малонодинитрилами

Известно, что аннелирование бензохинона с использованием ДАЦ **15** в присутствии SnCl_2 с последующим окислением продукта оксидом марганца(IV) приводит к производным 9-гидрокси-4*H*-циклопента[*b*]нафталин-4-она **383**. Последние были предложены в качестве новых красителей (Схема 189) [438].

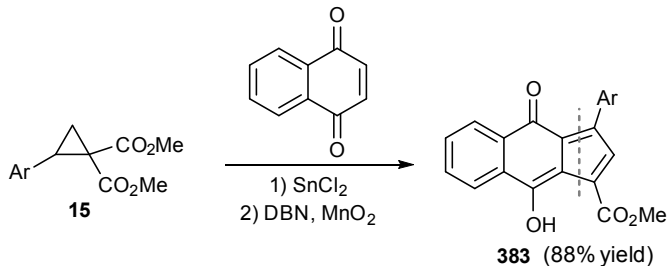


Схема 189. Реакции ДАЦ с нафтохиноном

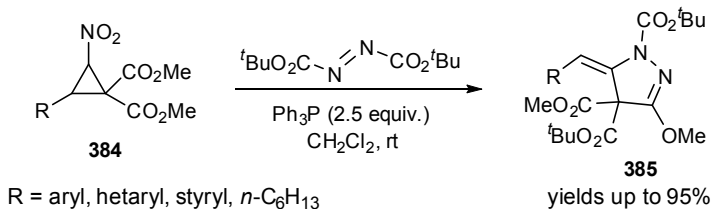


Схема 190. Реакция ДАЦ **384** с *трет*-бутилазидикарбоксилатом



Каскадная реакция ДАЦ **384** с диазенами с трансформацией сложноэфирных групп и образованием пиразолинов **385** наблюдалась в случае присутствия в составе ДАЦ **384** дополнительной акцепторной нитрогруппы и введения в реакцию трифенилфосфина. Конечные 2-пиразолины **385** были получены с высокими выходами и с хорошей диастереоселективностью (Схемы 190, 191) [439].

В отличие от рассмотренных выше реакций ДАЦ, протекающих под действием кислот Льюиса и вызывающих генерирование соответствующих цвиттер-ионных интермедиатов, в данном случае предполагается, что раскрытие трехчленного цикла происходит в результате промежуточного образования тетразамещенных циклопропильных анионов в процессе

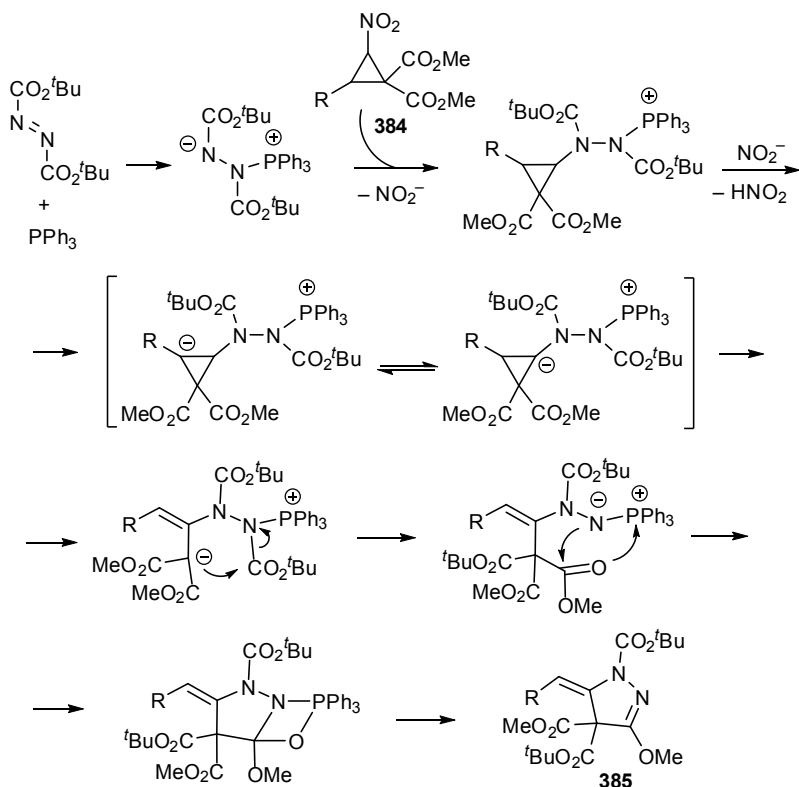


Схема 191. Предполагаемый механизм реакции с участием трет-бутилазидикарбоксилата и PPh_3



формального замещения нитрогруппы фосфониогидразинильным интермедиатом (Схема 191) [439].

Часто реакции циклизации ДАЦ с участием акцепторного заместителя протекают в случае, когда одним из акцепторных заместителей является кето- или цианогруппа. Известны, например, необычные превращения подобных ДАЦ в реакциях с фенолами и азотсодержащими гетероциклами, протекающие в виде каскада реакций раскрытие/циклизация. Так, взаимодействие ДАЦ **386** с замещенными фенолами, содержащими донорные группы, протекает в присутствии $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ как формальное $[4+2]$ -аннелирование, где исходный циклопропилкетон действует как C_4 -компонент. Выходы дигидронафталинов **387** высоки и достигают 98%. Интересно отметить, что в аналогичной реакции с 2,6-диметилфенолом ДАЦ **386** выступает уже как пятиатомный синтон и также с хорошими выходами приводит к образованию спиросочлененных непредельных соединений **388** (Схема 192) [440].

Наличие карбонильной группы в акцепторном фрагменте ДАЦ позволяет проводить каскадные реакции раскрытия/циклизации в одну стадию. Так, серия подобных реакций наблюдалась при превращении циклопропанов **389** в присутствии аминов. В процесс эффективно вовлекался как широкий спектр циклопропанов, так и аминов. Выходы конечных пирролинов **390** составляли до 96% (Схема 193) [441].

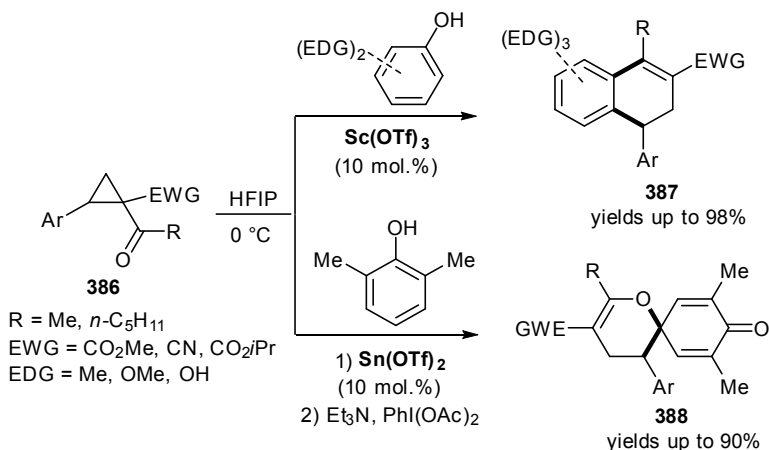


Схема 192. Реакции циклизации ДАЦ **386** с фенолами



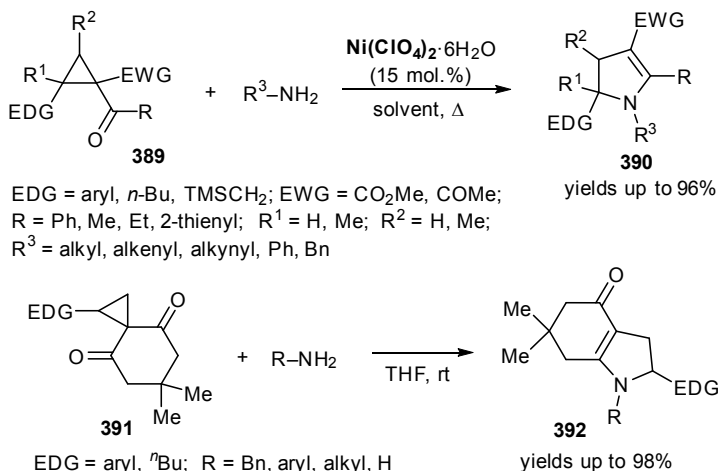


Схема 193. Каскадные превращения карбонилсодержащих циклопропанов с аминами

Аналогичные стадии раскрытия/циклизации наблюдались и для ДАЦ **391** в присутствии аминов. При этом в качестве акцептора использовали ДАЦ с циклогексан-1,3-дионовым фрагментом, а процесс протекал без катализатора с отличными выходами пирролинов **392** (Схема 193) [442].

Взаимодействие ДАЦ **386** с азотсодержащими гетероциклами **393** или **394** в присутствии *p*-TsOH в качестве кислоты Бренстеда приводит к образованию соединений **395** или **396** как продуктов [4+2]-аннелирования (Схема 194) [443]. Реакция также протекает по типу конденсации с отщеплением молекулы воды и ДАЦ в этом случае действует как C₄-синтон. В аналогичной реакции ДАЦ **386** с 3-алкил(арил)индолами в качестве кислоты Бренстеда использовали (PhO)₂P(O)NHTf, при этом несмотря на более жесткие условия (нагревание в толуоле при 100 °С) процесс протекал региоселективно и выходы конечных продуктов **397** достигали 94% (Схема 194) [444].

Наличие реакционноспособных цианогрупп в акцепторной части ДАЦ позволяет проводить каскадные превращения с различными субстратами. Например, реакция циклопропана **398** с ароматическими имидами в присутствии Co(ClO₄)₂ приводит к образованию полизамещенных пирролов **399** с выходами до 82% (Схема 195) [445].



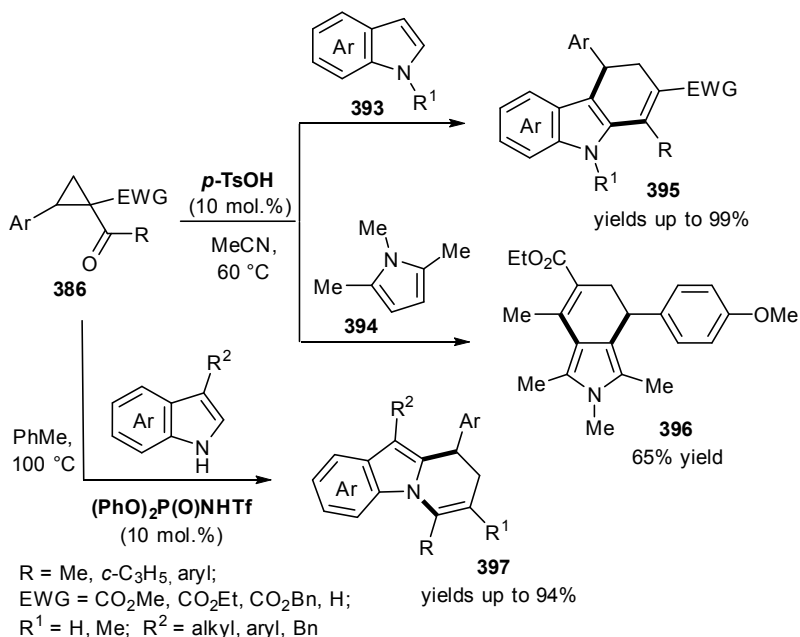


Схема 194. Примеры реакций циклизации ДАЦ **386** с азотсодержащими гетероциклами

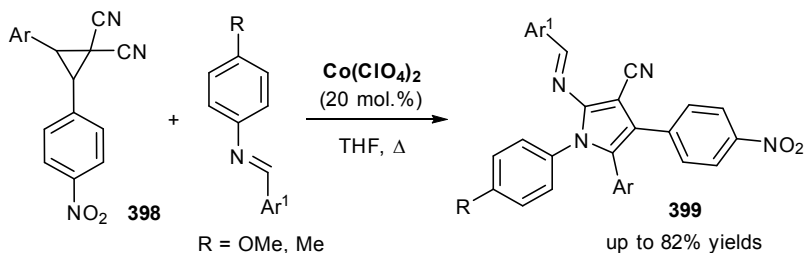


Схема 195. Реакции циклизации 1,1-дицианоциклопропанов **398** с ароматическими имидами

Необычно протекает циклодимеризация ДАЦ **400** с нитрильными группами под действием Et_3N , в результате которой в одну стадию получают полизамещенные производные индолизина **401** с хорошими выходами (Схема 196) [416]. Взаимодействие ДАЦ **400** с тиомочевинной приводит к



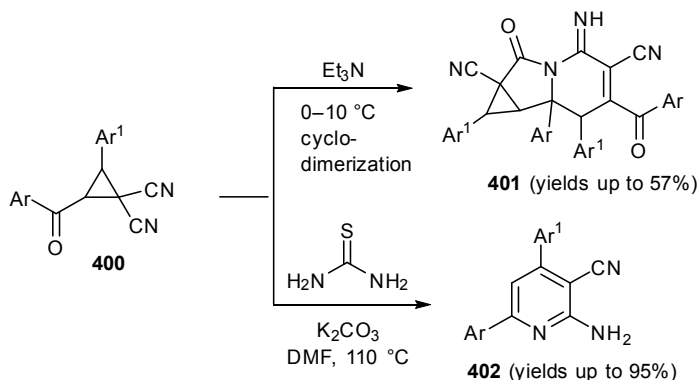


Схема 196. Каскадные превращения 1,1-дицианоциклопропанов **400**

образованию замещенных пиридинов **402**. В этой реакции может участвовать широкий круг исходных субстратов с ароматическими заместителями, а выходы конечных продуктов **402** достигают 95% (Схема 196) [446].

Необычным примером формального [3+2]-циклоприсоединения является взаимодействие ДАЦ **77** с альдегидами. Реакция реализована под действием DABCO в отсутствие растворителей и приводит к полизамещенным фуранам **403**, в которых сохраняется цианогруппа в боковой цепи (Схема 197) [120].

Использование серосодержащих соединений в реакциях раскрытия/циклизации ДАЦ позволяет получить ряд полизамещенных сероорганических соединений в одну стадию. Для обеспечения этих превращений необходимо наличие цианогруппы в акцепторном фрагменте циклопропана. В этом случае, например, циклопропан **77** в реакции с тиомочевинной под действием DBU в качестве основания выступает как C_4 -синтон и приводит к образованию полизамещенных тиюфенов **404** как

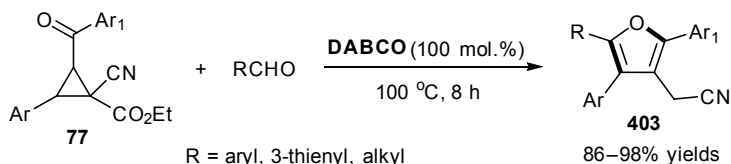


Схема 197. [3+2]-Циклоприсоединение ДАЦ с альдегидами в присутствии DABCO

продуктов [4+1]-циклизации, выходы которых достигают 94% (Схема 198) [447]. В свою очередь реакция Гевальда с циклопропанами **405** позволяет получить ряд замещенных аминотиофенов **406** с достаточно высокими выходами [448].

Синтез тиюфлавонов **408**, либо тиюфлавотионов **409** можно осуществить при взаимодействии 2-галогенбензоилзамещенного ДАЦ **407** с ксантаном в присутствии диацетата меди. В зависимости от условий реакции получают продукты аннелирования (тиофлавоны **408** либо тиюфлавотионы **409**) достаточно высокими выходами (Схема 199) [449]. Реакция протекает с широким кругом ДАЦ, содержащих в ароматическом кольце как донорные, так и акцепторные группы, и включает образование тиолата/раскрытие цикла/декарбоксилирование по Крапчо [449].

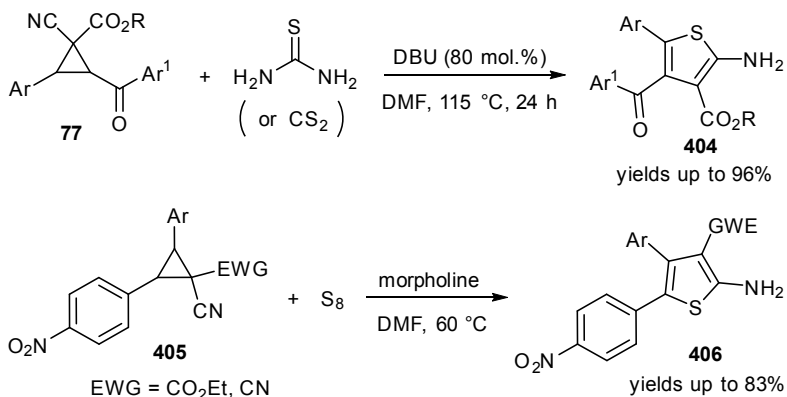


Схема 198. Реакции цианозамещенных ДАЦ с серосодержащими реагентами

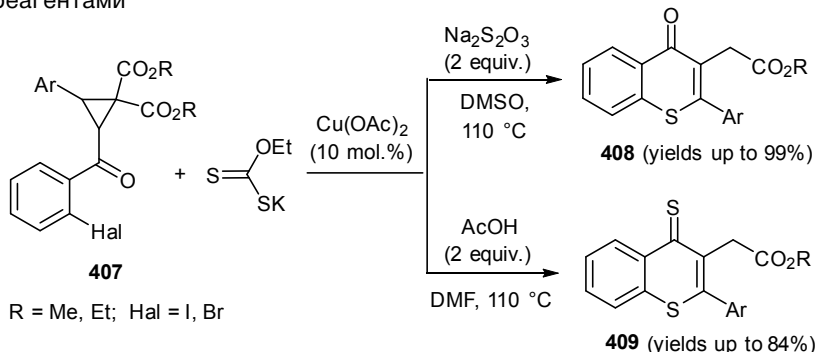


Схема 199. Реакции ДАЦ с ксантаном



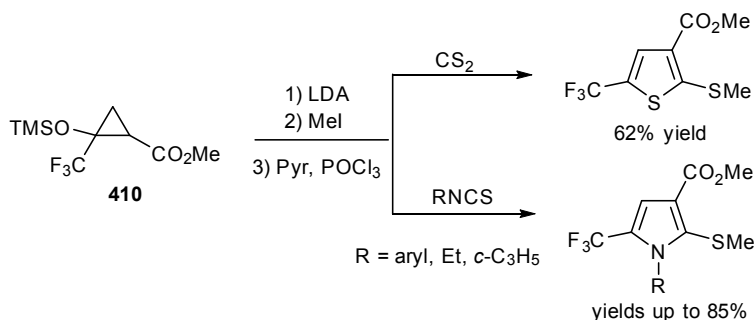


Схема 200. Реакции TMSO-замещенных циклопропанов с серо-содержащими реагентами

По типу формального [3+2]-циклоприсоединения происходит начальное взаимодействие TMSO-замещенных циклопропанов **410** с сероуглеродом или изотиоцианатами с последующим превращением образующихся пятичленных циклов в стабильные производные тиафена или пиррола (Схема 200) [450].

6.2. Реакции циклизации с участием донорного заместителя

Известен ряд работ, в которых в качестве реакционного центра использовались 2-арилциклопропандикарбоксилаты, замещенные по *орто*-положению ароматического кольца. Так, продемонстрирован подход к синтезу циклических нитронатов **411** путем C—C-сочетания *орто*-бромзамещенного ДАЦ **15b** и первичных нитросоединений при катализе комплексами $\text{Pd}(0)$. Продукты реакции — циклические аннелированные нитронаты **411**, полученные с выходами до 82%, использовали в дальнейших превращениях, в том числе в реакциях их циклоприсоединения (Схема 201) [451].

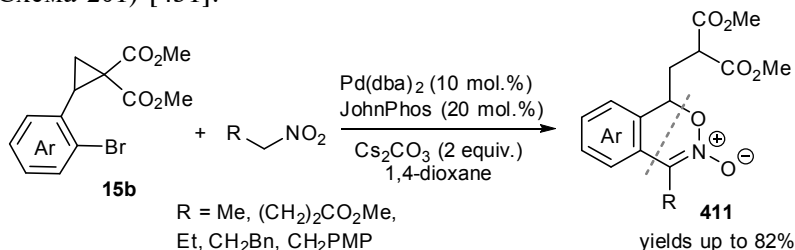


Схема 201. Формальное [3+3]-аннелирование *орто*-бромарилциклопропанов с нитросоединениями

Кроме того, изучено формальное [4+2]-циклоприсоединение ДАЦ **15g**, содержащих ОН-группу в *орто*-положении, к терминальным алкенам и диенам. Процесс эффективно протекает в присутствии комплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, причем в реакцию вступает достаточно широкий круг непредельных углеводородов, приводя к образованию производных хромана **412** (Схема 202) [115]. Следует отметить, что в обоих рассмотренных превращениях в формировании циклического фрагмента участвует лишь один атом углерода бывшего циклопропанового кольца.

Ацетиленовая группа в *орто*-положении также используется для расширения функциональных возможностей 2-арилциклопропандикарбоксилатов. Так, тандемной комбинацией стадий раскрытия трехчленного цикла в ДАЦ **413** и клик-сочетания азидов с тройной связью получена серия конденсированных производных триазола **414** (Схема 203) [452]. Аналогичной тандемной реакцией *орто*-ацетиленсодержащих циклопропанов **415** с аминами был получен ряд производных изохинолина **416**. Процесс основан на раскрытии циклопропана аминами с последующей циклизацией по тройной связи и требует двойного катализа солями Ni(II) и Cu(I)/Ag(I) . Реакция успешно протекает с донорными заместителями, тогда как акцепторные заместители в ароматическом кольце амина и дополнительные заместители в арильном фрагменте ДАЦ снижают выход образующихся дигидроизохинолинов **416** (Схема 203) [453].

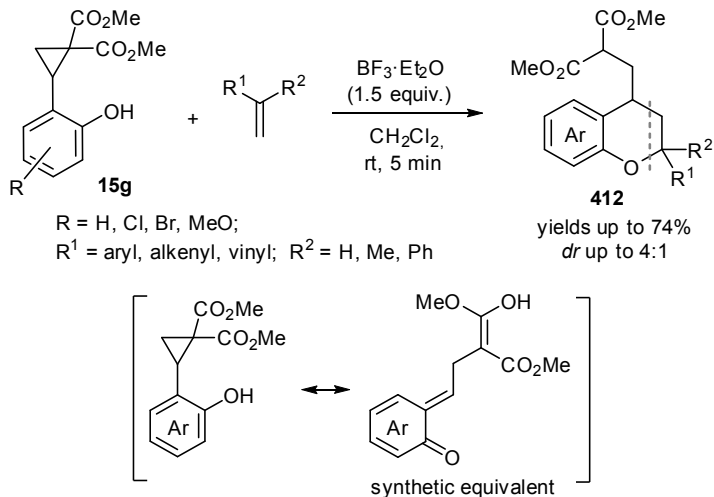


Схема 202. Формальное [4+2]-аннелирование *орто*-гидроксиарил-циклопропанов алкенами

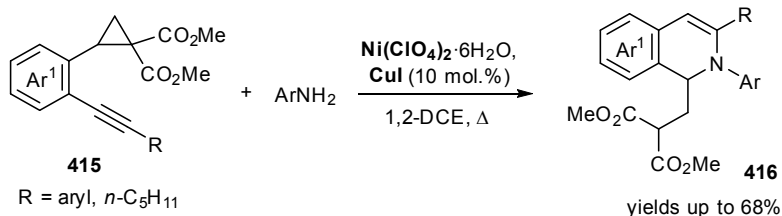
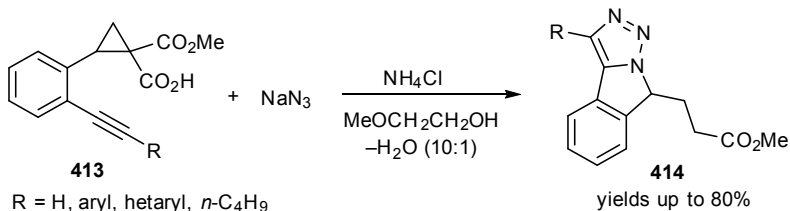


Схема 203. Реакции циклизации (2-этинилари́л)циклопропан-1,1-дикарбоксилатов с NaN₃ и аминами

Интересные каскадные циклизации наблюдались в реакциях с субстратами, содержащими фурановый фрагмент. Так, взаимодействие 3,4,5-(триметоксифенил)- и 2-тиенилзамещенных циклопропан-1,1-дикарбоксилатов **15m,t** с 2,5-диметилфураном в присутствии SnCl₄ протекает по реакции каскадного циклоприсоединения с образованием тетрациклической системы гексагидро-3,5-метаноциклопента[с]изохромена **417**. Еще одна тетрациклическая аннелированная система, гексагидро-3*H*-5,8-метаноциклопента[а]азулен **418**, была получена реакцией цикlopentadiена с (5-метил-2-фурил)циклопропандикарбоксилатом **15f**. В этой реакции

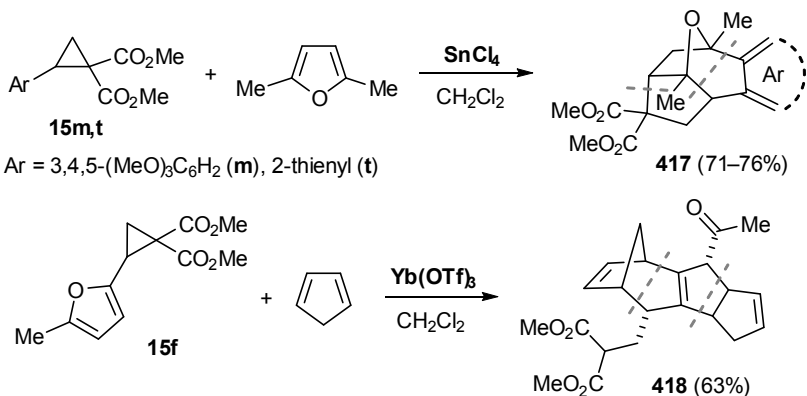


Схема 204. Реакции циклизации с участием производных фурана

происходило раскрытие фуранового цикла и присоединение второй молекулы цикlopentadiена (Схема 204) [371, 392].

Наличие в донорной части ДАЦ реакционноспособной альдегидной группы также способствует протеканию различных реакций циклизации. Так, взаимодействие ДАЦ **419** с α,β -ненасыщенными соединениями **93** или **420** в присутствии ННС протекает как формальное [2+4]-циклоприсоединение с почти количественными выходами конечных соединений **421** и **422**, причем с высокой степенью энантио- и диастереоселективности (Схема 205) [127]. В этих превращениях циклопропан-1,1-дикарбоксилат **419** выступает в качестве двухуглеродного синтона, в котором при формировании цикла задействованы альдегидный атом углерода и лишь один атом циклопропанового кольца.

Удаление альдегидной группы от циклопропанового кольца, как это имеет место в ДАЦ **423**, позволяет использовать его в качестве трехуглеродного синтона. Так, взаимодействие ДАЦ **423** с производными изатина **424**, успешно протекающее в присутствии ННС по карбонильной группе изатина, приводит к спиросочлененным аддуктам **425**, формально отвечающим продуктам [3+2]-циклоприсоединения (Схема 206) [126].

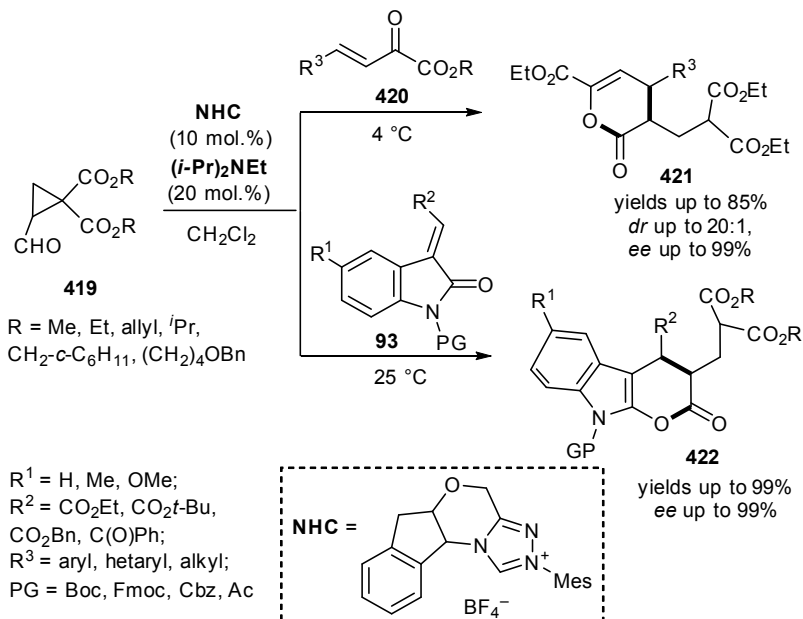


Схема 205. Реакции циклизации ДАЦ **419** с акцепторами Михаэля

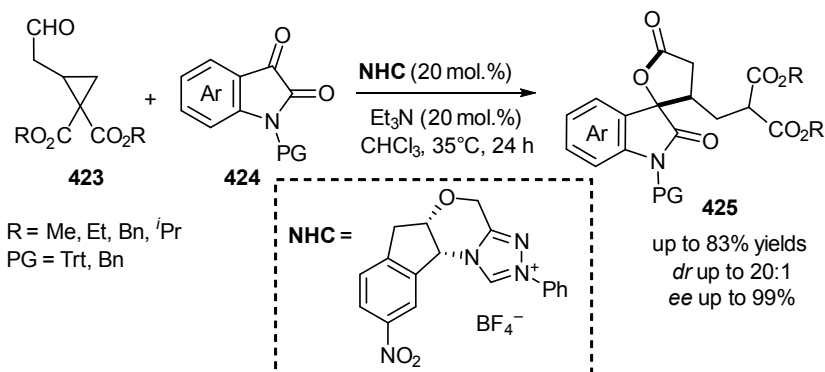


Схема 206. Реакция циклизации ДАЦ **423** с производными изатина

Наконец, определенный интерес вызывают реакции бисциклопропанов **426** с аминами, в результате которых тетрагидрофурановый фрагмент бисциклопропанов **426** трансформируется в пиррольный, приводя к образованию соединений **427** и **428**. При этом образование монопирролов **427** происходит лишь в том случае, когда $\text{R}^1 = \text{H}$ и наиболее эффективно с акцепторными аминами, тогда как образование биспирролов **428** характерно практически для всех рассмотренных бисциклопропанов **426** (Схема 207) [454].

Был предложен возможный механизм протекания этих каскадных превращений. Он заключался в том, что последовательность стадий, приводящих к биспирролам **428**, инициируется образованием иминных фрагментов (схема 208, путь А), которые действуют как более сильные акцепторы по

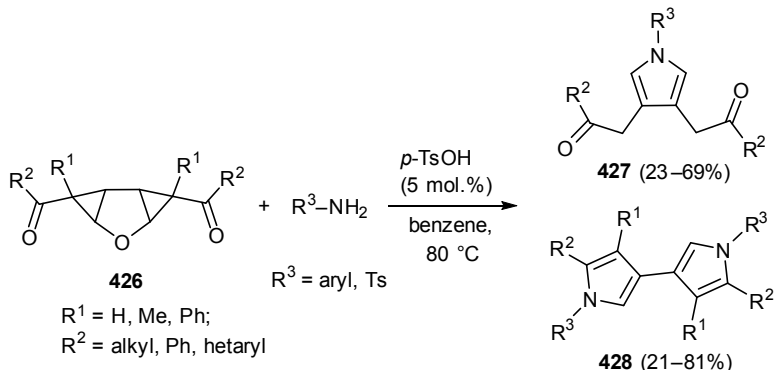


Схема 207. Каскадные превращения бисциклопропанов **426** с аминами



сравнению с кетонами, что приводит к трансформации трехчленного цикла в пятичленный. Далее 2,3-дигидропиррол, имеющий высокую склонность к ароматизации, превращался в желаемый биспиррол **428**. Образование побочного продукта **427**, наблюдаемое только в случае $R^1 = H$, объясняется нуклеофильной атакой амина на активированный циклопропан по типу Михаэля, что далее сопровождается более сложной серией превращений (схема 208, путь *Б*).

В литературе имеется и ряд других необычных превращений ДАЦ, которые затрагивают несколько заместителей в циклопропановом фрагменте, при этом непременно вызывая его раскрытие с образованием других циклических соединений. Так, например, взаимодействие хлорсодержащего циклопропана **429** с сульфоилиминами с различным размером гетероцикла **430** и **431** протекает не только с участием двух заместителей в циклопропане, но и с модификацией гетероциклического субстрата, приводя, с одной стороны, к образованию цикlopентахроменов **432**, а с другой — к образованию тиазепинов **433**. При этом, если в реакцию вступает шестичленный сульфоилимин **430**, то селективно образуются соединения **432**, не содержащие сульфамидного фрагмента в молекуле. Напротив,

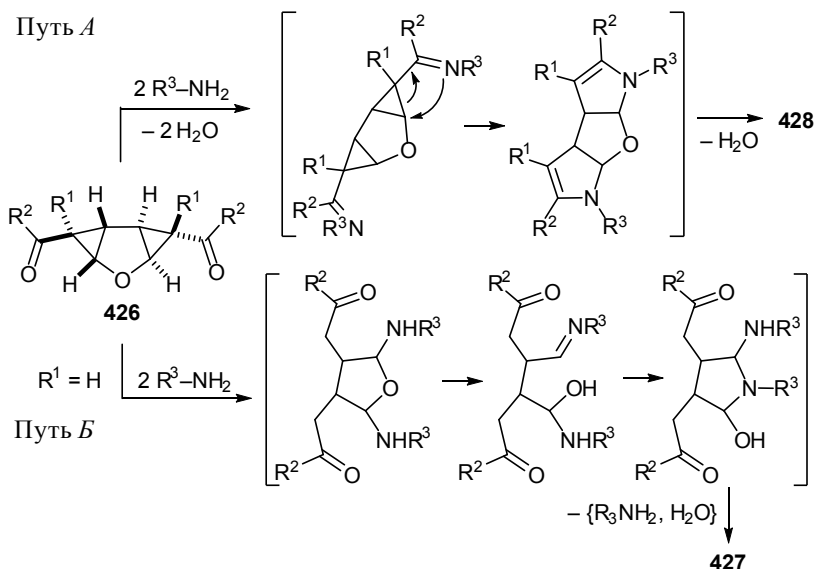


Схема 208. Предполагаемый механизм превращения бисциклопропанов **426** с аминами



в случае использования пятичленных производных **431** реакция протекает с сохранением сульфамидного фрагмента, который в результате встраивания двухуглеродного синтона из ДАЦ **429** оказывается в семичленном цикле образующихся тиазепинов **433** (Схема 209) [455].

В другой серии превращений взаимодействие ароил-замещенных донорно-акцепторных циклопропанов **434** с двумя эквивалентами замещенных 1-нафтиламинов в присутствии каталитического количества трифлата скандия(III) позволяет синтезировать замещенные дибензо[*c,h*]акридины **435** с выходами 50–70% (Схема 210) [456]. В данном превращении исходный ДАЦ теряет значительную свою часть в виде ароилметилмалоната.

Ключевыми стадиями этого превращения является образование нуклеофильных продуктов раскрытия цикла из ДАЦ и 1-нафтиламинов, а также их последующая фрагментация и

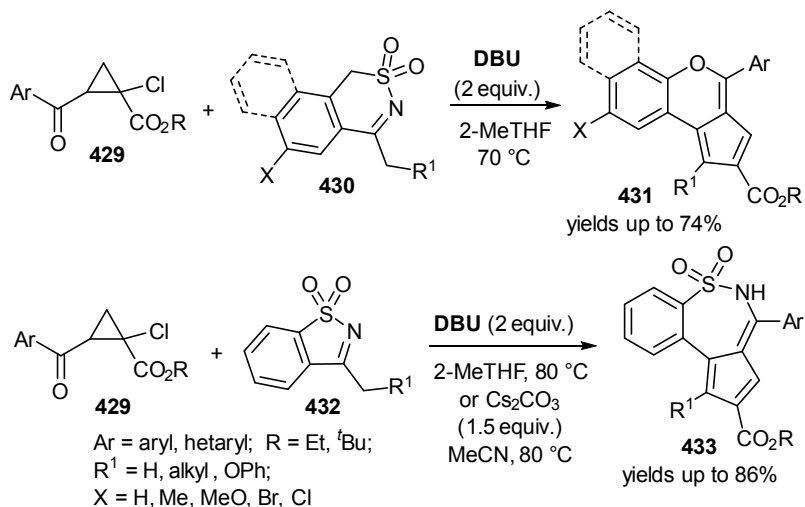


Схема 209. Реакции ДАЦ **429** с сульфонилиминами

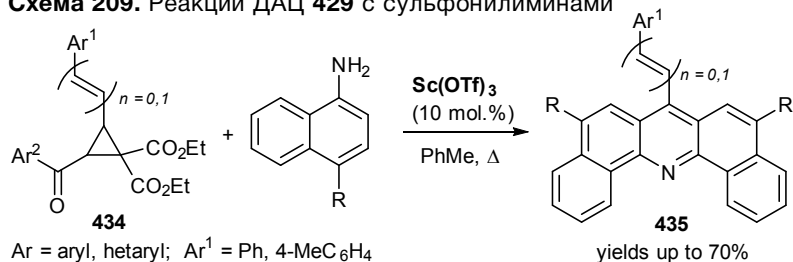


Схема 210. Реакции ДАЦ **434** с 1-нафтиламинами



циклизация (Схема 211). По-существу, в данном превращении при образовании гетероциклического фрагмента ДАЦ **434** выступает лишь в качестве C_1 -синтона.

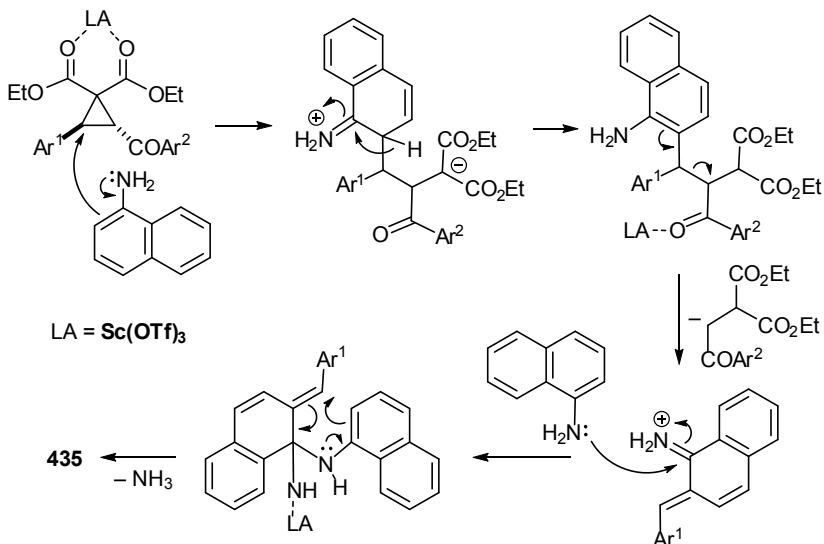


Схема 211. Вероятный механизм взаимодействия ДАЦ **434** с 1-нафтил-аминами

Наконец, недавно предложен интересный вариант построения гетероциклического фрагмента на основе последовательного присоединения нуклеофилов к активированному ДАЦ. В частности, сообщается о простом и эффективном пути получения дитиолонов **436**, исходя из донорно-акцепторных циклопропанов и *para*-толуолтиосульфата калия, выступающего в качестве формальной вставки дисульфидного фрагмента (Схема 212) [457].

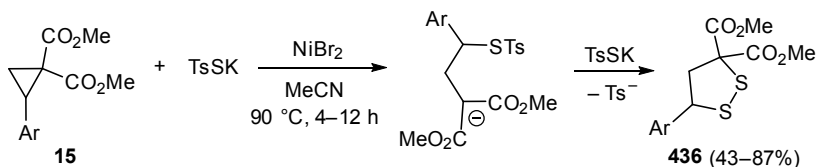


Схема 212. Каскадный синтез дитиолонов **436**

Используя эту методологию, дитиоланы **436** были синтезированы с выходами от умеренных до хороших и с высокой толерантностью к функциональным группам.



Заключение

Представленный материал о химическом поведении донорно-акцепторных циклопропанов свидетельствует о том, что в настоящее время данное направление переживает бурное развитие и привлекает пристальное внимание исследователей. С одной стороны, был открыт ряд новых реакций ДАЦ, раскрывающий их большой синтетический потенциал. С другой стороны, на основе известных превращений ДАЦ были разработаны методы получения различных ациклических, карбо- и гетероциклических соединений, которые стали активно использовать в направленном синтезе природных и биологически активных соединений и их аналогов. В результате широкого спектра исследований ДАЦ эта область органической химии выделилась в самостоятельное направление.

Донорно-акцепторные циклопропаны, в которых напряженный трехчленный цикл активирован вицинально расположенными акцепторными и донорными заместителями, относятся к классу мультицентровых реагентов и обладают широким спектром синтетического применения. При активации ДАЦ, в частности кислотами Льюиса или Бренстеда, происходит раскрытие трехчленного цикла, что сопровождается их дальнейшим участием в широком круге различных процессов, в том числе циклоприсоединения и аннелирования, различных перегруппировках, реакциях димеризации и т.п. При этом одними из самых характерных и изученных в химии ДАЦ являются реакции циклоприсоединения и аннелирования, в первую очередь с участием в них ДАЦ в качестве 1,3-диполей, которые стали универсальными трехуглеродными строительными блоками в органическом синтезе. Так, донорно-акцепторные циклопропаны легко активируются различными агентами, прежде всего кислотами Льюиса, что приводит к раскрытию трехчленного цикла и образованию 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов, которые вступают в различные реакции $[3+n]$ -циклоприсоединения/аннелирования, циклодимеризации, в том числе в сложные домино-процессы. Среди реакций 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов наиболее распространены реакции формального $[3+2]$ -, $[3+3]$ - и $[4+3]$ -циклоприсоединения с различными ненасыщенными субстратами, которые обычно протекают с высокой регио- и диастереоселективностью и приводят к исключительно широкому спектру различных классов карбо- и гетероциклических соединений. Кроме того,



разработано несколько методов асимметрического катализа реакций циклоприсоединения ДАЦ, при которых используют различные катализаторы с хиральными лигандами. Представленный в монографии материал позволяет рассматривать реакции циклоприсоединения и аннелирования с участием ДАЦ как потенциально общие методы синтеза различных карбо- и гетероциклических соединений.

Новым многообещающим направлением вовлечения ДАЦ в процессы циклоприсоединения и аннелирования являются реакции, протекающие с участием не 1,3-, а 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов. Уникальными активаторами для генерирования этих интермедиатов оказались соединения галлия. Необходимо отметить, что многие из реализуемых процессов протекают исключительно только в присутствии соединений галлия, а альтернативные методы использования других металлов на данный момент пока не известны.

Следует отметить, что подход по генерированию 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов под действием галогенидов галлия не ограничивается использованием ДАЦ. Важным продолжением этого подхода стало расширение используемых субстратов на донорно-акцепторные алкены, в частности замещенные метилиденмалонаты. В этой части галлий поистине проявляет все свои уникальные возможности и открывает доступ к огромному классу новых процессов, фактически невозможных без его участия. В развитие этой области один из основных вкладов внесла наша научная группа. Так, нами было показано, что взаимодействие метилиденмалонатов с галогенидами галлия приводит к сложным ионным галлиевым комплексам состава лиганд/металл 3:4, которые являются синтетическими эквивалентами 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов и реагируют схожим образом. Следует отметить, что в присутствии соединений других металлов, как правило, получаются комплексы иного типа и, соответственно, имеющие иную реакционную способность.

Создание простых и эффективных методов синтеза ДАЦ позволило сделать их доступными соединениями. Благодаря этому в последние 10-15 лет химия ДАЦ получила бурное развитие, были открыты новые интермедиаты, образующиеся при активации ДАЦ, изучены направления их дальнейших превращений, на основе которых созданы методы синтеза широкого круга органических соединений самых разных классов. Использование новых комбинаций донорных и акцепторных



заместителей в ДАЦ открыло доступ к новым структурным фрагментам. Применение асимметрического катализа в реакциях циклоприсоединения позволило провести ряд превращений в энантиоселективном варианте. Кроме того, активно изучаются синтетические возможности известных типов превращений ДАЦ, развиваются методы направленного синтеза соединений с определенными фрагментами. Реакции на основе ДАЦ стали активно использоваться в полном синтезе природных и биологически активных соединений с пятичленными гетероциклами. Внутримолекулярные реакции циклоприсоединения с участием фрагмента ДАЦ позволили легко создавать сложные бициклические структуры.

В настоящее время отчетливо проявились задачи в химии ДАЦ, которые предстоит решать уже в ближайшем будущем. Так, широкое поле для исследований открывают неизученные до сих пор комбинации донорных и акцепторных заместителей в ДАЦ. Можно ожидать, что исследования в области химии ДАЦ будут продолжаться и в направлении изучения круга интермедиатов, образующихся в процессе активации ДАЦ, и более глубокого понимания механизма реакций с их участием, которое позволит прояснить, как возникают регио-, стерео- и энантиоселективность в этих превращениях и сформулировать основные требования к донорным и акцепторным заместителям и реагентам для активации ДАЦ. Для большого числа уже изученных превращений предстоит изучить возможности асимметрического катализа для создания их энантиоселективных модификаций. Особое внимание в области реакций циклоприсоединения/аннелирования необходимо уделять реакциям, приводящим к труднодоступным полифункционализированным соединениям с шести- и семичленным кольцами, и созданию общих методов синтеза таких соединений, а также вовлечению ДАЦ в новые процессы циклоприсоединения и аннелирования, основанные на генерировании галлиевых 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов. Данное направление сейчас активно развивается и занимает очень значимые позиции в современной химии. И, наконец, актуальным является создание общих подходов к синтезу соединений различных классов на базе известных превращений ДАЦ. В результате такие исследования, сочетающие фундаментальную и практическую значимость синтетического потенциала реакций с участием ДАЦ, будут определять дальнейшее развитие этой области органической химии в ближайшие годы.



Список литературы

1. *Cyclopropanes in Organic Synthesis*. / Kulinkovich O. G. - Hoboken, New Jersey: Wiley, 2015.
2. *Донорно-акцепторные циклопропаны. Синтез и реакции димеризации*. / Менчиков Л. Г., Новиков Р. А., Томилов Ю. В. - Москва: ИОХ РАН, 2016. - 160 с.
3. *Chiral Sulfur Ligands: Asymmetric Catalysis (RSC Catalysis Series)*. / Pellissier H. - Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2009.
4. *Terpenes*. / Breitmaier E. - Weinheim: Wiley, 2006.
5. *Natural Products: Phytochemistry, Botany and Metabolism of Alkaloids, Phenolics and Terpenes*. / Matsumura E., Matsuda M., Sato F., Minami H.; Eds: Ramawat K. G., Mérillon J.-M. - Berlin, Heidelberg: Springer, 2013.
6. Crombie L., Elliott M. *Chemistry of the Natural Pyrethrins* // Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe / Progress in the Chemistry of Organic Natural Products / Progrès dans la Chimie des Substances Organiques Naturelles / Zechmeister L. - Vienna: Springer, 1961. - C. 120-164.
7. Yamada K., Ojika M., Kigoshi H. *Isolation, Chemistry, and Biochemistry of Ptaquiloside, a Bracken Carcinogen* // Angewandte Chemie International Edition. - 1998. - T. 37, № 13-14. - C. 1818-1826. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980803)37:13/14<1818::AID-ANIE1818>3.0.CO;2-8
8. Boger D. L., Johnson D. S. *CC-1065 and the Duocarmycins: Understanding their Biological Function through Mechanistic Studies* // Angewandte Chemie, International Edition in English. - 1996. - T. 35, № 13-14. - C. 1438-1474. DOI: 10.1002/anie.199614381
9. Keglevich P., Keglevich A., Hazai L., Kalaus G., Szantay C. *Natural Compounds Containing a Condensed Cyclopropane Ring. Natural and Synthetic Aspects* // Current Organic Chemistry. - 2014. - T. 18, № 15. - C. 2037-2042. DOI: 10.2174/1385272819666140721190257
10. Schmeda-Hirschmann G., Tschritzis F., Jakupovic J. *Diterpenes and a lignan from Jatropha grossidentata* // Phytochemistry. - 1992. - T. 31, № 5. - C. 1731-1735. DOI: 10.1016/0031-9422(92)83137-N
11. Faust R. *Fascinating Natural and Artificial Cyclopropane Architectures* // Angewandte Chemie International Edition. - 2001. - T. 40, № 12. - C. 2251-2253. DOI: 10.1002/1521-3773(20010618)40:12<2251::AID-ANIE2251>3.0.CO;2-R
12. *Topics in Current Chemistry 207. Small Ring Compounds in Organic Synthesis VI*. / Salaün J.; Ed. de Meijere A. - Berlin, Heidelberg: Springer, 2000.



13. *The Chemistry of the Cyclopropyl Group. Volume 1. Chemistry of Functional Groups.* / Rappoport Z. - Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore: Wiley, 1987. Chemistry of Functional Groups.
14. Fan Y.-Y., Gao X.-H., Yue J.-M. *Attractive natural products with strained cyclopropane and/or cyclobutane ring systems* // Science China Chemistry. - 2016. - T. 59, № 9. - C. 1126-1141. DOI: 10.1007/s11426-016-0233-1
15. Arlt D., Jautelat M., Lantzsch R. *Syntheses of Pyrethroid Acids* // Angewandte Chemie, International Edition in English. - 1981. - T. 20, № 9. - C. 703-722. DOI: 10.1002/anie.198107033
16. *Pyrethroids: From Chrysanthemum to Modern Industrial Insecticide. Topics in Current Chemistry 314.* / Katsuda Y.; Ed. Matsuo N., Mori T. - Berlin, Heidelberg: Springer, 2012.
17. Schröder F. *Present and Future of Cyclopropanations in Fragrance Chemistry* // Chemistry & Biodiversity. - 2014. - T. 11, № 11. - C. 1734-1751. DOI: 10.1002/cbdv.201400041
18. Talele T. T. *The "Cyclopropyl Fragment" is a Versatile Player that Frequently Appears in Preclinical/Clinical Drug Molecules* // Journal of Medicinal Chemistry. - 2016. - T. 59, № 19. - C. 8712-8756. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.6b00472
19. Tang P., Qin Y. *Recent Applications of Cyclopropane-Based Strategies to Natural Product Synthesis* // Synthesis. - 2012. - T. 44, № 19. - C. 2969-2984. DOI: 10.1055/s-0032-1317011
20. Chen D. Y. K., Pouwer R. H., Richard J.-A. *Recent advances in the total synthesis of cyclopropane-containing natural products* // Chemical Society Reviews. - 2012. - T. 41, № 13. - C. 4631-4642. DOI: 10.1039/C2CS35067J
21. Ebner C., Carreira E. M. *Cyclopropanation Strategies in Recent Total Syntheses* // Chemical Reviews. - 2017. - T. 117, № 18. - C. 11651-11679. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00798
22. Freund A. *Ueber Trimethylen* // Journal für Praktische Chemie. - 1882. - T. 26, № 1. - C. 367-377. DOI: 10.1002/prac.18820260125
23. Perkin W. H. *Ueber die Einwirkung von Aethylenbromid auf Malonsäureäther* // Chemische Berichte. - 1884. - T. 17, № 1. - C. 54-59. DOI: 10.1002/cber.18840170111
24. Staudinger H., Ruzicka L. *Insektentötende Stoffe I. Über Isolierung und Konstitution des wirksamen Teiles des dalmatinischen Insektenpulvers* // Helvetica Chimica Acta. - 1924. - T. 7, № 1. - C. 177-201. DOI: 10.1002/hlca.19240070124
25. Химия карбенов. / Нефедов О. М., Иоффе А. И., Менчиков Л. Г. - Москва: Химия, 1990.
26. Tomilov Y. V., Menchikov L. G., Shapiro E. A., Gvozdev V. D., Shavrin K. N., Volchikov N. V., Lipkind M. B., Egorov M. P., Boganov



- S. E., Khabashesku V. N., Baskir E. G. *Carbenes, related intermediates, and small-sized cycles: contribution from Professor Nefedov's laboratory* // Mendelev Communications. - 2021. - T. 31, № 6. - C. 750-768. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.11.002
27. Liu J., Liu R., Wei Y., Shi M. *Recent Developments in Cyclopropane Cycloaddition Reactions* // Trends in Chemistry. - 2019. - T. 1, № 8. - C. 779-793. DOI: 10.1016/j.trechm.2019.06.012
28. Rassadin V. A., Six Y. *Ring-opening, cycloaddition and rearrangement reactions of nitrogen-substituted cyclopropane derivatives* // Tetrahedron. - 2016. - T. 72, № 32. - C. 4701-4757. DOI: 10.1016/j.tet.2016.06.014
29. Tomilov Y. V., Menchikov L. G., Novikov R. A., Ivanova O. A., Trushkov I. V. *Methods for the synthesis of donor-acceptor cyclopropanes* // Russian Chemical Reviews. - 2018. - T. 87, № 3. - C. 201-250. DOI: 10.1070/RCR4787
30. Wu W., Lin Z., Jiang H. *Recent advances in the synthesis of cyclopropanes* // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2018. - T. 16, № 40. - C. 7315-7329. DOI: 10.1039/C8OB01187G
31. *Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie vol. E17a Cyclopropanes. Synthesis*. Ed. De Meijere A. - Stuttgart: Georg Thieme, 1996.
32. *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry. Carbocyclic Three-Membered Ring Compounds - Cyclopropanes. Vol E17a-d*. Ed. de Meijere A. - Stuttgart-New York: Georg Thieme, 1996-1998.
33. *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry. 3- and 4-Membered Carbocyclic Compounds. Vol. E 17e*. Ed. de Meijere A. - Stuttgart-New York: Georg Thieme, 1997.
34. Pellissier H. *Recent developments in asymmetric cyclopropanation* // Tetrahedron. - 2008. - T. 64, № 30-31. - C. 7041-7095. DOI: 10.1016/j.tet.2008.04.079
35. Menchikov L. G., Shulishov E. V., Tomilov Y. V. *Recent advances in the catalytic cyclopropanation of unsaturated compounds with diazomethane* // Russian Chemical Reviews. - 2021. - T. 90, № 2. - C. 199-230. DOI: 10.1070/rcr4982
36. Shulishov E. V., Pantyukh O. A., Menchikov L. G., Tomilov Y. V. *Catalytic cyclopropanation of spiro[2.4]hepta-4,6-diene with diazomethane* // Tetrahedron Letters. - 2019. - T. 60, № 31. - C. 2043-2045. DOI: 10.1016/j.tetlet.2019.06.044
37. Shulishov E. V., Pantyukh O. A., Menchikov L. G., Tomilov Y. V. *Unusual Side Transformation of Spiro[2.4]hepta-4,6-dienes into Fulvene Derivatives During Pd-Catalyzed Cyclopropanation with Diazomethane* // Chemistry Select. - 2020. - T. 5, № 13. - C. 4046-4049. DOI: 10.1002/slct.202000160



38. Shulishov E. V., Pantyukh O. A., Menchikov L. G., Tomilov Y. V. *Cyclopropanation of 3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-inden with diazomethane in the presence of Pd(acac)₂: new path to lindenane sesquiterpenes* // Mendelev Communications. - 2020. - T. 30, № 5. - C. 612-614. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.09.020
39. Menchikov L. G., Nefedov O. M. *Spiro[2.4]hepta-4,6-dienes: synthesis and application in organic synthesis* // Russian Chemical Reviews. - 2016. - T. 85, № 3. - C. 205-225 [Usp. khim., 205 (2016)]. DOI: 10.1070/RCR4600
40. Menchikov L. G., Nefedov O. M., Zenkevich I. G. *Ambiguousness of GC-MS identification of spiro[2.4]hepta-4,6-diene in natural objects* // Russian Chemical Bulletin. - 2017. - T. 66, № 3. - C. 491-496. DOI: 10.1007/s11172-017-1761-4
41. *The Chemistry of the Cyclopropyl Group. Volume 2. Chemistry of Functional Groups.* / Rappoport Z. - Chichester, New York, Bisbane, Toronto, Singapore: Wiley, 1996. Chemistry of Functional Groups.
42. Gnad F., Reiser O. *Synthesis and Applications of β -Aminocarboxylic Acids Containing a Cyclopropane Ring* // Chemical Reviews. - 2003. - T. 103, № 4. - C. 1603-1624. DOI: 10.1021/cr010015v
43. Куликович О. Г. *Активированные циклопропаны в синтезе пятичленных карбо- и гетероциклов* // Успехи химии. - 1993. - T. 62, № 9. - C. 887-899.
44. Rubin M., Rubina M., Gevorgyan V. *Transition Metal Chemistry of Cyclopropenes and Cyclopropanes* // Chemical Reviews. - 2007. - T. 107, № 7. - C. 3117-3179. DOI: 10.1021/cr050988l
45. Wong H. N. C., Hon M. Y., Tse C. W., Yip Y. C., Tanko J., Hudlicky T. *Use of cyclopropanes and their derivatives in organic synthesis* // Chemical Reviews. - 1989. - T. 89, № 1. - C. 165-198. DOI: 10.1021/cr00091a005
46. de Meijere A. *Bonding Properties of Cyclopropane and Their Chemical Consequences* // Angewandte Chemie, International Edition in English. - 1979. - T. 18, № 11. - C. 809-826. DOI: 10.1002/anie.197908093
47. Lacher J. R., Kianpour A., Montgomery P., Knedler H., Park J. D. *Reaction Heats of Organic Halogen Compounds. IX. The Catalytic Hydrogenation of Vinyl and Perfluorovinyl Bromide* // The Journal of Physical Chemistry. - 1957. - T. 61, № 8. - C. 1125-1126. DOI: 10.1021/j150554a020
48. Lee C. C., Hahn B.-S., Wan K.-M., Woodcock D. J. *Reactions of cyclopropane with hydrochloric acid and of bromocyclopropane with hydrobromic acid* // The Journal of Organic Chemistry. - 1969. - T. 34, № 10. - C. 3210-3211. DOI: 10.1021/jo01262a097



49. Fürstner A., Aïssa C. *PtCl₂-Catalyzed Rearrangement of Methylenecyclopropanes* // Journal of the American Chemical Society. - 2006. - T. 128, № 19. - C. 6306-6307. DOI: 10.1021/ja061392y
50. Hudlický T., Kutchan T. M., Naqvi S. M. The Vinylcyclopropane-Cyclopentene Rearrangement // Organic Reactions, 1985. - C. 247-335.
51. Baldwin J. E. *Thermal Rearrangements of Vinylcyclopropanes to Cyclopentenones* // Chemical Reviews. - 2003. - T. 103, № 4. - C. 1197-1212. DOI: 10.1021/cr010020z
52. Meazza M., Guo H., Rios R. *Synthetic applications of vinyl cyclopropane opening* // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2017. - T. 15, № 12. - C. 2479-2490. DOI: 10.1039/C6OB02647H
53. Ivanova O. A., Chagarovskiy A. O., Shumsky A. N., Krasnobrov V. D., Levina I. I., Trushkov I. V. *Lewis Acid Triggered Vinylcyclopropane-Cyclopentene Rearrangement* // The Journal of Organic Chemistry. - 2018. - T. 83, № 2. - C. 543-560. DOI: 10.1021/acs.joc.7b02351
54. Wender P. A., Haustedt L. O., Lim J., Love J. A., Williams T. J., Yoon J.-Y. *Asymmetric Catalysis of the [5 + 2] Cycloaddition Reaction of Vinylcyclopropanes and π -Systems* // Journal of the American Chemical Society. - 2006. - T. 128, № 19. - C. 6302-6303. DOI: 10.1021/ja058590u
55. Deno N. C., Lincoln D. N. *The Intermediacy of Protonated Cyclopropanes in the Addition of Bromine to Cyclopropane* // Journal of the American Chemical Society. - 1966. - T. 88, № 22. - C. 5357-5358. DOI: 10.1021/ja00974a079
56. Day J. C., Shea K. J., Skell P. S. *1,4-, 1,5-, and 1,6-Dibromoalkanes from ionic reaction of bromine with butylcyclopropane* // Journal of the American Chemical Society. - 1973. - T. 95, № 15. - C. 5089-5090. DOI: 10.1021/ja00796a075
57. Skell P. S., Day J. C., Shea K. J. *Reactions of alkylcyclopropanes with bromine and with hydrogen bromide* // Journal of the American Chemical Society. - 1976. - T. 98, № 5. - C. 1195-1204. DOI: 10.1021/ja00421a024
58. Sarel S., Yovell J., Sarel-Imber M. *Recent Developments in the Stereochemistry of Cyclopropane Ring Opening* // Angewandte Chemie International Edition in English. - 1968. - T. 7, № 8. - C. 577-588. DOI: 10.1002/anie.196805771
59. DePuy C. H., Andrist A. H., Fuenfschilling P. C. *Stereochemistry of the electrophilic ring opening of cyclopropanes by deuterium(1+) ion. Evidence for an unsymmetrical, nonrotating, corner-protonated cyclopropane* // Journal of the American Chemical Society. - 1974. - T. 96, № 3. - C. 948-950. DOI: 10.1021/ja00810a069



60. DePuy C. H., Fuenfschilling P. C., Andrist A. H., Olson J. M. *Stereochemistry of the electrophilic ring opening of cyclopropanes. 2. Reaction of cis- and trans-1,2,3-trimethylcyclopropane with deuterium(1+) ion* // Journal of the American Chemical Society. - 1977. - T. 99, № 19. - C. 6297-6303. DOI: 10.1021/ja00461a019
61. Hart H., Schlosberg R. H. *Bridged ionic intermediates in the acylation of cyclopropanes* // Journal of the American Chemical Society. - 1968. - T. 90, № 19. - C. 5189-5196. DOI: 10.1021/ja01021a022
62. Tomilov Y. V., Smit V. A., Nefedov O. M. *The alkylation of alkylcyclopropanes by pivaloyl tetrafluoroborate* // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. - 1978. - T. 27, № 12. - C. 2448-2454. DOI: 10.1007/BF00941094
63. Tomilov Y. V., Smit V. A., Nefedov O. M. *Acylation of norcarane and its derivatives by pivaloyl tetrafluoroborate* // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. - 1976. - T. 25, № 11. - C. 2338-2344. DOI: 10.1007/BF00973391
64. *Строение производных циклопропана.* / Иоффе А. И., Святкин В. А., Нефедов О. М. - Москва: Наука, 1986.
65. Bach R. D., Dmitrenko O. *Strain Energy of Small Ring Hydrocarbons. Influence of C-H Bond Dissociation Energies* // Journal of the American Chemical Society. - 2004. - T. 126, № 13. - C. 4444-4452. DOI: 10.1021/ja036309a
66. Rozsondai B. *Structural Chemistry of Cyclopropane Derivatives* // PATAI'S Chemistry of Functional Groups, 1995.
67. Clark T., Spitznagel G. W., Klose R., Schleyer P. v. R. *Substituent effects on the geometries and energies of cyclopropanes and the corresponding 2-propyl derivatives* // Journal of the American Chemical Society. - 1984. - T. 106, № 16. - C. 4412-4419. DOI: 10.1021/ja00328a020
68. Reißig H.-U. *Donor-acceptor-substituted cyclopropanes: Versatile building blocks in organic synthesis* // Topics in Current Chemistry. - Berlin, Heidelberg: Springer, 1988. - C. 73-135.
69. Reißig H.-U., Zimmer R. *Donor-Acceptor-Substituted Cyclopropane Derivatives and Their Application in Organic Synthesis* // Chemical Reviews. - 2003. - T. 103, № 4. - C. 1151-1196. DOI: 10.1021/cr010016n
70. Schneider T. F., Kaschel J., Werz D. B. *A New Golden Age for Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Angewandte Chemie International Edition. - 2014. - T. 53, № 22. - C. 5504-5523. DOI: 10.1002/anie.201309886
71. Dunn J., Dobbs A. P. *Synthesis and reactions of donor cyclopropanes: efficient routes to cis- and trans-tetrahydrofurans* // Tetrahedron. - 2015. - T. 71, № 39. - C. 7386-7414. DOI: 10.1016/j.tet.2015.05.007



72. Dunn J., Motevalli M., Dobbs A. P. *Donor cyclopropanes in synthesis: utilising silylmethylcyclopropanes to prepare 2,5-disubstituted tetrahydrofurans* // Tetrahedron Letters. - 2011. - T. 52, № 51. - C. 6974-6977. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.10.091
73. Reissig H.-U., Hirsch E. *Donor-Acceptor Substituted Cyclopropanes: Synthesis and Ring Opening to 1,4-Dicarbonyl Compounds* // Angewandte Chemie, International Edition in English. - 1980. - T. 19, № 10. - C. 813-814. DOI: 10.1002/anie.198008131
74. Mikhaylov A. A., Kuleshov A. V., Solyev P. N., Korlyukov A. A., Dorovatovskii P. V., Mineev K. S., Baranov M. S. *Imidazol-5-one as an Acceptor in Donor-Acceptor Cyclopropanes: Cycloaddition with Aldehydes* // Organic Letters. - 2020. - T. 22, № 7. - C. 2740-2745. DOI: 10.1021/acs.orglett.0c00725
75. de Nanteuil F., De Simone F., Frei R., Benfatti F., Serrano E., Waser J. *Cyclization and annulation reactions of nitrogen-substituted cyclopropanes and cyclobutanes* // Chemical Communications. - 2014. - T. 50, № 75. - C. 10912-10928. DOI: 10.1039/C4CC03194F
76. Racine S., de Nanteuil F., Serrano E., Waser J. *Synthesis of (Carbo)nucleoside Analogues by [3+2] Annulation of Aminocyclopropanes* // Angewandte Chemie International Edition. - 2014. - T. 53, № 32. - C. 8484-8487. DOI: 10.1002/anie.201404832
77. Racine S., Hegedüs B., Scopelliti R., Waser J. *Divergent Reactivity of Thioalkynes in Lewis Acid Catalyzed Annulations with Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Chemistry - A European Journal. - 2016. - T. 22, № 34. - C. 11997-12001. DOI: 10.1002/chem.201602755
78. Racine S., Vuilleumier J., Waser J. *Nucleoside Analogues: Synthesis from Strained Rings* // Israel Journal of Chemistry. - 2016. - T. 56, № 6-7. - C. 566-577. DOI: 10.1002/ijch.201500090
79. Suleymanov A. A., Le Du E., Dong Z., Muriel B., Scopelliti R., Fadaei-Tirani F., Waser J., Severin K. *Triazene-Activated Donor-Acceptor Cyclopropanes: Ring-Opening and (3 + 2) Annulation Reactions* // Organic Letters. - 2020. - T. 22, № 11. - C. 4517-4522. DOI: 10.1021/acs.orglett.0c01527
80. Kreft A., Lucht A., Grunenberg J., Jones P. G., Werz D. B. *Kinetic Studies of Donor-Acceptor Cyclopropanes: The Influence of Structural and Electronic Properties on the Reactivity* // Angewandte Chemie International Edition. - 2019. - T. 58, № 7. - C. 1955-1959. DOI: 10.1002/anie.201812880
81. Boichenko M. A., Andreev I. A., Chagarovskiy A. O., Levina I. I., Zhokhov S. S., Trushkov I. V., Ivanova O. A. *Ring Opening of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Cyanide Ion and Its Surrogates* // The Journal of Organic Chemistry. - 2020. - T. 85, № 2. - C. 1146-1157. DOI: 10.1021/acs.joc.9b03098



82. Wang D., Zhao J., Chen J., Xu Q., Li H. *Intramolecular Arylative Ring Opening of Donor-Acceptor Cyclopropanes in the Presence of Triflic Acid: Synthesis of 9H-Fluorenes and 9,10-Dihydrophenanthrenes* // Asian Journal of Organic Chemistry. - 2019. - T. 8, № 11. - C. 2032-2036. DOI: 10.1002/ajoc.201900523
83. Wallbaum J., Garve L. K. B., Jones P. G., Werz D. B. *Ring-Opening 1,3-Haloalchlogenation of Cyclopropane Dicarboxylates* // Organic Letters. - 2017. - T. 19, № 1. - C. 98-101. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b03375
84. Verma K., Banerjee P. *Synthesis of Indenopyridine Derivatives via MgI₂-Promoted [2+4] Cycloaddition Reaction of In-situ Generated 2-Styrylmalonate from Donor-Acceptor Cyclopropanes and Chalconimines* // Advanced Synthesis & Catalysis. - 2018. - T. 360, № 19. - C. 3687-3692. DOI: 10.1002/adsc.201800598
85. Chagarovskiy A. O., Ivanova O. A., Budynina E. M., Kolychev E. L., Nechaev M. S., Trushkov I. V., Mel'nikov M. Y. *Reaction of donor-acceptor cyclopropanes with 1,3-diphenylisobenzofuran. Lewis acid effect on the reaction pathway* // Russian Chemical Bulletin. - 2013. - T. 62, № 11. - C. 2407-2423. DOI: 10.1007/s11172-013-0349-x
86. Oliver G. A., Loch M. N., Augustin A. U., Steinbach P., Sharique M., Tambar U. K., Jones P. G., Bannwarth C., Werz D. B. *Cycloadditions of Donor-Acceptor Cyclopropanes and -butanes using S=N-Containing Reagents: Access to Cyclic Sulfinamides, Sulfonamides, and Sulfinamidines* // Angewandte Chemie International Edition. - 2021. - T. 60, № 49. - C. 25825-25831. DOI: 10.1002/anie.202106596
87. Belaya M. A., Knyazev D. A., Novikov R. A., Tomilov Y. V. *"Diels-Alder reaction" in the ionic version: GaCl₃-promoted formation of substituted cyclohexenes from donor-acceptor cyclopropanes and dienes* // Tetrahedron Letters. - 2020. - T. 61, № 25. - C. 151990. DOI: 10.1016/j.tetlet.2020.151990
88. Novikov R. A., Balakirev D. O., Timofeev V. P., Tomilov Y. V. *Complexes of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Tin, Titanium, and Gallium Chlorides — Mechanism Studies* // Organometallics. - 2012. - T. 31, № 24. - C. 8627-8638. DOI: 10.1021/om301072v
89. Novikov R. A., Tarasova A. V., Korolev V. A., Timofeev V. P., Tomilov Y. V. *A New Type of Donor-Acceptor Cyclopropane Reactivity: The Generation of Formal 1,2- and 1,4-Dipoles* // Angewandte Chemie International Edition. - 2014. - T. 53, № 12. - C. 3187-3191. DOI: 10.1002/anie.201306186
90. Novikov R. A., Borisov D. D., Zotova M. A., Denisov D. A., Tkachev Y. V., Korolev V. A., Shulishov E. V., Tomilov Y. V. *Cascade Cleavage of Three-Membered Rings in the Reaction of D-A Cyclopropanes with 4,5-Diazaspiro[2.4]hept-4-enes: A Route to Highly Functionalized*



- Pyrazolines* // The Journal of Organic Chemistry. - 2018. - T. 83, № 15. - C. 7836-7851. DOI: 10.1021/acs.joc.8b00725
91. Mandadapu R., Dehade A. S., Shete S. A., Montgomery M., Sikervar V., Sonawane R. *Lewis Acid Mediated [3+2] and [3+3] Annulations of an Azomethine Imine with Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Synthesis. - 2021. - T. 53, № 16. - C. 2865-2873. DOI: 10.1055/a-1503-8068
92. Garve L. K. B., Barkawitz P., Jones P. G., Werz D. B. *Ring-Opening 1,3-Dichlorination of Donor-Acceptor Cyclopropanes by Iodobenzene Dichloride* // Organic Letters. - 2014. - T. 16, № 21. - C. 5804-5807. DOI: 10.1021/ol5029139
93. Guin A., Rathod T., Gaykar R. N., Roy T., Biju A. T. *Lewis Acid Catalyzed Ring-Opening 1,3-Aminothioloation of Donor-Acceptor Cyclopropanes Using Sulfenamides* // Organic Letters. - 2020. - T. 22, № 6. - C. 2276-2280. DOI: 10.1021/acs.orglett.0c00483
94. Ivanova O. A., Budynina E. M., Grishin Y. K., Trushkov I. V., Verteletskii P. V. *Donor-Acceptor Cyclopropanes as Three-Carbon Components in a [4+3] Cycloaddition Reaction with 1,3-Diphenylisobenzofuran* // Angewandte Chemie International Edition. - 2008. - T. 47, № 6. - C. 1107-1110. DOI: 10.1002/anie.200704438
95. Xie M.-S., Zhao G.-F., Qin T., Suo Y.-B., Qu G.-R., Guo H.-M. *Thiourea participation in [3+2] cycloaddition with donor-acceptor cyclopropanes: a domino process to 2-amino-dihydrothiophenes* // Chemical Communications. - 2019. - T. 55, № 11. - C. 1580-1583. DOI: 10.1039/C8CC09595G
96. Das S., Daniliuc C. G., Studer A. *Stereospecific 1,3-Aminobromination of Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Angewandte Chemie International Edition. - 2017. - T. 56, № 38. - C. 11554-11558. DOI: 10.1002/anie.201704092
97. Pohlhaus P. D., Johnson J. S. *Enantiospecific Sn(II)- and Sn(IV)-Catalyzed Cycloadditions of Aldehydes and Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Journal of the American Chemical Society. - 2005. - T. 127, № 46. - C. 16014-16015. DOI: 10.1021/ja055777c
98. Pohlhaus P. D., Johnson J. S. *Highly Diastereoselective Synthesis of Tetrahydrofurans via Lewis Acid-Catalyzed Cyclopropane/Aldehyde Cycloadditions* // The Journal of Organic Chemistry. - 2005. - T. 70, № 3. - C. 1057-1059. DOI: 10.1021/jo048230+
99. Das S., Daniliuc C. G., Studer A. *Lewis Acid Catalyzed Stereoselective Dearomative Coupling of Indolylboron Ate Complexes with Donor-Acceptor Cyclopropanes and Alkyl Halides* // Angewandte Chemie International Edition. - 2018. - T. 57, № 15. - C. 4053-4057. DOI: 10.1002/anie.201711923



100. Augustin A. U., Merz J. L., Jones P. G., Mloston G., Werz D. B. *(4 + 3)-Cycloaddition of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Thiochalcones: A Diastereoselective Access to Tetrahydrothiepinines* // Organic Letters. - 2019. - T. 21, № 23. - C. 9405-9409. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b03623
101. Verma K., Banerjee P. *Lewis Acid Catalyzed Formal [3+2] Cycloaddition of Donor-Acceptor Cyclopropanes and 1-Azadienes: Synthesis of Imine Functionalized Cyclopentanes and Pyrrolidine Derivatives* // Advanced Synthesis & Catalysis. - 2017. - T. 359, № 21. - C. 3848-3854. DOI: 10.1002/adsc.201700744
102. Yan X., Ling F., Zhang Y., Ma C. *Three-Component Functionalized Dihydropyridine Synthesis via a Formal Inverse Electron-Demand Hetero-Diels-Alder Reaction* // Organic Letters. - 2015. - T. 17, № 14. - C. 3536-3539. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01622
103. Verma K., Banerjee P. *Lewis Acid-Catalyzed [3+2] Cycloaddition of Donor-Acceptor Cyclopropanes and Enamines: Enantioselective Synthesis of Nitrogen-Functionalized Cyclopentane Derivatives* // Advanced Synthesis & Catalysis. - 2016. - T. 358, № 13. - C. 2053-2058. DOI: 10.1002/adsc.201600221
104. Xia Y., Liu X., Feng X. *Asymmetric Catalytic Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Angewandte Chemie International Edition. - 2021. - T. 60, № 17. - C. 9192-9204. DOI: 10.1002/anie.202006736
105. Blom J., Vidal-Albalat A., Jørgensen J., Barløse C. L., Jessen K. S., Iversen M. V., Jørgensen K. A. *Directing the Activation of Donor-Acceptor Cyclopropanes Towards Stereoselective 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions by Brønsted Base Catalysis* // Angewandte Chemie International Edition. - 2017. - T. 56, № 39. - C. 11831-11835. DOI: 10.1002/anie.201706150
106. Ghosh K., Das S. *Recent advances in ring-opening of donor acceptor cyclopropanes using C-nucleophiles* // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2021. - T. 19, № 5. - C. 965-982. DOI: 10.1039/D0OB02437F
107. Luo N., Liu J., Wang S., Wang C. *DBU-promoted ring-opening reactions of multi-substituted donor-acceptor cyclopropanes: access to functionalized chalcones with a quaternary carbon group* // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2020. - T. 18, № 45. - C. 9210-9215. DOI: 10.1039/D0OB01895C
108. Moustafa M. M. A. R., Pagenkopf B. L. *Synthesis of 5-Azaindoles via a Cycloaddition Reaction between Nitriles and Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Organic Letters. - 2010. - T. 12, № 14. - C. 3168-3171. DOI: 10.1021/ol101078z
109. Yu M., Pagenkopf B. L. *A Powerful New Strategy for Diversity-Oriented Synthesis of Pyrroles from Donor-Acceptor Cyclopropanes*



- and Nitriles // Organic Letters. - 2003. - T. 5, № 26. - C. 5099-5101. DOI: 10.1021/ol036180+
110. Yu M., Pantos G. D., Sessler J. L., Pagenkopf B. L. *Synthesis of 2,2'-Bipyrroles and 2,2'-Thienylpyrroles from Donor-Acceptor Cyclopropanes and 2-Cyanoheteroles* // Organic Letters. - 2004. - T. 6, № 6. - C. 1057-1059. DOI: 10.1021/ol049857h
 111. Morra N. A., Morales C. L., Bajtos B., Wang X., Jang H., Wang J., Yu M., Pagenkopf B. L. *Synthesis of Indolizines and Benzoindolizines by Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Electron-Deficient Pyridines and Quinolines* // Advanced Synthesis & Catalysis. - 2006. - T. 348, № 16-17. - C. 2385-2390. DOI: 10.1002/adsc.200600298
 112. Gieuw M. H., Ke Z., Yeung Y.-Y. *Lewis Base-Promoted Ring-Opening 1,3-Dioxygenation of Unactivated Cyclopropanes Using a Hypervalent Iodine Reagent* // Angewandte Chemie International Edition. - 2018. - T. 57, № 14. - C. 3782-3786. DOI: 10.1002/anie.201713422
 113. Budynina E. M., Ivanov K. L., Sorokin I. D., Melnikov M. Y. *Ring Opening of Donor-Acceptor Cyclopropanes with N-Nucleophiles* // Synthesis. - 2017. - T. 49, № 14. - C. 3035-3068. DOI: 10.1055/s-0036-1589021
 114. Xue S., Liu J., Wang C. *DBU-Mediated [3+2] Cycloaddition Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Nitromethane: Efficient Strategy for the Construction of Isoxazole Skeletons* // European Journal of Organic Chemistry. - 2016. - T. 2016, № 14. - C. 2450-2456. DOI: 10.1002/ejoc.201600227
 115. Ivanov K. L., Bezzubov S. I., Melnikov M. Y., Budynina E. M. *Donor-acceptor cyclopropanes as ortho-quinone methide equivalents in formal (4 + 2)-cycloaddition to alkenes* // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2018. - T. 16, № 21. - C. 3897-3909. DOI: 10.1039/C8OB00377G
 116. Dai C., Li M., Chen M., Luo N., Wang C. *Novel synthesis of highly functionalized cyclopentane derivatives via [3+2] cycloaddition reactions of donor-acceptor cyclopropanes and (E)-3-aryl-2-cyanoacrylates* // Journal of Chemical Research. - 2019. - T. 43, № 1-2. - C. 43-49. DOI: 10.1177/1747519819831883
 117. Su Z., Gu W., Qian S., Xue S., Wang C. *One-Pot Synthesis of Highly Substituted Pyrroles by Three-Component Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes, Salicylaldehydes, and Ammonium Acetate* // European Journal of Organic Chemistry. - 2018. - T. 2018, № 8. - C. 1019-1025. DOI: 10.1002/ejoc.201701674
 118. Liu J., Qian S., Su Z., Wang C. *DBU-mediated [4 + 2] annulations of donor-acceptor cyclopropanes with 3-aryl-2-cyanoacrylates for the*



- synthesis of fully substituted anilines* // RSC Advances. - 2017. - T. 7, № 61. - C. 38342-38349. DOI: 10.1039/C7RA07230A
119. Babu K. R., He X., Xu S. *Lewis Base Catalysis Based on Homoconjugate Addition: Rearrangement of Electron-Deficient Cyclopropanes and Their Derivatives* // Synlett. - 2020. - T. 31, № 02. - C. 117-124.
 120. Liu J., Ye W., Qing X., Wang C. *Solvent-Free DABCO-Mediated [3 + 2] Cycloadditions of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Aldehydes: Strategy for Synthesis of Fully Substituted Furans* // The Journal of Organic Chemistry. - 2016. - T. 81, № 17. - C. 7970-7976. DOI: 10.1021/acs.joc.6b01259
 121. Cavitt M. A., Phun L. H., France S. *Intramolecular donor-acceptor cyclopropane ring-opening cyclizations* // Chemical Society Reviews. - 2014. - T. 43, № 3. - C. 804-818. DOI: 10.1039/C3CS60238A
 122. Sparr C., Gilmour R. *Cyclopropyl Iminium Activation: Reactivity Umpolung in Enantioselective Organocatalytic Reaction Design* // Angewandte Chemie International Edition. - 2011. - T. 50, № 36. - C. 8391-8395. DOI: 10.1002/anie.201103360
 123. Halskov K. S., Kniep F., Lauridsen V. H., Iversen E. H., Donslund B. S., Jørgensen K. A. *Organocatalytic Enamine-Activation of Cyclopropanes for Highly Stereoselective Formation of Cyclobutanes* // Journal of the American Chemical Society. - 2015. - T. 137, № 4. - C. 1685-1691. DOI: 10.1021/ja512573q
 124. Levens A., Lupton D. W. *All-Carbon (4+2) Annulations Catalysed by N-Heterocyclic Carbenes* // Synlett. - 2017. - T. 28, № 04. - C. 415-424. DOI: 10.1055/s-0036-1588109
 125. Candish L., Gillard R. M., Fernando J. E. M., Levens A., Lupton D. W. *All-carbon N-heterocyclic Carbene-catalyzed (3+2) Annulation using Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Israel Journal of Chemistry. - 2016. - T. 56, № 6-7. - C. 522-530. DOI: 10.1002/ijch.201500102
 126. Nie G., Huang X., Wang Z., Pan D., Zhang J., Chi Y. R. *Umpolung of donor-acceptor cyclopropanes via N-heterocyclic carbene organic catalysis* // Organic Chemistry Frontiers. - 2021. - T. 8, № 18. - C. 5105-5111. DOI: 10.1039/D1QO00826A
 127. Prieto L., Sánchez-Díez E., Uria U., Reyes E., Carrillo L., Vicario J. L. *Catalytic Generation of Donor-Acceptor Cyclopropanes under N-Heterocyclic Carbene Activation and their Stereoselective Reaction with Alkylideneoxindoles* // Advanced Synthesis & Catalysis. - 2017. - T. 359. - C. 1678-1683. DOI: 10.1002/adsc.201700198
 128. Graziano M. L., Iesce M. R. *Ring-Opening Reactions of Cyclopropanes. Part I. Formal [3+2] Cycloaddition of trans-Ethyl 2,2-Dimethoxy-3-methylcyclopropane-1-carboxylate to Phenyl*



- Isothiocyanate* // Journal of Chemical Research. Synopses. - 1987. - C. 362-363.
129. Graziano M. L., Cimminiello G. *Ring-Opening Reactions of Cyclopropanes. Part 2. Reactivity of Ethyl 2,2-dimethoxycyclopropane-1-carboxylates Towards Phenyl Isothiocyanate* // Journal of Chemical Research. Synopses. - 1989. - C. 42-43.
 130. Graziano M. L., Chiosi S. *Ring-Opening Reactions of Cyclopropanes. Part 3. Cycloaddition of Ethyl 2,2-Dimethoxycyclopropane-1-carboxylates to Tetracyanoethylene* // Journal of Chemical Research. Synopses. - 1989. № 2. - C. 44-45.
 131. Graziano M. L., Iesce M. R., Cermola F., Cimminiello G. *Ring-Opening Reactions of Cyclopropanes. Part 4. Reactivity of trans-Ethyl 2,2-Dimethoxy-3-methylcyclopropane-1-carboxylate Towards Dimethyl Acetylenedicarboxylate. A New Route to Functionalized Cyclopent-2-enones* // Journal of Chemical Research. Synopses. - 1992. № 1. - C. 4-5.
 132. Graziano M. L., Iesce M. R., Cermola F. *Ring-Opening Reactions of Cyclopropanes. Part 6. A Facile Synthesis of Dialkyl Sulfenylbutanedioates* // Synthesis. - 1999. - T. 1999, № 11. - C. 1944-1950. DOI: 10.1055/s-1999-3617
 133. Graziano M. L., Iesce M. R., Cermola F., Caputo G., De Lorenzo F. *Ring-Opening Reactions of Cyclopropanes. Part 7. Selenenylation and cyanoselenenylation of ethyl 2,2-dimethoxycyclopropanecarboxylates* // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. - 2002.10.1039/B109480G № 5. - C. 664-668. DOI: 10.1039/B109480G
 134. Cermola F., Di Gioia L., Graziano M. L., Iesce M. R. *Ring-Opening Reactions of Cyclopropanes. Part 8. Nitrosation of donor-acceptor cyclopropanes* // Journal of Chemical Research. - 2005.10.3184/030823405774663039 № 10. - C. 677-681. DOI: 10.3184/030823405774663039
 135. Novikov R. A., Denisov D. A., Potapov K. V., Tkachev Y. V., Shulishov E. V., Tomilov Y. V. *Ionic Ga-Complexes of Alkylidene- and Arylmethylidenemalonates and Their Reactions with Acetylenes: An In-Depth Look into the Mechanism of the Occurring Gallium Chemistry* // Journal of the American Chemical Society. - 2018. - T. 140, № 43. - C. 14381-14390. DOI: 10.1021/jacs.8b08913
 136. Borisov D. D., Novikov R. A., Tomilov Y. V. *GaCl₃-Mediated Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Aromatic Aldehydes* // Angewandte Chemie International Edition. - 2016. - T. 55, № 40. - C. 12233-12237. DOI: 10.1002/anie.201603927
 137. Dousset M., Parrain J.-L., Chouraqui G. *Intriguing Electrophilic Reactivity of Donor-Acceptor Cyclopropanes: Experimental and*



- Theoretical Studies* // European Journal of Organic Chemistry. - 2017. - T. 2017, № 35. - C. 5238-5245. DOI: 10.1002/ejoc.201701058
138. Yu M., Pagenkopf B. L. *Recent advances in donor-acceptor (DA) cyclopropanes* // Tetrahedron. - 2005. - T. 61, № 2. - C. 321-347. DOI: 10.1016/j.tet.2004.10.077
139. Carson C. A., Kerr M. A. *Heterocycles from cyclopropanes: applications in natural product synthesis* // Chemical Society Reviews. - 2009. - T. 38, № 11. - C. 3051-3060. DOI: 10.1039/B901245C
140. Mel'nikov M. Y., Budynina E. M., Ivanova O. A., Trushkov I. V. *Recent advances in ring-forming reactions of donor-acceptor cyclopropanes* // Mendeleev Communications. - 2011. - T. 21, № 6. - C. 293-301. DOI: 10.1016/j.mencom.2011.11.001
141. DeSimone F., Waser J. *Cyclization and Cycloaddition Reactions of Cyclopropyl Carbonyls and Imines* // Synthesis. - 2009. - T. 2009, № 20. - C. 3353-3374. DOI: 10.1055/s-0029-1216998
142. Novikov R. A., Tarasova A. V., Korolev V. A., Shulishov E. V., Timofeev V. P., Tomilov Y. V. *Donor-Acceptor Cyclopropanes as 1,2-Dipoles in GaCl₃-Mediated [4 + 2]-Annulation with Alkenes: Easy Access to the Tetralin Skeleton* // The Journal of Organic Chemistry. - 2015. - T. 80, № 16. - C. 8225-8235. DOI: 10.1021/acs.joc.5b01179
143. Novikov R. A., Tarasova A. V., Denisov D. A., Borisov D. D., Korolev V. A., Timofeev V. P., Tomilov Y. V. *[4+2]-Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Acetylenes using 1,2-Zwitterion Reactivity* // The Journal of Organic Chemistry. - 2017. - T. 82, № 5. - C. 2724-2738. DOI: 10.1021/acs.joc.7b00209
144. Novikov R. A., Tarasova A. V., Tomilov Y. V. *GaCl₃-Mediated Isomerization of Donor-Acceptor Cyclopropanes into (2-Arylalkylidene)malonates* // Synlett. - 2016. - T. 27, № 09. - C. 1367-1370. DOI: 10.1055/s-0035-1561389
145. Novikov R. A., Tarasova A. V., Tomilov Y. V. *GaCl₃-mediated acyclic dimerization of donor-acceptor cyclopropanes using 1,2-dipole reactivity* // Mendeleev Communications. - 2015. - T. 25, № 5. - C. 341-343. DOI: 10.1016/j.mencom.2015.09.007
146. Новиков Р. А., Тарасова А. В., Денисов Д. А., Королёв В. А., Томилов Ю. В. *Каскадная димеризация 2-стирил-1,1-циклопропандикарбоксилата под действием трихлорида галлия* // Изв. АН, Сер. хим. [R. A. Novikov, A. V. Tarasova, Yu. V. Tomilov. Russ. Chem. Bull., 63, 2737 (2016)]. - 2016. № 11. - C. 2628-2638.
147. Pirenne V., Muriel B., Waser J. *Catalytic Enantioselective Ring-Opening Reactions of Cyclopropanes* // Chemical Reviews. - 2021. - T. 121, № 1. - C. 227-263. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00109
148. Augustin A. U., Werz D. B. *Exploiting Heavier Organochalcogen Compounds in Donor-Acceptor Cyclopropane Chemistry* // Accounts



- of Chemical Research. - 2021. - T. 54, № 6. - C. 1528-1541. DOI: 10.1021/acs.accounts.1c00023
149. O'Connor N. R., Wood J. L., Stoltz B. M. *Synthetic Applications and Methodological Developments of Donor-Acceptor Cyclopropanes and Related Compounds* // Israel Journal of Chemistry. - 2016. - T. 56, № 6-7. - C. 431-444. DOI: 10.1002/ijch.201500089
150. Ivanova O. A., Trushkov I. V. *Donor-Acceptor Cyclopropanes in the Synthesis of Carbocycles* // The Chemical Record. - 2019. - T. 19, № 11. - C. 2189-2208. DOI: 10.1002/tcr.201800166
151. Singh P., Varshnaya R. K., Dey R., Banerjee P. *Donor-Acceptor Cyclopropanes as an Expedient Building Block Towards the Construction of Nitrogen-Containing Molecules: An Update* // Adv. Synth. Catal. - 2020. - T. 362, № 7. - C. 1447-1484. DOI: 10.1002/adsc.201901332
152. Singh K., Pramanik S., Hamlin T. A., Mondal B., Das D., Saha J. *Lewis acid catalyzed annulation of spirocyclic donor-acceptor cyclopropanes with exo-heterocyclic olefins: access to highly functionalized bis-spirocyclopentane oxindole frameworks* // Chemical Communications. - 2019. - T. 55, № 49. - C. 7069-7072. DOI: 10.1039/C9CC03393A
153. Agrawal D., Yadav V. K. *Silylmethyl-substituted cyclopropyl and other strained ring systems: cycloaddition with dipolarophiles* // Chemical Communications. - 2008. 10.1039/B812285G № 48. - C. 6471-6488. DOI: 10.1039/B812285G
154. Campbell M. J., Johnson J. S., Parsons A. T., Pohlhaus P. D., Sanders S. D. *Complexity-Building Annulations of Strained Cycloalkanes and C=O π Bonds* // The Journal of Organic Chemistry. - 2010. - T. 75, № 19. - C. 6317-6325. DOI: 10.1021/jo1010735
155. Lebold T. P., Kerr M. A. *Intramolecular annulations of donor-acceptor cyclopropanes* // Pure Appl. Chem. - 2010. - T. 82, № 9. - C. 1797-1812. DOI: 10.1351/PAC-CON-09-09-28
156. De Simone F., Saget T., Benfatti F., Almeida S., Waser J. *Formal Homo-Nazarov and Other Cyclization Reactions of Activated Cyclopropanes* // Chemistry - A European Journal. - 2011. - T. 17, № 51. - C. 14527-14538. DOI: 10.1002/chem.201102583
157. Wang Z. *Polar Intramolecular Cross-Cycloadditions of Cyclopropanes toward Natural Product Synthesis* // Synlett. - 2012. - T. 23, № 16. - C. 2311-2327. DOI: 10.1055/s-0032-1317082
158. Liao S., Sun X.-L., Tang Y. *Side Arm Strategy for Catalyst Design: Modifying Bisoxazolines for Remote Control of Enantioselection and Related* // Accounts of Chemical Research. - 2014. - T. 47, № 8. - C. 2260-2272. DOI: 10.1021/ar800104y



159. Grover H. K., Emmett M. R., Kerr M. A. *Carbocycles from donor-acceptor cyclopropanes* // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2015. - T. 13, № 3. - C. 655-671. DOI: 10.1039/C4OB02117G
160. Synthesis and Reactivity of Donor-Acceptor Substituted Aminocyclopropanes and Aminocyclobutanes. / de Nanteuil F. - Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2016.
161. Ganesh V., Sridhar P. R., Chandrasekaran S. *Synthetic Applications of Carbohydrate-derived Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Israel Journal of Chemistry. - 2016. - T. 56, № 6-7. - C. 417-430. DOI: 10.1002/ijch.201500086
162. Kerr M. A. *The Annulation of Nitrones and Donor-Acceptor Cyclopropanes: A Personal Account of our Adventures to Date* // Israel Journal of Chemistry. - 2016. - T. 56, № 6-7. - C. 476-487. DOI: 10.1002/ijch.201500095
163. Pandey A. K., Ghosh A., Banerjee P. *Reactivity of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Saturated and Unsaturated Heterocyclic Compounds* // Israel Journal of Chemistry. - 2016. - T. 56, № 6-7. - C. 512-521. DOI: 10.1002/ijch.201500100
164. Reiser O. *Catalytic Conversion of Furans and Pyrroles to Natural Products and Analogues Utilizing Donor-Acceptor Substituted Cyclopropanes as Key Intermediates* // Israel Journal of Chemistry. - 2016. - T. 56, № 6-7. - C. 531-539. DOI: 10.1002/ijch.201500103
165. Talukdar R., Saha A., Ghorai M. K. *Domino-Ring Opening-Cyclization (DROC) of Donor-Acceptor (DA) Cyclopropanes* // Israel Journal of Chemistry. - 2016. - T. 56, № 6-7. - C. 445-453. DOI: 10.1002/ijch.201500092
166. Trushkov I. V. *Indole-derived Donor-acceptor Cyclopropanes* // Israel Journal of Chemistry. - 2016. - T. 56, № 6-7. - C. 369-384. DOI: 10.1002/ijch.201500069
167. Wang L., Tang Y. *Asymmetric Ring-Opening Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes and Cyclobutanes* // Israel Journal of Chemistry. - 2016. - T. 56, № 6-7. - C. 463-475. DOI: 10.1002/ijch.201500094
168. Tabolin A. A., Ioffe S. L. *Small Ring Compounds and N-oxides: Cycloadditions and Related Processes* // Israel Journal of Chemistry. - 2016. - T. 56, № 6-7. - C. 385-398. DOI: 10.1002/ijch.201500082
169. Lin C.-H., Plietker B. *The Evolution of Fe-catalyzed Nucleophilic Activation of Acceptor-substituted Vinyl- and Arylcyclopropanes* // Israel Journal of Chemistry. - 2016. - T. 56, № 6-7. - C. 409-416. DOI: 10.1002/ijch.201500085
170. Selvi T., Srinivasan K. *Synthetic Applications of Aroyl- and Nitro-substituted 2-Aryl-Cyclopropane-1,1-Dicarboxylates* // Israel Journal



- of Chemistry. - 2016. - T. 56, № 6-7. - C. 454-462.
DOI: 10.1002/ijch.201500093
171. Gharpure S. J., Nanda L. N. *Application of oxygen/nitrogen substituted donor-acceptor cyclopropanes in the total synthesis of natural products* // Tetrahedron Letters. - 2017. - T. 58, № 8. - C. 711-720.
DOI: 10.1016/j.tetlet.2017.01.033
172. Pagenkopf B. L., Vemula N. *Cycloadditions of Donor-Acceptor Cyclopropanes and Nitriles* // European Journal of Organic Chemistry. - 2017. - T. 2017, № 18. - C. 2561-2567.
DOI: 10.1002/ejoc.201700201
173. Gopinath P., Chandrasekaran S. *Recent Advances in the Chemistry of Doubly Activated Cyclopropanes: Synthesis and Reactivity* // Current Organic Chemistry. - 2019. - T. 23, № 3. - C. 276-312.
DOI: 10.2174/1385272823666190213114604
174. Petzold M., Jones P. G., Werz D. B. *(3+3)-Annulation of Carbonyl Ylides with Donor-Acceptor Cyclopropanes: Synergistic Dirhodium(II) and Lewis Acid Catalysis* // Angewandte Chemie International Edition. - 2019. - T. 58, № 19. - C. 6225-6229. DOI: 10.1002/anie.201814409
175. Werz D. B., Biju A. T. *Uncovering the Neglected Similarities of Arynes and Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Angewandte Chemie International Edition. - 2020. - T. 59, № 9. - C. 3385-3398.
DOI: 10.1002/anie.201909213
176. Zhang D., Cheng Q., Chen L., Deng H., Cai H., Zhang Q.-F. *Lewis acid-catalyzed [3 + 2] annulations of oxindole based spirocyclic donor-acceptor cyclopropanes with ynamides* // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2021. - T. 19, № 44. - C. 9645-9648.
DOI: 10.1039/D1OB01922H
177. Mack D. J., Njardarson J. T. *Recent Advances in the Metal-Catalyzed Ring Expansions of Three- and Four-Membered Rings* // ACS Catalysis. - 2013. - T. 3, № 2. - C. 272-286. DOI: 10.1021/cs300771d
178. Green J. R., Snieckus V. *Activated Cyclopropanes: A Remarkable Breadth of Recent Chemistry* // Synlett. - 2014. - T. 25, № 16. - C. 2258-2259. DOI: 10.1055/s-0034-1379212
179. Di Grandi M. J. *Nazarov-like cyclization reactions* // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2014. - T. 12, № 29. - C. 5331-5345.
DOI: 10.1039/C4OB00804A
180. Novikov R. A., Tomilov Y. V. *Dimerization of donor-acceptor cyclopropanes* // Mendelev Communications. - 2015. - T. 25, № 1. - C. 1-10. DOI: 10.1016/j.mencom.2015.01.001
181. Chagarovskiy A., Ivanova O., Trushkov I. *Donor-acceptor cyclopropanes with nucleophilic group at ortho-position of donor aromatic substituent* // AIP Conference Proceedings. - 2020. - T. 2280, № 1. - C. 050011. DOI: 10.1063/5.0018466



182. Caillé J., Robiette R. *Cycloaddition of cyclopropanes for the elaboration of medium-sized carbocycles* // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2021. - T. 19, № 26. - C. 5702-5724. DOI: 10.1039/D1OB00838B
183. Zhang C., Tian J., Ren J., Wang Z. *Intramolecular Parallel [4+3] Cycloadditions of Cyclopropane 1,1-Diesters with [3]Dendralenes: Efficient Construction of [5.3.0]Decane and Corresponding Polycyclic Skeletons* // Chemistry - A European Journal. - 2017. - T. 23, № 6. - C. 1231-1236. DOI: 10.1002/chem.201605190
184. Cao Z.-Y., Zhou F., Zhou J. *Development of Synthetic Methodologies via Catalytic Enantioselective Synthesis of 3,3-Disubstituted Oxindoles* // Accounts of Chemical Research. - 2018. - T. 51, № 6. - C. 1443-1454. DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00097
185. Gharpure S. J., Nanda L. N., Shukla M. K. *Donor-Acceptor Substituted Cyclopropane to Butanolide and Butenolide Natural Products: Enantiospecific First Total Synthesis of (+)-Hydroxyancepsenolide* // Organic Letters. - 2014. - T. 16, № 24. - C. 6424-6427. DOI: 10.1021/ol503246k
186. Morales C. L., Pagenkopf B. L. *Total Synthesis of (±)-Goniomitine via a Formal Nitrile/Donor-Acceptor Cyclopropane [3 + 2] Cyclization* // Organic Letters. - 2008. - T. 10, № 2. - C. 157-159. DOI: 10.1021/ol702376j
187. Carson C. A., Kerr M. A. *Total Synthesis of FR901483* // Organic Letters. - 2009. - T. 11, № 3. - C. 777-779. DOI: 10.1021/ol802870c
188. Zhang D., Song H., Qin Y. *Total Synthesis of Indoline Alkaloids: A Cyclopropanation Strategy* // Accounts of Chemical Research. - 2011. - T. 44, № 6. - C. 447-457. DOI: 10.1021/ar200004w
189. De Simone F., Gertsch J., Waser J. *Catalytic Selective Cyclizations of Aminocyclopropanes: Formal Synthesis of Aspidospermidine and Total Synthesis of Goniomitine* // Angewandte Chemie International Edition. - 2010. - T. 49, № 33. - C. 5767-5770. DOI: 10.1002/anie.201001853
190. Davies H. M. L., Denton J. R. *Application of donor/acceptor-carbenoids to the synthesis of natural products* // Chemical Society Reviews. - 2009. - T. 38, № 11. - C. 3061-3071. DOI: 10.1039/B901170F
191. Reisman S. E., Nani R. R., Levin S. *Buchner and Beyond: Arene Cyclopropanation as Applied to Natural Product Total Synthesis* // Synlett. - 2011. - T. 2011, № 17. - C. 2437-2442. DOI: 10.1055/s-0031-1289520
192. Kimura Y., Sone Y., Saito T., Mochizuki T., Nishii Y. *An Asymmetric Total Synthesis of Tupichilignan A using Donor-Acceptor Cyclopropanes: A Structural Revision of Tupichilignan A* // Asian



- Journal of Organic Chemistry. - 2017. - T. 6, № 8. - C. 977-980.
DOI: 10.1002/ajoc.201700222
193. Chaudhari T. Y., Tandon V. *Recent approaches to the synthesis of tetrahydrocarbazoles* // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2021. - T. 19, № 9. - C. 1926-1939. DOI: 10.1039/D0OB02274H
194. Ota R., Karasawa D., Oshima M., Watashi K., Shimasaki N., Nishii Y. *Asymmetric total synthesis of four bioactive lignans using donor-acceptor cyclopropanes and bioassay of (-)- and (+)-niranthin against hepatitis B and influenza viruses* // RSC Advances. - 2022. - T. 12, № 8. - C. 4635-4639. DOI: 10.1039/D2RA00499B
195. Sanders S. D., Ruiz-Olalla A., Johnson J. S. *Total synthesis of (+)-virgatusin via $AlCl_3$ -catalyzed [3+2] cycloaddition* // Chemical Communications. - 2009. 10.1039/B911765B № 34. - C. 5135-5137. DOI: 10.1039/B911765B
196. Sun B., Ren J., Xing S., Wang Z. *Synthesis of (-)-Pyrido[3,4-b]homotropene (PHT) and (\pm)-PHT via an Intramolecular Cross [3+2] Cycloaddition Strategy* // Advanced Synthesis & Catalysis. - 2018. - T. 360, № 7. - C. 1529-1537. DOI: 10.1002/adsc.201701438
197. Xin J., Dai C., Zhang Y., Wang C. *Piperidine-Mediated [3+2] Cyclization of Donor-Acceptor Cyclopropanes and β -Nitrostyrenes: Access to Polysubstituted Cyclopentenones with High Diastereoselectivity* // Asian Journal of Organic Chemistry. - 2021. - T. 10, № 6. - C. 1395-1401. DOI: 10.1002/ajoc.202100149
198. Shao J., An C., Wang S. R. *Facile Synthesis of Polysubstituted 2-Pyrones via TfOH-Mediated Ring Expansion of 2-Acylcyclopropane-1-carboxylates* // Synthesis. - 2021. - T. 53, № 21. - C. 4030-4041. DOI: 10.1055/a-1526-7839
199. Shao J., Luo Q., Bi H., Wang S. R. *Cooperation of Cis Vicinal Acceptors for Donor-Acceptor Cyclopropane Activation: TfOH-Promoted Ring-Opening/Aryl Shift Rearrangement to 3- and 5-Ylidenebutenolides* // Organic Letters. - 2021. - T. 23, № 2. - C. 459-463. DOI: 10.1021/acs.orglett.0c03976
200. Faltracco M., Damian M., Ruijter E. *Synthesis of Carbazoles and Dihydrocarbazoles by a Divergent Cascade Reaction of Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Organic Letters. - 2021. - T. 23, № 19. - C. 7592-7596. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c02795
201. Faltracco M., Ströhler S., Snabilié D., Ruijter E. *Synthesis of Diverse Heterocyclic Scaffolds by (3+3) and (3+4) Cycloannulations of Donor-Acceptor Vinylcyclopropanes* // Advanced Synthesis & Catalysis. - 2022. - T. 364, № 1. - C. 53-57. DOI: 10.1002/adsc.202101063
202. Eckl R., Fischer S., Sonnleitner C. M., Schmidhuber D., Rehbein J., Reiser O. *Stereoselective Synthesis of Biologically Relevant*



- Tetrahydropyridines and Dihydro-2H-pyrans via Ring-Expansion of Monocyclopropanated Heterocycles* // ACS Organic & Inorganic Au. - 2021. 10.1021/acsorginorgau.1c00042. DOI: 10.1021/acsorginorgau.1c00042
203. Sarmah B. K., Konwar M., Das A. *Copper-Catalyzed Oxidative Dehydrogenative Reaction of Quinoline-N-Oxides with Donor-Acceptor Cyclopropanes: Installation of a Tertiary Alkyl Motif at C2 Position* // Organic Letters. - 2021. - T. 23, № 21. - C. 8390-8395. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c03115
 204. Thorat S. S., Kontham R. *Strategies for the synthesis of furo-pyranones and their application in the total synthesis of related natural products* // Organic Chemistry Frontiers. - 2021. - T. 8, № 9. - C. 2110-2162. DOI: 10.1039/D0QO01421D
 205. Borisova I. A., Ratova D.-M. V., Potapov K. V., Tarasova A. V., Novikov R. A., Tomilov Y. V. *"Cyclopropanation of Cyclopropanes": GaCl₃-Mediated Ionic Cyclopropanation of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Diazo Esters as a Route to Tetrasubstituted Activated Cyclopropanes* // The Journal of Organic Chemistry. - 2021. - T. 86, № 6. - C. 4567-4579. DOI: 10.1021/acs.joc.0c02983
 206. Novikov R. A., Borisov D. D., Tarasova A. V., Tkachev Y. V., Tomilov Y. V. *Three-Component Gallium(III)-Promoted Addition of Halide Anions and Acetylenes to Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Angewandte Chemie International Edition. - 2018. - T. 57, № 32. - C. 10293-10298. DOI: 10.1002/anie.201803541
 207. Zotova M. A., Novikov R. A., Volodin A. D., Korlyukov A. A., Tkachev Y. V., Korolev V. A., Tomilov Y. V. *Four-Membered Cycle Formation Challenge: GaCl₃-Promoted Formal [2+2]-Cycloaddition of Donor-Acceptor Cyclopropanes to Bicyclobutylidene* // European Journal of Organic Chemistry. - 2019. - T. 2019, № 26. - C. 4207-4214. DOI: 10.1002/ejoc.201900329
 208. Borisova I. A., Tarasova A. V., Potapov K. V., Novikov R. A., Tomilov Y. V. *Reactions of donor-acceptor cyclopropanes or benzylidenemalonate with benzyl azide by generating gallium trichloride 1,2-zwitterionic complexes* // Russian Chemical Bulletin. - 2019. - T. 68, № 8. - C. 1504-1509. DOI: 10.1007/s11172-019-2584-2
 209. Zotova M. A., Novikov R. A., Shulishov E. V., Tomilov Y. V. *GaCl₃-Mediated "Inverted" Formal [3 + 2]-Cycloaddition of Donor-Acceptor Cyclopropanes to Allylic Systems* // The Journal of Organic Chemistry. - 2018. - T. 83, № 15. - C. 8193-8207. DOI: 10.1021/acs.joc.8b00959
 210. Belaya M. A., Knyazev D. A., Borisov D. D., Novikov R. A., Tomilov Y. V. *GaCl₃-Mediated Cascade [2 + 4]-Cycloaddition/[4 + 2]-Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Conjugated*



- Dienes: Strategy for the Construction of Benzobicyclo[3.3.1]nonane Skeleton* // The Journal of Organic Chemistry. - 2021. - T. 86, № 12. - C. 8089-8100. DOI: 10.1021/acs.joc.1c00564
211. Cheng Q.-Q., Qian Y., Zavalij P. Y., Doyle M. P. *Lewis Acid/Rhodium-Catalyzed Formal [3 + 3]-Cycloaddition of Enoldiazoacetates with Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Organic Letters. - 2015. - T. 17, № 14. - C. 3568-3571. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01674
 212. Novikov R. A., Borisov D. D., Tomilov Y. V. *Lewis acid-mediated reactions of donor-acceptor cyclopropanes with diazo esters* // Russian Chemical Bulletin. - 2018. - T. 67, № 2. - C. 265-273. DOI: 10.1007/s11172-018-2069-8
 213. Mei L.-Y., Tang X.-Y., Shi M. *One-Pot Tandem Diastereoselective and Enantioselective Synthesis of Functionalized Oxindole-Fused Spiropyrazolidine Frameworks* // Chemistry - A European Journal. - 2014. - T. 20, № 41. - C. 13136-13142. DOI: 10.1002/chem.201403990
 214. Korotkov V. S., Larionov O. V., de Meijere A. *Ln(OTf)₃-Catalyzed Insertion of Aryl Isocyanides into the Cyclopropane Ring* // Synthesis. - 2006. - T. 2006, № 21. - C. 3542-3546. DOI: 10.1055/s-2006-942514
 215. Han J.-Q., Zhang H.-H., Xu P.-F., Luo Y.-C. *Lewis Acid and (Hypo)iodite Relay Catalysis Allows a Strategy for the Synthesis of Polysubstituted Azetidines and Tetrahydroquinolines* // Organic Letters. - 2016. - T. 18, № 20. - C. 5212-5215. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02430
 216. Ghosh A., Mandal S., Chattaraj P. K., Banerjee P. *Ring Expansion of Donor-Acceptor Cyclopropane via Substituent Controlled Selective N-Transfer of Oxaziridine: Synthetic and Mechanistic Insights* // Organic Letters. - 2016. - T. 18, № 19. - C. 4940-4943. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02417
 217. Corey E. J., Balanson R. D. *A simple synthesis of (±)-cedrene and (±)-cedrol using a synchronous double annulation process* // Tetrahedron Letters. - 1973. - T. 14, № 34. - C. 3153-3156. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)79797-8
 218. Dolfini J. E., Menich K., Corliss P., Cavanaugh R., Danishefsky S., Chakrabartty S. *The reaction of enamines with activated cyclopropanes* // Tetrahedron Letters. - 1966. - T. 7, № 37. - C. 4421-4426. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)70053-0
 219. Berkowitz W. F., Grenetz S. C. *Cycloaddition of an enamine to an activated cyclopropane* // The Journal of Organic Chemistry. - 1976. - T. 41, № 1. - C. 10-13. DOI: 10.1021/jo00863a002
 220. Komatsu M., Suehiro I., Horiguchi Y., Kuwajima I. *[3+2] Cycloaddition of 2-Alkoxypropyl Carbonyl Compounds with Enol*



- Silyl Ethers for Functionalized Cyclopentane Formation* // Synlett. - 1991. - T. 1991, № 11. - C. 771-773. DOI: 10.1055/s-1991-20868
221. Saigo K., Shimada S., Shibasaki T., Hasegawa M. *Lewis Acid-Mediated Reaction of 2,2-Dialkoxycyclopropanecarboxylic Esters with Ketene Silyl Acetals. Synthesis of Cyclopentenones* // Chemistry Letters. - 1990. - T. 19, № 7. - C. 1093-1096. DOI: 10.1246/cl.1990.1093
 222. Marino J. P., Laborde E. *New strategy for [3 + 2] annulation: applications to the synthesis of functionalized di- and triquinanes* // Journal of the American Chemical Society. - 1985. - T. 107, № 3. - C. 734-735. DOI: 10.1021/ja00289a052
 223. Beal R. B., Dombroski M. A., Snider B. B. *Dichloroethylaluminum-catalyzed reactions of alkenes with electrophilic cyclopropanes. A new cyclopentane annelation reaction* // The Journal of Organic Chemistry. - 1986. - T. 51, № 23. - C. 4391-4399. DOI: 10.1021/jo00373a010
 224. Shimizu I., Ohashi Y., Tsuji J. *Palladium-catalyzed [3 + 2] cycloaddition reaction of vinylcyclopropanes with α,β -unsaturated esters or ketones* // Tetrahedron Letters. - 1985. - T. 26, № 32. - C. 3825-3828. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)89261-8
 225. Sugita Y., Yamadoi S., Hosoya H., Yokoe I. *Lewis Acid-Promoted Cycloaddition Reaction of Cyclopropanes with Allylsilanes* // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. - 2001. - T. 49, № 5. - C. 657-658. DOI: 10.1248/cpb.49.657
 226. Liu L., Montgomery J. *Dimerization of Cyclopropyl Ketones and Crossed Reactions of Cyclopropyl Ketones with Enones as an Entry to Five-Membered Rings* // Journal of the American Chemical Society. - 2006. - T. 128, № 16. - C. 5348-5349. DOI: 10.1021/ja0602187
 227. Takasu K., Nagao S., Ihara M. *Construction of Highly-Functionalized Cyclopentanes from Silyl Enol Ethers and Activated Cyclopropanes by [3+2] Cycloaddition Catalyzed by Triflic Imide* // Advanced Synthesis & Catalysis. - 2006. - T. 348, № 16-17. - C. 2376-2380. DOI: 10.1002/adsc.200600308
 228. Fang J., Ren J., Wang Z. *Sc(OTf)₃-catalyzed smooth tandem [3+2] cycloaddition/ring opening of donor-acceptor cyclopropane 1,1-diesters with enol silyl ethers* // Tetrahedron Letters. - 2008. - T. 49, № 47. - C. 6659-6662. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.09.028
 229. He Y., Zhu X., Hu C., Hong G., Wang L. *Scandium(III) Trifluoromethanesulfonate Catalyzed Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes with 1,1-Diarylethylenes* // ChemistrySelect. - 2019. - T. 4, № 4. - C. 1437-1440. DOI: 10.1002/slct.201803945
 230. Trost B. M., Morris P. J., Sprague S. J. *Palladium-Catalyzed Diastereo- and Enantioselective Formal [3 + 2]-Cycloadditions of Substituted Vinylcyclopropanes* // Journal of the American Chemical



- Society. - 2012. - T. 134, № 42. - C. 17823-17831.
DOI: 10.1021/ja309003x
231. Xu H., Qu J.-P., Liao S., Xiong H., Tang Y. *Highly Enantioselective [3+2] Annulation of Cyclic Enol Silyl Ethers with Donor-Acceptor Cyclopropanes: Accessing 3a-Hydroxy [n.3.0] Carbobicycles* // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2013. - T. 52, № 14. - C. 4004-4007. DOI: 10.1002/anie.201300032
232. Serrano E., de Nanteuil F., Waser J. *Diester-Substituted Aminocyclopropanes: Synthesis and Use in [3+2]-Annulation Reactions* // *Synlett*. - 2014. - T. 25, № 16. - C. 2285-2288.
DOI: 10.1055/s-0034-1378512
233. de Nanteuil F., Serrano E., Perrotta D., Waser J. *Dynamic Kinetic Asymmetric [3 + 2] Annulation Reactions of Aminocyclopropanes* // *Journal of the American Chemical Society*. - 2014. - T. 136, № 17. - C. 6239-6242. DOI: 10.1021/ja5024578
234. Budynina E. M., Ivanova O. A., Chagarovskiy A. O., Grishin Y. K., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. *Formal [3 + 2]-Cycloaddition of Donor-Acceptor Cyclopropanes to 1,3-Dienes: Cyclopentane Assembly* // *The Journal of Organic Chemistry*. - 2015. - T. 80, № 24. - C. 12212-12223. DOI: 10.1021/acs.joc.5b02146
235. Drew M. A., Tague A. J., Richardson C., Pyne S. G., Hyland C. J. T. *Palladium-Catalyzed Formal (3 + 2) Cycloaddition Reactions of 2-Nitro-1,3-enynes with Vinylaziridines, -epoxides, and -cyclopropanes* // *Organic Letters*. - 2021. - T. 23, № 12. - C. 4635-4639.
DOI: 10.1021/acs.orglett.1c01364
236. Verma K., Taily I. M., Banerjee P. *Exploitation of donor-acceptor cyclopropanes and N-sulfonyl 1-azadienes towards the synthesis of spiro-cyclopentane benzofuran derivatives* // *Organic & Biomolecular Chemistry*. - 2019. - T. 17, № 35. - C. 8149-8152.
DOI: 10.1039/C9OB01369E
237. Dey R., Banerjee P. *Lewis Acid Catalyzed Diastereoselective Cycloaddition Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes and Vinyl Azides: Synthesis of Functionalized Azidocyclopentane and Tetrahydropyridine Derivatives* // *Organic Letters*. - 2017. - T. 19, № 2. - C. 304-307. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b03276
238. Kaga A., Gandamana D. A., Tamura S., Demirelli M., Chiba S. *[3+2] Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Vinyl Azides* // *Synlett*. - 2017. - T. 28, № 9. - C. 1091-1095.
DOI: 10.1055/s-0036-1588703
239. Sasaki M., Kondo Y., Nishio T., Takeda K. *Carbanion-Induced [3 + 2] Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropanes* // *Organic Letters*. - 2016. - T. 18, № 15. - C. 3858-3861.
DOI: 10.1021/acs.orglett.6b01865



240. Lu Z., Shen M., Yoon T. P. *[3+2] Cycloadditions of Aryl Cyclopropyl Ketones by Visible Light Photocatalysis* // Journal of the American Chemical Society. - 2011. - T. 133, № 5. - C. 1162-1164.
DOI: 10.1021/ja107849y
241. Wang C., Ren X., Xie H., Lu Z. *[3+2] Redox-Neutral Cycloaddition of Nitrocyclopropanes with Styrenes by Visible-Light Photocatalysis* // Chemistry - A European Journal. - 2015. - T. 21, № 27. - C. 9676-9680. DOI: 10.1002/chem.201500873
242. Zhang J., Jiang H., Zhu S. *Cascade One-Pot Synthesis of Indanone-Fused Cyclopentanes from the Reaction of Donor-Acceptor Cyclopropanes and Enynals via a Sequential Hydrolysis/Knoevenagel Condensation/[3+2] Cycloaddition* // Advanced Synthesis & Catalysis. - 2017. - T. 359, № 17. - C. 2924-2930.
DOI: 10.1002/adsc.201700345
243. Nguyen H. M., Chand H. R., Golantsov N. E., Trushkov I. V., Voskressensky L. G. *Cyclopentene Assembly by Microwave-Assisted Domino Reaction of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Ketals* // Synlett. - 2020. - T. 31, № 03. - C. 295-299.
DOI: 10.1055/s-0039-1690775
244. Ahlburg N. L., Jones P. G., Werz D. B. *cis-Selective, Enantiospecific Addition of Donor-Acceptor Cyclopropanes to Activated Alkenes: An Iodination/Michael-Cyclization Cascade* // Organic Letters. - 2020. - T. 22, № 16. - C. 6404-6408. DOI: 10.1021/acs.orglett.0c02210
245. Lucht A., Kreft A., Jones P. G., Werz D. B. *Ketenedithioacetals as Surrogates for the Formal Insertion of Ketenes into Donor-Acceptor Cyclopropanes* // European Journal of Organic Chemistry. - 2020. - T. 2020, № 17. - C. 2560-2564. DOI: 10.1002/ejoc.202000233
246. Xu C., Wei N., Zhu D., Wang M. *Cyclopentene Synthesis by a Catalytic [3+2] Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Polarized Alkenes* // ChemistrySelect. - 2020. - T. 5, № 36. - C. 11399-11402. DOI: 10.1002/slct.202002967
247. Zhu X., Pan D., Mou C., Zhou B., Pan L., Jin Z. *Green and Facile Synthesis of Spirocyclopentanes Through NaOH-Promoted Chemo- and Diastereo-Selective (3 + 2) Cycloaddition Reactions of Activated Cyclopropanes and Enamides* // Frontiers in Chemistry. - 2020. - T. 8. - C. 542. DOI: 10.3389/fchem.2020.00542
248. Xiao J.-A., Li J.-L., Cheng X.-L., Chen K., Peng H., Chen W.-Q., Su W., Huang Y.-M., Yang H. *Enantioselective formal [3+2]-cycloadditions to access spirooxindoles bearing four contiguous stereocenters through synergistic catalysis* // Chemical Communications. - 2021. - T. 57, № 36. - C. 4456-4459.
DOI: 10.1039/D0CC07957J



249. Yadav V. K., Sriramurthy V. *Formal [3+2] Addition of Acceptor-Substituted Cyclopropylmethylsilanes with Aryl Acetylenes* // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2004. - T. 43, № 20. - C. 2669-2671. DOI: 10.1002/anie.200453823
250. Tamaki T., Ohashi M., Ogoshi S. *[3+2] Cycloaddition Reaction of Cyclopropyl Ketones with Alkynes Catalyzed by Nickel/Dimethylaluminum Chloride* // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2011. - T. 50, № 50. - C. 12067-12070. DOI: 10.1002/anie.201106174
251. Qi X., Ready J. M. *Synthesis of Cyclopentenones from Cyclopropanes and Silyl Ynol Ethers* // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2008. - T. 47, № 37. - C. 7068-7070. DOI: 10.1002/anie.200801957
252. Mackay W. D., Fistikci M., Carris R. M., Johnson J. S. *Lewis Acid Catalyzed (3 + 2)-Annulations of Donor-Acceptor Cyclopropanes and Ynamides* // *Organic Letters*. - 2014. - T. 16, № 6. - C. 1626-1629. DOI: 10.1021/ol500256n
253. Xia X.-F., Song X.-R., Liu X.-Y., Liang Y.-M. *Lewis Acid-Catalyzed Intramolecular [3+2] Cycloaddition of Cyclopropane 1,1-Diesters with Alkynes for the Synthesis of Cyclopenta[c]chromene Skeletons* // *Chemistry - An Asian Journal*. - 2012. - T. 7, № 7. - C. 1538-1541. DOI: 10.1002/asia.201200104
254. Luo Z., Zhou B., Li Y. *Total Synthesis of (-)-(α)-Kainic Acid via a Diastereoselective Intramolecular [3 + 2] Cycloaddition Reaction of an Aryl Cyclopropyl Ketone with an Alkyne* // *Organic Letters*. - 2012. - T. 14, № 10. - C. 2540-2543. DOI: 10.1021/ol3008414
255. Reissig H.-U. *Lewis-acid-promoted additions of carbonyl compounds to donor-acceptor substituted cyclopropanes: a new synthesis of 2,3-dihydrofurane derivatives* // *Tetrahedron Letters*. - 1981. - T. 22, № 31. - C. 2981-2984. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)81805-0
256. Nakamura E., Kuwajima I. *Homoenolate anion precursor: Reaction of ester homoenol silyl ether with carbonyl compounds* // *Journal of the American Chemical Society*. - 1977. - T. 99, № 22. - C. 7360-7362. DOI: 10.1021/ja00464a048
257. Shimada S., Hashimoto Y., Sudo A., Hasegawa M., Saigo K. *Diastereoselective ring-opening aldol-type reaction of 2,2-dialkoxycyclopropanecarboxylic esters with carbonyl compounds. 1. Synthesis of cis 3,4-substituted .gamma.-lactones* // *The Journal of Organic Chemistry*. - 1992. - T. 57, № 26. - C. 7126-7133. DOI: 10.1021/jo00052a028
258. Shimada S., Hashimoto Y., Saigo K. *Ring-opening aldol-type reaction of 2,2-dialkoxycyclopropanecarboxylic esters with carbonyl compounds. 3. The diastereoselective synthesis of 2,3,4-trisubstituted*



- .gamma.-lactones // The Journal of Organic Chemistry. - 1993. - T. 58, № 19. - C. 5226-5234. DOI: 10.1021/jo00071a036
259. Sugita Y., Kawai K., Yokoe I. *Synthesis of Tetrahydrofuro [2, 3-b][1] benzopyranones by the Ring-Expansion Reaction of Methanochromanone with Symmetric Ketones* // Heterocycles. - 2000. - T. 53. - C. 657-664. DOI: 10.3987/COM-99-8810
 260. Han Z., Uehira S., Tsuritani T., Shinokubo H., Oshima K. *Enolate formation from cyclopropyl ketones via iodide-induced ring opening and its use for stereoselective aldol reaction* // Tetrahedron. - 2001. - T. 57, № 6. - C. 987-995. DOI: 10.1016/S0040-4020(00)01094-2
 261. Pohlhaus P. D., Sanders S. D., Parsons A. T., Li W., Johnson J. S. *Scope and Mechanism for Lewis Acid-Catalyzed Cycloadditions of Aldehydes and Donor-Acceptor Cyclopropanes: Evidence for a Stereospecific Intimate Ion Pair Pathway* // Journal of the American Chemical Society. - 2008. - T. 130, № 27. - C. 8642-8650. DOI: 10.1021/ja8015928
 262. Parsons A. T., Johnson J. S. *Catalytic Enantioselective Synthesis of Tetrahydrofurans: A Dynamic Kinetic Asymmetric [3 + 2] Cycloaddition of Racemic Cyclopropanes and Aldehydes* // Journal of the American Chemical Society. - 2009. - T. 131, № 9. - C. 3122-3123. DOI: 10.1021/ja809873u
 263. Parsons A. T., Campbell M. J., Johnson J. S. *Diastereoselective Synthesis of Tetrahydrofurans via Palladium(0)-Catalyzed [3 + 2] Cycloaddition of Vinylcyclopropanes and Aldehydes* // Organic Letters. - 2008. - T. 10, № 12. - C. 2541-2544. DOI: 10.1021/ol800819h
 264. Gupta A., Yadav V. K. *A highly diastereoselective approach to tetrahydrofurans via [3+2] cycloadditions of silylmethyl-substituted cyclopropanes with aldehydes and ketones* // Tetrahedron Letters. - 2006. - T. 47, № 46. - C. 8043-8047. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.09.064
 265. Smith A. G., Slade M. C., Johnson J. S. *Cyclopropane-Aldehyde Annulations at Quaternary Donor Sites: Stereoselective Access to Highly Substituted Tetrahydrofurans* // Organic Letters. - 2011. - T. 13, № 8. - C. 1996-1999. DOI: 10.1021/ol200395e
 266. Haubenreisser S., Hensenne P., Schröder S., Niggemann M. *The Alkynyl Moiety as a Donor for Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Organic Letters. - 2013. - T. 15, № 9. - C. 2262-2265. DOI: 10.1021/ol400809n
 267. Yang G., Shen Y., Li K., Sun Y., Hua Y. *AlCl₃-Promoted Highly Regio- and Diastereoselective [3 + 2] Cycloadditions of Activated Cyclopropanes and Aromatic Aldehydes: Construction of 2,5-Diaryl-3,3,4-trisubstituted Tetrahydrofurans* // The Journal of Organic



- Chemistry. - 2011. - T. 76, № 1. - C. 229-233.
DOI: 10.1021/jo1020773
268. Yang G., Sun Y., Shen Y., Chai Z., Zhou S., Chu J., Chai J. *cis*-2,3-Disubstituted Cyclopropane 1,1-Diesters in [3 + 2] Annulations with Aldehydes: Highly Diastereoselective Construction of Densely Substituted Tetrahydrofurans // The Journal of Organic Chemistry. - 2013. - T. 78, № 11. - C. 5393-5400. DOI: 10.1021/jo400554a
 269. Ma X., Tang Q., Ke J., Yang X., Zhang J., Shao H. *InCl3* Catalyzed Highly Diastereoselective [3 + 2] Cycloaddition of 1,2-Cyclopropanated Sugars with Aldehydes: A Straightforward Synthesis of Persubstituted Bis-Tetrahydrofurans and Perhydrofuro[2,3-*b*]pyrans // Organic Letters. - 2013. - T. 15, № 20. - C. 5170-5173. DOI: 10.1021/ol402192f
 270. Benfatti F., Nanteuil F. d., Waser J. *Iron-Catalyzed [3 + 2] Annulation of Aminocyclopropanes with Aldehydes: Stereoselective Synthesis of Aminotetrahydrofurans* // Organic Letters. - 2012. - T. 14, № 1. - C. 386-389. DOI: 10.1021/ol203144v
 271. Zhang C., Xu M., Ren J., Wang Z. *Sc(OTf)₃-Catalyzed Diastereoselective Formal [3+2] Cycloaddition Reactions of Alkynylcyclopropane Ketones with Electron-Rich Aromatic Aldehydes To Yield 2,5-trans-Tetrahydrofurans* // European Journal of Organic Chemistry. - 2016. - T. 2016, № 14. - C. 2467-2478. DOI: 10.1002/ejoc.201600233
 272. Sabbatani J., Maulide N. *Temporary Generation of a Cyclopropyl Oxocarbenium Ion Enables Highly Diastereoselective Donor-Acceptor Cyclopropane Cycloaddition* // Angewandte Chemie International Edition. - 2016. - T. 55. - C. 6780 -6783. DOI: 10.1002/anie.201601340
 273. Gupta A., Kholiya R., Rawat D. S. *BF₃·OEt₂-Mediated Highly Stereoselective Synthesis of Trisubstituted-Tetrahydrofuran via [3+2] Cycloaddition Reaction of 2-Arylcyclopropyl Ketones with Aldehydes* // Asian Journal of Organic Chemistry. - 2017. - T. 6, № 8. - C. 993-997. DOI: 10.1002/ajoc.201700244
 274. Xu P.-W., Liu J.-K., Shen L., Cao Z.-Y., Zhao X.-L., Yan J., Zhou J. *Diastereo- and enantioselective [3+3] cycloaddition of spirocyclopropyl oxindoles using both aldonitrones and ketonitrones* // Nature Communications. - 2017. - T. 8, № 1. - C. 1619. DOI: 10.1038/s41467-017-01451-1
 275. Kreft A., Jones P. G., Werz D. B. *The Cyclopropyl Group as a Neglected Donor in Donor-Acceptor Cyclopropane Chemistry* // Organic Letters. - 2018. - T. 20, № 7. - C. 2059-2062. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b00603



276. Yang P., Shen Y., Feng M., Yang G., Chai Z. *Lewis Acid Catalyzed [3+2] Annulation of γ -Butyrolactone Fused Cyclopropane with Aldehydes/Ketones* // European Journal of Organic Chemistry. - 2018. - T. 2018, № 30. - C. 4103-4112. DOI: 10.1002/ejoc.201800695
277. Su P., Li H., Chen W., Luo G., Yang G., Chai Z. *Lewis Acid Catalyzed [3+2] Annulations of γ -Butyrolactam-Fused Donor-Acceptor Cyclopropanes with Aromatic Aldehydes and Aldimines* // European Journal of Organic Chemistry. - 2020. - T. 2020, № 33. - C. 5380-5387. DOI: 10.1002/ejoc.202000818
278. Shiba T., Kuroda D., Kurahashi T., Matsubara S. *Cobalt porphyrin catalyzed [3+2] cycloaddition of cyclopropanes and carbonyl compounds* // Synlett. - 2014. - T. 25, № 14. - C. 2005-2008. DOI: 10.1055/s-0034-1378394
279. Novikov R. A., Levina A. A., Borisov D. D., Volodin A. D., Korlyukov A. A., Tkachev Y. V., Platonova Y. B., Tomilova L. G., Tomilov Y. V. *Synthesis of the Cationic Gallium Phthalocyanines and Their Catalytic Application in Gallium(III)-Activated Processes for Donor-Acceptor Substrates* // Organometallics. - 2020. - T. 39, № 14. - C. 2580-2593. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00113
280. Mikhaylov A. A., Solyev P. N., Kuleshov A. V., Kublitskii V. S., Korlyukov A. A., Lushpa V. A., Baranov M. S. *Imidazolone-activated donor-acceptor cyclopropanes with a peripheral stereocenter. A study on stereoselectivity of cycloaddition with aldehydes* // Chemistry of Heterocyclic Compounds. - 2020. - T. 56, № 8. - C. 1092-1096. DOI: 10.1007/s10593-020-02778-2
281. Campbell M. J., Johnson J. S. *Enantioselective synthesis of (+)-polyanthellin A via cyclopropane-aldehyde (3+2)-annulation* // Synthesis. - 2010.10.1055/s-0030-1258151 № 16. - C. 2841-2852. DOI: 10.1055/s-0030-1258151
282. Rivero A. R., Fernández I., Ramírez de Arellano C., Sierra M. A. *Synthesis of Oxaspiranic Compounds through [3 + 2] Annulation of Cyclopropanones and Donor-Acceptor Cyclopropanes* // The Journal of Organic Chemistry. - 2015. - T. 80, № 2. - C. 1207-1213. DOI: 10.1021/jo502292y
283. Zheng Z.-B., Cheng W.-F., Wang L., Zhu J., Sun X.-L., Tang Y. *Asymmetric Catalytic [3+2] Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropane with Cyclic Ketones: Facile Access to Enantioenriched 1-Oxaspiro[4.5]decanes†* // Chinese Journal of Chemistry. - 2020. - T. 38, № 12. - C. 1629-1634. DOI: 10.1002/cjoc.202000277
284. Xing S., Pan W., Liu C., Ren J., Wang Z. *Efficient Construction of Oxa- and Aza-[n.2.1] Skeletons: Lewis Acid Catalyzed Intramolecular [3+2] Cycloaddition of Cyclopropane 1,1-Diesters with Carbonyls*



- and Imines // Angewandte Chemie International Edition. - 2010. - T. 49, № 18. - C. 3215-3218. DOI: 10.1002/anie.201000563
285. Xing S., Li Y., Li Z., Liu C., Ren J., Wang Z. *Lewis Acid Catalyzed Intramolecular [3+2] Cross-Cycloaddition of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Carbonyls: A General Strategy for the Construction of Acetal[n.2.1] Skeletons* // Angewandte Chemie International Edition. - 2011. - T. 50, № 52. - C. 12605-12609. DOI: 10.1002/anie.201106368
 286. Wang Z., Chen S., Ren J., Wang Z. *Cooperative Photo-/Lewis Acid Catalyzed Tandem Intramolecular [3 + 2] Cross-Cycloadditions of Cyclopropane 1,1-Diesters with α,β -Unsaturated Carbonyls for Medium-Sized Carbocycles* // Organic Letters. - 2015. - T. 17, № 17. - C. 4184-4187. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01928
 287. Zhang J., Xing S., Ren J., Jiang S., Wang Z. *Lewis Acid Catalyzed Intramolecular [3 + 2] Cross Cycloadditions of Cobalt-Alkynylcyclopropane 1,1-Diesters with Carbonyls for Construction of Medium-Sized and Polycyclic Skeletons* // Organic Letters. - 2015. - T. 17, № 2. - C. 218-221. DOI: 10.1021/ol503285u
 288. Alper P. B., Meyers C., Lerchner A., Siegel D. R., Carreira E. M. *Facile, Novel Methodology for the Synthesis of Spiro[pyrrolidin-3,32-oxindoles]: Catalyzed Ring Expansion Reactions of Cyclopropanes by Aldimines* // Angewandte Chemie International Edition. - 1999. - T. 38, № 21. - C. 3186-3189. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19991102)38:21<3186::AID-ANIE3186>3.0.CO;2-E
 289. Bertozzi F., Gustafsson M., Olsson R. *A Novel Metal Iodide Promoted Three-Component Synthesis of Substituted Pyrrolidines* // Organic Letters. - 2002. - T. 4, № 18. - C. 3147-3150. DOI: 10.1021/ol0264814
 290. Saigo K., Shimada S., Hasegawa M. *Highly Diastereoselective Synthesis of cis-3,4-Disubstituted γ -Lactams by the Reaction of Ethyl 2,2-Dialkoxypropylcarboxylates with N-Tosyl Aldimines* // Chemistry Letters. - 1990. - T. 19, № 6. - C. 905-908. DOI: 10.1246/cl.1990.905
 291. Carson C. A., Kerr M. A. *Diastereoselective Synthesis of Pyrrolidines via the Yb(OTf)₃ Catalyzed Three-Component Reaction of Aldehydes, Amines, and 1,1-Cyclopropanediester* // The Journal of Organic Chemistry. - 2005. - T. 70, № 20. - C. 8242-8244. DOI: 10.1021/jo0512251
 292. Jackson S. K., Karadeolian A., Driega A. B., Kerr M. A. *Stereodivergent Methodology for the Synthesis of Complex Pyrrolidines* // Journal of the American Chemical Society. - 2008. - T. 130, № 12. - C. 4196-4201. DOI: 10.1021/ja710289k
 293. Kang Y.-B., Tang Y., Sun X.-L. *Scandium triflate catalyzed cycloaddition of imines with 1,1-cyclopropanediester: efficient and*



- diastereoselective synthesis of multisubstituted pyrrolidines* // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2006. - T. 4, № 2. - C. 299-301.
DOI: 10.1039/B512195G
294. Parsons A. T., Smith A. G., Neel A. J., Johnson J. S. *Dynamic Kinetic Asymmetric Synthesis of Substituted Pyrrolidines from Racemic Cyclopropanes and Aldimines: Reaction Development and Mechanistic Insights* // Journal of the American Chemical Society. - 2010. - T. 132, № 28. - C. 9688-9692. DOI: 10.1021/ja1032277
295. Akaev A. A., Bezzubov S. I., Desyatkin V. G., Vorobyeva N. S., Majouga A. G., Melnikov M. Y., Budynina E. M. *Stereocontrolled [3+2] Cycloaddition of Donor-Acceptor Cyclopropanes to Iminoindoles: Access to Spiro[oxindole-3,22-pyrrolidines]* // The Journal of Organic Chemistry. - 2019. - T. 84, № 6. - C. 3340-3356. DOI: 10.1021/acs.joc.8b03208
296. Christie S. D. R., Davoile R. J., Jones R. C. F. *Preparation of highly substituted pyrrolidines via an organometallic dipole* // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2006. - T. 4, № 14. - C. 2683-2684. DOI: 10.1039/B605329G
297. Lautens M., Han W. *Divergent Selectivity in MgI₂-Mediated Ring Expansions of Methylenecyclopropyl Amides and Imides* // Journal of the American Chemical Society. - 2002. - T. 124, № 22. - C. 6312-6316. DOI: 10.1021/ja011110o
298. Scott M. E., Han W., Lautens M. *A Highly Diastereoselective MgI₂-Mediated Ring Expansion of Methylenecyclopropanes* // Organic Letters. - 2004. - T. 6, № 19. - C. 3309-3312. DOI: 10.1021/ol048769u
299. Taillier C., Lautens M. *Enantioselective Catalytic Ring Expansion of Methylenecyclopropane Carboxamides Promoted by a Chiral Magnesium Lewis Acid* // Organic Letters. - 2007. - T. 9, № 4. - C. 591-593. DOI: 10.1021/ol0628614
300. Li J., Xiao J.-A., Zhao S.-J., Xiang H.-Y., Yang H. *Facile Construction of Pyrrolo[1,2-a]indolenine Scaffold via Diastereoselective [3+2] Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropane with Indolenine* // Synthesis. - 2017. - T. 49, № 18. - C. 4292-4298. DOI: 10.1055/s-0036-1588876
301. Dey R., Kumar P., Banerjee P. *Lewis Acid Catalyzed Annulation of Cyclopropane Carbaldehydes and Aryl Hydrazines: Construction of Tetrahydropyridazines and Application Toward a One-Pot Synthesis of Hexahydropyrrolo[1,2-b]pyridazines* // The Journal of Organic Chemistry. - 2018. - T. 83, № 10. - C. 5438-5449. DOI: 10.1021/acs.joc.8b00332
302. Wang Z.-H., Zhang H.-H., Xu P.-F., Luo Y.-C. *Synthesis of five-membered cyclic nitrones based on the Lewis acid-catalysed [3+2]-annulation reaction of donor-acceptor cyclopropanes with 1,4,2-*



- dioxazoles // Chemical Communications. - 2018. - T. 54, № 72. - C. 10128-10131. DOI: 10.1039/C8CC04656E
303. Curiel Tejada J. E., Irwin L. C., Kerr M. A. *Annulation Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes with (1-Azidovinyl)benzene and 3-Phenyl-2H-azirine* // Organic Letters. - 2016. - T. 18, № 18. - C. 4738-4741. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02409
304. Wang D.-C., Xie M.-S., Guo H.-M., Qu G.-R., Zhang M.-C., You S.-L. *Enantioselective Dearomative [3+2] Cycloaddition Reactions of Benzothiazoles* // Angewandte Chemie International Edition. - 2016. - T. 55, № 45. - C. 14111-14115. DOI: 10.1002/anie.201607852
305. Buev E. M., Moshkin V. S., Sosnovskikh V. Y. *Spiroanthraceneoxazolidine as a synthetic equivalent of methanimine in the reaction with donor-acceptor cyclopropanes. Synthesis of diethyl 5-arylpyrrolidine-3,3-dicarboxylates* // Tetrahedron Letters. - 2016. - T. 57, № 33. - C. 3731-3734. DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.07.007
306. Garve L. K. B., Kreft A., Jones P. G., Werz D. B. *Synthesis of 2-Unsubstituted Pyrrolidines and Piperidines from Donor-Acceptor Cyclopropanes and Cyclobutanes: 1,3,5-Triazinanes as Surrogates for Formylimines* // The Journal of Organic Chemistry. - 2017. - T. 82, № 17. - C. 9235-9242. DOI: 10.1021/acs.joc.7b01631
307. Chu Z.-Y., Li N., Liang D., Li Z.-H., Zheng Y.-S., Liu J.-K. *Accessing substituted pyrrolidines via formal [3+2] cycloaddition of 1,3,5-triazinanes and donor-acceptor cyclopropanes* // Tetrahedron Letters. - 2018. - T. 59, № 8. - C. 715-718. DOI: 10.1016/j.tetlet.2018.01.016
308. Xiao J.-A., Li J., Xia P.-J., Zhou Z.-F., Deng Z.-X., Xiang H.-Y., Chen X.-Q., Yang H. *Diastereoselective Intramolecular [3 + 2]-Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropane with Imine-Assembling Hexahydropyrrolo[3,2-c]quinolinone Scaffolds* // The Journal of Organic Chemistry. - 2016. - T. 81, № 22. - C. 11185-11194. DOI: 10.1021/acs.joc.6b02172
309. Irwin L. C., Allen M. A., Vriesen M. R., Kerr M. A. *Annulation of Oxime-Ether Tethered Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Chemistry - A European Journal. - 2020. - T. 26, № 1. - C. 171-175. DOI: 10.1002/chem.201904521
310. Marti C., Carreira E. M. *Total Synthesis of (-)-Spirotryprostatin B: Synthesis and Related Studies* // Journal of the American Chemical Society. - 2005. - T. 127, № 32. - C. 11505-11515. DOI: 10.1021/ja0518880
311. Młostoń G., Kowalczyk M., Augustin A. U., Jones P. G., Werz D. B. *Ferrocenyl-substituted tetrahydrothiophenes via formal [3 + 2]-cycloaddition reactions of ferrocenyl thioketones with donor-acceptor*



- cyclopropanes* // Beilstein Journal of Organic Chemistry. - 2020. - T. 16. - C. 1288-1295. DOI: 10.3762/bjoc.16.109
312. Augustin A. U., Sensse M., Jones P. G., Werz D. B. *Stereospecific Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Thioketones: Access to Highly Substituted Tetrahydrothiophenes* // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2017. - T. 56, № 45. - C. 14293-14296. DOI: 10.1002/anie.201708346
 313. Matsumoto Y., Nakatake D., Yazaki R., Ohshima T. *An Expedient Route to trans-Configured Tetrahydrothiophenes Enabled by Fe(OTf)₃-Catalyzed [3+2] Cycloaddition of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Thionoesters* // *Chemistry - A European Journal*. - 2018. - T. 24, № 23. - C. 6062-6066. DOI: 10.1002/chem.201800957
 314. Chakrabarty S., Chatterjee I., Wibbeling B., Daniliuc C. G., Studer A. *Stereospecific Formal [3+2] Dipolar Cycloaddition of Cyclopropanes with Nitrosoarenes: An Approach to Isoxazolidines* // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2014. - T. 53, № 23. - C. 5964-5968. DOI: 10.1002/anie.201400885
 315. Varshnaya R. K., Banerjee P. *Construction of Isoxazolidines through Formal [3+2] Cycloaddition Reactions of in situ Generated Nitrosocarbonyls with Donor-Acceptor Cyclopropanes: Synthesis of α -Amino γ -Butyrolactones* // *European Journal of Organic Chemistry*. - 2016. - T. 2016, № 23. - C. 4059-4066. DOI: 10.1002/ejoc.201600582
 316. Korotkov V. S., Larionov O. V., Hofmeister A., Magull J., de Meijere A. *GaCl₃-Catalyzed Insertion of Diazene Derivatives into the Cyclopropane Ring* // *The Journal of Organic Chemistry*. - 2007. - T. 72, № 20. - C. 7504-7510. DOI: 10.1021/jo0704816
 317. Chidley T., Vemula N., Carson C. A., Kerr M. A., Pagenkopf B. L. *Cascade Reaction of Donor-Acceptor Cyclopropanes: Mechanistic Studies on Cycloadditions with Nitrosoarenes and cis-Diazenes* // *Organic Letters*. - 2016. - T. 18, № 12. - C. 2922-2925. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b01269
 318. Tomilov Y. V., Novikov R. A., Nefedov O. M. *Lewis acid catalyzed reactions of donor-acceptor cyclopropanes with 1- and 2-pyrazolines: formation of substituted 2-pyrazolines and 1,2-diazabicyclo[3.3.0]octanes* // *Tetrahedron*. - 2010. - T. 66, № 47. - C. 9151-9158. DOI: 10.1016/j.tet.2010.09.092
 319. Yadav V. K., Sriramurthy V. *Formal [3 + 2] and [3 + 3] Additions of Acceptor-Substituted Cyclopropylmethylsilanes to Allenylsilanes* // *Organic Letters*. - 2004. - T. 6, № 24. - C. 4495-4498. DOI: 10.1021/ol047991w
 320. Mondal M., Panda M., Davis N. W., McKee V., Kerrigan N. J. *Asymmetric synthesis of cyclopentanones through dual Lewis acid-catalysed [3+2]-cycloaddition of donor-acceptor cyclopropanes with*



- ketenes* // Chemical Communications. - 2019. - T. 55, № 90. - C. 13558-13561. DOI: 10.1039/C9CC07477E
321. Mondal M., Panda M., McKee V., Kerrigan N. J. *Asymmetric Synthesis of Tetrahydrofurans through Palladium(0)-Catalyzed [3 + 2]-Cycloaddition of Vinylcyclopropanes with Ketenes* // The Journal of Organic Chemistry. - 2019. - T. 84, № 18. - C. 11983-11991. DOI: 10.1021/acs.joc.9b01854
322. Augustin A. U., Busse M., Jones P. G., Werz D. B. *Formal Insertion of Thioketenes into Donor-Acceptor Cyclopropanes by Lewis Acid Catalysis* // Organic Letters. - 2018. - T. 20, № 3. - C. 820-823. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b03961
323. Mlostoń G., Kowalczyk M., Augustin A. U., Jones P. G., Werz D. B. *Lewis-Acid-Catalyzed (3+2)-Cycloadditions of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Thioketenes* // European Journal of Organic Chemistry. - 2021. - T. 2021, № 46. - C. 6250-6253. DOI: 10.1002/ejoc.202100879
324. Alajarin M., Egea A., Orenes R.-A., Vidal A. *Lewis acid catalyzed [3 + 2] annulation of ketenimines with donor-acceptor cyclopropanes: an approach to 2-alkylidenepyrrolidine derivatives* // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2016. - T. 14, № 43. - C. 10275-10284. DOI: 10.1039/C6OB02005D
325. Goldberg A. F. G., O'Connor N. R., Craig R. A., Stoltz B. M. *Lewis Acid Mediated (3 + 2) Cycloadditions of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Heterocumulenes* // Organic Letters. - 2012. - T. 14, № 20. - C. 5314-5317. DOI: 10.1021/ol302494n
326. Tsunoi S., Maruoka Y., Suzuki I., Shibata I. *Catalytic [3 + 2] Cycloaddition through Ring Cleavage of Simple Cyclopropanes with Isocyanates* // Organic Letters. - 2015. - T. 17, № 16. - C. 4010-4013. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01905
327. Feng M., Yang P., Yang G., Chen W., Chai Z. *FeCl₃-Promoted [3 + 2] Annulations of γ -Butyrolactone Fused Cyclopropanes with Heterocumulenes* // The Journal of Organic Chemistry. - 2018. - T. 83, № 1. - C. 174-184. DOI: 10.1021/acs.joc.7b02561
328. Andreev I. A., Ratmanova N. K., Augustin A. U., Ivanova O. A., Levina I. I., Khrustalev V. N., Werz D. B., Trushkov I. V. *Protic Ionic Liquid as Reagent, Catalyst, and Solvent: 1-Methylimidazolium Thiocyanate* // Angewandte Chemie International Edition. - 2021. - T. 60, № 14. - C. 7927-7934. DOI: 10.1002/anie.202016593
329. Yu M., Pagenkopf B. L. *Formal [3 + 2] Cycloadditions of Donor-Acceptor Cyclopropanes and Nitriles* // Journal of the American Chemical Society. - 2003. - T. 125, № 27. - C. 8122-8123. DOI: 10.1021/ja029716f



330. Bajtos B., Pagenkopf B. L. *Total Synthesis of (\pm)-Quebrachamine via [3+2] Cycloaddition and Efficient Chloroacetamide Photocyclization* // European Journal of Organic Chemistry. - 2009. - T. 2009, № 7. - C. 1072-1077. DOI: 10.1002/ejoc.200801154
331. Sathishkannan G., Srinivasan K. *Highly Diastereoselective Synthesis of 1-Pyrrolines via SnCl₄-Promoted [3 + 2] Cycloaddition between Activated Donor-Acceptor Cyclopropanes and Nitriles* // Organic Letters. - 2011. - T. 13, № 22. - C. 6002-6005. DOI: 10.1021/ol2024423
332. Chagarovskiy A. O., Ivanov K. L., Budynina E. M., Ivanova O. A., Trushkov I. V. *Reaction of dimethyl (S)-2-(p-tolyl)cyclopropane-1,1-dicarboxylate with acetonitrile* // Chemistry of Heterocyclic Compounds. - 2012. - T. 48, № 5. - C. 825-827. DOI: 10.1007/s10593-012-1062-7
333. Cui B., Ren J., Wang Z. *TfOH-Catalyzed Formal [3 + 2] Cycloaddition of Cyclopropane 1,1-Diesters with Nitriles* // The Journal of Organic Chemistry. - 2014. - T. 79, № 2. - C. 790-796. DOI: 10.1021/jo402383a
334. Tamilarasan V. J., Srinivasan K. *SnCl₄-Promoted [3+2] Annulation of γ -Butyrolactone-Fused Donor-Acceptor Cyclopropanes with Nitriles: Access to γ -Butyrolactone-Fused 1-Pyrrolines* // The Journal of Organic Chemistry. - 2019. - T. 84, № 13. - C. 8782-8787. DOI: 10.1021/acs.joc.9b01155
335. Tamilarasan V. J., Srinivasan K. *AlCl₃-Promoted Ritter-Type Ring-Opening Reactions of γ -Butyrolactone Fused Donor-Acceptor Cyclopropanes with Wet Aliphatic Nitriles* // European Journal of Organic Chemistry. - 2020. - T. 2020, № 5. - C. 593-598. DOI: 10.1002/ejoc.201901639
336. Singh P. R., Kalaramna P., Ali S., Goswami A. *Synthesis of Thio-/Selenopyrrolines via SnCl₄-Catalyzed (3+2)-Cycloadditions of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Thio-/Selenocyanates* // European Journal of Organic Chemistry. - 2021. - T. 2021, № 33. - C. 4683-4689. DOI: 10.1002/ejoc.202100846
337. Jacob A., Barkawitz P., Andreev I. A., Ratmanova N. K., Trushkov I. V., Werz D. B. *(3+2)-Cycloaddition of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Thiocyanate: A Facile and Efficient Synthesis of 2-Amino-4,5-dihydrothiophenes* // Synlett. - 2021. - T. 32, № 09. - C. 901-904. DOI: 10.1055/a-1385-2385
338. Jacob A., Jones P. G., Werz D. B. *(3 + 2)-Cycloaddition of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Selenocyanate: Synthesis of Dihydroselenophenes and Selenophenes* // Organic Letters. - 2020. - T. 22, № 21. - C. 8720-8724. DOI: 10.1021/acs.orglett.0c03329



339. Kumar Pandey A., Ghosh A., Banerjee P. *Lewis-Acid-Catalysed Tandem Meinwald Rearrangement/Intermolecular [3+2]-Cycloaddition of Epoxides with Donor-Acceptor Cyclopropanes: Synthesis of Functionalized Tetrahydrofurans* // European Journal of Organic Chemistry. - 2015. - T. 2015, № 11. - C. 2517-2523. DOI: 10.1002/ejoc.201403590
340. Pandey A. K., Varshnaya R. K., Banerjee P. *Substituent and Lewis Acid Promoted Dual Behavior of Epoxides towards [3+2]-Annulation Reactions with Donor-Acceptor Cyclopropanes: Synthesis of Substituted Cyclopentane and Tetrahydrofuran* // European Journal of Organic Chemistry. - 2017. - T. 2017, № 12. - C. 1647-1656. DOI: 10.1002/ejoc.201601549
341. Sapeta K., Kerr M. A. *Synthesis of Cyclohexanes via [3 + 3] Hexannulation of Cyclopropanes and 2-Chloromethyl Allylsilanes* // Organic Letters. - 2009. - T. 11, № 10. - C. 2081-2084. DOI: 10.1021/ol900457z
342. Mondal K., Pan S. C. *Lewis Acid Catalyzed [3+3] Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropanes with gamma-Hydroxyenones: Access to Highly Functionalized Tetrahydropyrans* // European Journal of Organic Chemistry. - 2017. - T. 2017, № 3. - C. 534-537. DOI: 10.1002/ejoc.201601305
343. Leduc A. B., Lebold T. P., Kerr M. A. *Synthesis of Tetrahydropyrans from Propargyl Alcohols and 1,1-Cyclopropanediester: A One-Pot Ring-Opening/Conia-ene Protocol* // The Journal of Organic Chemistry. - 2009. - T. 74, № 21. - C. 8414-8416. DOI: 10.1021/jo9019122
344. Ma W., Fang J., Ren J., Wang Z. *Lewis Acid Catalyzed Formal Intramolecular [3 + 3] Cross-Cycloaddition of Cyclopropane 1,1-Diesters for Construction of Benzobicyclo[2.2.2]octane Skeletons* // Organic Letters. - 2015. - T. 17, № 17. - C. 4180-4183. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01927
345. Sathishkannan G., Srinivasan K. *[3+3] Annulation of donor-acceptor cyclopropanes with mercaptoacetaldehyde: application to the synthesis of tetrasubstituted thiophenes* // Chemical Communications. - 2014. - T. 50, № 31. - C. 4062-4064. DOI: 10.1039/C4CC00565A
346. Fu X., Lin L., Xia Y., Zhou P., Liu X., Feng X. *Catalytic asymmetric [3 + 3] annulation of cyclopropanes with mercaptoacetaldehyde* // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2016. - T. 14, № 25. - C. 5914-5917. DOI: 10.1039/C6OB00948D
347. Wang H.-P., Zhang H.-H., Hu X.-Q., Xu P.-F., Luo Y.-C. *Sc(OTf)₃-Catalysed [3+3] Annulation of Cyclopropane 1,1-Diesters with Mercaptoacetaldehyde: A Facile Strategy for the Synthesis of*



- Tetrahydrothiopyranols* // European Journal of Organic Chemistry. - 2015. - T. 2015, № 16. - C. 3486-3494. DOI: 10.1002/ejoc.201500282
348. Young I. S., Kerr M. A. *A Homo [3+2] Dipolar Cycloaddition: The Reaction of Nitrones with Cyclopropanes* // Angewandte Chemie International Edition. - 2003. - T. 42, № 26. - C. 3023-3026. DOI: 10.1002/anie.200351573
349. Young I. S., Kerr M. A. *Three-Component Homo 3 + 2 Dipolar Cycloaddition. A Diversity-Oriented Synthesis of Tetrahydro-1,2-oxazines and FR900482 Skeletal Congeners* // Organic Letters. - 2004. - T. 6, № 1. - C. 139-141. DOI: 10.1021/ol0362919
350. Ganton M. D., Kerr M. A. *Magnesium Iodide Promoted Reactions of Nitrones with Cyclopropanes: A Synthesis of Tetrahydro-1,2-oxazines* // The Journal of Organic Chemistry. - 2004. - T. 69, № 24. - C. 8554-8557. DOI: 10.1021/jo048768f
351. Lebold T. P., Carson C. A., Kerr M. A. *The Nicholas-Type Activation of Cyclopropanes toward Reactions with Nitrones in the Homo-[3+2]-Dipolar Cycloaddition* // Synlett. - 2006. - T. 2006, № 03. - C. 0364-0368. DOI: 10.1055/s-2006-926240
352. Sapeta K., Kerr M. A. *The Cycloaddition of Nitrones with Homochiral Cyclopropanes* // The Journal of Organic Chemistry. - 2007. - T. 72, № 22. - C. 8597-8599. DOI: 10.1021/jo701606u
353. Karadeolian A., Kerr M. A. *Examination of Homo-[3 + 2]-Dipolar Cycloaddition: Mechanistic Insight into Regio- and Diastereoselectivity* // The Journal of Organic Chemistry. - 2007. - T. 72, № 26. - C. 10251-10253. DOI: 10.1021/jo702073w
354. Sibi M. P., Ma Z., Jasperse C. P. *Enantioselective Addition of Nitrones to Activated Cyclopropanes* // Journal of the American Chemical Society. - 2005. - T. 127, № 16. - C. 5764-5765. DOI: 10.1021/ja0421497
355. Kang Y.-B., Sun X.-L., Tang Y. *Highly Enantioselective and Diastereoselective Cycloaddition of Cyclopropanes with Nitrones and Its Application in the Kinetic Resolution of 2-Substituted Cyclopropane-1,1-dicarboxylates* // Angewandte Chemie International Edition. - 2007. - T. 46, № 21. - C. 3918-3921. DOI: 10.1002/anie.200604645
356. Johansen M. B., Kerr M. A. *Expedient Synthesis of Pyrrolo[1,2-a]indoles: Preparation of the Core of Yuremamine* // Organic Letters. - 2008. - T. 10, № 16. - C. 3497-3500. DOI: 10.1021/ol8012777
357. Humenny W. J., Kyriacou P., Sapeta K., Karadeolian A., Kerr M. A. *Multicomponent Synthesis of Pyrroles from Cyclopropanes: A One-Pot Palladium(0)-Catalyzed Dehydrocarbonylation/Dehydration* // Angewandte Chemie International Edition. - 2012. - T. 51, № 44. - C. 11088-11091. DOI: 10.1002/anie.201206177



358. Braun C. M., Congdon E. A., Nolin K. A. *Diastereoselective 1,3-Dipolar Cycloaddition of Nitrones to Donor-Acceptor Cyclopropanes Catalyzed by a Calcium(II) Complex* // The Journal of Organic Chemistry. - 2015. - T. 80, № 3. - C. 1979-1984.
DOI: 10.1021/jo502686t
359. Zhang Y., Liu F., Zhang J. *Catalytic Regioselective Control in the Diastereoselective 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of 1-(1-Alkynyl)cyclopropyl Ketones with Nitrones* // Chemistry - A European Journal. - 2010. - T. 16, № 21. - C. 6146-6150.
DOI: 10.1002/chem.200903342
360. Dhote P. S., Ramana C. V. *One-Pot Au[III]/-Lewis Acid Catalyzed Cycloisomerization of Nitroalkynes and [3 + 3]Cycloaddition with Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Organic Letters. - 2019. - T. 21, № 16. - C. 6221-6224. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b02035
361. Dias D. A., Kerr M. A. *Domino Synthesis of Bridged Bicyclic Tetrahydro-1,2-oxazines: Access to Stereodefined 4-Aminocyclohexanols* // Organic Letters. - 2009. - T. 11, № 16. - C. 3694-3697. DOI: 10.1021/ol901454y
362. Gorbacheva E. O., Tabolin A. A., Novikov R. A., Khomutova Y. A., Nelyubina Y. V., Tomilov Y. V., Ioffe S. L. *Six-Membered Cyclic Nitronates as 1,3-Dipoles in Formal [3 + 3]-Cycloaddition with Donor-Acceptor Cyclopropanes. Synthesis of New Type of Bicyclic Nitrosoacetals* // Organic Letters. - 2013. - T. 15, № 2. - C. 350-353.
DOI: 10.1021/ol303292c
363. Tabolin A. A., Novikov R. A., Khomutova Y. A., Zharov A. A., Stashina G. A., Nelyubina Y. V., Tomilov Y. V., Ioffe S. L. *Formal [3+3]-cycloaddition of 3-methyl-5,6-dihydro-4H-1,2-oxazine-N-oxides with cyclopropane dicarboxylates under hyperbaric conditions* // Tetrahedron Letters. - 2015. - T. 56, № 16. - C. 2102-2105.
DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.03.011
364. Mikhaylov A. A., Novikov R. A., Khomutova Y. A., Arkhipov D. E., Korlyukov A. A., Tabolin A. A., Tomilov Y. V., Ioffe S. L. *Novel Formal [3+3] Cycloaddition of Silyl Nitronates with Activated Cyclopropanes and Its Application in the Synthesis of Pyrroline-N-oxides* // Synlett. - 2014. - T. 25, № 16. - C. 2275-2280.
DOI: 10.1055/s-0034-1378564
365. Garve L. K. B., Petzold M., Jones P. G., Werz D. B. *[3 + 3]-Cycloaddition of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Nitrile Imines Generated in Situ: Access to Tetrahydropyridazines* // Organic Letters. - 2016. - T. 18, № 3. - C. 564-567. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b03598
366. Mishra M., De P. B., Pradhan S., Punniyamurthy T. *Stereospecific Copper(II)-Catalyzed Tandem Ring Opening/Oxidative Alkylation of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Hydrazones: Synthesis of*



- Tetrahydropyridazines* // The Journal of Organic Chemistry. - 2019. - T. 84, № 17. - C. 10901-10910. DOI: 10.1021/acs.joc.9b01506
367. Chagarovskiy A. O., Vasin V. S., Kuznetsov V. V., Ivanova O. A., Rybakov V. B., Shumsky A. N., Makhova N. N., Trushkov I. V. (3+3)-*Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Diaziridines* // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2018. - T. 57, № 32. - C. 10338-10342. DOI: 10.1002/anie.201805258
368. Liu H., Yuan C., Wu Y., Xiao Y., Guo H. *Sc(OTf)₃-Catalyzed [3 + 3] Cycloaddition of Cyclopropane 1,1-Diesters with Phthalazinium Dicyanomethanides* // *Organic Letters*. - 2015. - T. 17, № 17. - C. 4220-4223. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b02003
369. Perreault C., Goudreau S. R., Zimmer L. E., Charette A. B. *Cycloadditions of Aromatic Azomethine Imines with 1,1-Cyclopropane Diesters* // *Organic Letters*. - 2008. - T. 10, № 5. - C. 689-692. DOI: 10.1021/ol702414e
370. Zhang H.-H., Luo Y.-C., Wang H.-P., Chen W., Xu P.-F. *TiCl₄ Promoted Formal [3 + 3] Cycloaddition of Cyclopropane 1,1-Diesters with Azides: Synthesis of Highly Functionalized Triazinines and Azetidines* // *Organic Letters*. - 2014. - T. 16, № 18. - C. 4896-4899. DOI: 10.1021/ol5024079
371. Ivanova O. A., Budynina E. M., Chagarovskiy A. O., Kaplun A. E., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. *Lewis Acid-Catalyzed [3+4] Annulation of 2-(Heteroaryl)-cyclopropane-1,1-dicarboxylates with Cyclopentadiene* // *Advanced Synthesis & Catalysis*. - 2011. - T. 353, № 7. - C. 1125-1134. DOI: 10.1002/adsc.201000783
372. Ivanova O. A., Budynina E. M., Grishin Y. K., Trushkov I. V., Verteletskii P. V. *Lewis Acid Catalyzed Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Anthracenes* // *European Journal of Organic Chemistry*. - 2008. - T. 2008, № 31. - C. 5329-5335. DOI: 10.1002/ejoc.200800620
373. Xu H., Hu J.-L., Wang L., Liao S., Tang Y. *Asymmetric Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Dienes* // *Journal of the American Chemical Society*. - 2015. - T. 137, № 25. - C. 8006-8009. DOI: 10.1021/jacs.5b04429
374. Wang Z.-H., Zhang H.-H., Wang D.-M., Xu P.-F., Luo Y.-C. *Lewis acid catalyzed diastereoselective [3+4]-annulation of donor-acceptor cyclopropanes with anthranils: synthesis of tetrahydro-1-benzazepine derivatives* // *Chemical Communications*. - 2017. - T. 53, № 61. - C. 8521-8524. DOI: 10.1039/C7CC04239F
375. Zhang X., Feng M., Yang G., Chai Z. *Sc(OTf)₃-Catalyzed Chemodivergent Annulations of γ -Butyrolactone-Fused Cyclopropanes with Anthranils* // *The Journal of Organic Chemistry*. - 2020. - T. 85, № 2. - C. 430-440. DOI: 10.1021/acs.joc.9b02444



376. Garve L. K. B., Pawliczek M., Wallbaum J., Jones P. G., Werz D. B. *[4+3] Cycloaddition of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Amphiphilic Benzodithioimine as Surrogate for ortho-Bisthioquinone* // Chemistry - A European Journal. - 2016. - T. 22, № 2. - C. 521-525. DOI: 10.1002/chem.201504013
377. Garve L. K. B., Jones P. G., Werz D. B. *Ring-Opening 1-Amino-3-aminomethylation of Donor-Acceptor Cyclopropanes via 1,3-Diazepanes* // Angewandte Chemie International Edition. - 2017. - T. 56. - C. 9226-9230. DOI: 10.1002/anie.201704619
378. Shintani R., Murakami M., Tsuji T., Tanno H., Hayashi T. *Palladium-Catalyzed Decarboxylative [4 + 3] Cyclization of γ -Methylidene- δ -valerolactones with 1,1-Dicyanocyclopropanes* // Organic Letters. - 2009. - T. 11, № 24. - C. 5642-5645. DOI: 10.1021/ol902326s
379. Potapov K. V., Denisov D. A., Glushkova V. V., Novikov R. A., Tomilov Y. V. *Donor-Acceptor Bicyclopopyls as 1,6-Zwitterionic Intermediates: Synthesis and Reactions with 4-Phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione and Terminal Acetylenes* // The Journal of Organic Chemistry. - 2020. - T. 85, № 23. - C. 15562-15576. DOI: 10.1021/acs.joc.0c02293
380. Denisov D. A., Novikov R. A., Tomilov Y. V. *Donor-acceptor bicyclopopyl configuration-fixed by an additional trimethylene bridge: synthesis and Lewis acid-catalyzed tandem three-membered rings opening* // Russian Chemical Bulletin. - 2021. - T. 70, № 8. - C. 1568-1574. DOI: 10.1007/s11172-021-3253-9
381. Volkova Y. A., Budynina E. M., Kaplun A. E., Ivanova O. A., Chagarovskiy A. O., Skvortsov D. A., Rybakov V. B., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. *Duality of Donor-Acceptor Cyclopropane Reactivity as a Three-Carbon Component in Five-Membered Ring Construction: [3+2] Annulation Versus [3+2] Cycloaddition* // Chemistry - A European Journal. - 2013. - T. 19, № 21. - C. 6586-6590. DOI: 10.1002/chem.201300731
382. Ivanova O. A., Budynina E. M., Skvortsov D. A., Limoge M., Bakin A. V., Chagarovskiy A. O., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. *A bioinspired route to indanes and cyclopentannulated hetarenes via (3+2)-cycloaddition of donor-acceptor cyclopropanes* // Chemical Communications. - 2013. - T. 49, № 98. - C. 11482-11484. DOI: 10.1039/c3cc44475a
383. Rakhmankulov E. R., Ivanov K. L., Budynina E. M., Ivanova O. A., Chagarovskiy A. O., Skvortsov D. A., Latyshev G. V., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. *Lewis and Brønsted Acid Induced (3 + 2)-Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropanes to Alkynes: Indene Assembly* // Organic Letters. - 2015. - T. 17, № 4. - C. 770-773. DOI: 10.1021/ol5037562



384. Harrington P., Kerr M. A. *The high pressure reaction of cyclopropanes with indoles catalyzed by ytterbium triflate* // Tetrahedron Letters. - 1997. - T. 38, № 34. - C. 5949-5952. DOI: 10.1016/S0040-4039(97)01351-8
385. Kerr M. A., Keddy R. G. *The annulation of 3-alkylindoles with 1,1-cyclopropanediester* // Tetrahedron Letters. - 1999. - T. 40, № 31. - C. 5671-5675. DOI: 10.1016/S0040-4039(99)01107-7
386. England D. B., Kuss T. D. O., Keddy R. G., Kerr M. A. *Cyclopentannulation of 3-Alkylindoles: A Synthesis of a Tetracyclic Subunit of the Kopsane Alkaloids* // The Journal of Organic Chemistry. - 2001. - T. 66, № 13. - C. 4704-4709. DOI: 10.1021/jo015643r
387. Venkatesh C., Singh P. P., Ila H., Junjappa H. *Highly Diastereoselective [3+2] Cyclopenta[b]annulation of Indoles with 2-Arylcyclopropyl Ketones and Diesters* // European Journal of Organic Chemistry. - 2006. - T. 2006, № 23. - C. 5378-5386. DOI: 10.1002/ejoc.200600342
388. Bajtos B., Yu M., Zhao H., Pagenkopf B. L. *C-2/C-3 Annulation and C-2 Alkylation of Indoles with 2-Alkoxy cyclopropanoate Esters* // Journal of the American Chemical Society. - 2007. - T. 129, № 31. - C. 9631-9634. DOI: 10.1021/ja067821+
389. Xiong H., Xu H., Liao S., Xie Z., Tang Y. *Copper-Catalyzed Highly Enantioselective Cyclopentannulation of Indoles with Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Journal of the American Chemical Society. - 2013. - T. 135, № 21. - C. 7851-7854. DOI: 10.1021/ja4042127
390. Pirenne V., Robert E. G. L., Waser J. *Catalytic (3 + 2) annulation of donor-acceptor aminocyclopropane monoesters and indoles* // Chemical Science. - 2021. - T. 12, № 25. - C. 8706-8712. DOI: 10.1039/D1SC01127H
391. Zhu J., Liang Y., Wang L., Zheng Z.-B., Houk K. N., Tang Y. *Remote Ester Groups Switch Selectivity: Diastereodivergent Synthesis of Tetracyclic Spiroindolines* // Journal of the American Chemical Society. - 2014. - T. 136, № 19. - C. 6900-6903. DOI: 10.1021/ja503117q
392. Chagarovskiy A. O., Budynina E. M., Ivanova O. A., Grishin Y. K., Trushkov I. V., Verteletskii P. V. *Lewis acid-catalyzed reactions of donor-acceptor cyclopropanes with furan derivatives* // Tetrahedron. - 2009. - T. 65, № 27. - C. 5385-5392. DOI: 10.1016/j.tet.2009.04.061
393. Ling J., Laugeois M., Michelet V., Ratovelomanana-Vidal V., Vitale M. R. *Palladium(0)-Catalyzed Dearomatization of 2-Nitrobenzofurans through Formal (3+2) Cycloadditions with Vinylcyclopropanes: A Straightforward Access to Cyclopenta[b]benzofurans* // Synlett. - 2018. - T. 29, № 07. - C. 928-932. DOI: 10.1055/s-0036-1591540



394. Kaicharla T., Roy T., Thangaraj M., Gonnade R. G., Biju A. T. *Lewis Acid Catalyzed Selective Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes with 2-Naphthols* // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2016. - T. 55, № 34. - C. 10061-10064. DOI: 10.1002/anie.201604373
395. Zhao H., Shen P., Sun D., Zhai H., Zhao Y. *Transition-Metal-Free [3+2] Dehydration Cycloaddition of Donor-Acceptor Cyclopropanes With 2-Naphthols* // *Frontiers in Chemistry*. - 2021. - T. 9. - C. 711257. DOI: 10.3389/fchem.2021.711257
396. Grover H. K., Lebold T. P., Kerr M. A. *Tandem Cyclopropane Ring-Opening/Conia-ene Reactions of 2-Alkynyl Indoles: A [3 + 3] Annulative Route to Tetrahydrocarbazoles* // *Organic Letters*. - 2011. - T. 13, № 2. - C. 220-223. DOI: 10.1021/ol102627e
397. Liu Q.-J., Yan W.-G., Wang L., Zhang X. P., Tang Y. *One-Pot Catalytic Asymmetric Synthesis of Tetrahydrocarbazoles* // *Organic Letters*. - 2015. - T. 17, № 16. - C. 4014-4017. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01909
398. Talukdar R., Tiwari D. P., Saha A., Ghorai M. K. *Diastereoselective Synthesis of Functionalized Tetrahydrocarbazoles via a Domino-Ring Opening-Cyclization of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Substituted 2-Vinylindoles* // *Organic Letters*. - 2014. - T. 16, № 15. - C. 3954-3957. DOI: 10.1021/ol501763n
399. Varshnaya R. K., Banerjee P. *Lewis Acid-Catalyzed [3+3] Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropanes and Indonyl Alcohols: One Step Synthesis of Substituted Carbazoles with Promising Photophysical Properties* // *The Journal of Organic Chemistry*. - 2019. - T. 84, № 3. - C. 1614-1623. DOI: 10.1021/acs.joc.8b02733
400. Sin S., Kim S.-G. *Stereoselective Cascade Reactions of Donor-Acceptor Cyclopropanes with m-N,N-Dialkylaminophenyl α,β -Unsaturated Carbonyls: Diastereoselective Synthesis of cis- and trans-Tetralins* // *Advanced Synthesis & Catalysis*. - 2016. - T. 358, № 16. - C. 2701-2706. DOI: 10.1002/adsc.201600416
401. Das S., Chakrabarty S., Daniliuc C. G., Studer A. *Tetrahydroquinolines via Stereospecific [3 + 3]-Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Nitrosoarenes* // *Organic Letters*. - 2016. - T. 18, № 11. - C. 2784-2787. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b01302
402. Das B. K., Pradhan S., Punniyamurthy T. *Stereospecific assembly of tetrahydroquinolines via tandem ring-opening/oxidative cyclization of donor-acceptor cyclopropanes with N-alkyl anilines* // *Chemical Communications*. - 2019. - T. 55, № 56. - C. 8083-8086. DOI: 10.1039/C9CC04042K
403. Rivero A. R., Fernández I., Sierra M. Á. *Regio- and Diastereoselective Stepwise [8 + 3]-Cycloaddition Reaction between Tropone Derivatives*



- and Donor-Acceptor Cyclopropanes // Organic Letters. - 2013. - T. 15, № 19. - C. 4928-4931. DOI: 10.1021/ol4020656
404. Tejero R., Ponce A., Adrio J., Carretero J. C. *Ni-Catalyzed [8+3] cycloaddition of tropones with 1,1-cyclopropanediester* // Chemical Communications. - 2013. - T. 49, № 88. - C. 10406-10408. DOI: 10.1039/C3CC45552A
 405. Li B. Q., Qiu Z.-W., Ma A.-J., Peng J.-B., Feng N., Du J.-Y., Pan H.-P., Zhang X.-Z., Xu X.-T. *Diastereoselective Synthesis of Cycloheptannelated Indoles via Lewis-Acid-Catalyzed (4 + 3)-Cyclization of Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Organic Letters. - 2020. - T. 22, № 5. - C. 1903-1907. DOI: 10.1021/acs.orglett.0c00248
 406. Faltracco M., van de Vrande K. N. A., Dijkstra M., Saya J. M., Hamlin T. A., Ruijter E. *Palladium-Catalyzed Cascade to Benzoxepins by Using Vinyl-Substituted Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Angewandte Chemie International Edition. - 2021. - T. 60, № 26. - C. 14410-14414. DOI: 10.1002/anie.202102862
 407. Okabe A., Harada S., Takeda T., Nishida A. *One-Pot Synthesis of Cycloocta[b]indole Through Formal [5+3] Cycloaddition Using Donor-Acceptor Cyclopropanes* // European Journal of Organic Chemistry. - 2019. - T. 2019, № 24. - C. 3916-3920. DOI: 10.1002/ejoc.201900610
 408. Chagarovskiy A. O., Ivanova O. A., Rakhmankulov E. R., Budynina E. M., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. *Lewis Acid-Catalyzed Isomerization of 2-Arylcyclopropane-1,1-dicarboxylates: A New Efficient Route to 2-Styrylmalonates* // Advanced Synthesis & Catalysis. - 2010. - T. 352, № 18. - C. 3179-3184. DOI: 10.1002/adsc.201000636
 409. Borisov D. D., Chermashentsev G. R., Novikov R. A., Tomilov Y. V. *Synthesis of Substituted β -Styrylmalonates by Sequential Isomerization of 2-Arylcyclopropane-1,1-dicarboxylates and (2-Arylethylidene)malonates* // Synthesis. - 2021. - T. 53, № 13. - C. 2253-2259. DOI: 10.1055/a-1348-4311
 410. Sergeev P. G., Novikov R. A., Tomilov Y. V. *Lewis Acid-Catalyzed Formal (4+2)- and (2+2+2)-Cycloaddition Between 1-Azadienes and Styrylmalonates as Analogues of Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Advanced Synthesis & Catalysis. - 2021. - T. 363, № 23. - C. 5292-5299. DOI: 10.1002/adsc.202100453
 411. Zhu M., Liu J., Yu J., Chen L., Zhang C., Wang L. *$AlCl_3$ -Promoted Formal [2 + 3]-Cycloaddition of 1,1-Cyclopropane Diesters with N-Benzyl Sulfonamides To Construct Highly Stereoselective Indane Derivatives* // Organic Letters. - 2014. - T. 16, № 7. - C. 1856-1859. DOI: 10.1021/ol500136x



412. Borisov D. D., Novikov R. A., Eltyшева A. S., Tkachev Y. V., Tomilov Y. V. *Styrylmalonates as an Alternative to Donor-Acceptor Cyclopropanes in the Reactions with Aldehydes: A Route to 5,6-Dihydropyran-2-ones* // Organic Letters. - 2017. - T. 19, № 14. - C. 3731-3734. DOI: 10.1021/acs.orglett.7b01556
413. Borisov D. D., Chermashentsev G. R., Novikov R. A., Tomilov Y. V. *"Four-component" assembly of polyaromatic 4H-cyclopenta[b]thiophene structures based on GaCl₃-promoted reaction of styrylmalonates with 5-phenylthiophene-2-carbaldehyde* // Tetrahedron Letters. - 2019. - T. 60, № 10. - C. 746-750. DOI: 10.1016/j.tetlet.2019.02.007
414. Borisov D. D., Chermashentsev G. R., Novikov R. A., Tomilov Y. V. *Coupling of Styrylmalonates with Furan and Benzofuran Carbaldehydes: Synthesis and Chemistry of Substituted (4-Oxocyclopent-2-enyl)malonates* // The Journal of Organic Chemistry. - 2021. - T. 86, № 12. - C. 8489-8499. DOI: 10.1021/acs.joc.1c00536
415. Borisov D. D., Novikov R. A., Tomilov Y. V. *Reactions of Styrylmalonates with Aromatic Aldehydes: Detailed Synthetic and Mechanistic Studies* // The Journal of Organic Chemistry. - 2021. - T. 86, № 6. - C. 4457-4471. DOI: 10.1021/acs.joc.0c02891
416. Han Y., Tang W.-Q., Guo L.-Y., Yan C.-G. *Convenient synthesis of 1a, 1b, 2,5-tetrahydro-1H-5a-aza-cyclopropa[a]indenes by base promoted cyclodimerization of 1,1-dicyano-2-aryl-3-benzoylcyclopropanes* // Tetrahedron. - 2014. - T. 70, № 37. - C. 6663-6668. DOI: 10.1016/j.tet.2014.06.039
417. Ye W., Zhou L., Xue S., Li Y., Wang C. *Bimolecular Intermolecular-Michael/Intramolecular-Michael/Aromatization Reaction of 1-Cyanocyclopropane 1-Esters or 1,1-Dicyanocyclopropanes: A Straightforward Approach to Fully Substituted Benzenes* // Synlett. - 2015. - T. 26, № 12. - C. 1769-1773. DOI: 10.1055/s-0034-1379909
418. Ivanova O. A., Budynina E. M., Chagarovskiy A. O., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. *(3 + 3)-Cyclodimerization of Donor-Acceptor Cyclopropanes. Three Routes to Six-Membered Rings* // The Journal of Organic Chemistry. - 2011. - T. 76, № 21. - C. 8852-8868. DOI: 10.1021/jo201612w
419. Ivanova O. A., Budynina E. M., Khrustalev V. N., Skvortsov D. A., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. *A Straightforward Approach to Tetrahydroindolo[3,2-b]carbazoles and 1-Indolyltetrahydrocarbazoles through [3+3] Cyclodimerization of Indole-Derived Cyclopropanes* // Chemistry - A European Journal. - 2016. - T. 22, № 4. - C. 1223-1227. DOI: 10.1002/chem.201502287
420. Venkatesh C., Ila H., Junjappa H., Mathur S., Huch V. *Domino Carbocationic Rearrangement of Aryl-2-(1-N-methyl/benzyl)-3-*



indolyl)cyclopropyl Ketones: A Serendipitous Route to 1H-Cyclopenta[c]carbazole Framework // The Journal of Organic Chemistry. - 2002. - T. 67, № 26. - C. 9477-9480.
DOI: 10.1021/jo0258271

421. Chagarovskiy A. O., Ivanova O. A., Budynina E. M., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. *[3+2] Cyclodimerization of 2-arylcyclopropane-1,1-diester. Lewis acid induced reversion of cyclopropane umpolung // Tetrahedron Letters. - 2011. - T. 52, № 34. - C. 4421-4425.*
DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.06.059
422. Novikov R. A., Korolev V. A., Timofeev V. P., Tomilov Y. V. *New dimerization and cascade oligomerization reactions of dimethyl 2-phenylcyclopropan-1,1-dicarboxylate catalyzed by Lewis acids // Tetrahedron Letters. - 2011. - T. 52, № 39. - C. 4996-4999.*
DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.07.001
423. Ivanova O. A., Budynina E. M., Skvortsov D. A., Trushkov I. V., Melnikov M. Y. *Shortcut Approach to Cyclopenta[b]indoles by [3+2] Cyclodimerization of Indole-Derived Cyclopropanes // Synlett. - 2014. - T. 25, № 16. - C. 2289-2292.* DOI: 10.1055/s-0034-1378372
424. Novikov R. A., Tomilov Y. V. *Dimerization of Dimethyl 2-(Naphthalen-1-yl)cyclopropane-1,1-dicarboxylate in the Presence of GaCl₃ to [3+2], [3+3], [3+4], and Spiroannulation Products // Helvetica Chimica Acta. - 2013. - T. 96, № 11. - C. 2068-2080.*
DOI: 10.1002/hlca.201200636
425. Ivanova O. A., Budynina E. M., Chagarovskiy A. O., Rakhmankulov E. R., Trushkov I. V., Semeykin A. V., Shimanovskii N. L., Melnikov M. Y. *Domino Cyclodimerization of Indole-Derived Donor-Acceptor Cyclopropanes: One-Step Construction of the Pentaleno[1,6-a,b]indole Skeleton // Chemistry - A European Journal. - 2011. - T. 17, № 42. - C. 11738-11742.* DOI: 10.1002/chem.201101687
426. Borisov D. D., Novikov R. A., Tomilov Y. V. *Gallium(iii)-mediated dimerization routes for (5-phenyl-2-thienyl)cyclopropane-1,1-dicarboxylate // Mendelev Communications. - 2022. - T. 32, № 2. - C. 170-172.* DOI: 10.1016/j.mencom.2022.03.005
427. Novikov R. A., Timofeev V. P., Tomilov Y. V. *Stereoselective Double Lewis Acid/Organo-Catalyzed Dimerization of Donor-Acceptor Cyclopropanes into Substituted 2-Oxabicyclo[3.3.0]octanes // The Journal of Organic Chemistry. - 2012. - T. 77, № 14. - C. 5993-6006.*
DOI: 10.1021/jo300720d
428. Borisov D. D., Novikov R. A., Tomilov Y. V. *Highly diastereoselective formation of 3,7-dioxabicyclo[3.3.0]octan-2-ones in reaction of 2-arylcyclopropanedicarboxylates with aromatic aldehydes using 1,2-zwitterionic reactivity type // Tetrahedron Letters. - 2017. - T. 58, № 38. - C. 3712-3716.* DOI: 10.1016/j.tetlet.2017.08.025



429. Taily I. M., Saha D., Banerjee P. *[3+3] Annulation via Ring Opening/Cyclization of Donor-Acceptor Cyclopropanes with (Un)symmetrical Ureas: A Quick Access to Highly Functionalized Tetrahydropyrimidinones* // European Journal of Organic Chemistry. - 2019. - T. 2019, № 48. - C. 7804-7813. DOI: 10.1002/ejoc.201901400
430. Vartanova A. E., Levina I. I., Rybakov V. B., Ivanova O. A., Trushkov I. V. *Donor-Acceptor Cyclopropane Ring Opening with 6-Amino-1,3-dimethyluracil and Its Use in Pyrimido[4,5-b]azepines Synthesis* // The Journal of Organic Chemistry. - 2021. - T. 86, № 17. - C. 12300-12308. DOI: 10.1021/acs.joc.1c01064
431. Chagarovskiy A. O., Ivanova O. A., Shumsky A. N., Trushkov I. V. *Synthesis of hexahydropyridazin-3-ones by reactions between donor-acceptor cyclopropanes and phenylhydrazine* // Chemistry of Heterocyclic Compounds. - 2017. - T. 53, № 11. - C. 1220-1227. DOI: 10.1007/s10593-018-2203-4
432. Chagarovskiy A. O., Strel'tsova E. D., Rybakov V. B., Levina I. I., Trushkov I. V. *Synthesis of 2,3-diaryl-2,3,4,4a-tetrahydro-5H-indeno[1,2-c]pyridazin-5-ones* // Chemistry of Heterocyclic Compounds. - 2019. - T. 55, № 3. - C. 240-245. DOI: 10.1007/s10593-019-02448-y
433. Gladow D., Reissig H.-U. *Synthesis of Perfluoroalkyl-Substituted γ -Lactones and 4,5-Dihydropyridazin-3(2H)-ones via Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Helvetica Chimica Acta. - 2012. - T. 95, № 10. - C. 1818-1830. DOI: 10.1002/hlca.201200413
434. Ghosh A., Pandey A. K., Banerjee P. *Lewis Acid Catalyzed Annulation of Donor-Acceptor Cyclopropane and N-Tosylaziridinedicarboxylate: One-Step Synthesis of Functionalized 2H-Furo[2,3-c]pyrroles* // The Journal of Organic Chemistry. - 2015. - T. 80, № 14. - C. 7235-7242. DOI: 10.1021/acs.joc.5b00705
435. Ghorai M. K., Talukdar R., Tiwari D. P. *An efficient synthetic route to carbocyclic enamionitriles via Lewis acid catalysed domino-ring-opening-cyclisation (DROC) of donor-acceptor cyclopropanes with malononitrile* // Chemical Communications. - 2013. - T. 49, № 74. - C. 8205-8207. DOI: 10.1039/C3CC44533J
436. Ghorai M. K., Talukdar R., Tiwari D. P. *A Route to Highly Functionalized β -Enaminoesters via a Domino Ring-Opening Cyclization/Decarboxylative Tautomerization Sequence of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Substituted Malononitriles* // Organic Letters. - 2014. - T. 16, № 8. - C. 2204-2207. DOI: 10.1021/ol5007218
437. Saha A., Bhattacharyya A., Talukdar R., Ghorai M. K. *Stereospecific Syntheses of Enamionitriles and β -Enaminoesters via Domino Ring-Opening Cyclization (DROC) of Activated Cyclopropanes with*



- Pronucleophilic Malononitriles* // The Journal of Organic Chemistry. - 2018. - T. 83, № 4. - C. 2131-2144. DOI: 10.1021/acs.joc.7b03033
438. Lucht A., Sobottka S., Patalag L. J., Jones P. G., Reissig H.-U., Sarkar B., Werz D. B. *New Dyes Based on Extended Fulvene Motifs: Synthesis through Redox Reactions of Naphthoquinones with Donor-Acceptor Cyclopropanes and Their Spectroelectrochemical Behavior* // Chemistry - A European Journal. - 2019. - T. 25, № 44. - C. 10359-10365. DOI: 10.1002/chem.201900764
439. Yang C., Liu W., He Z., He Z. *Divergent Reactivity of Nitrocyclopropanes with Huisgen Zwitterions and Facile Syntheses of 3-Alkoxy Pyrazolines and Pyrazoles* // Organic Letters. - 2016. - T. 18, № 19. - C. 4936-4939. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02415
440. Luo Y.-C., Ma H., Hu X.-Q., Xu P.-F. *Sc(OTf)₃ Catalyzed [4 + 2]-Annulation Reaction between Electron-Rich Phenols and Donor-Acceptor Cyclopropanes: Synthesis of Polysubstituted Dihydronaphthols* // The Journal of Organic Chemistry. - 2017. - T. 82, № 2. - C. 1013-1023. DOI: 10.1021/acs.joc.6b02566
441. Martin M. C., Patil D. V., France S. *Functionalized 4-Carboxy- and 4-Keto-2,3-dihydropyrroles via Ni(II)-Catalyzed Nucleophilic Amine Ring-Opening Cyclizations of Cyclopropanes* // The Journal of Organic Chemistry. - 2014. - T. 79, № 7. - C. 3030-3039. DOI: 10.1021/jo5001059
442. Nambu H., Fukumoto M., Hirota W., Yakura T. *Ring-Opening Cyclization of Cyclohexane-1,3-dione-2-spirocyclopropanes with Amines: Rapid Access to 2-Substituted 4-Hydroxyindole* // Organic Letters. - 2014. - T. 16, № 15. - C. 4012-4015. DOI: 10.1021/ol501837b
443. Liu C., Zhou L., Huang W., Wang M., Gu Y. *Synthesis of dihydrocarbazoles via (4+2) annulation of donor-acceptor cyclopropanes to indoles* // Tetrahedron. - 2016. - T. 72, № 4. - C. 563-570. DOI: 10.1016/j.tet.2015.12.023
444. Ortega A., Uria U., Tejero T., Prieto L., Reyes E., Merino P., Vicario J. L. *Brønsted Acid Catalyzed (4 + 2) Cyclocondensation of 3-Substituted Indoles with Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Organic Letters. - 2021. - T. 23, № 6. - C. 2326-2331. DOI: 10.1021/acs.orglett.1c00470
445. Fu Q., Yan C.-G. *Efficient synthesis of polysubstituted pyrrole-3-carbonitriles via reactions of 1,1-dicyano-2,3-diarylcyclopropanes with aromatic imines* // Tetrahedron Letters. - 2011. - T. 52, № 34. - C. 4497-4500. DOI: 10.1016/j.tetlet.2011.06.085
446. Wang S., Xie Z., Li M., Wang C. *K₂CO₃-Promoted Ring-Opening/Cyclization Reactions of Multi-substituted Donor-Acceptor*



- Cyclopropanes with Thiourea: Access to 2-Amino-4,6-diaryl nicotinonitrile Derivatives* // ChemistrySelect. - 2020. - T. 5, № 20. - C. 6011-6015. DOI: 10.1002/slct.202000810
447. Su Z., Qian S., Xue S., Wang C. *DBU-mediated [4 + 1] annulations of donor-acceptor cyclopropanes with carbon disulfide or thiourea for synthesis of 2-aminothiophene-3-carboxylates* // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2017. - T. 15, № 37. - C. 7878-7886. DOI: 10.1039/C7OB01886J
448. Han Y., Tang W.-Q., Yan C.-G. *Gewald-type reaction of double activated 2,3-diarylcyclopropanes with elemental sulfur for synthesis of polysubstituted 2-aminothiophenes* // Tetrahedron Letters. - 2014. - T. 55, № 8. - C. 1441-1443. DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.01.043
449. Sundaravelu N., Sekar G. *Domino Synthesis of Thioflavones and Thioflavothiones by Regioselective Ring Opening of Donor-Acceptor Cyclopropane Using In-Situ-Generated Thiolate Anions* // Organic Letters. - 2019. - T. 21, № 17. - C. 6648-6652. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b02210
450. Gladow D., Reissig H.-U. *Perfluoroalkyl-Substituted Thiophenes and Pyrroles from Donor-Acceptor Cyclopropanes and Heterocumulenes: Synthesis and Exploration of their Reactivity* // The Journal of Organic Chemistry. - 2014. - T. 79, № 10. - C. 4492-4502. DOI: 10.1021/jo500534t
451. Mikhaylov A. A., Dilman A. D., Novikov R. A., Khoroshutina Y. A., Struchkova M. I., Arkhipov D. E., Nelyubina Y. V., Tabolin A. A., Ioffe S. L. *Tandem Pd-catalyzed C-C coupling/recyclization of 2-(2-bromoaryl)cyclopropane-1,1-dicarboxylates with primary nitro alkanes* // Tetrahedron Letters. - 2016. - T. 57, № 1. - C. 11-14. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.10.091
452. Flisar M. E., Emmett M. R., Kerr M. A. *Catalyst-Free Tandem Ring-Opening/Click Reaction of Acetylene-Bearing Donor-Acceptor Cyclopropanes* // Synlett. - 2014. - T. 25, № 16. - C. 2297-2300. DOI: 10.1055/s-0034-1379107
453. Unnava R., Chahal K., Reddy K. R. *Synthesis of substituted 1,2-dihydroisoquinolines via Ni(ii) and Cu(i)/Ag(i) catalyzed double nucleophilic addition of arylamines to ortho-alkynyl donor-acceptor cyclopropanes (o-ADACs)* // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2021. - T. 19, № 27. - C. 6025-6029. DOI: 10.1039/D1OB00760B
454. Kaschel J., Schneider T. F., Kratzert D., Stalke D., Werz D. B. *Symmetric and unsymmetric 3,3[prime or minute]-linked bispyrroles via ring-enlargement reactions of furan-derived donor-acceptor cyclopropanes* // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2013. - T. 11, № 21. - C. 3494-3509. DOI: 10.1039/C3OB40228B



455. Prakash M., Lodhi R., Samanta S. *Substrate-Controlled Domino Reaction of N-Sulfonyl Ketimines with 2-Aroyl-1-chlorocyclopropanecarboxylates: Access to Cyclopenta[c]chromenes and Benzo[ff]cyclopenta[d][1,2]thiazepine Dioxides* // The Journal of Organic Chemistry. - 2021. - T. 86, № 9. - C. 6721-6733.
DOI: 10.1021/acs.joc.1c00459
456. Thangamani M., Srinivasan K. *Scandium(III) Triflate-Catalyzed Reaction of Aroyl-Substituted Donor-Acceptor Cyclopropanes with 1-Naphthylamines: Access to Dibenzo[c,h]acridines* // The Journal of Organic Chemistry. - 2021. - T. 86, № 1. - C. 1172-1177.
DOI: 10.1021/acs.joc.0c02105
457. Jacob A., Barkawitz P., Jones P. G., Werz D. B. *Insertion of S2 into Donor-Acceptor Cyclopropanes: Access to Dithiolanes and Their Conversion to Thietane Dioxides* // Organic Letters. - 2022. - T. 24, № 16. - C. 3028-3032. DOI: 10.1021/acs.orglett.2c00967



Donor-acceptor cyclopropanes. Cycloaddition and annulation reactions : monograph / R. A. Novikov, D. D. Borisov, L. G. Menchikov, Yu. V. Tomilov. – Moscow : MAKS Press, 2022. – 240 p. : il.

ISBN 978-5-317-06797-7

<https://doi.org/10.29003/m2659.978-5-317-06797-7>

This is the second book in the Donor-Acceptor Cyclopropanes series. It summarizes and analyzes for the first time the main intermediates formed from D-A cyclopropanes, and also systematizes the main ways of their further transformations. The main attention is paid to the cycloaddition and annulation reactions of D-A cyclopropanes with various substrates under the action of Lewis acids, which are of the greatest practical importance in organic synthesis.

The monograph is addressed to a wide range of specialists in the field of small cycle chemistry and organic synthesis, including the synthesis of natural compounds and biologically active substances.

Keywords: donor-acceptor, cyclopropane, D-A, zwitterion, intermediate, cycloaddition, annulation.



Научное издание

НОВИКОВ Роман Александрович
БОРИСОВ Денис Дмитриевич
МЕНЧИКОВ Леонид Геннадьевич
ТОМИЛОВ Юрий Васильевич

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ЦИКЛОПРОПАНЫ
Реакции циклоприсоединения и аннелирования

Монография

Редактор: *Л. И. Боганова*
Верстка, обложка: *Л. Г. Менчиков*

Издательство «МАКС Пресс»
Главный редактор: *Е. М. Бугачева*

Отпечатано с готового оригинал-макета
Подписано в печать 23.05.2022 г.
Формат 60х90 1/16. Усл.печ.л. 15,0.
Тираж 100 экз. Изд. № 070.

Издательство ООО «МАКС Пресс».
Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы,
МГУ имени М. В. Ломоносова,
2-й учебный корпус, 527 к.
Тел. 8(495)939-3890/93. Тел./Факс 8(495)939-3891.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленных материалов в ООО «Фотоэксперт»
109316, г. Москва, Волгоградский проспект, д. 42,
корп. 5, эт. 1, пом. I, ком. 6.3-23Н.





Новиков Роман Александрович (R.A.Novikov)

Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии диазосоединений ИОХ РАН.

Область научных интересов: органический синтез, катализ, каскадные процессы, донорно-акцепторные циклопропаны, химия соединений галлия, ЯМР спектроскопия, структурные исследования органических соединений.



Борисов Денис Дмитриевич (D.D.Borisov)

Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии диазосоединений ИОХ РАН.

Область научных интересов: органический синтез, катализ, каскадные процессы, донорно-акцепторные циклопропаны, химия соединений галлия.



Менчиков Леонид Геннадьевич (L.G.Menchikov).

Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии карбенов и малых циклов ИОХ РАН.

Область научных интересов: химия карбенов и их аналогов, химия малых циклов, химия германия, химия авермектинов, межфазный катализ.



Томилов Юрий Васильевич (Yu.V.Tomilov).

Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии диазосоединений ИОХ РАН.

Область научных интересов: химия карбенов и других нестабильных молекул, химия алифатических диазосоединений, малых циклов и азаетероциклических соединений.