

УДК 547. 321

ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫЕ ЦИКЛОПРОПАНЫ

Л. А. Яновская и В. А. Домбровский

Рассмотрены достижения в области синтеза и некоторых свойств функционально замещенных циклопропанов, а также вопросы строения и передачи электронных эффектов через циклопропановое кольцо.

Библиография — 225 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	335
II. Синтез функционально замещенных циклопропанов	336
III. Некоторые реакции функционально замещенных циклопропанов	352
IV. Строение и передача электронных эффектов через циклопропановое кольцо	355

I. ВВЕДЕНИЕ

Функционально замещенные циклопропаны представляют значительный интерес. Прежде всего они довольно широко распространены в природе. Можно упомянуть, например, широко известные инсектициды, содержащиеся в пиретруме (*Chrisanthemum cinerarium* Bosc.) и представляющие собой эфиры хризантемовой кислоты и пиретролона или цинеролона. Недавно в *Centaurea ruthenica* Lam. были обнаружены *цикло-транс*-изомеры 1-хлор-2-ацетоксиметил-3-(нонен-7-триин-1, 3, 5-ил-1)-циклопропана¹. Аттрактант американского таракана *Periplaneta americana* также представляет собой производное циклопропана, для которого предложено строение 2, 4-диметил-3-изопропилиден-1-пропионилциклопропана². Далее некоторые соединения циклопропанового ряда, например, пиофосфат 1-оксиметил-2-(4, 8, 12-триметилтридекатриен-3, 7, 11-ил)-3-(2, 6, 10, 14-тетраметилпентадекатетраен-1, 5, 9, 13-ил) циклопропана (пиофосфат префитоена), являются промежуточными продуктами в биосинтезе стероидов и каротиноидов³. Ряд циклопропановых соединений обладает интересными физиологическими свойствами, как упомянутые выше производные хризантемовой кислоты, которые до сих пор привлекают внимание химиков, занятых поисками новых инсектицидов^{4, 5}. Кроме инсектицидной, производные циклопропана проявляют и другие виды активности. Так, некоторые кетоны ряда циклопропана обнаружили высокую противовоспалительную активность⁶.

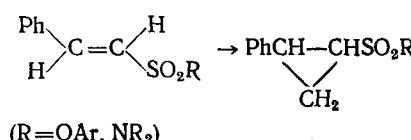
Использование функционально замещенных циклопропанов как удобной модели для изучения способности циклопропанового кольца к сопряжению с π-электронами кратных связей и передачи электронных влияний через циклопропановое кольцо за последние годы позволило в значительной мере приблизиться к решению этой сложнейшей проблемы.

Наконец, в последние годы были обнаружены некоторые особенности поведения функциональных групп, связанных с циклопропановым кольцом.

Возрастающий интерес к функционально замещенным циклопропанам вызвал появление многочисленных работ по синтезу, строению и свойствам этих соединений, однако этот материал не обобщен и не систематизирован. Последний обзор по химии циклопропана появился в 1962 г.⁷ и, естественно, не отражает современное состояние вопроса. Известный справочник Губен — Вайля⁸, вышедший в свет в 1971 г., посвящен методам синтеза циклопропанового кольца безотносительно возможности использования их для тех или иных функционально замещенных циклопропанов. В связи с этим мы сочли целесообразным рассмотреть важнейшие работы по синтезу, свойствам и теоретическим аспектам химии функционально замещенных циклопропанов за период с 1962 по 1973 гг. с привлечением более ранних работ только в случае крайней необходимости.

II. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ

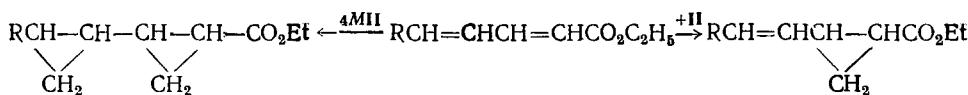
Одним из наиболее существенных достижений в области синтеза функционально замещенных циклопропанов за рассматриваемый период является введение в практику синтеза легко доступных сернистых илидов, которые оказались способными переносить метиленовую группу на полярные двойные связи многих непредельных соединений с образованием циклопропановых производных. Это диметилсульфонийметилид $\text{Me}_2\overset{+}{\text{S}}-\bar{\text{C}}\text{H}_2$ (I)⁹⁻¹², диметилсульфоксонийметилид $\text{Me}_2\overset{+}{\text{S}}(\text{O})-\bar{\text{C}}\text{H}_2$ (II)^{13, 14}, диметиламиноарилсульфоксонийметилиды $\text{Ar}\overset{+}{\text{S}}(\text{O})(\text{NMe}_2)-\bar{\text{C}}\text{H}_2$ (III)^{15, 16}, диалкиламинометилсульфоксонийметилиды $\text{Me}\overset{+}{\text{S}}(\text{O})(\text{NAlk})-\bar{\text{C}}\text{H}_2$ (IV)¹⁷ и др. Среди предложенных илидов наиболее широкое распространение получили илид (II) и высокореакционноспособный илид (IV). Для синтеза циклопропанов можно использовать также функционально замещенные сульфилиды, такие как диметилсульфонийденацилид $\text{PhCO}\bar{\text{C}}\text{H}-\overset{+}{\text{S}}-\text{Me}_2$ (V)¹⁸⁻²⁰, метилфенилсульфонийфенацилид (VI)^{21, 22}, диметилсульфонийкарбоксиметилиды $\text{Me}_2\overset{+}{\text{S}}-\bar{\text{C}}\text{H}-\text{CO}_2\text{R}$ (VII)²³⁻²⁶ и др. Таким образом, используя сульфилиды возможно синтезировать как моно-, так и полифункциональные циклопропаны. Естественно, что не все предложенные сульфилиды равнозначны в синтетическом отношении. Например, сфера действия метилида (I) ограничивается только эфирами и амидами α , β -ненасыщенных карбоновых и сульфоновых кислот²⁷. Так, этиловый эфир коричной кислоты реагирует с илидом (I), образуя транс-2-фенил-1-карбэтоцикликлопропан с выходом 54%. Аналогично эфиры и амиды транс-2-фенилэтиленсульфоновой кислоты превращаются в эфиры и амиды транс-2-фенилциклопропансульфоновой кислоты²⁷:



α , β -Ненасыщенные альдегиды и кетоны дают с I оксираны^{11, 12, 14}.

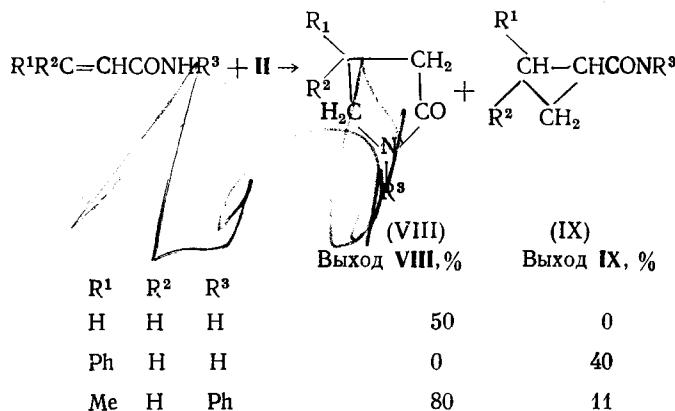
Метилид (II) также способен реагировать с эфирами α , β -непредельныхmono- и дикарбоновых кислот^{10, 28-31} с образованием эфиров циклопропанмоно- и дикарбоновых кислот с высокими выходами. Интересно отметить, что в случае эфиров диеновых кислот реакция идет пред-

почтительно по α , β -положению. Однако при использовании большого избытка метилида (II) удается получить и бисаддукт³²:

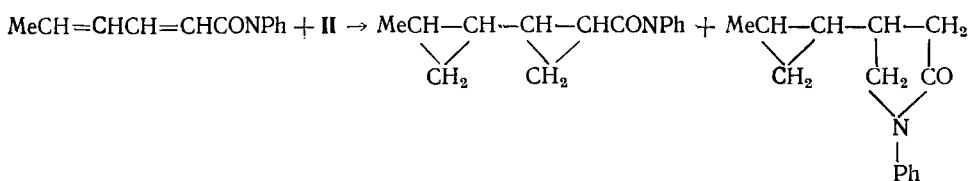


Следует подчеркнуть, что оптические активные эфиры 3-арил-пропен-2-карбоновых кислот при реакции с метиленом (II) дают оптически активные эфиры 2-арилциклогептанкарбоновых кислот³³. Так реагируют, например (—)-ментиловые или (+)-борниловые эфиры коричной, *o*- и *p*-метоксиоричной и других кислот.

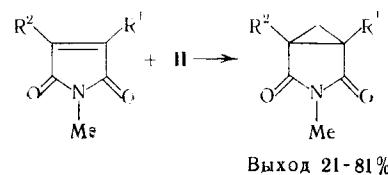
Нитрилы и имиды α , β -непредельных кислот также входят в реакцию с метиленом (II)^{28, 30, 31, 34}. При этом из нитрилов образуются нитрилы циклопропанкарбоновых кислот. Так, из нитрила коричной кислоты был получен с выходом 52% нитрил 2-фенилциклопропанкарбоновой кислоты. В случае амидов в зависимости от строения исходного соединения могут образоваться амиды циклопропанкарбоновых кислот³⁵, пирролидоны^{30, 34} или смесь амида и пирролидона^{30, 35}.



Анилид сорбиновой кислоты образует смесь^{30, 35}:

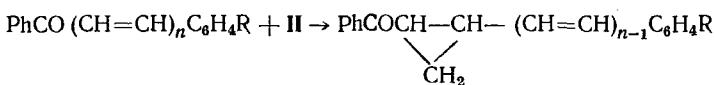


Реакция между N-метил-2-арилмалеинимидами и **II** проходит без осложнений по схеме³⁴:



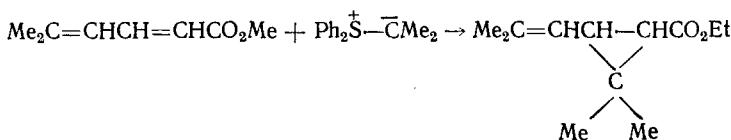
В противоположность илиду (I) илид (II) дает при реакции с сопряженными кетонами, как правило, циклопропилкетоны (с альдегидами в

в этом случае также образуются оксираны). Так, 5-метилгексен-3-он-2 или 3, 6-диметилгептен-3-он-2 при реакции с метилидом (II) превращаются в соответствующие циклопропановые кетоны с выходами 35—80%^{30, 31}. Аналогичным образом реагируют арилалифатические кетоны: 1-фенилбутен-2-он-1³⁶ и халконы^{14, 37}. В результате образуются с хорошим выходом *транс*-2-бензоил-1-арилциклопропаны. В случае винилогов халконов реакция проходит по двойной связи, примыкающей к карбонильной группе³⁷:



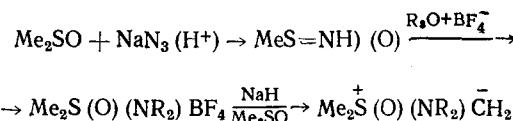
Использование дидейтерометилида (II) позволяет получать 1,1-дидейтеро-2-бензоил-3-арилциклопропаны^{38, 39}.

Для синтеза геминальных диметилциклопропановых систем с карбонильными функциями может быть использован очень активный дифенилсульфоний изопропилид⁴⁰. Таким путем был осуществлен синтез метилового эфира (\pm)-*транс*-хризантемовой кислоты с хорошим выходом⁴⁰:



Аналогично были получены метиловый эфир 2,2-диметилциклопропилкарбоновой кислоты (выход 71%) из метилакрилата; *транс*- и *цис*-3,3-диметил-1,2-дикарбметоксициклопропан (выход 82 и 75% соответственно) из диметилфумарата или диметилмалеата и др.

В последние годы для синтеза функционально замещенных циклопропанов рекомендовано использовать илиды (III) ($\text{Ar}=\text{Ph}$)^{15, 16} и в особенности, (VI)^{17, 41}, легко доступные реагенты, образующиеся из диметилсульфоксида по схеме:

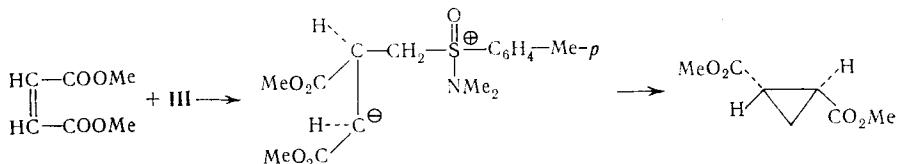


Илиды (III) и (IV) легко превращают в циклопропаны эфиры коричной кислоты, окись мезитила, бензальцетофенон, циклогексенон, нитрил коричной кислоты, фенилстирилсульфон и др. с выходами 50—98%. Однако при реакции с *p*-акрилотовуидидом основным продуктом реакции является N-*p*-толил-пирролидон-2 (см. также³⁰).

Использование оптически активного (R) (-)-(*N*, *N*-диметиламино)-*p*-толилсульфоксонийметилида позволяет получать оптически активные циклопропаны с достаточно высокой оптической чистотой. Так, при реакции этого илида с метиловым эфиром коричной кислоты образуется метиловый эфир *транс*-(1*S*, 2*S*)-(+) -2-фенилциклопропанкарбоновой кислоты с выходом 76% и оптической чистотой 30,4%⁴².

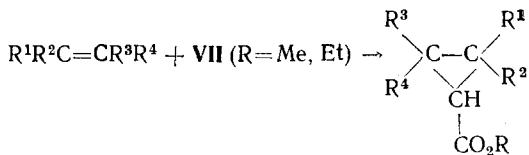
Реакция с сульфилидами протекает через промежуточный бетаин, что подтверждается образованием единственного продукта реакции —

диметилового эфира *транс*-(1*S*, 2*S*)-циклопропандикарбоновой-1,2 кислоты (выход 50%, оптическая чистота 17,8%) при присоединении оптически активного илида (III) ($R=p$ -толил) к диметилмалеату:

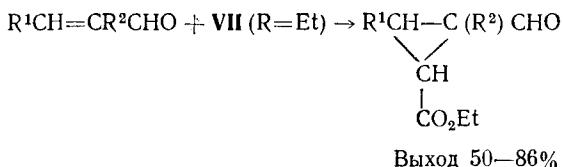


Образование *транс*-изомера из *цикло*-исходного можно было бы объяснить вращением вокруг ординарной связи в промежуточном бетаине при условии, что стадия образования бетаина обратима. Однако илид (III) ($R=p$ -толил) способен изомеризовать диметилмалеат в диметилфумарат⁴²:

Среди функционально замещенных илидов (V), (VI) и (VII) наиболее широкое применение нашел за последние годы карбэтоксилид (VII), использование которого позволяет легко получать полифункционально замещенные циклопропаны. Илид (VII) ($R=C_2H_5$) легко реагирует с эфирами α , β -ненасыщенных кислот (акриловой, метакриловой, кротоновой и др.), α , β -ненасыщенными кетонами (метилвинилкетон, окись мезитила), нитрилами (акрилонитрил), образуя при проведении реакции в аprotонных растворителях (ацетон, бензол, хлористый метилен) при 45–80° соответствующие циклопропаны с выходами от 45 до 90%^{23, 24, 25, 43}:

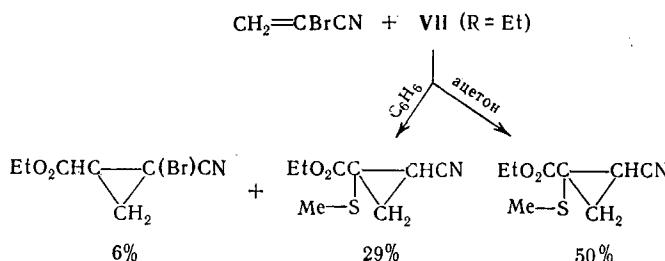


Наиболее интересной особенностью карбэтоксилида (VII) является то, что он реагирует с α , β -непредельными альдегидами не по карбонильной группе, как все другие сульфилиды, а по двойной связи, обраzuя альдегиды ряда циклопропана:

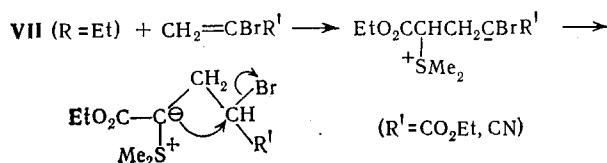


При проведении реакции в спирте получаются только ациклические производные⁴⁴.

Интересно, что при реакции карбэтоксилида (VII) с 2-бромэтилакрилатом в бензole образуется смесь 1-бром-1,2-дикарбэтоксициклопропана (выход 36%) и 1-метилмеркапто-1,2-дикарбэтоксициклопропана (выход 25%), в то время как в ацетоне образуется только последний продукт с выходом 52%. Аналогичное течение реакции наблюдается также в случае 2-бромакрилонитрила. Так:

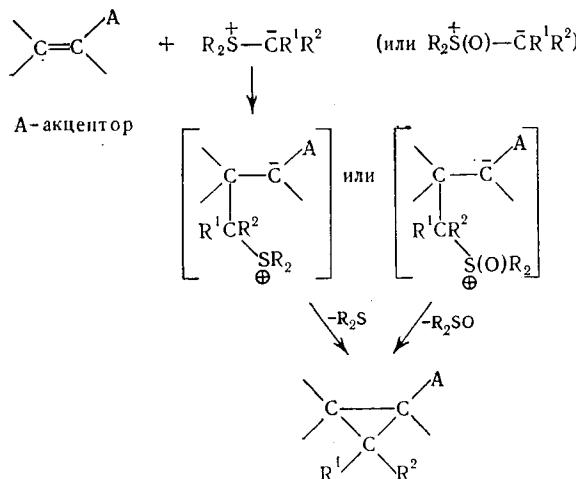


Это можно объяснить протропным сдвигом в промежуточно образующемся бетаине в полярных растворителях по схеме²⁴:



Аналогично VII с эфирами α , β -ненасыщенных кислот и с α , β -ненасыщенными кетонами реагирует илид (VI)^{21, 22}, с использованием которого были получены 1,2-дibenзоил-3-фенилциклогептан (выход 77%) и 1,2,3-трибензоилциклогептан (см. также²⁰).

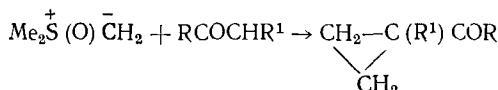
Реакции передачи метиленовой группы рассматриваются обычно как нуклеофильное присоединение сульфида по полярной двойной связи с последующим элиминированием сульфида или сульфоксида:



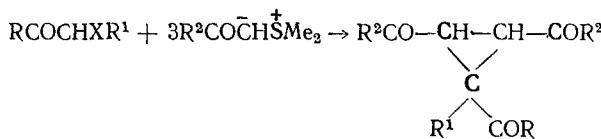
В некоторых особых случаях, например при разложении бензилдифенилсульфонийтетрафторбората действием *n*-бутиллития в присутствии аценафтилена в тетрагидрофуране (ТГФ) при —40° с образованием 1,8-(11-фенилциклогептана) нафтилина⁴⁵ или при термическом разложении фенацилдиметилсульфонийбромида в присутствии циклогексана с образованием 1-бензоил-2,3-тетраметиленциклогептана⁴⁶, или при термическом разложении диметилсульфонийароилилидов до 1,2,3-триароилициклогептанов⁴⁶, возможна передача метиленовой группы через образование карбена.

В большинстве случаев передача метиленовой группы сульфилидами проходит стереоспецифично с образованием исключительно *транс*-изомеров^{28, 32, 36-39, 47}. Однако иногда, например при реакции илидов (IV) с нитрилом коричной кислоты образуется смесь 21% *цис*- и 79% *транс*-изомера¹⁷. Аналогично при действии илида (VII, R=Et) на метакролеин была получена смесь *цис*-*транс*-изомеров в отношении 68:2, в случае акролеина и кротонового альдегида в смеси содержалось 17—18% *цис*-изомера, метилвинилкетона 2%, этилакрилата 3%, метилакрилата — 9%. Из халкона образовалась, однако, смесь примерно равных количеств *цис*-*транс*-изомеров⁴³.

Применение сульфилидов в синтезе циклопропанов не ограничивается реакцией с активированными двойными связями. В 1966 г.²² было отмечено, что илид (VI) реагирует с бромуксусным эфиром в хлорформе, давая 1,2-дibenзоил-3-карбэтоксициклооптан, правда, с выходом всего лишь 4,1%. Позже^{48, 49} был предложен метод синтеза циклопропилкетонов и эфиров циклопропанкарбоновых кислот действием илида (II) на α -галоидкетоны (1-бром-4,4-диметилпентанон-3,2-хлорциклогексанон, ω -бромацетофенон, ацетат 2- α -хлортестостерона и др.) или эфиры α -галоидкислот (этиловый эфир 2-бром масляной кислоты, метиловый эфир 2-бром-2-фенилуксусной кислоты):

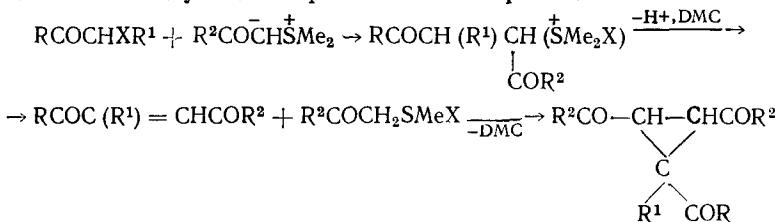


Реакция проходит при $-20 \sim -30^\circ$ в ТГФ при использовании избытка илида. Выходы продуктов от 13 до 40%. Использование илидов типа VI позволяет синтезировать трехзамещенные циклопропаны⁵⁰:

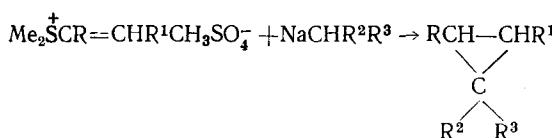


Выходы в случае бромкетонов и фенацилилидов составляют от 65 до 87%, а в случае карбалкоксилидов — от 50 до 90%.

Предложена следующая вероятная схема реакции⁵⁰:

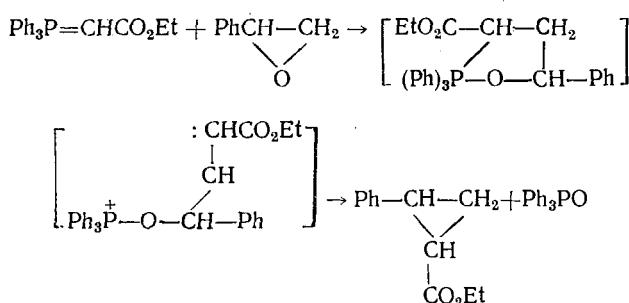


Еще один путь синтеза полифункциональных циклопропанов с использованием сульфилидов заключается в реакции между одно- или дизамещенными диметилвинилсульфонийметилсульфатами $\text{Me}_2\text{SCR}=\text{CHR}'\text{MeSO}_4^-$ и натриевыми производными кислот в спиртовом растворе при 0° ⁵¹⁻⁵³

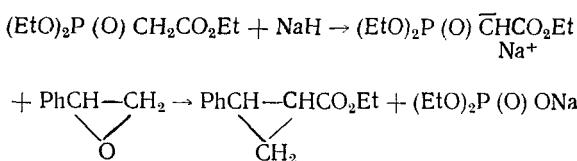


Так были получены 2-фенил-1,1-дицианциклопропан (выход 30%) из малодинитрила, 2-фенил-1-циан-1-карбэтоксициклоопран (выход 60%) из циануксусного эфира, 2-фенил-1,1-дикарбэтоксициклоопран (выход 60%) из малонового эфира и др. Во всех случаях образовывались только *транс*-производные⁵³.

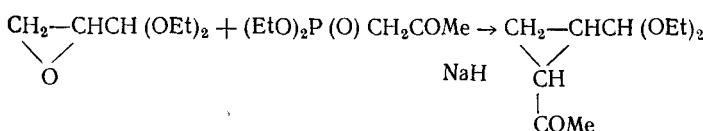
Фосфониевые илиды также могут применяться в синтезе функционально замещенных циклопропанов, однако в ограниченной степени. Наиболее интересным вариантом введения циклопропанового кольца с использованием фосфониевых илидов является реакция устойчивых фосфонилидов с окисями⁵⁴⁻⁵⁶, которая была описана впервые в 1962 г.⁵⁴. Таким образом проходит реакция между карбэтоксиметилентрифенилфосфораном и α -окисями октена-1, циклогексена и стирола с образованием соответствующих эфиров циклопропанкарбоновых кислот и окиси трифенилфосфина. При использовании *l*-(—)- α -окиси стирола образуется оптически активный *транс*-циклопропан, хотя и с низким оптическим выходом. Реакция идет по схеме:



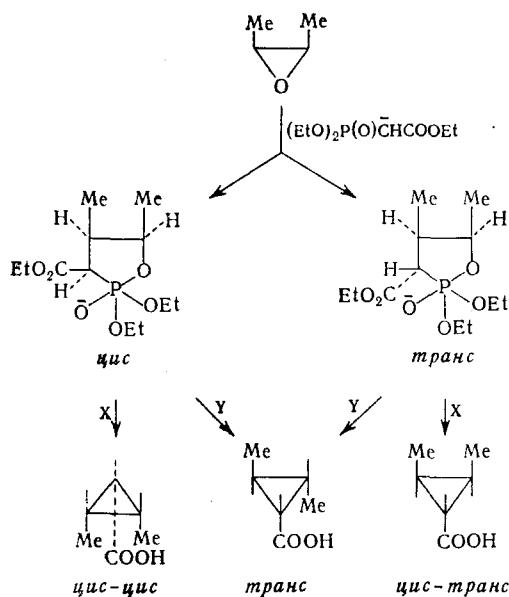
Фосфонатные карбанионы реагируют с α -окисями олефинов подобно фосфоранам⁵⁷⁻⁶¹. Так, взаимодействие карбэтоксиметилдиэтилфосфана с α -окисью стирола в присутствии гидрида натрия в диглиме при 85° приводит к 1-фенил-2-карбэтоксициклогептану (выход 42%)⁵⁷.



Наиболее интересным примером является синтез ацетала 1-ацетил-2-формилциклогептана с выходом 60%⁶² при взаимодействии ацетилметилдиэтилфосфоната с 1,1-диэтокси-2,3-эпоксипропаном в диглиме при 100—110° в присутствии гидрида натрия:

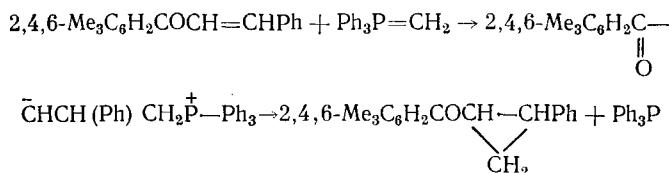


В результате довольно подробных исследований^{54, 58, 63, 64} для реакции фосфонатов с окисиями принят следующий механизм:



Такая схема подтверждается данными, полученными при изучении реакции оптически чистого *транс*- $(+)$ ($2R, 3R$)-2,3-диметилоксирана и соответствующего *цикло*-изомера с карбетоксиметилфосфонатом⁶⁴, в результате которой из оптически активного *транс*-изомера после гидролиза образуется смесь 90% *транс*- $(+)$ ($2s, 3s$)-2,3-диметилциклогептанкарбоновой кислоты, 6% *цикло*, *цикло*-2,3-диметилциклогептанкарбоновой кислоты и 1% *цикло*, *транс*-2,3-диметилциклогептанкарбоновой кислоты, а из *цикло*-изомера была получена смесь 4% рацемической *транс*-2,3-диметилциклогептанкарбоновой кислоты, 6% *цикло*, *цикло*-изомера и 90% *цикло*, *транс*-изомера. Такое соотношение объясняется относительными количествами промежуточно образующихся циклических продуктов и (или) относительной возможностью процессов X (прямое разложение промежуточного цикла по синхронному механизму или через цвиттер-ион) и Y (раскрытие цикла с последующей атакой с тыла) и при раскрытии *цикло*-окиси, несомненно, отражает стерический контроль реакции после раскрытия фосфонатного кольца.

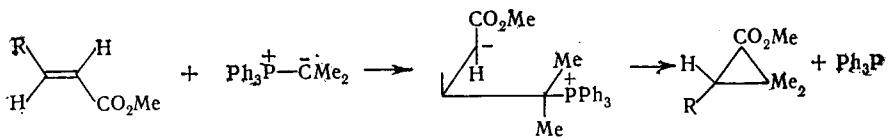
Помимо окисей фосфилиды в некоторых случаях могут реагировать с α , β -ненасыщенными альдегидами или кетонами с образованием циклопропанов, а не олефинов. Так⁶⁵, метилентрифенилfosфоран реагирует с мезитил- β -стирилкетоном, образуя 1-мезитоил-2-фенилциклопропан и трифенилфосфин по схеме:



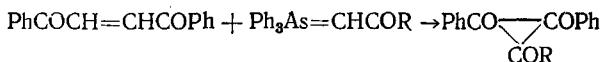
Реакции по карбонильной группе, вероятно, мешают пространственные затруднения, создаваемые мезитильной группой.

Удобный метод синтеза эфиров *транс*-2,2-диметилциклогепанкарбоновых кислот основан на 1,4-присоединении трифенилfosфонийизопро-

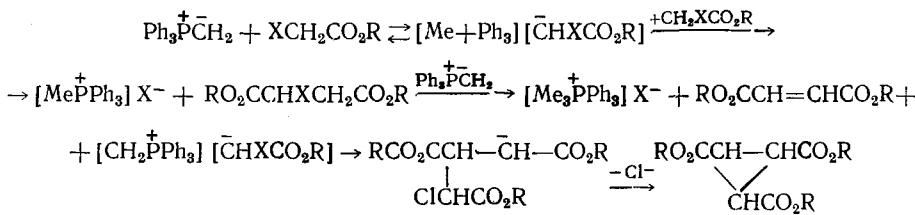
пилида к эфирам транс- α , β -ненасыщенных кислот с последующей циклизацией интермедиата с отщеплением трифенилfosфина⁶⁶:



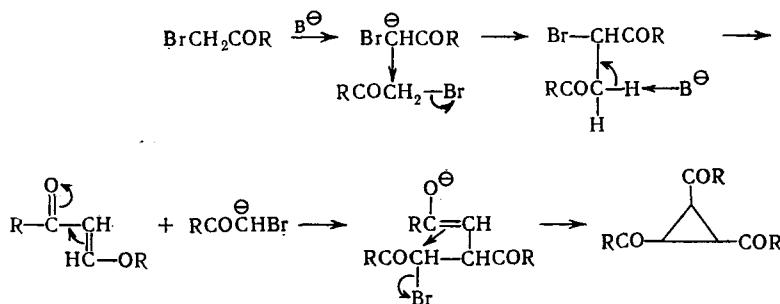
Показано⁶⁷, что стабильные илиды мышьяка реагируют с фумаровым эфиром и *транс*-дibenзоилэтиленом, образуя с хорошим выходом труднодоступные 1,2,3-тризамещенные циклопропаны с тремя электроноакцепторными заместителями:



Некоторые фосфилиды реагируют с эфирами α -галоидкислот, образуя 1,2,3-трикарбоксициклогептаны^{68, 69}. Для этой реакции предложена следующая схема:

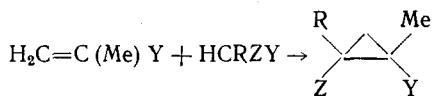


Таким образом, в этой реакции фосфилид играет роль основания, аналогичную роли трет. бутилата калия, который при действии на α -хлорацетамид дает *транс*-цикlopантрикарбамид⁷⁰. Подобные превращения протекают также при действии лития в жидком аммиаке на этилбромацетат⁷¹ или гидрида натрия в гексаметаполе на бензилбромиды или галоидуксусные эфиры^{72, 73}. Так:



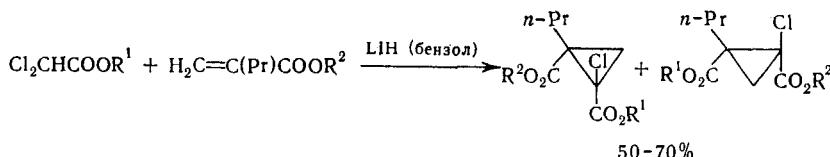
Образование непредельных соединений в ходе реакции подтверждается тем, что этилбромацетат реагирует с этилакрилатом или диэтилфумаратом в тех же условиях с образованием *транс*-1,2-дикарбетоксициклогептана (выход 32%) и *транс*-1,2,3-трикарбетоксициклогептана (выход 64%) соответственно⁷³. Таким образом, описанные выше реакции являются частным случаем синтеза циклогептанов взаимодействии

ем непредельных соединений, активированных электроноакцепторными заместителями COOR , CN с эфирами α -галоидкислот, α -галоидкетонов или α -галоиднитрилов в присутствии гидридов или алкоголятов щелочных металлов по схеме⁷⁴⁻⁷⁹:



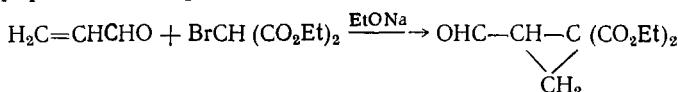
В качестве основного или даже единственного продукта в этой реакции часто образуется тот из изомеров, в котором электроноакцепторные группы, активирующие исходные молекулы, расположены в *цис*-положении друг относительно друга. Так, при реакции метилметакрилата с метилхлорацетатом образуется с выходом 69—71% смесь 93% *цис*- и 7% *транс*-1,2-диметил-1,2-дикарбметоксициклоопропана, с метилхлорацетатом получен только *цис*-2-хлор-1-метил-1,2-дикарбметоксициклоопропан с выходом 74%. Однако метилметакрилат реагирует с этилиодоацетатом, давая с выходом 21% смесь равных количеств *цис*- и *транс*-изомеров⁷⁴.

В последнее время этот метод получил дальнейшее развитие. Оказалось, что в реакции возможно использовать сложные эфиры с различными спиртовыми радикалами, например этилдихлорацетат и метил- α -пропилакрилат, и получать эфиры циклопропандикарбоновых кислот с различными спиртовыми остатками⁸⁰:



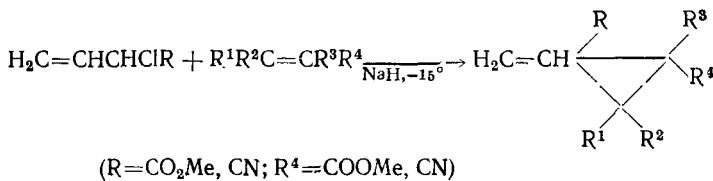
Селективность реакции особенно высока при использовании для разложения реакционной смеси спирта, отвечающего по радикалу дихлорацетату.

Было показано, что в эту реакцию вступают и α -непредельные альдегиды. Так, из акролеина и этилового эфира броммалоновой кислоты в присутствии алкоголята натрия с выходом 50% образуется 1,1-дикарбэтокси-2-формилциклоопропан⁸¹



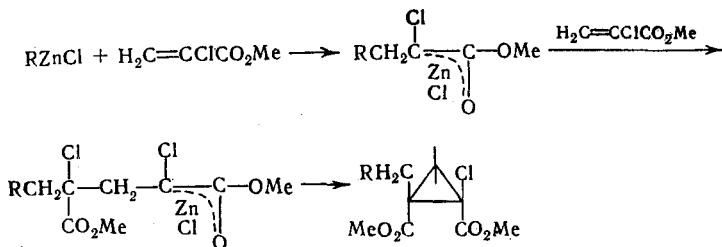
Нитрил малоновой кислоты взаимодействует с 1-бром-1-нитро-2-R-этиленами ($R=\text{Et}$, Ph , $p=\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$) с образованием 1-R-2-нитро-3,3-дицианциклоопропанов⁸².

Использование в реакции производных α -хлорвинилуксусной кислоты позволяет получать замещенные винилциклоопропаны⁸³:



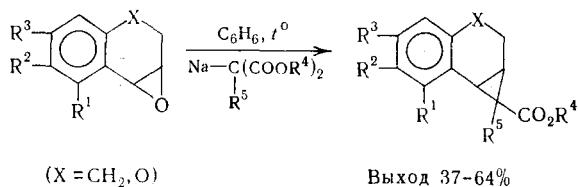
Стереохимия этой реакции контролируется растворителем: образованию *цис*-изомеров благоприятствуют растворители с низкой диэлектрической постоянной, а *транс*-растворители с высокой диэлектрической постоянной. Например, при взаимодействии нитрила α -хлорвинилуксусной кислоты с метилакрилатом в толуоле образуется 1-винил-1-циан-2-карбометоксициклопропан с общим выходом 33%, представляющий собой смесь 73% *цис*- и 27% *транс*-изомера, при проведении реакции в гексаметаполе — образуется тот же циклопропан с выходом 41%, состоящий на 13% из *цис*-изомера и на 87% из *транс*-изомера.

Недавно предложен метод синтеза циклопропандикарбоновых кислот, основанный на реакции двух молей α -хлоракрилатов с 1 молем алкилцинкгалогенида⁸⁴⁻⁸⁷. Этот метод также позволяет получать *циклизомеры*:

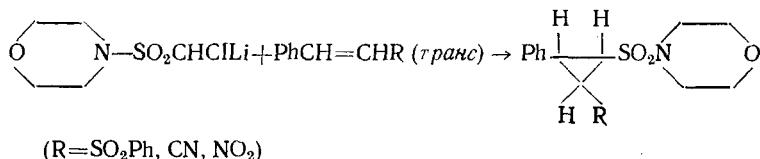


Используя оптически активный RZnOMe или смесь Et₂Zn-оптически активный спирт (*l*-ментол) можно провести частичный асимметрический синтез.

Еще одна новая реакция образования циклопропанового кольца заключается в нуклеофильном раскрытии окисей в неполярной среде в присутствии натриймалоновых эфиров^{88, 89}.



Может представлять интерес присоединение к активированным двойным связям α -литийхлорметансульфоморфолида, приводящее к циклопропанам⁹⁰:



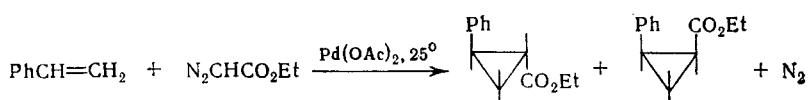
ВЫХОД 21—73%

Таковы новые методы образования циклопропанового кольца, которые представляют интерес для синтеза функционально замещенных циклопропанов. Помимо создания новых методов дальнейшее развитие получили и старые традиционные способы синтеза циклопропанов. Прежде всего использование в реакции с непредельными соединениями карбенов, которые ведут себя в реакции как электрофильные реагенты⁹¹.

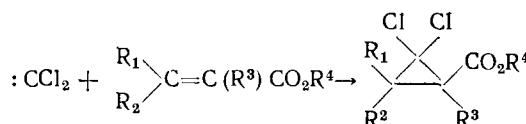
Синтез функционально замещенных циклопропанов с использованием карбенов основан главным образом на присоединении последних к функционально замещенным олефинам. Функционально замещенные карбены: феноксикарбен^{92–96}, алcoxикикарбены^{97–100}, селенокарбены¹⁰¹, сульфокарбены^{102, 103}, дицианкарбены^{104–107} и некоторые другие, за исключением карбэтоксикикарбена^{108–113} применяются в реакции циклопропанирования довольно редко. Как и в прошлые годы главными источниками карбенов являются диазосоединения и полигалоидпроизводные, описанные в литературе способы циклопропанирования различаются в основном методами генерации карбенов.

Для генерации карбенов из диазосоединений за последние годы предложено использовать помимо обычных приемов добавки катализаторов. В качестве последних предложены порошок меди^{2, 114, 115} и ацетат палладия¹¹⁶. Так, 2,4-диметилпентен-2 реагирует с диазоуксусным эфиrom в присутствии порошка меди, давая 2,2-диметил-3-изопропил-1-карбэтоксициклический циклопропан с выходом 54%. Аналогично были приготовлены *цикло*, *цикло*- и *транс,транс*-2-метил-3-арилциклопропанкарбоновые кислоты и их эфиры¹¹⁴ и 2-метил-3-пропенил-1-карбэтоксициклический циклопропаны¹¹⁵.

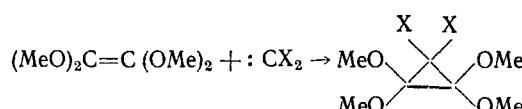
Соответствующие циклопропаны образуются при действии диазоуксусного эфира на олефины в присутствии ацетата палладия в гексане¹¹⁶:



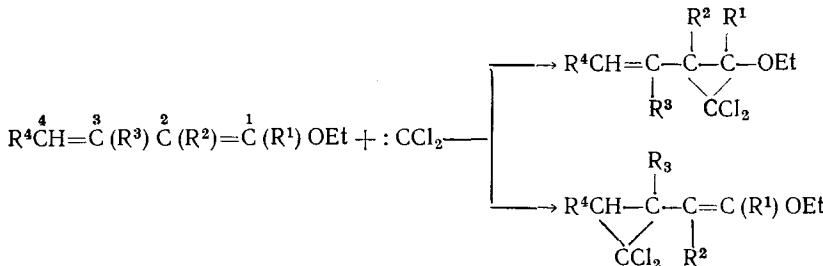
Довольно широкое применение для синтеза функционально замещенных циклопропанов в последние годы нашли дихалоидкарбены, для генерирования которых помимо традиционных приемов (действия водных щелочей или алкоголятов на полигалоидпроизводные) предложено в настоящее время использовать действие на полигалоидпроизводные водных растворов едкого натра в присутствии триэтилбензиламмонийхлорида в качестве катализатора. Генерированный таким способом дихлоркарбен присоединяется, например, по двойной связи α,β -ненасыщенных кислот, образуя эфиры дихлорциклических кислот¹¹⁷:



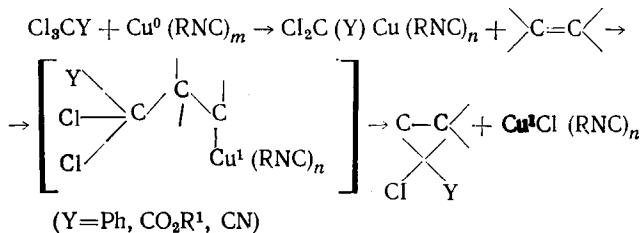
Описаны также новые интересные примеры синтеза функционально замещенных циклопропанов с использованием дихлоркарбенов. Так было показано, что дихлоркарбен присоединяется по двойной связи диэтилацетала акролеина с образованием диэтилацетала 2,2-дихлор-1-формилциклического циклопропана с выходом 33%¹¹⁸. Аналогичная реакция проходит с тетраметоксистиленом, в результате чего получаются с хорошими выходами 1,1-дигалоид-2,2,3,3-тетраметоксициклические циклопропаны¹¹⁹:



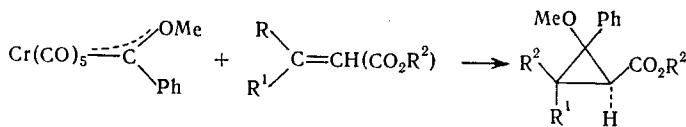
1-Этоксибутадиены-1,3 также способны присоединять дихлоркарбен. Реакция проходит нестереоспецифично, предпочтительно до 3,4-двойной связи (на 67—100%) и приводит к смеси замещенных 1,2,3,4-ди-*транс*- и 1,2-*транс*-3,4-*цикло*-1-этокси-2,2-дихлорциклогептанов с выходом 20—40%¹²⁰:



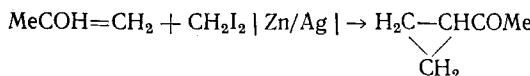
Полигалоидпроизводные могут быть использованы в синтезе циклопропанов также другими путями. Так, недавно предложен новый способ синтеза циклопропанов действием медных карбеноидных производных, полученных реакцией трихлорметильных производных с медью и изонитрилами, на олефины с электронодефицитной двойной связью^{121, 122}.



В 1973 г. описан синтез функционально замещенных циклопропанов реакцией эфиров α,β -ненасыщенных кислот с комплексами карбенов — карбонилами переходных металлов¹²³. Например, комплекс метокси-фенилкарбена с пентакарбонилом хрома реагирует стереоспецифично при нагревании с эфирами *транс*-коричной, фумаровой и малеиновой кислот, давая эфиры 2-метокси-2-фенилциклопропан-моно- или дикарбоновых кислот



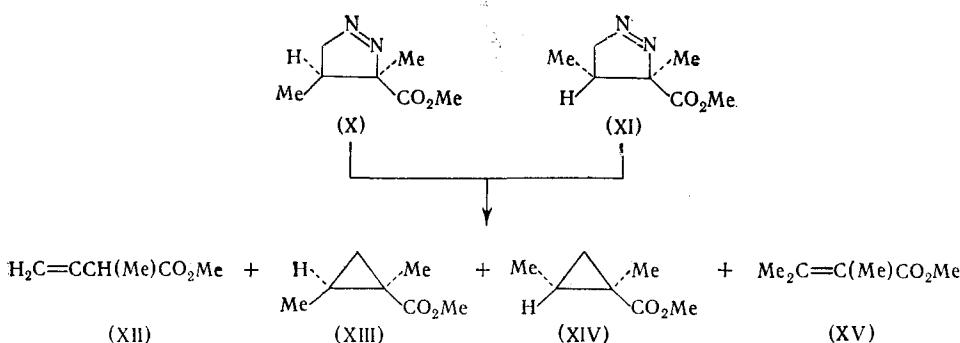
Некоторые усовершенствования были внесены также в один из наиболее старых способов синтеза циклопропанов — реакцию Симмонса-Смита. Так, недавно была предложена улучшенная модификация реакции Симмонса-Смита, которая заключается в использовании вместо цинк-медной пары цинк-серебряной пары, что позволяет получать функционально замещенные циклопропаны с более высокими выходами, чем по первоначальной методике. Например¹²⁴:



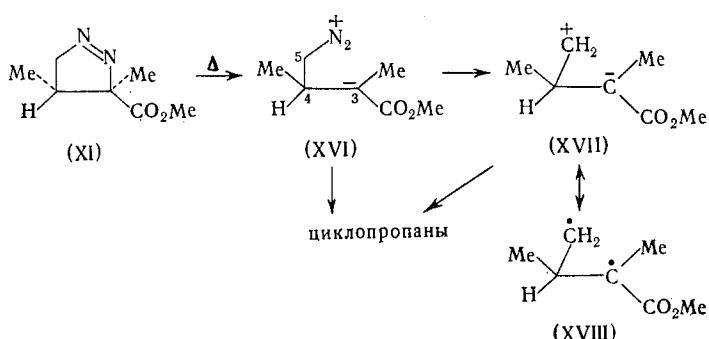
В работе¹²⁵ показано, что реагент Симмонса-Смита может быть использован для частичного асимметрического синтеза циклопропанов из (—)-ментиловых эфиров α,β - и β,γ -ненасыщенных карбоновых кислот¹²⁵. Таким путем были получены оптически активные *транс*-2-метил-1-карбоксициклический (выход 20—35%), *транс*-1-карбоксиметил-2-метилциклический (выход 54,5%), *транс*-1-карбометокси-2-фенилциклический (выход 7—33%) и другие производные¹²⁵.

Пиролиз пиразолинов широко используется для получения циклопропанов и подробно обсужден в ряде обзоров^{8, 126, 127}. Ниже мы рассмотрим только наиболее интересные новые примеры синтеза функционально замещенных циклопропанов этим путем.

Прежде всего подробное изучение с помощью газожидкостной хроматографии пиролиза *цикло*- и *транс*-3-карбометокси-3,4-диметил-1-пиразолина¹²⁸ показало, что, вопреки распространенному мнению, конфигурация исходной молекулы при термическом расщеплении 1-пиразолинов в ряде случаев не сохраняется и процесс проходит более сложно. Например, пиролиз как *транс*-(X), так и *цикло*-(XI) изомеров дает смесь метилового эфира 2,3-диметилбутен-3-овой кислоты (XII), *транс*-1-карбометокси-1,2-диметилциклического (XIII), *цикло*-1-карбометокси-1,2-диметилциклического (XIV) и метилового эфира 2,3-диметилбутен-2-овой кислоты (XV); соотношения продуктов реакции в случае X составляет 0,15 : 1,22 : 1,00 : 1,16, а в случае XI — 0,24 : 0,70 : 1,00 : 3,73.



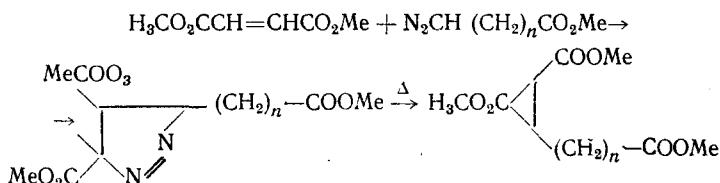
В связи с тем, что оба предложенных ранее механизма (ионный и бирадикальный) термического расщепления 1-пиразолинов предполагает сохранение конфигурации исходного продукта, для объяснения нестереоспецифичности, наблюдавшейся в описанном выше примере¹²⁸, предложено, что в первую очередь из 1-пиразолина образуется интермедиат (XVI), который затем теряет азот и превращается в интермедиат (XVII), циклизация которого приводит к циклопропанам:



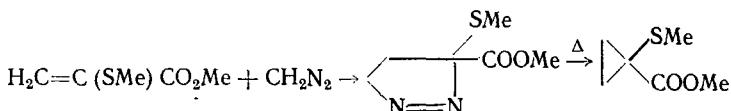
Потеря стереоспецифичности может иметь место в результате свободного вращения вокруг связи C_3-C_4 , вероятнее всего, в интермедиате (XVI), поскольку интермедиат (XVII), который может резонировать с бирадикалом (XVIII) должен циклизоваться исключительно быстро.

За последние годы описан ряд новых примеров синтеза прежде всего монокарбоновых кислот ряда циклопропана и их производных¹²⁹⁻¹³² на основе пиролиза 1-пиразолинов. Так были приготовлены 1-метил-1-карбометоксициклический (выход 63%) из метилметакрилата через соответствующий 1-пиразолин; смесь *цис*- и *транс*-1-карбетокси-2-фенилциклических¹³³ из замещенных стиrolov и диазоуксусного эфира.

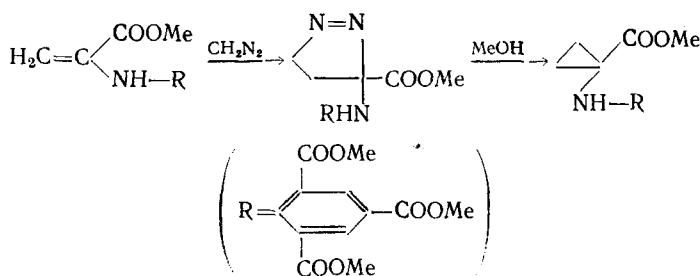
Кроме того, термическим разложением 1-пиразолинов из эфиров насыщенных дикарбоновых кислот были синтезированы различные циклопропандикарбоновые кислоты, содержащие карбоксильные группы в кольце или в кольце и в боковой цепи¹³⁴⁻¹³⁷. Особый интерес представляет присоединение эфиров ω -диазоалканкарбоновых кислот типа $N_2CH(CH_2)_nCOOMe$ ($n=1-4$) к эфирам непредельных дикарбоновых кислот, ведущее к образованию 1-пиразолинтрикарбоновых кислот, термическое разложение которых ведет к эфирам циклопропантрикарбоновых кислот^{138, 139}.



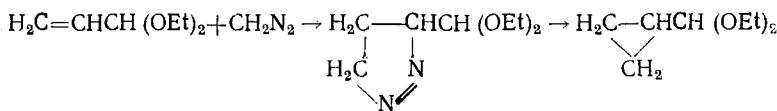
Описаны также немногочисленные примеры синтеза циклопропанкарбоновых кислот, содержащих другие функциональные группы. Например, 1-пиразолин, полученный из метилового эфира α -метилмеркаптоакриловой кислоты и диазометана, превращается при нагревании (50°) в 1-метилмеркапто-1-карбметоксициклический циклопропан¹⁴⁰:



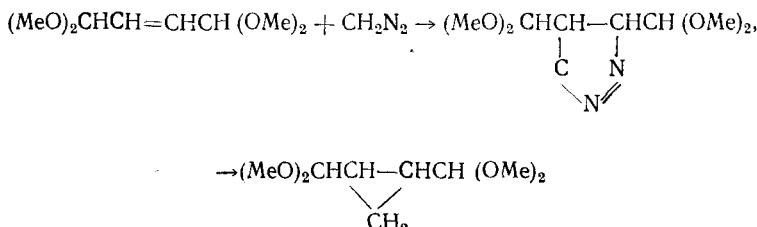
Аналогично при кипячении в метаноле 1-пиразолин из метилового эфира α - (2,4,6-трикарбметоксифениламино)акриловой кислоты и диазометана дает 1 - карбметокси - 1 - (2,4,6-трикарбметоксифениламино)циклогептапропан^{141, 142.}



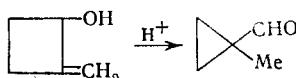
1-Пиразолин из ацеталая акролеина и диазометана подвергается пиrolизу при $400-450^\circ$ и давлении 1 мм с образованием ацеталая 1-формилциклопропана¹⁴³:



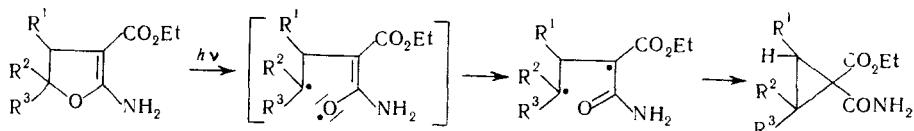
Разработан также способ синтеза *бис*-диметилацетала 1,2-диформилциклопропана¹⁴⁴ разложением в аналогичных условиях *бис*-диметилацетала 3,4-диформил-1-пиразолина, полученного из легко доступного *бис*-диметилацетала фумарового диальдегида и диазометана. Выход продукта достигает 93%:



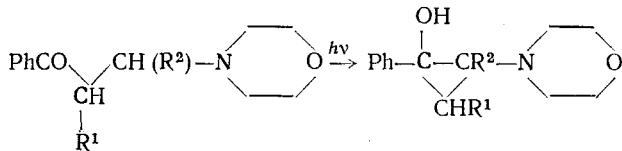
В литературе описаны несколько случаев образования функционально замещенных циклопропанов иными путями. Так, 2-алкилиденцикло-бутанолы при нагревании в закрытой трубке или с 5%-ной серной кислотой количественно превращаются в 1-алкил-1-формилциклопропаны¹⁴⁵:



Облучение 2-амино-3-карбэтокси-4,5-дигидрофуранов в диоксане или ТГФ в присутствии трифенилена или фенил-2-нафтилкетона в качестве сенсибилизаторов приводит к смеси изомерных 1-карбамоил-1-карбэтоксициклопропанов¹⁴⁶:



Наконец, облучение некоторых 3-аминокетонов в диоксане в атмосфере азота приводит к 2-аминоцикло-пропанолам с выходом 80—95%¹⁴⁷:



Таким образом, варьируя различные методы получения циклопропанов, можно синтезировать почти любые функциональные циклопропаны.

Принципиально иным путем синтеза функционально замещенных циклопропанов является введение функций или модификация имеющихся функциональных заместителей в ядре циклопропана. Этот путь пред-

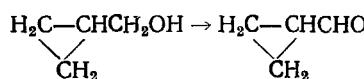
полагает знание особенностей поведения различных функциональных группировок в циклопропановом кольце.

Опубликовано много данных относительно реакций циклопропановых соединений с разрывом или изменением кольца⁷. Значительно меньше работ посвящено превращениям функциональных групп связанных непосредственно с циклопропановым кольцом. В следующем разделе мы остановимся на наиболее интересных новых примерах реакций функциональных групп в циклопропановом кольце.

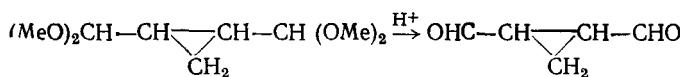
III. НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОРПАНОВ

В большинстве случаев поведение функциональных групп, примыкающих к циклопропановому кольцу, почти не отличается от поведения этих же функциональных групп в других классах соединений.

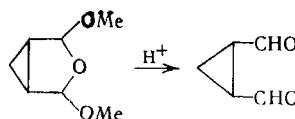
Например, за последние годы показано, что циклопропилметанол окисляется до формилциклопропана перекисью водорода в присутствии солей двухвалентного железа¹⁴⁸, изопропилатом алюминия¹⁴⁹, а также 1*N* водным раствором церийаммоний нитрата¹⁵⁰. В последнем случае выход альдегида достигает 64%.



Обычным образом проходит кислотный гидролиз ацеталей циклопропановых альдегидов. Так, диэтилацеталь формилциклопропана образует формилциклопропан с выходом 50% при нагревании с 1*N* трихлоруксусной кислотой¹⁴³; диэтилацеталь 2,2-дихлор-1-формилциклопропана гидролизуется при нагревании с 12%-ной серной кислотой до 2,2-дихлор-1-формилциклопропана с выходом 50%¹¹⁸. Наконец, гидролиз бис-диметилацетала 1,2-диформилциклопропана дает при нагревании с 6%-ной фосфорной кислотой и отгонкой образующегося метанола *транс*-1,2-диформилциклопропан с выходом 60%¹⁴⁴ (применение других кислот или использование других условий приводило к осмолению и разложению конечного продукта гидролиза):



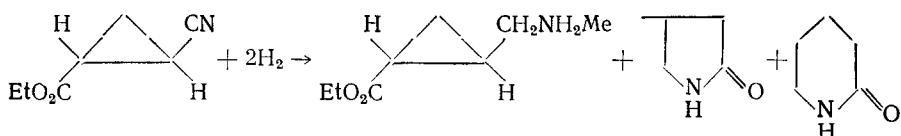
Гидролизом 2,4-диметокси-3-оксабицикло[3.1.0]гексана удалось получить даже очень неустойчивый *цикло*-1,2-диформилциклопропан^{151, 152}:



Довольно гладко восстанавливаются до формилциклопропана цианциклопропан действием триэтоксиалюмогидрида лития¹⁵³ или три-*p*-бутоксиалюмогидрида лития¹⁵³, амиды циклопропанкарбоновых кислот, например этиленамид¹⁵⁴ или диметиламид¹⁵⁵, действием алюмогидрида лития или ди- и триэтоксиалюмогидрида лития. Выходы формилциклопропана достигают при этом 20—60%, однако, поскольку в щелочных условиях формилциклопропан легко изменяется, чаще всего его удается выделить только в виде 2,4-динитрофенилгидразона.

Восстановление хлорангидрида циклопропанкарбоновой кислоты посредством ди-*трит*-бутоксиалюминиевого гидрида лития приводит к формилцикло-пропану¹⁵⁴ (выделен только в виде 2,4-динитрофенилгидразона). Аналогично восстановление 1,2-дихлорангидрида циклопропан-1,2-дикарбоновой кислоты по Розенмунду дало 1,2-дiformилцикло-пропан¹⁵⁶ (и в этом случае продукт реакции удалось выделить лишь в виде 2,4-динитрофенилгидразона).

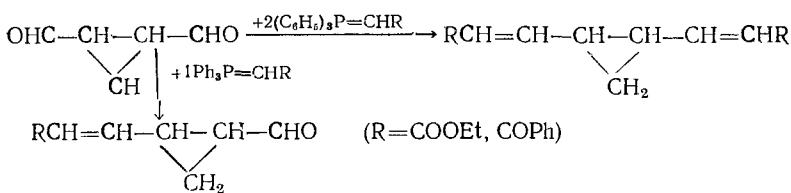
Каталитическое восстановление *транс*-1-циан-2-карбэтоцикло-пропана над никелем Ренея при 35—37° под давлением 50 атм проходит с сохранением циклопропанового кольца и образованием 1-аминометил-2-карбэтоцикло-пропана¹⁵⁷:



Комплексы гидридов бора восстанавливают N-алкилиденцикло-пропиламины только по алкилиденовой группе до соответствующих N-замещенных циклопропиламинов с выходом 70—90%¹⁵⁸.

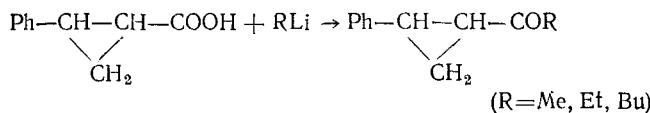
Нормально проходит конденсация *транс*- и *цис*-1-фенил-2-формилцикло-пропанов с натриевыми производными фосфонуксусного эфира или бензилфосфоната с образованием *транс*- и *цис*-1-фенил-2-R-карбэтоцикло-пропанов (выход 50—60%)¹⁵⁹. Аналогично при конденсации 1,1-дикарбметокси-2-формилцикло-пропана с диметил-2-кетогептилфосфонатом образуется α,β-ненасыщенный кетон с выходом 70%¹⁶⁰. 1,2-Дiformилцикло-пропан также реагирует с фосфонуксусным эфиrom, давая 1,2-бис-(R-карбэтоцикло-пропан)цикло-пропан с выходом 50%¹⁴⁴. Фосфонаце-тофенон и нитрил фосфонуксусной кислоты не реагируют в этих усло-виях с 1,2-дiformилцикло-пропаном.

В условиях реакции Виттига 1,2-дiformилцикло-пропан нормально реагирует и превращается с карбэтоцикло-пропаном или бензоилметилентрифенилфосфораном, в зависимости от соотношения реагентов, в продукты реакции по одной или обеим альдегидным группам (выходы 33—45%)¹⁴⁴:

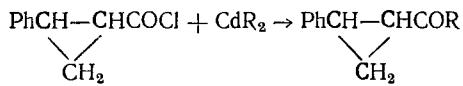


Интересно, что конденсация фосфонуксусного эфира с дibenзоил-цикло-пропаном в присутствии гидрида натрия даже при избытке реа-гента проходит только по одной из карбонильных групп и дает 1-benzoil-2-(α-fenyl-β-carbetoxyvinyl)cyclopropan¹⁵⁸.

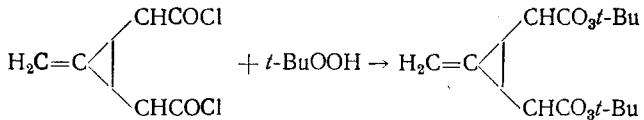
Обработка стереоизомерных 2-фенилцикло-пропанкарбоновых-1 кис-лот алкиллитием в обычных условиях привела к циклопропилкетонам¹⁶¹:



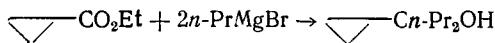
При действии диалкилкадмия хлорангидриды циклопропанкарбоновых кислот превращаются также в кетоны¹⁶¹:



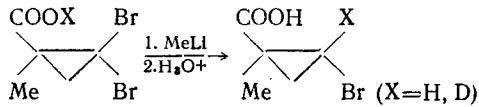
Интересно, что при действии *трет*.-бутилгидроперекиси на дихлорангидрид 1-метиленциклопропандикарбоновой-2,3 кислоты в пиридине образуется ди-*трет*.-бутиловый эфир динадкислоты с выходом 70%¹⁶²:



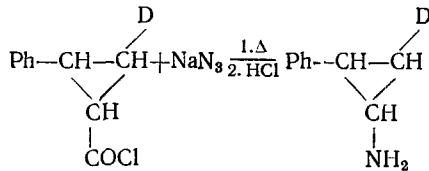
1-Карбэтоксициклопропан нормально реагирует с *n*-пропилмагний-бромидом, образуя ди-(*n*-пропил)циклопропилкарбинол¹⁶³:



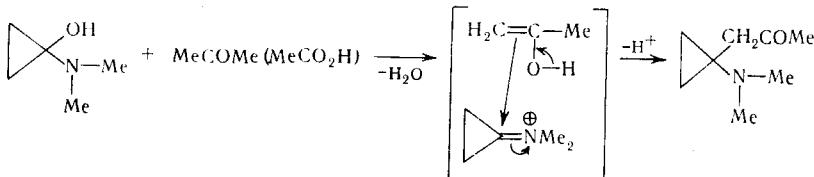
Интересно, что метиллитий реагирует с 1-метил-2,2-дигромциклопропанкарбоновой-1 кислотой таким образом, что проходит стереоселективное восстановление атома брома в *cis*-положении к карбоксигруппе¹⁶⁴:



Азиды стереоизомерных 2-фенил-3-дейтероциклопропанкарбоновых кислот подвергаются обычной перегруппировке в амины при нагревании¹⁶⁵:

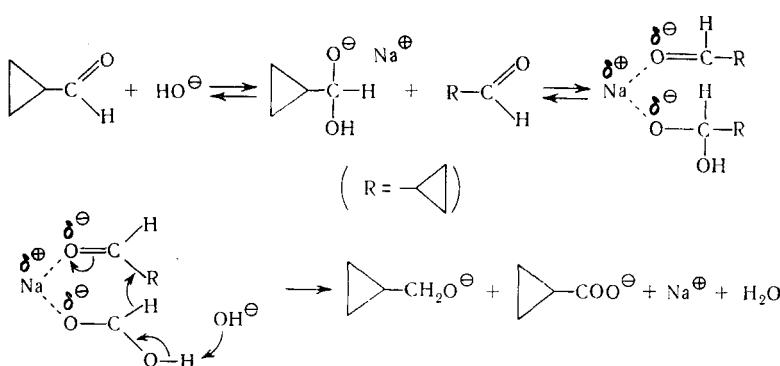


1-Окси-1-диметиламиноциклопропан дает при нагревании (65°, 20 час.) с ацетоном и уксусной кислотой основание Манниха¹⁶⁶:



Нормально проходит кислотный гидролиз β-фенил-β-циклопропилванилметилового эфира до 2-циклопропилфенилуксусного альдегида, который обычным образом конденсируется с метилванилкетоном, давая 4-циклопропил-4-фенилциклокексен-2-он-1¹⁶⁷.

Недавно показано, что 1-формилциклопропан, содержащий α -водородный атом, под действием водного раствора щелочи претерпевает не альдольную конденсацию, а реакцию Канниццаро, образуя циклопропилметанол и циклопропанкарбоновую кислоту. Реакция имеет второй порядок по альдегиду и щелочи и характеризуется небольшим положительным солевым эффектом. Это обстоятельство и отсутствие продукта внедрения дейтерия в циклопропилметанол при проведении реакции в тяжелой воде позволили предложить следующую схему реакции¹⁶⁸.



Интересно отметить, что циклобутанальдегид образует с водной щелочью продукты альдольной конденсации¹⁶⁹. Таким образом, наряду с тривиальным поведением функционально замещенных циклопропанов наблюдаются и необычные реакции, что может быть связано с особенностями строения циклопропанового кольца. В следующем разделе мы рассмотрим современное состояние вопроса о строении циклопропанового кольца.

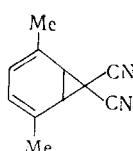
IV. СТРОЕНИЕ И ПЕРЕДАЧА ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ ЧЕРЕЗ ЦИКЛОРПАНОВОЕ КОЛЬЦО

Циклопропан формально является насыщенным соединением, в котором углеродные атомы должны были бы находиться в состоянии sp^3 -гибридизации. Однако углы между атомами углерода в циклопропановом кольце резко отличаются от углов между углеродными атомами в насыщенных соединениях. Существуют две основные теории электронного строения циклопропана, которые подробно рассмотрены в обзоре⁷. По Уолшу¹⁷⁰, в циклопропане углеродный атом находится в sp^2 -состоянии гибридизации. Две sp^2 -орбитали каждого атома углерода осуществляют связи с s -орбиталами водорода. Оставшиеся шесть электронов (по два от каждого атома углерода) участвуют в образовании связи между атомами углерода, причем четыре электрона принадлежат связям, образованным перекрыванием $2p$ -орбиталей, а два оставшихся электрона образуют трехцентровую орбиталь. Эта модель позволяет объяснить повышенную реакционную способность C—C-связей в циклопропанах, выражающуюся в легком размыкании кольца. Увеличение p -характера связей в циклопропане подтверждается данными дипольных моментов и квадрупольного магнитного резонанса, полученными при изучении циклопропилхлорида^{171, 172}. Эта модель позволяет также объяснить способность циклопропильной группы входить в «сопряжение» с π -электронными системами, понимая под сопряжением в данном случае возможность перекрывания трехцентровой орбитали с π - и p -ор-

биталью заместителя (винильной группой, свободной парой электронов атома кислорода или азота и т. п.)¹⁷³⁻¹⁷⁵.

Модель Коулсона и Моффитта¹⁷⁶ характеризуется тем, что в ней углеродные атомы расположены по углам равностороннего треугольника и гибридизация такова, что две орбитали любого углерода в плоскости кольца составляют друг с другом угол 104°. В такой модели C—C-связи являются изогнутыми (бананообразными), углеродные атомы находятся в состоянии sp^4 , 12 -гибридизации, а орбитали C—H-связей в состоянии sp^2 , 28 -гибридизации¹⁷⁷. Угол между осями sp^4 , 12 -гибридизованных орбиталей составляет 104°.

Наличие изогнутых связей в циклопропане экспериментально подтверждается распределением электронной плотности в 2,5-диметил-7,7-дицианкарадиене, найденным с помощью дифракции рентгеновских лучей. Было показано, что изгиб связей C—C в циклопропановом кольце составляет $\sim 20^\circ$ (теоретически 22°). Кроме того, по этим данным само циклопропановое кольцо составляет с плоскостью циклогексадиена угол 73° ¹⁷⁸:



2,5-диметил-7,7-дицианокардиен

Следует отметить, что хотя обе модели циклопропана математически эквивалентны¹⁷⁹, однако модель Коулсона — Моффитта позволяет сделать некоторые предсказания, что невозможно при использовании модели Уолша. Кроме того, модель с изогнутыми связями может быть использована для изображения орбиталей в тех молекулах циклопропанов, которые нельзя представить только с применением понятий sp , sp^2 и sp^3 состояний гибридизации.

Для изучения электронного строения циклопропана в последние годы широко использовались различные методы расчетов квантовой химии¹⁸⁰⁻¹⁸². При использовании неэмпирического ЛКАО—МО—ССП¹⁸³ расчета было установлено, что помимо двух типов перекрывания орбиталей в циклопропане по Уолшу или Коулсону — Моффиту возможно также перекрывание d -орбиталей углеродных атомов в связях C—C циклопропана, которое должно учитываться при обсуждении гибридизации атомов углерода в кольце.

Расчеты показали, что в основном состоянии электронная плотность в циклопропане распределена таким образом, что наивысшая электронная плотность сосредоточена на атомах углерода, она убывает в области между водородными атомами, связанными с углеродом, но достаточно высока между углеродными атомами по оси C—C, в центре кольца также сосредоточен некоторый заряд. Таким образом, в предложенной модели связи в циклопропане сохраняют значительный p -характер, что позволяет объяснить способность циклопропанового кольца к «сопряжению» с p -электронными системами.

Оптимальные условия для взаимодействия циклопропанового кольца и p -орбиталей соседнего углеродного атома боковой цепи выполняются, если плоскость кольца и оси p -орбиталей параллельны^{177, 184-189}.

Вопрос о возможности электронных взаимодействий между циклопропановым кольцом и ненасыщенными группами и о передаче влияния заместителей через циклопропановое кольцо явился предметом изучения многих химиков^{170, 186–192}. Вполне очевидно, что индукционный механизм передачи влияния вполне применим к циклопропановому кольцу. Однако до сих пор не существует единого мнения о возможности мезомерного механизма передачи электронных влияний через циклопропановое кольцо, т. е. возможности сопряжения между циклопропановым кольцом и кратными связями и эта проблема остается дискуссионной.

Для изучения взаимодействия трехчленного цикла с соседними ненасыщенными группировками в основном состоянии были использованы ИК-спектроскопия, спектры комбинационного рассеяния (СКР), спектры ЯМР, дипольные моменты и величины ρK_a кислот.

Наиболее подробно¹⁹³ влияние замещения на положение частоты функциональной группы в ИК-спектрах изучено на примере 1,2-дифенил-1-цианциклоалканов. В этом случае ν_{CN} циклопропанов коррелируют с σ -константами заместителей. Однако угол наклона корреляционного графика в случае циклопропанов значительно меньше, чем в случае аналогичной серии цианстильбенов. Кроме того, частоты ν_{CN} в циклопропанах заметно ниже частоты ν_{CN} в бензилицианиде (2256 см^{-1} , см. табл. 1).

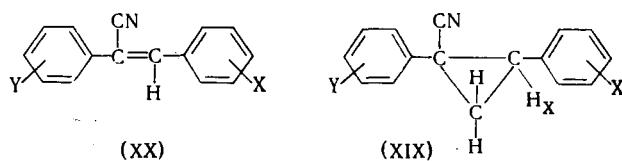


ТАБЛИЦА 1
 ν_{CN} и реакционные константы серий цианциклоалканов (XIX)
 и цианстильбенов (XX)

X	Y	Серия ν_{CN} , см^{-1} (XX)	Серия ν_{CN} , см^{-1} (XIX)
<i>p</i> -Me ₂ N	H	2236,5	$\rho = 0,345$
<i>p</i> -Me ₂ N	<i>p</i> -Cl	2237	2209
<i>p</i> -Me ₂ N	<i>p</i> -NO ₂	2240	2212
H	<i>p</i> -NO ₂	2242	$\rho = 0,447$
<i>p</i> -NO ₂	<i>p</i> -NO ₂	2243	2226
<i>m</i> -NO ₂	<i>p</i> -NO ₂	2243	226,5
<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -NO ₂	2241	2218

ТАБЛИЦА 2
 ν_{CO} , см^{-1} (CHCl_3) серий $p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{-X-COC}_6\text{H}_5$

X	H	<i>i</i> -Pr	RMe	F	Cl	Br	NO ₂
—CH—CH	1666	1668	1667	1668	1670	1668	1670
CH ₂							
—CH=CH—	1665	1663	1662	1667	1666	1667	1670
Без мостика	1660	1658	—	—	—	1660	—
—CH ₂ CH—	1685	—	1685	—	—	1687	—

Сравнение ν_{co} 1-арил-2-бензоилциклогепанов и замещенных халконов, бензофенонов и 1-арил-2-бензоилэтанов³⁷ (табл. 2) показывает, что замена CH_2-CH_2 -звена на циклопропановое кольцо или $\text{CH}=\text{CH}$ -фрагмент приводит к большому сдвигу ($\sim 20 \text{ см}^{-1}$) значений ν_{co} , что подтверждает способность циклопропанового кольца к сопряжению с карбонильной группой. Однако введение в пара-положение фенильного кольца 1-фенил-2-бензоилциклогепанов различных заместителей мало влияет на ν_{co} .

В работах^{194, 195} с помощью Раман-спектроскопии очень подробно изучалось взаимодействие циклопропильной группы с ненасыщенными боковыми цепями. Для решения вопроса о способности трехчленного цикла передавать сопряжение связанных с ним групп были изучены Раман-спектры¹⁹⁶ ряда 1-фенил-2-R-венилциклогепанов и аналогично построенных непредельных или насыщенных соединений. Сравнение интегральных интенсивностей изученных веществ (см. табл. 3) позво-

ТАБЛИЦА 3

Интегральные интенсивности некоторых полос циклопропановых и ненасыщенных соединений

Соединения	Интегральные интенсивности полос		
	Ph 1660 см^{-1}	$\text{C}=\text{C}$ 1640 см^{-1}	$\text{C}=\text{O}$ 1700 см^{-1}
транс-1-Винил-2-фенилциклогепан	1 320	1 250	—
1-Фенилбутадиен-1,3	19 600	48 000	—
4-Фенилбутен-1	480	400	—
транс-1-β-Карбэтоксивинил-2-фенилциклогепан	2 900	9 500	2 700
цис-1-β-Карбэтоксивинил-2-фенилциклогепан	1 200	4 500	1 350
1-Карбэтокси-4-фенилбутадиен-1,3	50 500	16 500	12 000
1-Карбэтокси-2-метил-4-фенилбутен-4	590	2 000	580

ляет прийти к выводу, что трехуглеродный цикл способен вступать в сопряжение и передавать влияние связанных с ним ненасыщенных групп при условии реализации конформаций, наиболее благоприятных для сопряжения циклопропанового кольца с этими группировками, т. е. установления возможности перекрывания π -орбиталей заместителя с трехцентровой орбиталью циклопропанового кольца по Уолшу.

Были изучены спектры ПМР 1,2-дифенил-1-цианциклогепанов¹⁹³ и обнаружено, что существует корреляция между химическими сдвигами водородов в положении 2 и 3 цианциклогепанов и константами заместителей по уравнению:

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

На основании данных корреляционного анализа было установлено, что заместители влияют на хим. сдвиги протонов главным образом по мезомерному механизму.

Сравнительное изучение спектров ПМР транс-1-R-фенил-2-бензоил-3,3-дидейтероциклогепанов, транс-2-R-фенил-3-бензоилоксиранов и транс- и цис-1-циклогексил-2-R-фенил-3-бензоилазидинов в дейтерохлороформе и бензole показало, что разности хим. сдвигов в этих двух растворителях коррелируются с константами заместителей σ , σ^0 , σ^+ . Наилучшая корреляция, однако, достигается при использовании F и R .

констант (константы эффекта поля и резонансная соответственно) по Свейну. Были найдены следующие значения реакционных констант ρ : 25,7 (циклопропановое кольцо; 23,3 (окисное кольцо); 13,4 (азиридиновое кольцо). Эти результаты хорошо согласуются с данными работ¹⁹⁷⁻¹⁹⁹, где с помощью изучения ЯМР¹⁹ F-спектров серии p -FC₆H₄—X—C₆H₄Y были найдены следующие значения ρ (наклон в м. д.), X—2,20 (—CH=CH—), 0,84 (—CH₂CH₂—), —1,21 (циклопропановое кольцо); —1,20 (окисное кольцо). Однако значения констант заместителей σ , и σ_{R} для циклопропильной группы, найденные при изучении ЯМР¹⁹F *m*- и *p*-фторфенилциклопропанов²⁰⁰, оказались весьма близкими к таковым для алкильных заместителей. На основании этого был сделан вывод, что фенильная и циклопропильная группы в основном состоянии молекулы фторциклопропана не взаимодействуют по мезомерному механизму.

На отсутствие заметного сопряжения между π -электронной системой группы C₆H₄R-*p* и бензоилом в *транс*-1-*p*-R-фенил-2-бензоилциклопропанах указывает очень низкие величины моментов взаимодействия $\mu_{\text{вз.}} = \mu_{\text{эксп.}} - \mu_{\text{выч.}}$ (см. табл. 4). Сравнение дипольных моментов этих циклопропанов с аналогичными бензофенонами и халконами (см. табл. 4) показало, что введение циклопропанового кольца приводит к

ТАБЛИЦА 4

Дипольные моменты кетонов RC₆H₄—X—COPh (бензол, 25°)

R	Нет мостика	—CH=CH—		—CH—CH	
		$\mu_{\text{эксп.}}$	$\mu_{\text{выч.}}$	$\mu_{\text{эксп.}}$	$\mu_{\text{выч.}}$
H	2,99	3,07	2,45	2,90	—0,45
Cl	2,95	2,57	1,82	1,91	—0,01
Br	2,96	2,91	1,89	1,90	—0,01
NO ₂	4,23	4,16	3,68	4,10	—0,42
<i>m</i> -NO ₂	—	—	3,61	4,10	—0,49
MeO	—	3,60	2,97	2,80	0,17

понижению дипольных моментов по сравнению с бензофенонами, а не к повышению, как в случае халконов, т. е. полярность циклопропановых кетонов меньше, чем бензофенонов²⁰¹.

Наконец, для оценки способности циклопропанового кольца передавать электронные эффекты были определены pK_a серии *p*-замещенных *транс*-2-фенилциклопропанкарбоновых кислот, коричных и β -фенилпропионовых кислот в разбавленном водном растворе²⁰², а позже в 50%-ном этиловом спирте²⁰³, и был проведен корреляционный анализ полученных данных. Результаты оказались противоречивыми. В водных растворах значения реакционной константы ρ серии фенилциклопропанкарбоновых кислот и серии фенилпропионовых кислот оказались очень близкими (0,182 и 0,212 соответственно, для серии коричных кислот ρ равно 0,466), что свидетельствует об отсутствии взаимодействия фенильной группы с карбоксильной через циклопропановое кольцо. В спиртовых же растворах наблюдалась заметная разница между реакционными константами обеих серий (0,473 и 0,344 соответственно для циклопропановой и фенилпропионовой серий), т. е. в этих условиях циклопропановое кольцо передает электронные эффекты заметно лучше чем этиленовое звено. Возможно, это противоречие объясняется изменением конформации изученных соединений в зависимости от растворителя. Действительно, уже

давно известно²⁰⁴, что степень ионизации стереоизомерных моно-, ди- и тризамещенных в кольце циклопропанкарбоновых кислот в большей мере зависит от их пространственной конфигурации, чем от полярной природы заместителей.

Из вышесказанного очевидно, что любой вывод о способности к сопряжению или передаче влияния через циклопропановое кольцо в основном состоянии нельзя безоговорочно распространять на все циклопропановые системы. В большей части примеров речь идет все же о превалирующем влиянии индуктивного, а не мезомерного эффекта в основном состоянии.

Аналогия между циклопропановым кольцом и двойной связью особенно часто прослеживается в возбужденном состоянии. Проблема сопряжения и передачи электронных влияний заместителей через циклопропановое кольцо в возбужденном состоянии была довольно широко изучена с помощью УФ-спектроскопии²⁰⁰⁻²¹⁴. Основным признаком возможности сопряжения между циклопропановым кольцом и заместителем является батохромный сдвиг и повышение интенсивности поглощения по сравнению с модельными соединениями, не содержащими циклопропанового кольца.

Так, четкий батохромный сдвиг (4—10 нм) в электронных спектрах 1-арил-2-бензоилциклопропанов в сравнении с 1-фенил-2-бензоилэтаном указывает на взаимодействие бензоильного хромофора с циклопропановым кольцом. Однако природа заместителя в бензольном кольце почти не влияет на положение максимума бензоильного хромофора²⁷.

Наличие батохромного сдвига в электронных спектрах соединений общего типа $\text{EtO}_2\text{CCH}=\text{CH}-\text{X}-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ (см. табл. 5) свидетель-

ТАБЛИЦА 5

Значения $\lambda_{\text{макс.}}$ в нм (спирт) в соединениях $\text{EtO}_2\text{CCH}=\text{CH}-\text{X}-\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ в сравнении с $\text{MeCH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$

X	$\lambda_{\text{макс.}}$	ϵ
Без мостика	264	30300
$-\text{CH}=\text{CH}-$	304	46800
C_6H_4	323	46200
$-\text{CH}-\text{CH}-$	252	22800
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$		
$\text{MeCH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$	206	15520

ТАБЛИЦА 6

Реакционные константы ρ для $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{COOEt}$ (корреляционный анализ констант щелочного гидролиза)

X	ρ	X	ρ
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ <i>транс</i> - $\text{CH}=\text{CH}-$	0,591	$-\text{CH}=\text{CH}-$	0,812
<i>цик</i> - $\text{CH}=\text{CH}-$	1,314	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$ <i>(транс)</i>	1,02
	1,122	$-\text{CH}-\text{CH}-$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$ <i>(цик)</i>	

ствует о вполне определенном взаимодействии между хромофорами, разделенными циклопропановым кольцом¹⁴⁴.

Батохромные сдвиги (5—29 нм)^{211, 212} обнаружены также в электронных спектрах поглощения циклопропилакриловых эфирах и соответствующих моделей, не содержащих циклопропанового кольца. Отмечено, что введение заместителей, способных к сопряжению в бензольное кольцо, связанное с циклопропановым кольцом, вызывает батохромные сдвиги и некоторое повышение интенсивности полос поглощения¹⁹³.

Изменение ориентации циклопропанового кольца относительно бисекторной плоскости от 0 до 90° в ряду конформационно жестких *p*-нитрофенилциклопропанов мало меняет электронное взаимодействие между циклопропильной группой и нитрофенильным или фенильным хромофорами, что следует из изучения электронных спектров таких

соединений. Это свидетельствует об основной роли индуктивных эффектов в этих сериях²¹⁶.

Интересный пример стерического подавления сопряжения циклопропанового кольца с двойными связями приведен в работе²¹⁶. Нарушение оптимального для сопряжения расположения циклопропанового кольца и плоскости двойных связей при введении метильных групп в кольцо или боковую цепь вызывает гипсохромные сдвиги в электронных спектрах эфиров циклопропанакриловых кислот.

Сопоставление электронных спектров стереоизомерных 2-R-1-фенилциклопропанов ($R=COOH$, COR , $CONH_2$, NR_2 , $CH=CHCOOH$ или $CH=CHCOEt$) со спектрами монозамещенных циклопропанов (фенилциклопропан и β -циклопропилкетоновый эфир) свидетельствует о способности циклопропанового кольца передавать влияние связанных с ним групп, однако в меньшей степени, чем виниленовое звено. Различия в спектрах *цис*- и *транс*-2-карбэтиксивинил-1-фенилциклопропанов можно объяснить влиянием пространственных факторов на образование единой сопряженной системы и связать с относительной ориентацией и степенью перекрывания орбиталей трехчленного цикла с π -орбиталями соседних ненасыщенных групп. В случае *цис*-изомеров такое перекрывание, по-видимому, ослаблено, что является, вероятно, причиной гипсохромного смещения длинноволновой полосы поглощения и уменьшения ее интенсивности по сравнению с *транс*-изомерами²¹⁷.

В противоположность ранее опубликованным данным²¹⁸, свидетельствующим об отсутствии заметного сопряжения циклопропильного кольца с заместителями (изучение электронных спектров и спектров кругового дихроизма (КД) *транс*-2-фенилциклопропанкарбоновой кислоты), в более поздней работе²¹⁹ на основании тщательного исследования УФ- и КД-спектров той же *транс*-2-фенилциклопропанкарбоновой кислоты отмечается наличие некоторого электронного взаимодействия фенильного и карбоксильного хромофоров и передачи электронных эффектов через циклопропановое кольцо.

Пространственные условия, необходимые для максимальной делокализации электронов в системе циклопропил — ненасыщенная группировка в возбужденном состоянии, постулированы в ряде работ^{170, 184, 185, 207, 213, 220}: 1) плоскость π -связей ненасыщенной группировки и плоскость циклопропанового кольца должны быть компланарными; 2) плоскость, в которой расположены атомы ненасыщенной группировки, должна расекать трехчленный цикл по биссектрисе.

Однако изучение эффектов сопряжения в производных фенилцикло-пропана с фиксированным пространственным расположением фенильной группы и циклопропанового кольца привело к выводу, что для сопряжения циклопропанового кольца с фенильным кольцом не существует предпочтительной геометрии²⁰⁹. Указано также на основании исследования электронных спектров большого числа циклопропановых кетонов, что значительное сопряженное взаимодействие между трехчленным циклом и ненасыщенным центром имеет место и в том случае, когда в сопряжение вступает лишь одна C—C-связь циклопропанового кольца²⁰⁵. Таким образом, вопрос о сопряжении и передаче электронных влияний через циклопропановое кольцо в возбужденном состоянии является чрезвычайно сложным.

Передача влияния заместителей через циклопропановое кольцо в реагирующем состоянии изучена сравнительно мало. Так, корреляционный анализ данных по константам щелочного гидролиза этиловых эфиров *m*- и *p*-замещенных *транс*- и *цис*-1-фенилциклопропанкарбоновой-2 кислот в 87,8%-ном этиловом спирте при 37° позволил определить реак-

ционные константы для этих серий (см. табл. 6) и оценить способность к передаче электронных эффектов изученных серий в сравнении с эфирами *цис*- и *транс*-коричных кислот, β -фенилпропионовых кислот и фенилпропиоловых кислот как следующую последовательность $-\text{CH}_2\text{CH}_2-<\text{транс-}\Delta<\text{цис-}\Delta<\text{цис-CH=CH}-<\text{транс-CH=CH}-<\text{C}\equiv\text{C}-^{221}$.

Для оценки влияния двух фенильных групп, разделенных трехчленным циклом, в случае 2,3-дифенилциклопропанкарбоновых кислот были использованы результаты измерения констант ионизации²²².

В результате изучения кинетики реакции дифенилдиазометана с *транс*-2-арилциклопропанкарбоновыми кислотами в толуоле при 35—65° и корреляционного анализа полученных данных было установлено, что наилучшая корреляция констант скорости этерификации достигается при использовании σ констант заместителей в ароматическом ядре. Был также вычислен трансмиссионный фактор (π') для трехуглеродного цикла²²³. Найденная величина ($\pi'=0,40$) оказалась близкой к значению $\pi'=0,33$, рассчитанному по pK циклопропанкарбоновых кислот²²⁴. Полученные данные позволяют сделать вывод, что влияние арильной группы передается на карбоксильную в основном по индуктивному механизму.

Корреляционный анализ величин потенциалов полуволн восстановления соединений типа $\text{RC}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{COPh} (\text{X}=\text{CH=CH, циклопропил, без мостика})$ в кислой среде (рН 2,4) в 50%-ном диметилформамиде обнаружил, что наилучшие результаты получаются при использовании σ констант Гамметта и σ^0 констант Тафта. Были определены значения ρ : —339 мв (без мостика, σ); —130 мв ($\text{CH=CH, } \sigma$), —272 мв (циклопропил, σ и σ^0). Однако, поскольку механизм восстановления бензофенонон (эталонная серия) оказался отличным от механизма восстановления циклопропановых кетонов, трансмиссионный фактор π' вычислить, к сожалению, не удалось. Наблюдаемая корреляция потенциалов полуволн к σ^0 указывает на большую роль индуктивных эффектов в изученном ряду циклопропилкетонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Bohlmann, W. Skulolla, C. Zdero, T. Kuhle, P. Sfeir, Ann., 745, 176 (1971).
2. M. Jacobsen, M. Beroza, R. T. Yamamoto, Science, 139, 48 (1963).
3. L. J. Altman, L. Ash, R. C. Kowerski, W. W. Epstein, B. R. Larsen, H. C. Rilling, F. Muscio, D. E. Gregouis, J. Am. Chem. Soc., 94, 3257 (1972).
4. K. Soto, M. Aida, K. Noda, A. Hayashi, Agr. and Biol. Chem., 36, N 13, Suppl., 2287 (1972).
5. K. Soto, T. Amano, M. Aida, A. Hayashi, I. Tanaka, Там же, 37, 1019 (1973).
6. G. Bouynyak, P. A. Diassi, S. D. Levine, J. T. Sheehan, J. Med. Chem., 16, 487 (1973).
7. М. Ю. Лукина, Усп. Хим., 31, 901 (1962).
8. Methoden der organischen Chemie (Houben—Weil), IV/3,4 Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1971.
9. E. J. Corey, M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc., 84, 3782 (1962).
10. E. J. Corey, M. Chaykovsky, Tetrahedron Letters, 1963, 169.
11. V. Franzen, H. E. Driessens, Там же, 1962, 661.
12. V. Franzen, H. E. Driessens, Ber., 96, 1881 (1963).
13. E. J. Corey, M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc., 84, 867 (1962).
14. E. J. Corey, M. Chaykovsky, Там же, 87, 1353 (1965).
15. C. R. Johnson, E. R. Janiga, M. Haake, Там же, 90, 3890 (1968).
16. C. R. Johnson, M. Haake, C. W. Schroect, Там же, 92, 6594 (1970).
17. C. R. Johnson, P. E. Rogers, J. Org. Chem., 38, 1793 (1973).
18. B. M. Trost, J. Am. Chem. Soc., 88, 1587 (1966).
19. B. M. Trost, Там же, 89, 138 (1967).
20. A. W. Johnson, R. T. Amel, Tetrahedron Letters, 1966, 819.
21. H. Nozaki, K. Kondo, M. Takaku, Там же, 1965, 251.
22. H. Nozaki, M. Takaku, K. Kondo, Tetrahedron, 22, 2145 (1966).

23. G. B. Payne, *J. Org. Chem.*, **32**, 3351 (1967).
24. G. B. Payne, M. R. Johnson, *J. Org. Chem.*, **33**, 1285 (1968).
25. J. Casanova, D. A. Rutolo, *Chem. Commun.*, **1967**, 1224.
26. H. Nozaki, D. Tanemoto, S. Matsibara, K. Kondo, *Tetrahedron*, **23**, 545 (1967).
27. W. E. Truce, C. T. Goralski, *J. Org. Chem.*, **33**, 3849 (1968).
28. C. Kaiser, B. M. Frost, J. Beeson, J. Weinstock, Там же, **30**, 3972 (1965).
29. H. König, H. Metzger, *Naturforsch.*, **18**, 976 (1963).
30. H. König, H. Metzger, K. Seelert, *Ber.*, **98**, 3712 (1965).
31. A. R. Patel, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1424 (1966).
32. R. Landor, N. Punja, *J. Chem. Soc.*, **1967**, 2495.
33. H. Nozaka, H. Ito, D. Tanemoto, K. Kondo, *Tetrahedron*, **22**, 41 (1966).
34. B. T. Izzo, *J. Org. Chem.*, **28**, 1713 (1963).
35. H. Metzger, K. Seelert, *Angew. Chem.*, **75**, 919 (1963).
36. C. Agami, J. Aubuet, *Bull. soc. chim. France*, **1967**, 1391.
37. L. A. Yanovskaya, V. A. Dombrovsky, O. S. Chizov, B. M. Zolotarev, O. A. Subbotin, V. F. Kucherov, *Tetrahedron*, **28**, 1565 (1972).
38. D. N. Boykin, A. B. Turner, R. E. Lutz, *Tetrahedron Letters*, **1962**, 217.
39. A. B. Turner, R. E. Lutz, N. S. McFarelane, D. M. Boylin, *J. Org. Chem.*, **36**, 1107 (1971).
40. E. J. Corey, M. Jautelat, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3912 (1967).
41. C. R. Johnson, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 341 (1973).
42. C. R. Johnson, C. W. Schroect, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6852 (1968).
43. J. Adams, L. Hoffmann, B. M. Trost, *J. Org. Chem.*, **35**, 1600 (1970).
44. G. B. Payne, Там же, **33**, 1284 (1968).
45. V. J. Hruby, A. W. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3586 (1962).
46. K. W. Raits, A. N. Jao, *J. Org. Chem.*, **31**, 1689 (1966).
47. C. Agami, Ch. Prevost, J. Aubuet, *Bull. soc. chim. France*, **1967**, 2299.
48. P. Bravo, G. Gaudiano, C. Ticcozzi, A. Umani-Ronchi, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 4481.
49. P. Bravo, G. Gaudiano, C. Ticcozzi, A. Umani-Ronchi, *Gaz. Chim. Ital.*, **100**, 566 (1970).
50. P. Bravo, G. Fronza, G. Gaudiano, C. Ticcozzim, M. G. Zubiani, *Tetrahedron*, **27**, 3563 (1971).
51. J. Gosselck, L. Beress, H. Schenk, *Angew. Chem.*, **78**, 606 (1966).
52. J. Gosselck, L. Beress, H. Schenk, G. Schmidt, Там же, **77**, 1140 (1965).
53. J. Gosselck, L. Beress, H. Schenk, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 995.
54. D. B. Denney, I. J. Vill, M. J. Boskin, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3944 (1962).
55. W. E. McEwen, A. P. Wolf, Там же, **84**, 676 (1962).
56. E. Zbiral, *Monatsh.*, **94**, 78 (1963).
57. W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1733 (1961).
58. I. Tomoskozi, *Tetrahedron*, **19**, 1969 (1963).
59. I. Tomoskozi, Там же, **22**, 179 (1966).
60. I. Tomoskozi, *Chem. a. Ind.*, **1965**, 689.
61. N. C. Deno, W. E. Billips, D. Zavietes, P. C. Scholl, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3700 (1970).
62. G. Sturtz, *Bull. soc. chim. France*, **1964**, 2349.
63. Y. Inouye, T. Sugita, H. M. Walborsky, *Tetrahedron*, **20**, 1695 (1964).
64. R. A. Izzydor, R. G. Ghirardelli, *J. Org. Chem.*, **38**, 1790 (1973).
65. J. P. Freeman, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 1254.
66. P. A. Grieco, R. S. Finkelhor, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 3781.
67. Ник. А. Несмеянова, В. В. Михальшина, ХОпХ, **7**, 996 (1971).
68. H. J. Bestmann, K. Rostock, U. Dornauer, *Angew. Chem.*, **78**, 335 (1966).
69. H. J. Bestmann, U. Dornauer, K. Rostock, *Ann.*, **735**, 52 (1970).
70. A. J. Speziale, L. R. Smoth, J. E. Fedder, *J. Org. Chem.*, **30**, 1199 (1965).
71. E. Abushanab, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 2833.
72. P. Caubere, J. Moreau, *Tetrahedron*, **25**, 2469 (1969).
73. P. Caubere, J. Moreau, С. г., **269**, 165 (1969).
74. L. L. McCoy, *J. Org. Chem.*, **25**, 2078 (1960).
75. L. L. McCoy, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6416 (1960).
76. L. L. McCoy, Там же, **84**, 2246 (1962).
77. L. L. McCoy, G. W. Nachtigall, *J. Org. Chem.*, **27**, 4312 (1962).
78. L. L. McCoy, Там же, **29**, 240 (1964).
79. C. Bonavent, M. Cousse, M. Guitard, R. Fraisse-Julline, *Bull. soc. chim. France*, **1964**, 2462.
80. Y. Kawakami, K. Tajima, T. Tsuruta, *Tetrahedron*, **29**, 1179 (1973).
81. D. T. Warner, *J. Org. Chem.*, **24**, 1536 (1959).
82. Э. Л. Мегелкина, А. С. Соловьева, Б. И. Ионин, ЖОпХ, **9**, 2204 (1873).
83. S. Ducher, J. Ph. Sudre, R. Vessiere, С. г., **277C**, 575 (1973).
84. Y. Kawakami, T. Tsuruta, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 1173.

85. Y. Kawakami, T. Tsuruta, Там же, 1971, 1959.
86. T. Tsuruta, Y. Kawakami, R. Tsushima, Makromol. Chem., 149, 135 (1971).
87. Y. Kawakami, K. Tajima, T. Tsuruta, Tetrahedron, 29, 1179 (1973).
88. A. Chatterjee, D. Banerjee, Tetrahedron Letters, 1969, 4559.
89. A. Chatterjee, R. Malik, B. Bandyopadhyay, Там же, 1973, 1683.
90. L. W. Christensen, J. M. Seaman, W. E. Truce, J. Org. Chem., 38, 2243 (1973).
91. В. Кирмсе, Химия карбенов, «Мир», М., 1966.
92. C. S. Dawis, G. S. Lougheed, Org. Synth., 43, 23 (1967).
93. U. Schöllkopf, A. Lerch, Angew. Chem., 73, 27 (1961).
94. U. Schöllkopf, A. Lerch, J. Paust, Ber., 96, 2226 (1963).
95. U. Schöllkopf, Angew. Chem., 80, 603 (1968).
96. U. Schöllkopf, H. Görth, Ann., 709, 97 (1967).
97. U. Schöllkopf, W. Pitteroff, Ber., 97, 636 (1964).
98. U. Schöllkopf, J. Paust, Там же, 98, 2221 (1965).
99. U. Schöllkopf, G. J. Lehmann, Tetrahedron Letters, 1962, 165.
100. U. Schöllkopf, G. J. Lehmann, J. Paust, H.-J. Harte, Ber., 97, 1527 (1964).
101. U. Schöllkopf, H. Küppers, Tetrahedron Letters, 1963, 105.
102. R. A. Abramovitch, J. Roy. Chem. Commun., 1965, 542.
103. M. von Leusen, R. P. Mulder, J. Strating, Rec. trav. chim., 86, 225 (1967).
104. E. Ciganek, J. Org. Chem., 30, 4198 (1965).
105. E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc., 87, 652 (1965).
106. E. Ciganek, Там же, 88, 1979 (1966).
107. E. Ciganek, Там же, 89, 1454 (1967).
108. R. T. LaLonde, M. A. Tobias, J. Am. Chem. Soc., 86, 4068 (1964).
109. W. Kirmse, K. H. Pook, Ber., 98, 4022 (1965).
110. J. Warkentin, E. Singleton, J. F. Edgar, Canad. J. Chem., 43, 3456 (1965).
111. J. A. Berson, E. S. Hand, J. Am. Chem. Soc., 86, 1987 (1964).
112. H. Musso, U. Bilthan, Ber., 97, 2282 (1964).
113. F. Korte, K. M. Buchel, F. F. Wiese, Ann., 664, 114 (1964).
114. И. А. Дьяконов, М. И. Комендантова, Г. Н. Суворов, Л. Н. Аксенова, ЖОрХ, 5, 1227 (1969).
115. P. Mazzocchi, H. J. Tamburin, J. Org. Chem., 38, 2221 (1973).
116. R. Paulsen, A. J. Hubert, Ph. Teyssie, Tetrahedron Letters, 1972, 1465.
117. E. V. Dehmou, Ann., 758, 148 (1972).
118. В. С. Аксенов, В. М. Шостаковский, М. И. Кравченко, Л. А. Серкина, О. М. Нефедов, Доклады IV Всес. конф. по химии ацетилена, 1, 223 (1972).
119. R. Hoffmann, U. Bressel, G. Mühl, Ber., 105, 2104 (1972).
120. J. P. Gouesnard, C. r., 274 (C), 1407 (1972).
121. T. Saegusa, Y. Ito, K. Yonezawa, Y. Inubushi, S. Tomita, J. Am. Chem. Soc., 93, 4049 (1971).
122. T. Saegusa, K. Yonezawa, Y. Ito, Synth. Commun., 2, 431 (1972).
123. K. H. Dölz, E. O. Fischer, Ber., 105, 1536 (1972).
124. J. M. Denis, C. Girard, J. M. Conia, Synthesis, 1972, 549.
125. S. Sawada, K. Takehana, Y. Inouye, J. Org. Chem., 33, 1767 (1968).
126. Гетероциклические соединения, том. 5 (ред. Эльдерфильд), ИЛ, М., 1961.
127. Новые методы препаративной органической химии, сборник., ИЛ, М., 1950.
128. T. V. wan Auken, K. L. Rinehart, J. Am. Chem. Soc., 84, 3736 (1962).
129. W. R. Browne, J. P. Mason, J. Chem. Eng. Data, 11, 265 (1966).
130. S. Mohan, J. S. Sandhu, J. Indian Chem. Soc., 48, 305 (1971).
131. E. N. Trachtenberg, G. Odian, J. Am. Chem. Soc., 80, 4015 (1958).
132. Ф. А. Габитов, А. Л. Фридман, ЖОрХ, 8, 2771 (1972).
133. T. A. Wittstruck, E. M. Trachtenberg, J. Am. Chem. Soc., 89, 3810 (1967).
134. M. Franck-Naumann, Angew. Chem., 79, 98 (1967).
135. J. Martelli, R. Carrie, C. r., 274, 1222 (1972).
136. N. Elghandour, J. Soulier, Bull. soc. chim. France, 1971, 2290.
137. V. V. Jones, Wan-Ten Tai, J. Org. Chem., 27, 1030 (1962).
138. S. Hauptmann, K. Hirscherberg, J. prakt. Chem. [4], 36, 73 (1967).
139. N. E. Ghandour, R. Jaegqvier, J. Soulier, Bull. soc. chim. France, 1962, 1761.
140. K. D. Grundermann, R. Thomas, Ber., 93, 8831 (1960).
141. F. Micheel, O. Eickenscheidt, J. Zeidler, Ber., 98, 3520 (1965).
142. F. Micheel, V. Dammert, Ber., 100, 2410 (1967).
143. M. D. Dull, P. G. Abend, J. Am. Chem. Soc., 81, 2588 (1959).
144. В. А. Домбровский, Автореферат, Кандид. диссерт. Ин-т орг. химии АН СССР, Москва, 1973.
145. J. P. Bannier, J. M. Deni, J. R. Salaün, J. M. Conia, Chem. Commun., 1973, 103.
146. H. Wamhoff, Ber., 105, 748 (1972).
147. H. J. Roth, M. H. Raie, Tetrahedron Letters, 1970, 2445.
148. C. C. Lee, A. J. Cessna, M. K. Frost, Canad. J. Chem., 43, 2924 (1965).
149. C. C. Lee, J. S. Bhardway, Там же, 41, 1031 (1963).

150. L. B. Young, W. S. Trahanovsky, *J. Org. Chem.*, **32**, 2349 (1967).
 151. G. Maier, T. Sayrac, *Ber.*, **101**, 1354 (1968).
 152. G. Maier, T. Sayrac, *Angew. Chem.*, **78**, 981 (1966).
 153. H. C. Brown, C. P. Garg, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1085 (1964).
 154. H. C. Brown, A. Tsukamoto, *Там же*, **83**, 4549 (1961).
 155. H. C. Brown, A. Tsukamoto, *Там же*, **86**, 1089 (1964).
 156. T. Shōno, M. Kimura, A. Oku, R. Oda, *J. Chem. Soc. Japan*, **69**, 2147 (1966).
 157. В. И. Ивановский, В. И. Максимов, *ЖОрХ*, **8**, 521 (1972).
 158. И. Г. Болесов, Л. С. Сурмина, О. Н. Южакова, Р. Я. Левина, *Там же*, **5**, 1510 (1969).
 159. И. Г. Болесов, У Ии Сейн, Ж. А. Ласенко, А. С. Козьмин, Р. Я. Левина, *Там же*, **5**, 3851 (1969).
 160. N. A. Abraham, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 451.
 161. И. Г. Болесов, У Ии Сейн, Н. П. Самойлова, Р. Я. Левина, *Вестн. МГУ, сер. хим.*, **1968**, № 4, 77.
 162. I. S. Krull, *Org. Preparation and Procedure, Int.*, **4**, 119 (1972).
 163. J. Kossanyi, B. Furth, J.—P. Morizer, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 9459.
 164. C. A. Stein, T. H. Morton, *Там же*, **1973**, 4933.
 165. G. Szlimies, J. Harnisch, *Chem. Commun.*, **1973**, 739.
 166. W. J. M. Van Tilborg, G. Dooyenwaard, H. Steinberg, Th. J. de Boer, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 1677.
 167. R. C. Hahn, D. W. Kurtz, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6723 (1973).
 168. F. P. B. Maeden, H. Steinberg, Th. J. de Boer, *Rec. trav. chim.*, **91**, 221 (1972).
 169. F. P. B. Maeden, H. Steinberg, Th. J. de Boer, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 4521.
 170. A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 179 (1949).
 171. M. T. Rogers, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 843 (1948).
 172. J. E. Todd, M. A. Whithead, K. E. Weber, *J. Chem. Phys.*, **39**, 404 (1963).
 173. S. Winstein, R. Baird, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 756 (1957).
 174. M. F. Haweorne, *J. Org. Chem.*, **21**, 1523 (1956).
 175. G. L. Closs, U. B. Klinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3256 (1965).
 176. C. A. Coulson, W. E. Moffit, *Phyl. Mag.*, **40**, 1 (1949).
 177. Пространственные эффекты в органической химии (ред. Ньюмен), ИЛ, М., 1960.
 178. C. J. Fritch, *Acta Cryst.*, **20**, 27 (1966).
 179. W. A. Bernett, *J. Chem. Ed.*, **44**, 17 (1967).
 180. D. T. Clark, *Theor. chim. acta*, **10**, 111 (1968).
 181. M. J. Dewar, G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3089 (1967).
 182. H. Preuss, G. Dierksen, *Intern. J. Quantum Chem.*, **1**, 361 (1967).
 183. H. Marsmann, J. B. Robert, J. R. Van Wazer, *Tetrahedron*, **27**, 4377 (1971).
 184. I. R. C. H. Pitman, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5123 (1965).
 185. N. C. Deno, H. G. Richey, J. S. Lin, D. N. Lincoln, J. O. Turner, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5433 (1965).
 186. L. S. Bartell, J. P. Guillery, *J. Chem. Phys.*, **43**, 647 (1965).
 187. L. S. Bartell, J. P. Guillery, A. T. Parks, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3043 (1965).
 188. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2480 (1964).
 189. R. Hoffmann, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3819.
 190. L. S. Bartell, B. L. Carroll, J. P. Guillery, *Там же*, **1964**, 705.
 191. G. J. Karabatos, N. Hsi, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2864 (1965).
 192. M. Polissier, A. Scrafini, J. Devanneaux, J. F. Labarre, J. E. Tocanne, *Tetrahedron*, **27**, 3271 (1971).
 193. J. C. Bourmanne, G. Leroy, J. Weiler, *Там же*, **26**, 2281 (1970).
 194. В. Т. Александри, Х. Е. Стерин, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, Б. А. Казанский, *Оптика и спектроск.*, **7**, 178 (1959).
 195. Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, К. С. Шахназаров, Е. Г. Трецова, *Вестн. МГУ, сер. хим.*, **1957**, № 5, 145.
 196. Е. Г. Трецова, У Ии Сейн, И. Г. Болесов, Р. Я. Левина, *Там же*, **1972**, № 3, 282.
 197. R. G. Pews, Abstracts, 155th National Meeting of the American Chemical Society, San Francisco, Calif., April, 1968, p. 106.
 198. R. G. Pews, N. D. Ojha, *Chem. Commun.*, **1970**, 1033.
 199. R. G. Pews, N. D. Ojha, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5769 (1969).
 200. R. G. Pews, *Там же*, **89**, 5605 (1967).
 201. Л. А. Яновская, В. А. Домбровский, В. Ф. Кучеров, М. Г. Грунфест, Ю. В. Колодяжный, О. А. Осинов, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1973**, 2144.
 202. E. N. Trachtenberg, G. Odian, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4018 (1958).
 203. R. Fuchs, C. A. Kaplan, J. J. Bloomfield, L. E. Hatch, *J. Org. Chem.*, **27**, 733 (1962).
 204. J. Smeikal, J. Jones, F. Farkas, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **25**, 1746 (1960).
 205. W. J. Dauben, J. U. Berezin, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3449 (1967).
 206. E. M. Kosower, M. Ito, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 25.
 207. W. W. Robertson, J. F. Music, E. A. Matsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5260 (1950).
 208. J. P. Pete, *Bull. soc. chim. France*, **1967**, 357.

209. A. L. Goodman, R. H. Eastmann, J. Am. Chem. Soc., 86, 908 (1964).
210. L. A. Strait, D. Jambotkar, R. Ketcham, M. Hrenoff, J. Org. Chem., 31, 3976 (1966).
211. M. J. Jorgenson, T. Leung, J. Am. Chem. Soc., 90, 3769 (1968).
212. C. H. Heathcock, S. P. Poulter, Там же, 90, 3766 (1968).
213. R. J. Mohrbacher, N. M. Cromwell, Там же, 79, 401 (1957).
214. J. I. Pierre, P. Arnaud, С. г., 263B, 557 (1966).
215. L. Martinelli, S. C. Mutha, R. Ketcham, L. A. Streit, R. Cavestri, J. Org. Chem., 37, 2278 (1972).
216. J. Jorgenson, H. U. Gonzenbach, Helv. chim. acta, 53, 1421 (1970).
217. В. А. Петухов, У Ии Сейн, И. Г. Болесов, Р. Я. Левина, ЖОрХ, 7, 1626 (1971).
218. I. Verbit, Y. Inoue, J. Am. Chem. Soc., 89, 5717 (1967).
219. C. Montaudo, C. G. Overberger, J. Org. Chem., 38, 804 (1973).
220. N. H. Cromwell, G. H. Hudson, J. Am. Chem. Soc., 75, 872 (1953).
221. R. Fuchs, C. A. Kaplan, J. J. Bloomfield, L. F. Hatch, J. Org. Chem., 28, 910 (1963).
222. Р. Р. Костиков, И. А. Дьяконов, ДАН, 149, 853 (1963).
223. Р. Р. Костиков, И. П. Бабко, И. А. Дьяконов, Реакц. способн. орг. соед., (Тарту), 8, (1), 97 (1971).
224. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. Ростовского ун-та, Ростов-на-Дону, 1966.
225. В. А. Домбровский, А. Х. Хусид, Л. А. Яновская, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, 782.
Ин-т органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР, Москва