

УДК 542.91; 547.512

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ И ЦИКЛОПРОПЕНОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ЦИКЛИЗАЦИЕЙ ПОЛИХЛОРАЛКАНОВ

Фрейдлина Р. Х., Камышова А. А., Чуковская Е. Ц.

Дан обзор методов синтеза трехуглеродных циклов — замещенных циклопропанов и циклопропенов, получаемых при действии различных металлов на полихлоралканы с хлорсодержащими группами в 1,3-положении друг к другу. Восстановительная циклизация цинком соединений с группировками — $\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}$ или $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CCl}$ открывает новые возможности синтеза замещенных циклопропанов. Рассмотрен новый способ получения 1,2-дизамещенных циклопропенов из соединений с группировкой — $\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2$.

Библиография — 87 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	646
II. 1,3-Дехлорирование дихлоралканов и дихлоралкенов	647
III. 1,3-Дехлорирование соединений с группировками $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CCl}$ или $\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2$	649
IV. 1,3-Дехлорирование соединений с группировками — $\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2$ — или CCl_3CCl_2	655
V. К вопросу о механизме восстановительной циклизации полихлоралканов с образованием трехуглеродных циклов	657

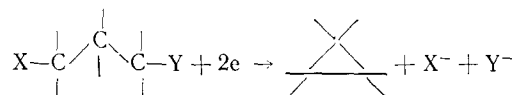
I. ВВЕДЕНИЕ

Химия соединений циклопропанового и циклопропенового рядов привлекает постоянное внимание исследователей. Об этом говорит, в частности, появление ежегодных обзоров литературы по синтезу этих соединений [1—8]. За последние годы опубликованы обзоры, посвященные отдельным методам синтеза замещенных циклопропанов: карбеновый метод [9, 10], метод Симмонса — Смита [11], синтез с помощью медно-изонитрильного комплекса [12, 13], электрохимический метод [14, 15]. Циклопропеновые соединения обычно получают β -элиминированием в галогенциклопропанах, присоединением карбенов к ацетиленам или внутримолекулярной циклизацией соответствующих непредельных алифатических соединений [16, 17]. Свойствам и реакциям трехуглеродных циклов посвящены обзоры [18—32].

Для подтверждения строения таких циклов применяют ИК-, КР- и ПМР-спектроскопию [33—35]. В последние годы все чаще используется метод ЯМР ^{13}C для решения вопросов строения циклопропанов [36—40], циклопропанов с экзоциклической двойной связью [41, 42] или циклопропенов [43—45].

Из многочисленных способов получения трехуглеродных циклов наше внимание привлекла внутримолекулярная циклизация хлоралифатических соединений и, в частности, реакция 1,3-элиминирования (или γ -элиминирования) [46] двух атомов галогена с образованием новой C—C-связи. Известно, что реакция 1,3-дегалогенирования позволяет осуществить прямой переход от алифатического галогенуглеводорода к гомологам циклопропана с тем же числом углеродных атомов. Стехио-

метрия этого процесса в общем виде дана в уравнении:



В качестве доноров электронов чаще всего применяют металлы.

Целью данного обзора является рассмотрение работ, посвященных синтезу трехуглеродных циклов из полихлоралканов с хлорсодержащими группами в 1,3-положении друг к другу. Примеры таких реакций упоминаются в некоторых обзорах, однако они ни разу не были обобщены и рассмотрены с точки зрения их пригодности для синтеза соединений циклопропанового и циклопропенового рядов. Кроме того, в последние годы открылись новые возможности синтеза разнообразных циклопропанов и циклопропенов восстановительным 1,3-дехлорированием, что делает необходимым специальное обсуждение всех результатов, имеющих в этой области. В настоящем обзоре рассмотрены литературные данные, опубликованные до января 1981 г.

II. 1,3-ДЕХЛОРИРОВАНИЕ ДИХЛОРАЛКАНОВ И ДИХЛОРАЛКЕНОВ

Впервые получение циклопропана 1,3-дегалогенированием 1,3-дибромпропана под действием натрия описал Фройнд [47]. Густавсон [48] показал, что более удобным является применение в качестве дегалогенирующего агента цинковой пыли в спирте. В дальнейшем было найдено, что 1,3-дегалогенирование по Густавсону имеет общее значение для получения соединений циклопропанового ряда [49, 50]. Однако оказалось, что если применение 1,3-дибромидов дает удовлетворительные результаты, то 1,3-дихлориды проявляют меньшую активность [50, 51].

Не останавливаясь на многочисленных примерах синтеза замещенных циклопропанов из 1,3-дибромидов, мы рассмотрим ниже 1,3-элиминирование хлора из полихлорорганических соединений.


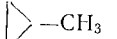
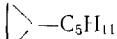
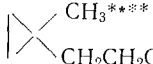
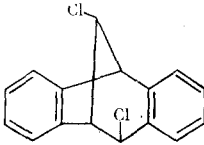
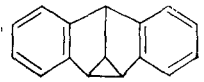
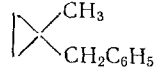
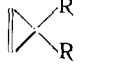
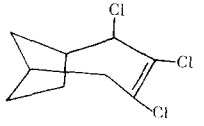
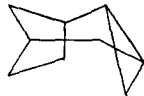
В табл. 1 представлены все известные к настоящему времени примеры синтеза циклопропановых и циклопропеновых соединений из 1,3-дихлоридов. Как видно из табл. 1, для того чтобы получить высокий выход циклопропана, авторы работы [52] добавляли к 1,3-дихлорпропану Na_2CO_3 и NaI (см. № 1 в табл. 1), переводя тем самым дихлорид в более реакционноспособный диодид. По этой же методике был получен *n*-пентилциклопропан из 1,3-дихлороктана (табл. 1, № 6). Обнаружено [54], что хорошие результаты получаются при действии на 1,3-дихлорпропан или 1,3-дихлорбутан комплекса $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2$ с этилендиамином (табл. 1, № 4, 5).

Магний в тетрагидрофуране также можно с успехом использовать в качестве дехлорирующего агента (табл. 1, № 8, 9). Показано [57], что при дехлорировании бициклических систем в этих условиях большое значение имеет конфигурация дихлорида. Так, для *анти*-8-*экзо*-4-дихлордигидробензобикло [3,2,1]октадиена 1,3-дехлорирование идет с образованием циклопропанового кольца (табл. 1, № 9), в то время как в случае *син*-*экзо*- и *эндо*-дихлоридов протекает гидрогенолиз бензильного хлора. Замена хлора на водород имеет место также и при использовании в качестве дехлорирующего агента сплава цинка с медью [57] или натрия с калием [62]. Между тем дибромид аналогичного строения под действием натрия в этаноле дает с высоким выходом углеводород, содержащий циклопропановое кольцо [62]. В табл. 1 представлены и такие примеры (№ 3, 7, 10, 11), для которых 1,3-дехлорирование разнообразными восстановителями идет с малыми выходами циклопропановых соединений.

Переходя к синтезу замещенных циклопропенов или их изомеров с экзоциклической двойной связью из непредельных 1,3-дихлоридов, следует отметить, что попытки получить метиленициклопропан дехлорированием 3-хлор-2-хлорметилпропена-1 при действии цинка оказались без-

ТАБЛИЦА

1,3-Дехлорирование дихлоралканов и дихлоралкенов

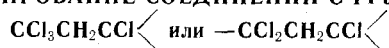
№	Исходное соединение	Восстановитель	Растворитель	Циклопропановое соединение	Выходы *, %	Ссылки
1	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{Zn, NaI} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}^{**}$		95	[52]
2	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	Na	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	»	64	[52]
3	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	Ti	—	»	14	[53]
4	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{Cr}^{\text{II}}\text{en}^{***}$	ДМФА/ H_2O	»	86	[54]
5	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{Cr}^{\text{II}}\text{en}$	ДМФА/ H_2O	 — CH_3	94	[54]
6	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CHClC}_5\text{H}_{11}$	$\text{Zn, NaI} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	 — C_5H_{11}	39	[55]
7	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CHClC}_5\text{H}_{11}$	LiAlH_4	диоксан	»	—	[55]
8	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	Mg	ТГФ	 — CH_3^{****} — $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	68	[56]
9		Mg	ТГФ		94	[57]
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	LiAlH_4	диоксан	 — $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	18	[58]
11	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	LiAlH_4	ТГФ	»	4	[58]
12	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	Mg	ТГФ	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{cyclopropyl})_2$	17	[59]
13	$\text{R}_2\text{CClCH}=\text{CHCl}^{****}$	электрохимически	ДМФА		—	[60]
14		Na	NH_3 (жидк.)		55	[61]

* Здесь и в других таблицах выходы даны в процентах от теоретического; ** При проведении реакции в CH_3CONH_2 выход циклопропана составил 80%; *** en= $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$;**** Продукт образуется карбонилированием реактива Гриньяра, полученного из $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; **** Аналогичные продукты получены также из $\text{R}_2\text{C}=\text{CHCHX}_2$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$)

успешными [63]. Использование магния в качестве дехлорирующего агента привело к образованию метиленициклопропана с низким выходом (табл. 1, № 12). Осуществлено электрохимическое дехлорирование 1,3-дихлоралкенов, приводящее к замещенным циклопропенам (табл. 1, № 13). Восстановление по Бирчу, примененное к циклическим соединениям, содержащим 1,2,3-трихлоралкеновую группировку и имеющим кольца, большие чем циклогексен, протекает как восстановительное дехлорирование с образованием бицикло[*n*,1,0]алканов (табл. 1, № 14).

Заканчивая рассмотрение 1,3-дехлорирования дихлоралканов и дихлоралкенов, следует отметить, что эти реакции осуществлены на небольшом числе примеров, и лишь некоторые из них пригодны для синтеза трехуглеродных циклов в препаративных масштабах; в вышедших за последнее время обзорах [7, 8] метод синтеза трехуглеродных циклов 1,3-дехлорированием вообще не рассматривался. 1,3-Дихлорпроизводные, содержащие функциональные группы, также не имеют существенного значения для синтеза функционально-замещенных циклопропанов [64].

III. 1,3-ДЕХЛОРИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С ГРУППИРОВКАМИ

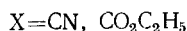
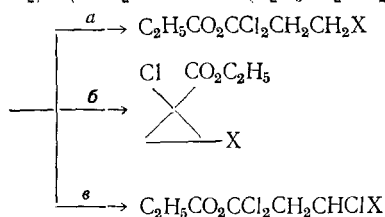
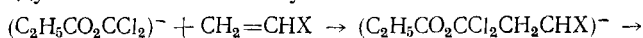


1. Взаимодействие полихлоралканов с LiAlH_4 , CH_3Li ; электрохимическое дехлорирование

1,3-Дехлорирование полихлоралканов, содержащих группировки $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CCl} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ или $-\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$, под действием LiAlH_4 , CH_3Li или электрохимически, которое приводит к соединениям циклопропанового ряда, описано на единичных примерах. Так, при действии LiAlH_4 в диоксане на 1,1,1,3-тетра- или 1,1,3-трихлороктан отмечено образование *n*-пентилциклопропана (до 22%) наряду с главным продуктом реакции — *n*-октаном [55];



К циклизации с участием геминальных полигалогеналкильных групп можно отнести электролиз CCl_4 или этилтрихлорацетата в присутствии соединений с полярными двойными связями (акрилонитрил, этилакрилат и др.) [65]. Электролиз на ртутном катоде ведет к двухэлектронному расщеплению адденда. Анион, генерированный электрохимически, атакует мономер с образованием анион-аддукта (I). Последний превращается в продукты несколькими путями по схеме:



Стадия *a* — это протонирование анион-аддукта (I); стадия *б* — его циклизация, включающая внутримолекулярное замещение галогена; стадия *в* — отрыв галогена от исходного полигалогенида. Эта реакция, проведенная в среде ДМФА в присутствии хлорида лития при комнатной температуре, приводит к замещенному циклопропану (80%) и аддукту (20%). Следует подчеркнуть, что в данных условиях второй атом хлора *гем*-дихлорметиленовой группы сохраняется.

Смешанные полигалогениды, содержащие хлор и бром, такие, как $\text{CHBr}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ или $\text{CHClBrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, подвергаются 1,3-дегалогениро-

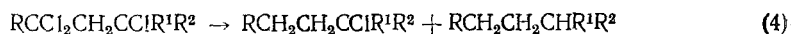
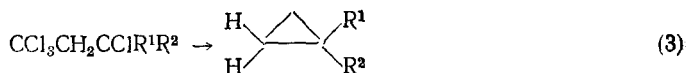
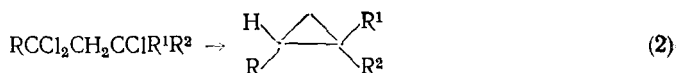
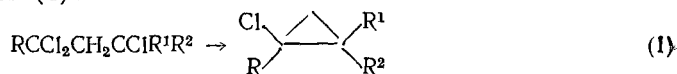
ванию под действием метиллития [66]. При этом циклизация протекает только за счет 1,3-отщепления атомов брома и приводит с 45—50%-ным выходом к хлорциклопропану. Наличие атома хлора в γ -положении по отношению к геминальной группе резко снижает выход галогенциклопропана. Так, в случае 1,1-дибром-3-хлорпропана выход бромциклопропана составил 3—5%, а главным продуктом при этом оказался 1,6-дихлоргексен-3 (40%).

Таким образом, и для *гем*-полигалогенидов 1,3-дегалогенирование с участием брома идет намного легче, чем с участием хлора.

2. Восстановительная циклизация полихлорпроизводных

Широкая доступность полихлоралканов типа $\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CClR}^1\text{R}^2$ или $\text{RCCl}_2\text{CH}_2\text{CClR}^1\text{R}^2$, получаемых присоединением CCl_4 или RCCl_3 по связи >C=C< [67, 68], делает заманчивой задачу разработки на их основе метода синтеза соединений циклопропанового ряда. Исследование химических превращений таких полихлоралканов позволило предложить новый подход к синтезу циклопропана и замещенных циклопропанов восстановительной циклизацией этих соединений под действием цинка в кипящем этаноле в токе HCl [69].

Восстановительной циклизацией в данном обзоре назван процесс, включающий 1,3-дехлорирование с образованием новой углерод-углеродной связи (замыкание трехчленного цикла) и гидрогенолиз одной или двух C—Cl -связей (схемы (2) и (3)). Следует отметить, что 1,3-элиминирование двух атомов хлора из алифатических соединений типа $\text{RR}^1\text{CClCH}_2\text{CClR}^2\text{R}^3$ с образованием соответствующего циклопропанового соединения также иногда называют восстановительной циклизацией [54] или 1,3-восстановительным элиминированием [5]. В данной статье реакцию по схеме (1) мы называем 1,3-дехлорированием для того, чтобы показать ее отличие от процессов (2) и (3). Наряду с указанными процессами возможен еще и гидрогенолиз, не приводящий к циклопропановым соединениям (4):





3. Влияние природы донора водорода на выход циклопропановых соединений при восстановительной циклизации полихлоралканов

На примере соединений $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CCl}_2$ и $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2$ изучено влияние различных доноров водорода на выход замещенных циклопропанов [70] (табл. 2). Для получения сопоставимых результатов все опыты, данные которых представлены в табл. 2, проведены до ~100%-ной конверсии исходного полихлоралкана при нагревании реакционной смеси в течение 1—3 ч.

Как видно из табл. 2, лучшие результаты получены в опытах, проведенных в кипящем этаноле в токе HCl . В дальнейшем эти условия применялись при синтезе разнообразных циклопропанов восстановительной циклизацией полихлорпроизводных.

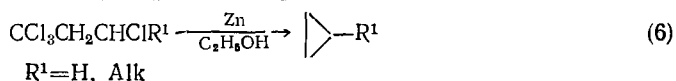
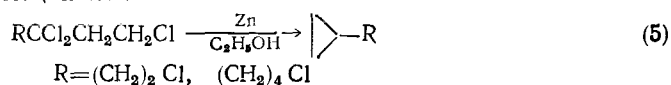
Выходы циклопропанов при восстановительной циклизации полихлоралканов цинком в различных средах [70]

Исходное соединение	Циклопропан	Растворитель				
		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в токе HCl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PO}$
$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CCl}_2$		91	91	61*	53	70
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$	H_3C  CH_3 (цис : транс)	78 (7:4)	57 (6:1)	31 (4:4)	48 (10:4)	— —

* Получен также 1,5-дихлорпентан (16%).

4. Синтез циклопропана и монозамещенных циклопропанов


Соединения строения $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHClR}$ или $\text{RCCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, содержащие *гем*-полигалогидную группировку, легко вступают в реакцию с цинком по одной из следующих схем:



Исходным соединением для синтеза циклопропана является 1,1,1,3-тетрахлорпропан (схема (6), $\text{R}^1 = \text{H}$), который легко получить радикальным присоединением CCl_4 к этилену [67].

Реакции (5) и (6) проходят за счет как *гем*-дихлорметиленовой, так и *гем*-трихлорметиленовой группы. В обоих случаях с высокими выходами образуются монозамещенные циклопропаны (см. табл. 3). В выбранных условиях образования хлорциклопропанов не наблюдается. Среди побочных продуктов получены хлоралканы (гидрогенолиз по схеме (4)). Так, с небольшими выходами выделены: хлористый пропилен [71], 1,1,3-трихлоргексан [72] и 1,5-дихлорпентан [69].

ТАБЛИЦА 3

Выходы циклопропана и монозамещенных циклопропанов * общей формулы 

Исходное соединение	Выход, %	R	Ссылки
$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	75	H	[71]
$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHClC}_3\text{H}_7$	81	C_3H_7	[72]
$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHClC}_8\text{H}_{17}$	87	C_8H_{17}	[72]
$\text{CCl}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$	91	$(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	[69]
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$	86	$(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$	[73]

* Реакции проводились в кипящем этаноле при пропускании HCl (газ) в течение 1–3 ч. Соотношение реагентов—полихлоралкан:цинк=1:4.

5. Синтез монозамещенных циклопропанов с нитрильной или сложноэфирной группой в алифатической цепи

Полихлорпроизводные типа $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CClR}^1\text{X}$ ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{X} = \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CN}$), содержащие в α -положении к $\text{C}—\text{Cl}$ -связи функциональную группу, обнаруживают в реакциях восстановительной циклизации некоторые особенности.

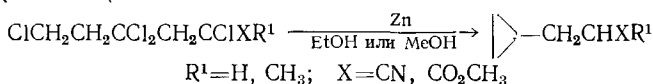
Реакция протекает селективно за счет фрагмента $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2—$, в то время как атом хлора в α -положении к электроноакцепторной груп-

Выходы монозамещенных циклопропанов с функциональными группами в боковой цепи общей формулы $\text{>CH}_2\text{CHXR}^1$ [74] *

№	Исходное соединение	Выход, %	R ¹	X
1	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCO}_2\text{CH}_3$	67	H	CO_2CH_3
2	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$	63	CH_3	CO_2CH_3
3	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCN}$	69	H	CN

* Условия проведения реакций см. сноску к табл. 3.

пе (CN, CO_2R) замещается на водород и не вовлекается в восстановительную циклизацию:

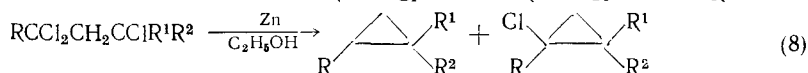
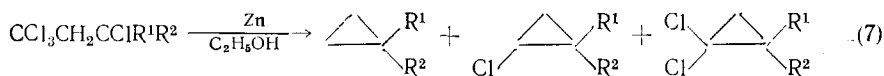


В результате с высокими выходами образуются монозамещенные циклопропаны с электроноакцепторными группами в боковой цепи (табл. 4).

Среди побочных процессов можно отметить гидрогенолиз >CCl_2 -группы. Так, например, с небольшим выходом из $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCO}_2\text{CH}_3$ получен $\text{Cl}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{CH}_3$. Отмечен также гидролиз нитрильной группы при циклизации $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\cdot\text{CHClCN}$ до кислоты с последующей этерификацией, приводящей к цикло- $\text{C}_3\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ с незначительным выходом.

6. Синтез ди-, три- и тетразамещенных алкил-, хлоралкил-, фенил- и хлорфенилциклопропанов

Если в исходных полихлоралканах $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CClR}^1\text{R}^2$ или $\text{RCCl}_2\text{CH}_2\text{CClR}^1\text{R}^2$ варьировать заместители R, R¹ и R², то можно получать в результате восстановительной циклизации дизамещенные циклопропаны (вицинальные или геминальные), а также три- и тетразамещенные циклопропаны по одной из следующих схем:



Примеры таких реакций даны в табл. 5.

Видно, что атом Cl у вторичного атома углерода легко вовлекается в восстановительную циклизацию. Отметим, что при синтезе вицинальных диалкилциклопропанов образуется преимущественно *цис*-изомер (см. табл. 5, № 1). Бензильный атом хлора у вторичного углерода также участвует в реакции. Особенностью восстановительной циклизации соединений с бензильным атомом Cl является образование хлорциклопропанов (табл. 5, № 2 и 3). Это указывает на влияние объема заместителя у вторичного углерода, связанного с одиночным атомом Cl, на гидрогенолиз $\text{C}-\text{Cl}$ -связи в $-\text{CCl}_2-$ или CCl_3 -группе при циклизации соединений типа $\text{XCCl}_2\text{CH}_2\text{CHClC}_6\text{H}_5$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Alk}$). Для обсуждаемых примеров отмечено побочное образование *n*-пропил- или *n*-бутилбензола (с небольшими выходами).

Атом хлора у третичного атома углерода также вовлекается в восстановительную циклизацию. Получающийся *гем*-диметилциклопропан недостаточно стабилен в условиях опыта (табл. 5, № 4) и изомеризуется с раскрытием цикла. При этом образуются 2-метилбутен-1 и 3-метилбу-

ТАБЛИЦА 5

Выходы и конфигурация ди-, три- и тетразамещенных циклопропанов *

№	Исходное соединение	Замещенные циклопропаны	Конфигурация *	Выход, %	Ссылки
1	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$	$\text{H}_3\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_3$	Z E	68 10	[75]
2	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClC}_6\text{H}_5$	$\text{H}_3\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$	Z E	3 3	
		$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ Cl	Z E	17 39	[71]
3	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHClC}_6\text{H}_5$	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ Cl	— Z	38 4	[71]
		$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ Cl	E	11	
		$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ Cl	—	11	
4	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_3$ CH ₃	—	44	[76]
		$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_3$ CH ₃	—	46	[76]
5	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_3$ CH ₃	—	13	

* Условия проведения реакций см. сноску к табл. 3.

** Для обозначения геометрических изомеров использована нomenclature [77], оперирующая понятиями E- и Z-форм.

тен-1 с суммарным выходом 36%. Хлорциклопропаны были получены не только при восстановительной циклизации с участием бензильного атома Cl, но и в том случае, когда атом хлора связан с третичным углеродом (табл. 5, № 5). Это свидетельствует о том, что число заместителей у атома углерода, связанного с атомом хлора, влияет на гидрогенолиз C—Cl-связи дихлорметиленовой группы. Очевидно, в указанных выше случаях такой гидрогенолиз затруднен, что и приводит к получению хлорциклопропанов.

Рассматривая результаты реакции 1,1,1,3-тетрахлор-3-фенилпропана с цинком, следует отметить, что суммарный выход замещенных циклопропанов составляет 64%, и полученные продукты представляют собой как бы все ступени восстановительной циклизации: 1,1-дихлор-2-фенилциклопропан — продукт 1,3-дехлорирования, а 1-хлор-2-фенил- и 1-фенилциклопропаны — продукты последовательной замены хлора на водород. Однако образовавшиеся хлорциклопропаны не являются промежуточными соединениями, гидрогенолиз которых приводит к получению их углеводородных аналогов, поскольку известно, что хлорциклопропаны инертны к восстановлению цинком в спирте [78]. Кроме того, специальными опытами установлено, что взаимодействие 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана или 1-хлор-1-метил-2-фенилциклопропана с цинком в условиях восстановительной циклизации приводит к образованию продуктов восстановления — 1-хлор-2-фенилциклопропану или 1-метил-2-фенилциклопропану — лишь с незначительными выходами (2—7%) [70].

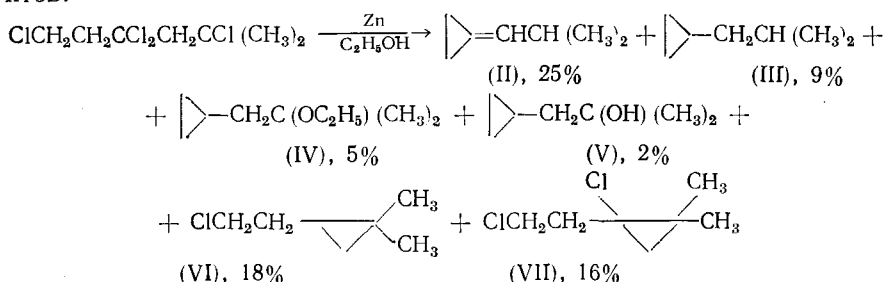
Заканчивая рассмотрение восстановительной циклизации полихлоралканов с группировкой $\text{XCCl}_2\text{CH}_2\text{CCl} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Alk}$), можно сделать вывод, что в тех случаях, когда одиночный атом хлора связан с первичным или вторичным атомом углерода, реакция протекает гладко и приводит к получению моно- или дизамещенных циклопропанов с высокими выходами. В тех случаях, когда в реакции участвует бензильный атом

хлора или хлор у третичного углерода, возможно образование смесей циклопропановых соединений, содержащих хлорциклопропаны.

7. Конкурирующие направления восстановительной циклизации полихлоралканов, имеющих несколько хлорсодержащих групп

Если в молекуле полихлоралкана имеется несколько различных хлорсодержащих группировок, то направление реакции этого соединения с цинком зависит от взаимного расположения атомов хлора. Изучение конкурирующих процессов позволило установить границы применения обсуждаемого метода синтеза циклопропановых соединений и получить данные для обсуждения механизма реакции. Некоторые примеры таких реакций даны в табл. 6.

Как видно из табл. 6, если восстановительная циклизация может протекать с участием атома Cl у первичного или вторичного атома C, то оба возможных направления реализуются приблизительно в равной степени и получается смесь моно- и дизамещенных циклопропанов (табл. 6, № 1). Если же возможна конкуренция между 1,3-дехлорированием с участием атома хлора у первичного или у третичного атома углерода, то реакция протекает более сложно [76] и образуется ряд продуктов:



При этом соединения (II)—(V) образуются в результате восстановительной циклизации с участием атома Cl у первичного углерода, а соединения (VI) и (VII) — в результате 1,3-дехлорирования с участием атома Cl у третичного углерода. Суммарные выходы соединений, образовавшихся при циклизации по обоим конкурирующим направлениям, составили 41 и 34% соответственно. Это показывает, что оба процесса идут приблизительно в одинаковой степени. Следует отметить, что 1,3-дехлорирование с участием одиночного атома хлора у третичного атома углерода приводит к образованию хлорциклопропана (VII). С заметным

ТАБЛИЦА 6

Реакции многофункциональных полихлоралканов *

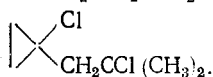
№	Исходное соединение	Продукты	Выход, %	Ссылки
1	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$	$\triangleleft -\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2-\triangleleft \text{CH}_3$ (цис)	38 32	[75]
2	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$	$\triangleleft -\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ $\triangleleft -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	60 (72) ** 11 (2)	[75]
3	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	$\triangleleft -\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}^{***}$	60	[74]
4	$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2)_2$	$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}=\triangleleft)_2$	92	[74]

* Условия проведения реакций см. сноску к табл. 3.

** В скобках даны выходы продуктов, полученные при следующих условиях реакции: 25°, растворитель—ДМФА.

*** Продукты 1,2-дехлорирования—6-хлоргексен-1 и 3-циклопропилпропен-1 не обнаружены.

выходом получен циклопропан (II) с экзоциклической двойной связью. Его образование обусловлено 1,3-дехлорированием фрагмента $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2$ — и дальнейшими превращениями промежуточного

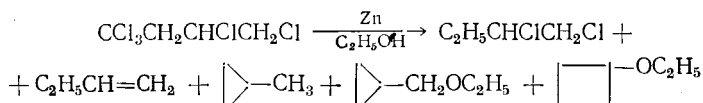


В 1,1,3,3,5-пентахлорпентане группа CHCl_2 вовлекается в восстановительную циклизацию намного труднее, чем ClCH_2 -группа (табл. 6, № 2). Действительно, 60% продукта реакции получены циклизацией фрагмента $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2$ —. Отмечено также образование $\text{CHCl}_2(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ (5%) в результате гидрогенолиза CCl_2 -группы, а также образование смеси непредельных хлоралкенов и эфиров строения $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ и $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (суммарный выход 12%) в результате изомеризации с раскрытием цикла. Образование продуктов гидрогенолиза и изомеризации с раскрытием цикла не имеет места при проведении реакции в ДМФА. Подробнее восстановительная циклизация фрагмента $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2$ — рассмотрена ниже (см. гл. IV).

Важные для понимания механизма восстановительной циклизации результаты получены при исследовании таких полихлоралканов, которые могут подвергаться либо 1,3-, либо 1,2-дехлорированию. К таким соединениям относятся $\text{XCCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{CH}_3, \text{ClCH}_2\text{CH}_2$) и $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2)_2$.

Как видно из табл. 6, если возможно конкурентное 1,3-дехлорирование группировки $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2$ — и 1,2-дехлорирование одиночных атомов хлора, то главным направлением реакции становится 1,3-дехлорирование (табл. 6, № 3). Напротив, если возможно 1,3-дехлорирование той же группировки или 1,2-дехлорирование вицинальных дихлорметиленовых групп, то единственным направлением реакции становится 1,2-дехлорирование группировки $-\text{CCl}_2\text{CCl}_2-$ (табл. 6, № 4). Эти результаты однозначно указывают, что реакция начинается с атаки атома цинка на CCl_2 -группу.

Дальнейшие подтверждения этого получены при изучении взаимодействия с цинком полихлоралканов типа $\text{XCCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{CH}_3$) [71, 74]. На примере $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ реакция проходит по схеме:



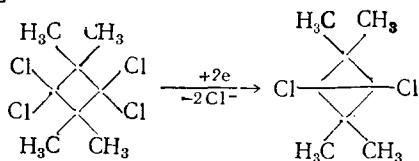
Сходные результаты получены при изучении взаимодействия 2,2,4,5-тетрахлорпентана с цинком в спирте. Главные продукты обеих реакций — 1,2-дихлоралканы и алкены-1 — образуются с суммарным выходом 50—60% в результате гидрогенолиза CCl_3 - или CCl_2 -группы. Циклизация фрагмента $-\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, имеющего в α -положении к одиночному атому Cl группировку $-\text{CH}_2\text{Cl}$, в значительной степени затруднена (см. также табл. 6, № 3). Суммарный выход циклических продуктов составляет лишь 6—9%.

Таким образом, и в этих случаях реакция начинается с атаки цинка на CCl_2 -группу. Гидрогенолиз *гем*-полихлоралкильной группы при отсутствии атома хлора в γ -положении к ней становится единственным направлением реакции. Действительно, в условиях восстановительной циклизации из 1,1,1,5-тетрахлорпентана получается главным образом 1,1,5-трихлорпентан [72].

IV. 1,3-ДЕХЛОРИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С ГРУППИРОВКАМИ $-\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2-$ или $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CCl}_2-$

1,3-Дехлорирование соединений с группировкой $-\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2-$ известно на единичных примерах. Так, проведено электрохимическое вос-

становление 1,1,3,3-тетрахлор-2,2,4,4-тетраметилциклобутана на ртутном катоде в ДМФА [79]:



Реакция проходит с образованием 1,3-дихлортетраметилбициклобутана.

Получение полихлоралканов с двумя >CCl_2 -группами в 1,3-положении (типа $\text{RCCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$) легко доступно путем присоединения RCCl_2 к 2-хлорпропену [80, 81]. Можно было предположить, что в условиях восстановительной циклизации из этих соединений должны получаться 1,2-дизамещенные циклопропены. Однако оказалось, что результаты реакции сильно зависят от строения геминальных групп (CCl_3 -, $-\text{CCl}_2$ - или CHCl_2 -) и от условий реакции.

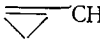
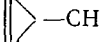
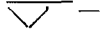

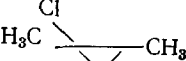
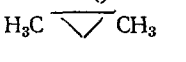

В табл. 7 представлены данные, полученные для разных полихлоралканов при их кипячении с цинком в этаноле. Показано, что реакция протекает сложно, с образованием смеси предельных и непредельных циклических и алифатических соединений. Циклопропены получены лишь из $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$; отмечено также образование хлорциклопропанов [82]. Наличие в смесях разветвленных непредельных продуктов объясняется тем, что хлорциклопропаны в условиях реакции, по-видимому, неустойчивы и изомеризируются с раскрытием цикла. Во всех трех примерах табл. 7 имеет место образование продуктов гидрогенолиза >CCl_2 -группы.

В кипящем этаноле $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ не реагирует с цинком. В кипящем же пропанолу идет не 1,3-дехлорирование, а гидрогенолиз CHCl_2 -группы с последующим алкоксилированием.

Образование сложной смеси продуктов наблюдалось при исследовании действия цинка в этаноле на гексахлорциклопропан [83]. Вместо ожидаемого 1,2,3-тетрахлорциклопропена получена смесь непредельных сложных эфиров, которые, по предположению авторов [83], образу-

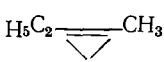
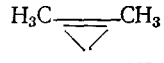
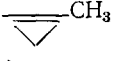
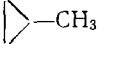
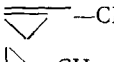
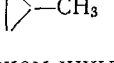
ТАБЛИЦА 7

Выходы продуктов восстановительной циклизации с участием группировки $-\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2-$ в среде $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (78° , 3 ч)

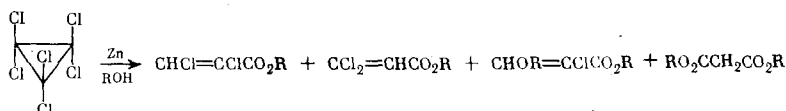
Исходное соединение	Циклические соединения	Выход, %	Алифатические соединения	Выход, %	Ссылки
$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$	 CH_3	30	$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	12	[75]
	 $-\text{CH}_3$	4	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	19	
	 $-\text{CH}_3$	10	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	9	
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$		4	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$	30	[82]
			$\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	3	
		9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	1	
		4	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$	11	
			$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$		
$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2^*$	—	—	$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	38	[74]
			$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7$	21	
			$\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	20	
			$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	4	

* Реакция проведена в $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 100° , 3 ч.

**Синтез циклопропенов дехлорированием соединений типа $\text{RCCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$
цинком в ДМФА, 25°**

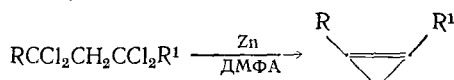
№	Исходное соединение	Циклические соединения	Выход, %	Ссылки
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$		77	[85]
2	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$		73	[84]
3	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$		29	[85]
			4	
			56	
4	$\text{CHClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$		8	[85]

ются в результате изомеризации с раскрытием циклопропанового кольца:



1. Синтез замещенных циклопропенов

Снижение температуры реакции и, главным образом, переход к другому растворителю (замена $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на ДМФА) позволило авторам работы [84] предложить новый метод синтеза замещенных циклопропенов. Реакция проходит по схеме:



Доступность соединений типа $\text{RCCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$, отмеченная выше, открывает возможность синтеза соответствующих 1,2-дизамещенных циклопропенов; примеры таких реакций даны в табл. 8. Видно, что, если $\text{R}, \text{R}^1 = \text{Alk}$, то реакция приводит к получению 1,2-диалкилциклопропенов с высокими выходами (табл. 8, № 1, 2). В тех случаях, когда в молекуле имеется лишь одна CCl_2 -группа, а вторая геминальная группировка — либо CCl_3 — ($\text{R} = \text{Cl}$, табл. 8, № 3), либо CHCl_2 — ($\text{R} = \text{H}$, табл. 8, № 4), реакция протекает более сложно и приводит к смеси монозамещенных циклопропанов и циклопропенов.

Синтез циклопропенов из полихлоралканов с группировкой $-\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2-$ под действием цинка в ДМФА является весьма перспективным, так как циклопропены образуются в мягких условиях и с высокими выходами.

V. К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРАЛКАНОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ ТРЕХУГЛЕРОДНЫХ ЦИКЛОВ

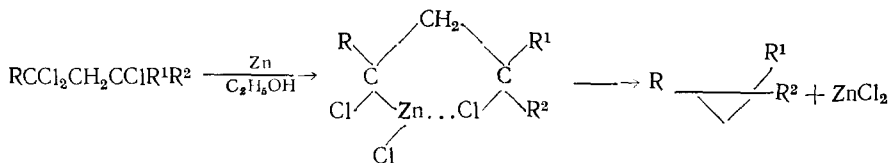
Механизм дегалогенирования 1,3-дигалогеналканов до соединений циклопропанового ряда под действием металлов или солей металлов нижней валентности был предметом ряда исследований (см., например, [54, 58, 66, 86, 87]). Выяснено, что процесс этот сложен и состоит из двух или трех стадий [86, 87]. Почти во всех работах рассматривается возможность промежуточного образования γ -галогензамещенного металлорганического соединения. Так, например, при циклизации 1,3-дигалогенпропана под действием комплекса $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_2$ с этилендиамин, по мнению авторов [54], промежуточно образуется $\text{HAlCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cr}^{\text{I}}\text{en}$, где en — этилендиамин. При циклизации 2-бензил-2-метил-1,3-диод-

роенолиз —CCl₂-группы с образованием фрагмента $\text{>CClCH}_2\text{CCl<}$ не является первой стадией реакции, так как этот фрагмент дехлорируется намного труднее (см. гл. II), чем группировка —CCl₂CH₂CCl<.

Можно также утверждать, что образование циклопропанов $\text{R}-\text{Cyclopropane}-\text{R}^2$ проходит не через промежуточные хлорциклопропаны $\text{R}-\text{Cyclopropyl-Cl}-\text{R}^2$, так

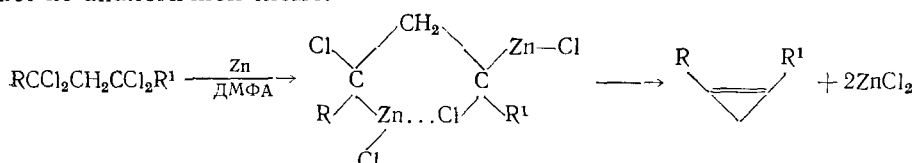
Можно привести ряд доводов в пользу того, что восстановительная циклизация с участием *гем*-полигалогенных группировок начинается с атаки атома цинка на эту группировку ($-\text{CCl}_2-$ или $-\text{CCl}_3$). Так, в соединении $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2)_2$ имеются две вицинальные CCl_2 -группы и ClCH_2 -группа; реакция проходит лишь с участием группировки $-\text{CCl}_2-\text{CCl}_2-$, а $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -группа вообще не затрагивается. Напротив, в молекуле $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 1,3-дехлорирование фрагмента $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2-$ идет намного легче, чем 1,2-дехлорирование отдельных атомов хлора. Для соединений типа $\text{XCCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Alk) главным направлением реакции становится гидрогенолиз XCCl_2 -группы. Показано также, что для $\text{AlkCCl}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ 1,3-дехлорирование имеет место, тогда как $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ не вовлекается в циклизацию. Все это указывает на необходимость наличия в молекуле дихлорметильной или трихлорметильной группы для протекания обсуждаемой реакции. И, наконец, восстановительная циклизация идет с одинаковой легкостью за счет одиночного атома Cl , связанного с первичным, вторичным или третичным атомом углерода.

По аналогии с рассмотренными выше примерами 1,3-дегалогенирования дигалогеналканов металлами с промежуточным образованием металлорганического соединения можно предположить, что восстановительная циклизация полихлоралканов типа $\text{RCCl}_2\text{CH}_2\text{CClR}'\text{R}^2$ также протекает через промежуточное образование цинкорганического соединения. Такое предположение позволяет объяснить легкий гидрогенолиз $\text{C}-\text{Cl}$ -связи, находящейся в α -положении к связи $\text{C}-\text{Zn}$.

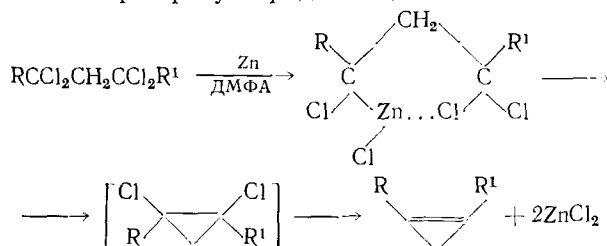


Подтверждением этого предположения служит и отмеченное выше преимущественное образование цис-1,2-дизамещенных циклопропанов. Стереоселективность процесса указывает на то, что промежуточно образуется цинкорганическое соединение в определенной конформации, обеспечивающей координацию цинка с γ -хлором. Элиминирование ZnCl_2 приводит к замыканию трехуглеродного цикла.

Образование 1,2-дизамещенных циклопропенов, по-видимому, протекает по аналогичной схеме:



Альтернативной реакцией является первоначальное 1,3-дехлорирование до 1,2-дихлор-1,2-диалкилциклопропана, а затем 1,2-дехлорирование винциальных атомов хлора трехуглеродного цикла.



Таким образом, соединения с группировками $\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{<}$, $\text{—CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{<}$ или $\text{—CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{—}$ могут найти широкое применение для синтеза на их основе разнообразных трехуглеродных циклов реакциями дехлорирования или восстановительной циклизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Murata I. Kagaku (Kyoto), 1970, v. 25, p. 708; C. A., 1971, v. 74, 63989.
2. Yoshida Z., Miyahara H. Ibid., 1972, v. 27, p. 552; C. A., 1973, v. 78, 135712.
3. Yoshida Z., Araki Sh. Ibid., 1975, v. 30, p. 905; C. A., 1976, v. 84, 179716.
4. Maskill H. In: Alicyclic Chemistry, v. 2. London: Burlington House, 1974, p. 1.
5. Matlin S. A. In: Alicyclic Chemistry, v. 3. London: Burlington House, 1975, p. 1.
6. Matlin S. A. In: Alicyclic Chemistry, v. 4. London: Burlington House, 1976, p. 1.
7. Halton B. In: Alicyclic Chemistry, v. 5. London: Burlington House, 1977, p. 1.
8. Halton B. In: Alicyclic Chemistry, v. 6. London: Burlington House, 1978, p. 1.
9. Calderon N., Lawrence J. P., Ofstead E. A. Adv. Organomet. Chem., 1979, v. 7, p. 449.
10. Moss R. A. Acc. Chem. Res., 1980, v. 13, p. 58.
11. Simmons H. E., Cairns Th. L., Vladuchick S. A. Org. React., 1973, v. 20, p. 1.
12. Saegusa T., Ito Y. Chem. Soc. Rev., 1975, v. 4, p. 189.
13. Saegusa T., Ito Y. Synthesis, 1975, p. 291.
14. Nonaka T. J. Synth. Org. Chem. Japan, 1977, v. 35, p. 919.
15. Фиошин М. Я. Электросинтез и биоэлектрохимия, М.: Наука, 1975, с. 116.
16. Closs G. L. In: Advances in Alicyclic Chemistry, v. 1, New York — London: Acad. press, 1966, p. 53.
17. LeBel N. A. In: Advances in Alicyclic Chemistry, v. 3, New York — London: Acad. press, 1971, p. 195.
18. De Puy Ch. H. Forsch. Chem. Forsch., 1973, B. 40, S. 73.
19. Харичева Э. М. В сб.: Современные проблемы органической химии. Ред. Оглоблин К. А. Ленинград: Изд. ЛГУ, 1974, вып. 3, с. 68.
20. Григорова Т. Н. Там же, 1974, вып. 3, с. 100.
21. Исидоров В. А. В сб.: Современные проблемы органической химии. Ред. Оглоблин К. А. Ленинград: Изд. ЛГУ, 1975, вып. 4, с. 27.
22. Tsuji T., Nishida Sh. J. Japan. Chem., 1976, v. 30, p. 785.
23. Bishop K. C. Chem. Rev., 1976, v. 76, p. 461.
24. Tunemoto D., Kondo K. J. Synth. Org. Chem. Japan, 1977, v. 35, p. 1070.
25. Meijere A. Angew. Chem., 1979, B. 91, S. 867.
26. Hixson S. S. Org. Photochem., 1979, p. 191.
27. Padwa A. Ibid., 1979, p. 261.
28. Danishefsky S. Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 66.
29. Binger P., Cetinkaya M., Doyle M. J., Germer A., Schuchardt U. Fundamental Res. Homogen. Catalysis, 1979, v. 3, p. 271.
30. Roberts S. M. Aromat. Heteroaromat. Chem., 1978, v. 6, p. 1.
31. Папулов Ю. Г., Серегин Э. А., Новикова В. В. В сб.: Свойства веществ и строение молекул, Ред. Папулов Ю. Г. Калинин; Изд. Калининского госуд. ун-та, 1980, с. 3.
32. Аксенов В. С., Терентьева Г. А., Савиных Ю. В. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 1039.
33. Wurrey C. J., Nease A. B. Vibr. Spectra Struct., 1978, v. 7, p. 1.
34. Костиков Р. Р. В сб.: ЯМР в органической химии. Ред. Ершов Б. А., Кольцов А. И. Ленинград: Изд. ЛГУ, 1974, с. 20.

35. *Формановский А. А., Леонова Л. И., Якушкина Н. И., Бахбук М., Гришин Ю. К., Болесов И. Г.* Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 1883.
36. *Weiner P. H., Malinowski E. R.* J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 2791.
37. *Subbotin O. A., Kozmin A. S., Grishin Yu. K.* Org. Magn. Res., 1972, v. 4, p. 53.
38. *Monti J. P., Faure R., Vinsent E. J.* Ibid., 1975, v. 7, p. 637.
39. *Hall S. S., Sha Chin-Kang, Jordan F. J.* Org. Chem., 1976, v. 41, p. 1494.
40. *Чуковская Е. Ц., Достовалова В. И., Камышова А. А., Фрейдлина Р. Х.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, с. 1801.
41. *Ахачинская Т. В., Бахбук М., Гришин Ю. К., Донская Н. А., Устынюк Ю. А.* Ж. орг. химии, 1978, т. 14, с. 2317.
42. *Pasto D. J., Borchardt J. K.* J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 1061.
43. *Dehmlow E. V.* Tetrahedron Letters, 1975, p. 203.
44. *Günther H., Seel H.* Org. Magn. Res., 1976, v. 8, p. 299.
45. *Бахбук М., Гришин Ю. К., Формановский А. А., Сурмина Л. С., Болесов И. Г.* Докл. АН СССР, 1978, т. 243, с. 1171.
46. *Nickon A., Werstiuk N. H.* J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 3914.
47. *Freund A. J.* prakt. Chem., 1882, B. 26, S. 367.
48. *Gustavson G.* Ibid., 1887, B. 36, S. 300.
49. *Фогель Е.* Успехи химии, 1961, т. 30, с. 92.
50. *Houben T., Weyl T.* Die Methoden der organischen Chemie. Stuttgart: Verlag G. Thieme, 1971, B. IV/3, S. 32.
51. *Бандаев С. Г., Костилов Р. Р., Зубайдов У. З.* В сб.: Химия в вузе. Ред. Зубайдов У. З. Душанбе: Изд. Душанбинского госуд. пед. ин-та, 1979, т. 99, с. 20.
52. *Hass H. B., McBee E. T., Hinds G. E.* Ind. Eng. Chem., 1936, v. 28, p. 1178.
53. *Harrod J. F., Summers W. R.* Oxid. Metals, 1973, v. 6, p. 117.
54. *Kochi J. K., Singleton D. M.* J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 1027.
55. *Goldwhite H., Gibson M. S., Harris C.* Tetrahedron, 1964, v. 20, p. 1613.
56. *McCaffery E. L., Shalaby S. W.* J. Organomet. Chem., 1972, v. 44, p. 227.
57. *Cristol S. J., Jarvis B. B.* J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 401.
58. *Newman M. S., Cohen G. S., Cunico R. F.* J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 2760.
59. *Gragson J. T., Greenlee K. W., Derfer J. M., Boord C. E.* J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 3344.
60. *Doupeux H., Simonet J.* Bull. soc. chim. France, 1972, p. 1219.
61. *Jefford C. W., Delay F.* Tetrahedron Letters, 1973, p. 3639.
62. *Wiberg K. B., Burgmaier G. J.* J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 7396.
63. *Дьяконов И. А.* Ж. общ. химии, 1940, т. 10, с. 402.
64. *Яновская Л. А., Домбровский В. А., Хусид А. Х.* Циклопропаны с функциональными группами. М.: Наука, 1980, с. 1.
65. *Baizer M. M., Chruma J. L.* J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 1951.
66. *Kirmse W., Wedel B.* Ann., 1964, B. 676, S. 1.
67. *Фрейдлина Р. Х., Величко В. К., Чуковская Е. Ц., Хорлина М. Я., Кренцель Б. А., Ильина Д. Е., Круелова Н. В., Маяц Л. С., Гасанов Р. Г.* Методы элементоорганической химии. Хлор. Алифатические соединения. М.: Наука, 1973, с. 132.
68. *Freidlina R. Kh., Chikovskaya E. S.* Synthesis, 1974, p. 477.
69. *Камышова А. А., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 1687.
70. *Камышева А. А., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х.* Там же, 1979, с. 1610.
71. *Фрейдлина Р. Х., Камышова А. А., Последова Н. Н., Чуковская Е. Ц.* Там же, 1979, с. 392.
72. *Камышова А. А., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х.* Докл. АН СССР, 1977, т. 233, с. 122.
73. *Камышова А. А., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 896.
74. *Фрейдлина Р. Х., Камышова А. А., Журавлева Л. А., Чуковская Е. Ц.* Там же, 1976, с. 2022.
75. *Фрейдлина Р. Х., Камышова А. А., Чуковская Е. Ц., Достовалова В. И.* Там же, 1975, с. 859.
76. *Камышова А. А., Полищук С. Д., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х.* Там же, 1977, с. 185.
77. *Blackwood J. E., Gladys C. L., Loening K. L.* J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 509.
78. *Erickson R. E., Annino R., Scanlon M. D., Zon G.* Ibid., 1969, v. 91, p. 1767.
79. *Rifi M. R.* Ibid., 1967, v. 89, p. 4442.
80. *Кузьмина Н. А., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 2827.
81. *Фрейдлина Р. Х., Чуковская Е. Ц., Камышова А. А.* Там же, 1979, с. 1903.
82. *Камышова А. А., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х.* Там же, 1980, с. 1584.
83. *Tobey S. W., West R. J.* Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 56.
84. *Камышова А. А., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 2839.
85. *Камышова А. А., Рыжкова Т. А., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х.* Докл. АН СССР, 1981, т. 260, с. 1370.
86. *Schlosser M., Fouquet G.* Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 1162.
87. *Schlosser M., Fouquet G.* Ibid., 1974, B. 107, S. 1171.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР, Москва