

УДК 547.512

**КАРБЕНОВЫЙ СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ЭФИРОВ ЦИКЛОРПЕНКАРБОНОВЫХ-3 КИСЛОТ —
ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПОЛУПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА**

Протопопова М. Н., Шапиро Е. А.

Обобщены и систематизированы данные по методам синтеза и химическим превращениям эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот. Особое внимание удалено прямому карбеновому синтезу циклопропеновых эфиров, обеспечивающему доступность соединений этого ряда. При рассмотрении химических превращений особое внимание удалено селективным реакциям, открывающим возможности использования эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот в органическом синтезе для получения соединений различных классов.

Библиография — 112 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1145
II. Синтез эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот диазометодом	1146
III. Другие методы синтеза эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот	1148
IV. Химические превращения эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот	1150

I. ВВЕДЕНИЕ

Получение циклических трехуглеродных молекул взаимодействием алифатических диазосоединений с непредельными акцепторами диазометодом и изучение их химических превращений представляет собой одно из наиболее плодотворных направлений использования карбеновых реакций в органическом синтезе.

В 1956 г. Дьяконовым [1] на примере синтеза этилового эфира 2-метил-3-фенилциклопропенкарбоновой-3 кислоты была продемонстрирована возможность использования диазометода для получения из доступных ацетиленов этих весьма экзотических в то время соединений. Бреслоу [2—4] в конце 50-х и начале 60-х годов был выполнен цикл работ по синтезу диазометодом и изучению простейших химических свойств циклопропеновых эфиров.

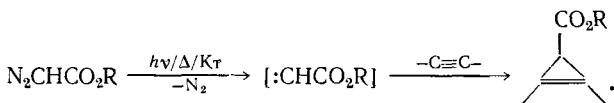
Однако систематическое и детальное изучение превращений эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот стало возможным лишь в 70-х годах, когда метод Дьяконова был существенно усовершенствован советскими [5—7] и зарубежными исследователями [8], что сделало эфиры циклопропенкарбоновых-3 кислот наиболее доступным классом карбофункциональных соединений циклопропенового ряда. В эти годы была продемонстрирована многообразная реакционная способность циклопропеновых эфиров, указывающая на перспективность использования их в органическом синтезе для получения производных циклопропана, циклопропена и циклобутана, различных фуранов, γ -бутиrolактонов и α -пиранов, а также многих ациклических карбофункциональных соединений.

Несмотря на обилие экспериментальных работ в литературе отсутствуют публикации обзорного характера по химии эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот. Последний обзор по химии циклопропеновых соединений [9] относится к 1966 г. и содержит крайне мало сведений по свойствам эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот.

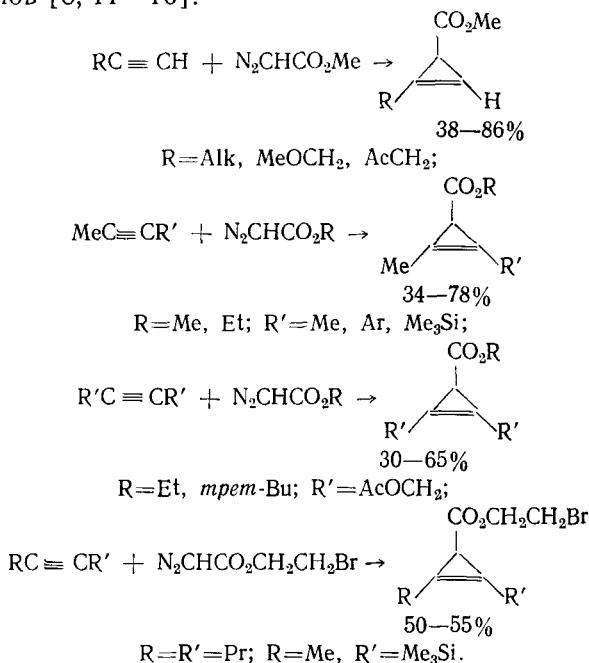
Настоящая работа является первой попыткой систематического изложения литературного материала с учетом работ самих авторов по синтезу и химическим превращениям эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот и отражает состояние в этой области на конец 1987 г.

II. СИНТЕЗ ЭФИРОВ ЦИКЛОРПОПЕНКАРБОНОВЫХ-3 КИСЛОТ ДИАЗОМЕТОДОМ

В основе диазометода лежит реакция карбенного распада алкилдиазоацетатов (АДА), протекающая под действием облучения, нагревания или катализаторов (Кт). Присоединение образующихся свободных или связанных в комплексы карбенов к тройным связям приводит к эфирам циклопропенкарбоновых-3 кислот [10]:

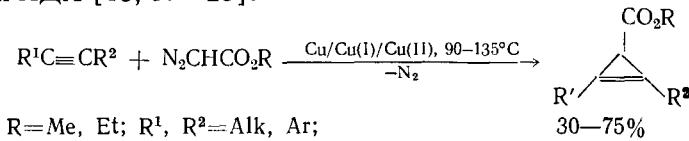


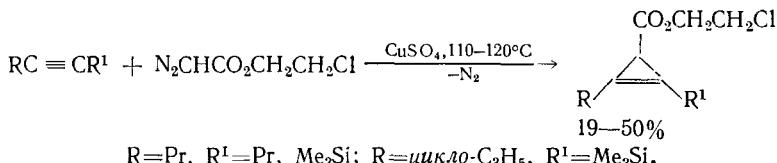
Наибольшее препаративное значение имеет термокатализитический способ разложения алкилдиазоацетатов. Использование в качестве катализаторов этого процесса соединений родия (например, ацетата, родия) позволяет получать эфиры циклопропенкарбоновых-3 кислот с высокими выходами даже при комнатной температуре как из терминальных, так и интернальных (в том числе и функционально замещенных) ацетиленов [8, 11—16]:



Для подавления побочного образования эфиров фумаровой и мацениновой кислот — формальных димеров карбенов — реакцию проводят с 2,5—3-кратным мольным избытком ацетиlena.

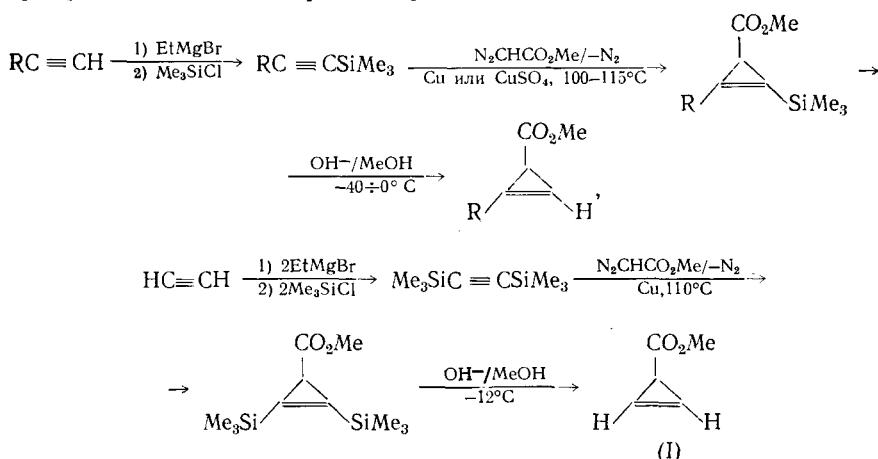
Применение традиционных медных катализаторов требует для разложения АДА температуры 90—140°С и дает удовлетворительные выходы циклопропеновых эфиров только в случае дизамещенных ацетиленов, используемых обычно в 2—10-кратном мольном избытке по отношению к АДА [13, 17—23]:





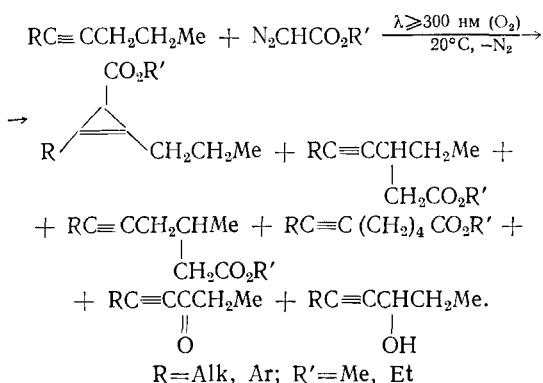
Выход продуктов и селективность процесса существенно зависят от концентрации катализатора. Например, в случае медной бронзы оптимальным является мольное соотношение катализатор: ацетилен = 0,02 : 1 [22], а при использовании солей меди — 0,001 : 1 [21].

При взаимодействии АДА с терминальными ацетиленами в присутствии соединений меди эфиры соответствующих циклопропенкарбоновых-3 кислот образуются с выходами не выше 16% [7, 24]. Более эффективно синтез таких циклопропенов может быть осуществлен с использованием так называемого метода сильной защиты, основанного на легком гидролитическом расщеплении связи C—Si в эфирах триметилсилизамещенных циклопропенкарбоновых-3 кислот [6, 25—29]. В частности, таким способом из ацетиленов был получен метиловый эфир простейшей циклопропенкарбоновой-3 кислоты* (I) [26].



Существенными недостатками этого метода являются его многостадийность и недостаточно высокие суммарные выходы циклопропеновых эфиров (25—30%).

При фотолитическом инициировании взаимодействия ацетиленов с АДА наряду с циклопропенами образуются продукты внедрения карбенов в связи C—H — соответствующие эфиры ацетиленовых кислот, а в присутствии воздуха — еще и ацетиленовые кетоны и спирты. В результате выход циклопропеновых эфиров из интернальных ацетиленов обычно не превышает 40% [11, 22], лишь в редких случаях он достигает 60% [32], а из терминальных ацетиленов — 17—20% [22].

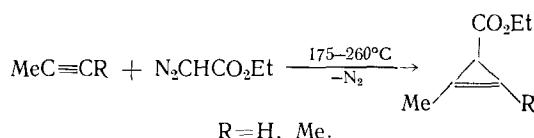


* Эфир (I) был получен в виде раствора в CCl_4 [26, 27].

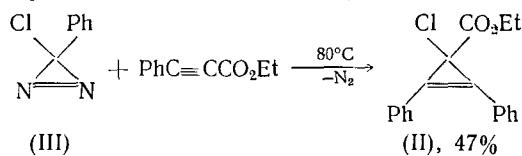
Получение эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот в условиях чисто термического взаимодействия АДА с дизамещенными ацетиленами требует температур 130°С и выше [24, 31] и обычно сопровождается деструкцией и олигомеризацией исходных и конечных продуктов, а также рядом других побочных реакций, в результате чего выходы циклопропеновых эфиров не превышают 20% [31, 32].

Получить же эфиры незамещенных и монозамещенных при кратной связи циклопропенкарбоновых-3 кислот термическим взаимодействием АДА с ацетиленом или алкинами-1 в обычных условиях вообще не удается: ацетилен и его производные при нагревании с АДА до 100°С образуют только пиразолы [33—36], а при более высоких температурах (150—200°С) исходные и конечные продукты почти нацело осмоляются [24].

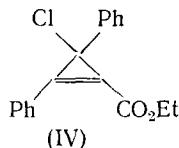
Однако проведением процесса в проточном реакторе удается обеспечить малое время нахождения продуктов в горячей зоне и большое разбавление реакционной смеси исходным ацетиленом, что позволяет получить циклопропеновые эфиры с препаративными выходами — 30—35% [7, 24]. Этот метод, в частности, был использован для синтеза этиловых эфиров 1-метил- и 1,2-диметилциклопропенкарбоновых-3 кислот (выходы 28—30%) из газообразных ацетиленов и этилдиазоацетата [7, 24]:



При циклопропанировании непредельных соединений в качестве диазокомпоненты могут быть использованы диазирины [37]. Однако известен лишь один пример применения последних при получении циклопропеновых эфиров — синтез этилового эфира 1,2-дифенил-3-хлорциклопропенкарбоновой-3 кислоты (II) из хлорфенилдиазирина (III) и этилового эфира пропиоловой кислоты [38]:



К сожалению, авторами [38] не обсуждаются причины образования эфира (II) вместо ожидаемого эфира (IV)

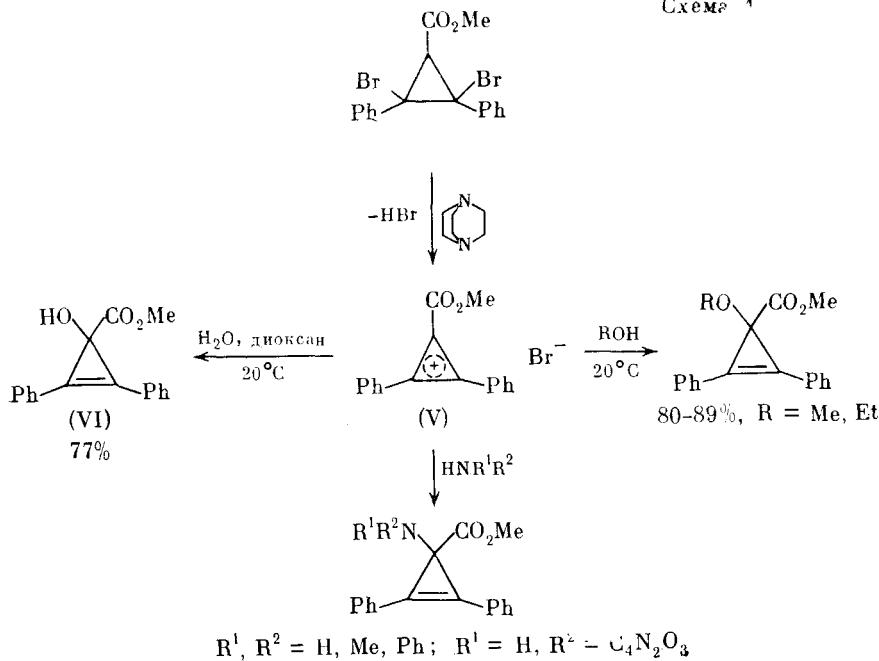


Возможно, реакция протекает без участия фенилхлоркарбена, как [1,3]-диполярное присоединение к эфиру пропиоловой кислоты изомерного (III) диазобензилхлорида $\text{N}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{Ph}$ [37, 39] с последующими отщеплением азота и миграцией хлора.

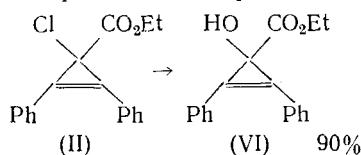
III. ДРУГИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ЭФИРОВ ЦИКЛОРПЕНКАРБОНОВЫХ-3 КИСЛОТ

Наряду с развитием диазометода разрабатывались альтернативные способы синтеза эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот. Так, согласно данным [40, 41], эфиры 3-окси-, 3-аллокси- и 3-аминоциклопропенкарбоновых-3 кислот могут быть получены из метилового эфира 1,2-дигидро-1,2-дифенилциклопропенкарбоновой-3 кислоты по схеме, включающей образование бромида циклопропенилия (V) (схема 1).

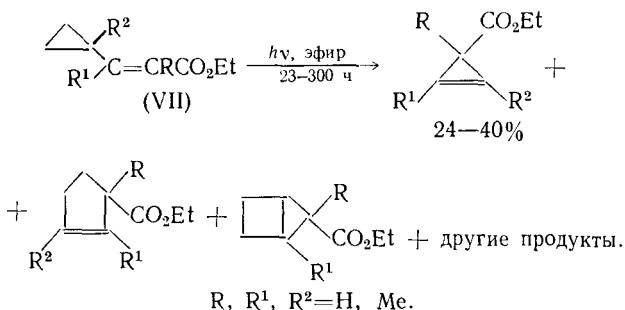
Схема 4



Помимо этого способа эфиры 1,2-дифенил-3-оксициклопропенкарбоновой-3 кислоты (VI) могут быть получены из эфиров соответствующей 3-хлорциклогепенкарбоновой-3 кислоты (II) обработкой при 25°C раствора (II) в ацетоне бикарбонатом натрия [38]:

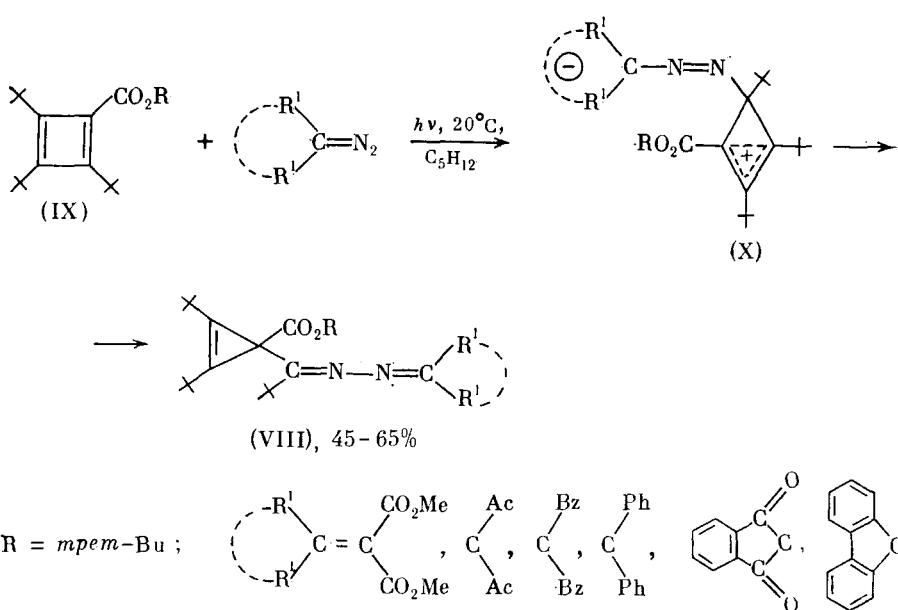


Циклопропеновые эфиры получаются и при фотолитическом разложении эфиров циклопропилвинилкарбоновых кислот (VII) [42].



Реакция, однако, протекает неселективно, и выходы циклопропенов не превышают 40%.

Известны примеры синтеза эфиров тетразамещенных циклопропенкарбоновых-3 кислот (VIII) при фотохимическом взаимодействии эфира циклобутадиенкарбоновой кислоты (IX) с диазосоединениями [43]. Предполагают, что реакция протекает через промежуточное образование бетаниновой структуры (X)



Однако эти методы носят частный характер и не имеют широкого препаративного значения.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭФИРОВ ЦИКЛОРПЕНКАРБОНОВЫХ-З КИСЛОТ

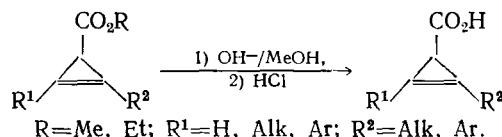
Эфиры циклопропенкарбоновых-3 кислот представляют собой уникальный по свойствам тип алициклических соединений, поскольку содержат в молекуле несколько взаимосвязанных реакционных центров — сложноэфирную группу, внутрициклическую кратную связь и напряженный трехуглеродный цикл. В ряде случаев подбором условий удается добиться селективного протекания реакций по одному из реакционных центров. Данное обстоятельство имеет большое препаративное значение, поскольку позволяет получать синтоны с трехуглеродным циклом или карбофункциональные ациклические соединения.

1. Реакции, протекающие с сохранением трехуглеродного цикла

a) Реакции с участием сложноэфирной группы

Эфиры циклопропенкарбоновых-3 кислот вступают в реакции, типичные для сложных эфиров: щелочной и кислотный гидролиз, восстановление, нуклеофильное присоединение металлогорганических соединений. Эти реакции в большинстве случаев протекают с сохранением трехуглеродного цикла и позволяют получать на основе доступных циклопропеновых эфиров другие производные циклопропена [11, 14, 16, 32, 44–46].

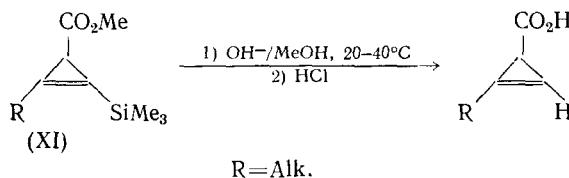
Реакции гидролиза. Метиловые и этиловые эфиры циклопропенкарбоновых-3 кислот под действием спиртовых или водных растворов щелочей при 20–40°C гладко омыляются до соответствующих кислот (выходы — 40–92%) [11, 13, 18, 19, 21, 31, 32, 47, 48].



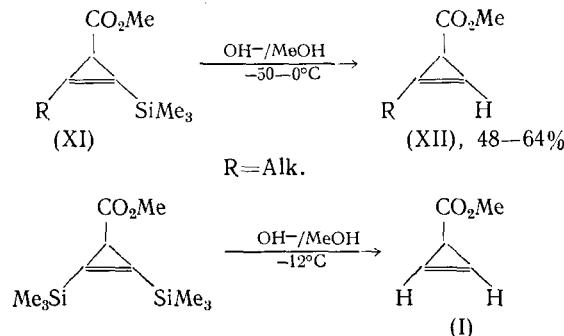
При снижении температуры до 0°C скорость гидролиза существенно замедляется [26, 27], а при ее повышении до 90–120°C наряду с омылением сложноэфирной (при наличии алкильного заместителя при

кратной связи) происходит экзоциклическая миграция циклопропенкарбоновой кратной связи с образованием соответствующих алкилиденциклопропанкарбоновых кислот (см. с. 1160).

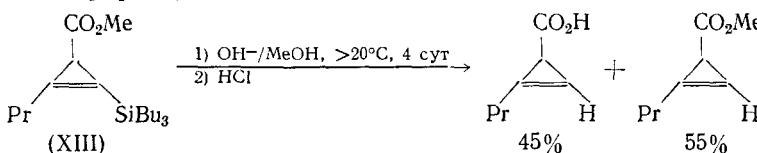
Гидролиз эфиров 1- или 1,2-силилзамещенных циклопропенкарбоновых-3 кислот имеет некоторые особенности, обусловленные наличием в молекуле лабильной связи C—Si, и в зависимости от температуры и заместителя в сиильной группе приводит к разным продуктам [26, 27]. Так, при температурах $>20^{\circ}\text{C}$ гидролиз эфиров 1-триметилсилил-2-алкилциклопропенкарбоновых-3 кислот (XI) в метаноле приводит к соответствующим алкилциклопропенкарбоновым-3 кислотам с выходами до 95% [26, 27, 32].



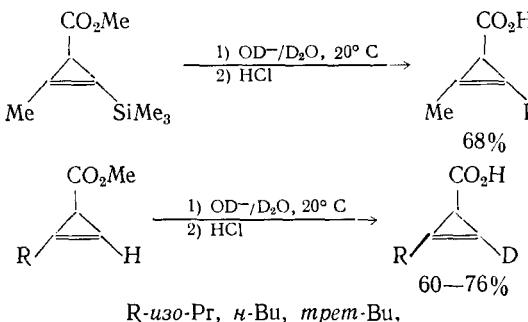
Напротив, при температурах 0°C и ниже в эфирах (XI) происходит только расщепление связи C—Si без омыления сложноэфирной группы. В результате селективно образуются эфиры монозамещенных при кратной связи циклопропенкарбоновых-3 кислот (XII) или (I) [25—29]:



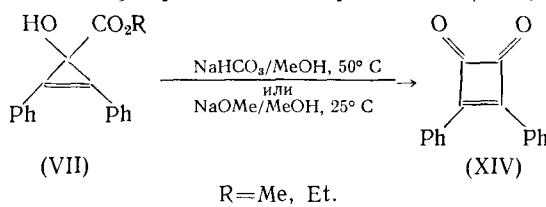
Замена группы SiMe_3 на SiBu_3 настолько затрудняет расщепление связи C—Si в эфире (XIII), что реакция протекает лишь при температурах выше 20°C , сопровождаясь гидролизом сложноэфирной группы и образованием смеси 1-пропилциклопропенкарбоновой-3 кислоты и ее метилового эфира приблизительно в равных количествах [26, 27]:



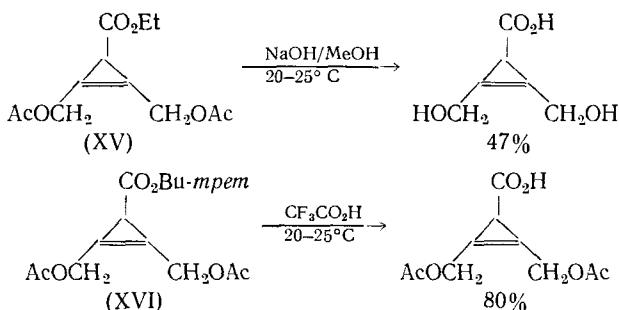
Гидролитическое снятие сиильной защиты в дейтерированных растворителях приводит к 1-алкил-2-дейтерозамещенным циклопропенкарбоновым-3 кислотам (последние могут быть получены и непосредственно из соответствующих 1-алкилциклопропенкарбоновых-3 кислот) [49]:



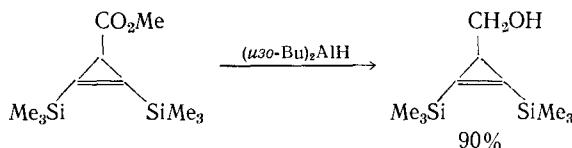
Необычным образом происходит щелочной гидролиз эфиров 3-оксиклопропенкарбоновых-3 кислот (VII). Под действием оснований эти соединения одновременно с гидролизом сложноэфирной группы претерпевают обратную бензильную перегруппировку, в результате которой почти количественно образуется циклобутендион (XIV) [38, 40]:



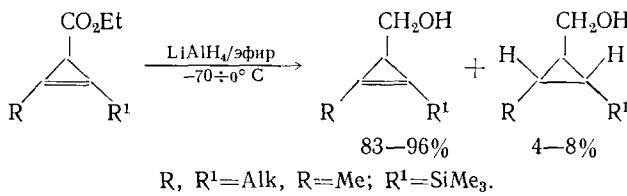
трет-Бутиловые эфиры, в отличие от метиловых и этиловых, устойчивы по отношению к основаниям и лишь в условиях кислотного гидролиза образуют соответствующие кислоты, что может быть использовано в синтетических целях. Так, если при щелочном гидролизе этилового эфира (XV) даже при комнатной температуре омыляются все имеющиеся сложноэфирные группы, то при кислотном гидролизе соответствующего ему *трет*-бутилового эфира (XVI) в мягких условиях может быть получена соответствующая кислота с выходом 80% [14].



Реакции восстановления в спирты. Сложноэфирная группа эфирированного циклопропенкарбоновых-3 кислот может быть селективно восстановлена до спиртовой дизобутилалюминийгидридом [50].



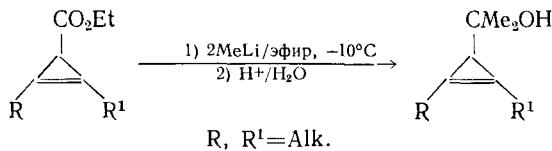
Восстановление сложноэфирной группы LiAlH_4 происходит селективно только при температурах не выше 0°C . При этом частично восстанавливается и циклопропеновая кратная связь [11, 51–53].



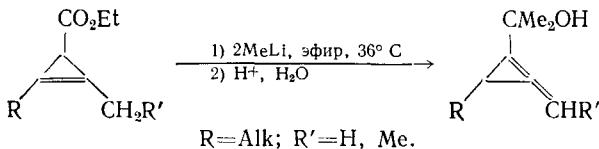
При температурах выше 0° С образуются только циклопропилкарбинальы (см. с. 1156).

Реакции нуклеофильного присоединения по аллоксикарбонильной группе. Единственными примерами такого типа реакций эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот являются взаимодействия их с метиллитием и бутиллитием. Так, при -10°C реакция этиловых эфиров 1,2-диалкилциклогексенкарбоновых кислот с метиллитием в эфире приводит

к соответствующим третичным спиртам (выходы 60—75%) [47, 48].



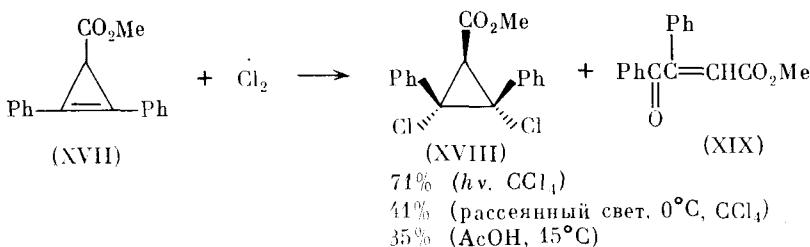
При более высоких температурах наряду с алкилированием наблюдается эндоциклическая миграция циклопропеновой кратной связи с образованием соответствующих алкилиденциклопропилдиметилкарбиналов с выходами до 70% (см. с. 1161) [47, 48, 54].



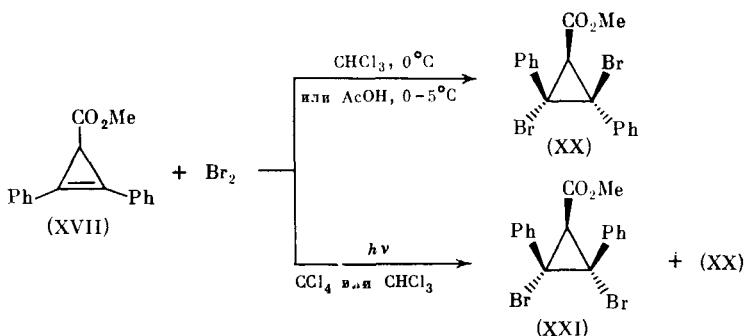
б) Реакции с участием внутрициклической кратной связи

Присоединение электрофилов. Наличие внутрициклической кратной связи обуславливает способность эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот присоединять электрофильные агенты. При этом имеющаяся сложноэфирная группа оказывает стабилизирующее действие на трехуглеродный цикл [55], что способствует сохранению цикла и образованию соответствующих полифункциональных циклопропанов.

Хлорирование кратной связи метилового эфира 1,2-дифенилцикло-пропенкарбоновой-3 кислоты (XVII) происходит по типу *цис*-присоединения в *транс*-положение относительно сложноэфирной группы, причем выход метилового эфира дихлорцикло-пропанкарбоновой кислоты (XVIII) в зависимости от условий проведения реакции колебляется от 35 до 71% [56]. В незначительной степени процесс сопровождается раскрытием циклопропенового фрагмента и образованием эфира бутеновой кислоты (XIX).



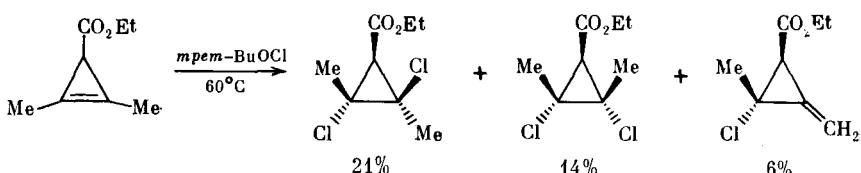
Стереохимия присоединения брома к внутрициклической кратной связи зависит от условий эксперимента, причем процесс протекает по *цис*- или *транс*-типу с *транс*-ориентацией относительно сложноэфирной группы. Так, бромирование эфира (XVII) в хлороформе или в уксусной кислоте в темноте или в рассеянном свете происходит исключительно по типу *транс*-присоединения, приводя с выходом 40% к метиловому эфиру 1,2-дibром-*цис,транс*-1,2-дифенилцикло-пропанкарбоновой-3 кислоты (XX) [40].



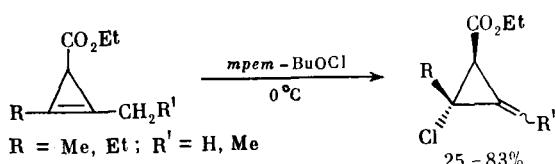
Напротив, в тетрахлорметане либо хлороформе при облучении в основном имеет место *цис*-присоединение брома с образованием метилового эфира 1,2-дигалоген-*цис,цис*-1,2-дифенилциклогептанкарбоновой-3-кислоты (XXI) с выходом 80%. При этом в незначительных количествах образуется изомерный эфир (XX) [40].

Полагают [40], что зависимость выходов продуктов галогенирования от условий реакции обусловлена разными механизмами присоединения хлора или брома к эфиру (XVII): в рассеянном свете и в полярном растворителе — по ионному, а при облучении — по радикальному механизму. Более высокие выходы дихлор- и дигалогенциклогептанов (XVIII) и (XXI), получаемые при облучении, можно объяснить большей стабильностью промежуточно образующегося циклопропильного радикала по сравнению со стабильностью циклопропильного катиона или соответствующих катионов хлорония или бромония [40, 56].

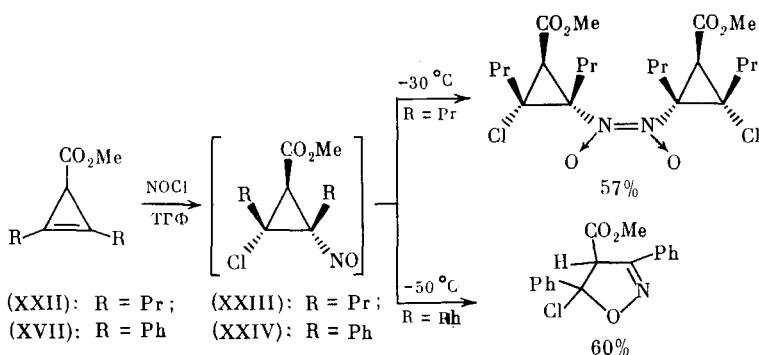
Галогенирование циклопропеновых эфиров может быть осуществлено и *трет*-бутилгипохлоритом. Однако в этом случае при 60°C (присоединение хлора протекает неселективно и приводит к смеси *цис*- и *транс*-изомеров дихлорциклогептанов наряду с метиленхлорциклогептапами — продуктами замещения и изомеризации [57, 58].



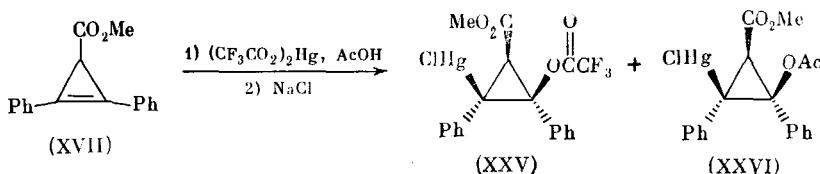
Снижением температуры до 0°C реакцию удается направить преимущественно в сторону образования метиленхлорциклогептанов, что в ряде случаев может иметь препаративное значение [57, 58].



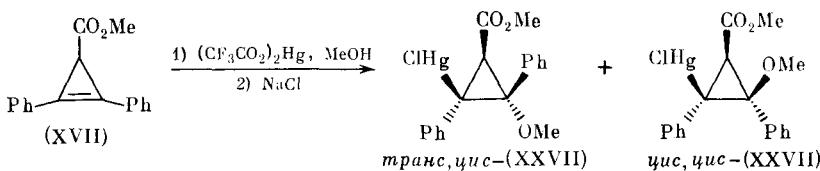
Циклопропеновые эфиры (XXII) и (XVII) способны присоединять хлористый нитрозил. Однако образующиеся при этом нитрозилхлориды (XXIII) и (XXIV) малостабильны и в зависимости от строения либо димеризуются, либо претерпевают раскрытие трехуглеродного цикла [59]:



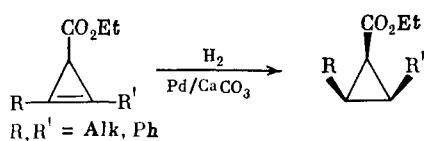
Меркурирование эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот протекает с сохранением циклопропанового фрагмента [60, 61], при этом условия проведения реакции существенно сказываются как на стереохимии присоединения солей ртути к внутрициклической кратной связи, так и на характере образующихся в результате продуктов. Так, присоединение трифторацетата ртути к дифенилциклопропеновому эфиру (XVII) в уксусной кислоте протекает по *цис*-типу в *цис*-положение относительно сложноэфирной группы и приводит (в результате последующей обработки NaCl) к эфиру 1-хлормеркур-2-трифторацетоксициклогептанкарбоновой кислоты (XXV) наряду с незначительным количеством сольвоаддукта (XXVI); соотношение (XXV) : (XXVI) = 87 : 13 [61].



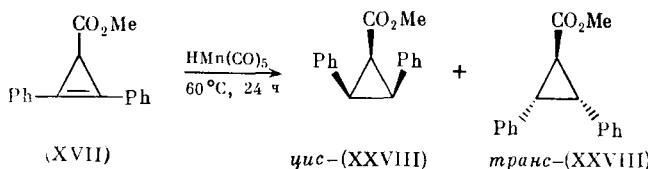
Взаимодействие того же эфира (XVII) с трифторацетатом ртути в метаноле приводит исключительно к сольвоаддуктам — соответствующим 1-хлормеркур-2-метоксициклогептанам (XXVII), причем преобладающим является *транс,цис*-изомер (соотношение *транс,цис*-(XXVII) : *цис,цис*-(XXVII) = 85 : 15), образующийся в результате *транс*-присоединения [60, 61].



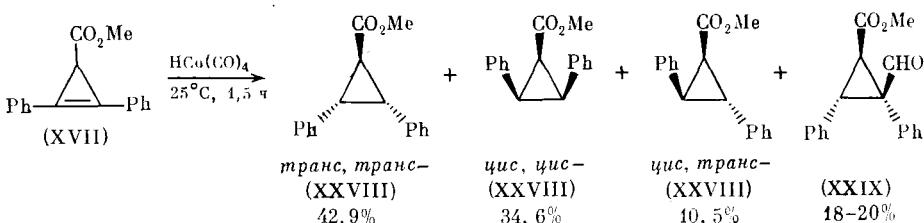
Реакции восстановления. Внутрициклическая кратная связь эфиров циклопропенкарбоновых кислот восстанавливается карбонилгидридами металлов, литийалюминогидридом и водородом в присутствии катализаторов. Наиболее селективным и часто применяемым является восстановление циклопропеновых эфиров в условиях каталитического гидрирования с использованием в качестве катализатора нанесенного на CaCO_3 палладия: в результате образуются эфиры только *цис,цис*-1,2-диалкилциклогептанкарбоновых-3 кислот с выходом до 98% [18, 19, 42, 62, 63].



Восстановление эфира дифенилциклогепенкарбоновой кислоты (XVII) пентакарбонилгидридом марганца протекает нестереоспецифично и приводит с количественным выходом к смеси эфиров изомерных циклогепанкарбоновых кислот, хотя и с преимущественным содержанием *цис*-изомера [соотношение *цис*-(XXVIII) : *транс*-(XXVIII) = 7 : 1] [64]:

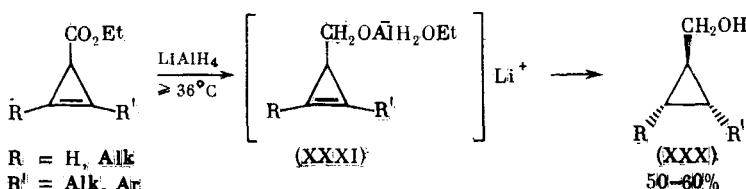


Восстановление того же эфира (XVII) карбонилгидридом кобальта происходит неселективно с образованием всех возможных изомерных эфиров 1,2-дифенилциклогепанкарбоновой-3 кислоты (XXVIII) с общим выходом 88% [65].



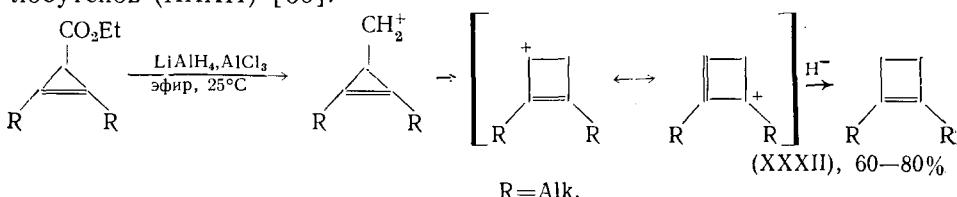
При этом конкурирующим процессом является гидроформилирование эфира (XVII), в результате чего с выходом до 22% образуется эфир (XXIX).

В отличие от рассмотренных выше реагентов литийалюминогидрид прежде всего восстанавливает сложноэфирную группу циклогепеновых эфиров, причем в зависимости от температуры восстановление может сопровождаться и гидрированием внутрициклической кратной связи. Так, при 0°C образуются только циклогепеновые спирты (см. с. 1152), а при более высоких температурах — соответствующие циклопропилкарбинолы, причем в виде только одного *транс,транс*-изомера (XXX) [51–53].



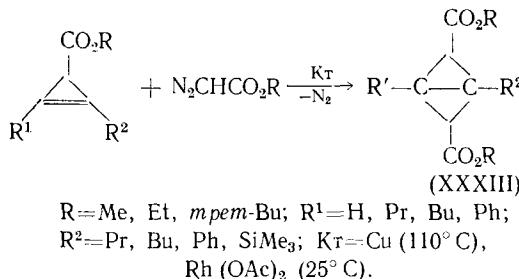
Стереоспецифичность образования (XXX) обусловлена, согласно [51, 53], внутримолекулярным характером восстановления кратной связи в промежуточно образующемся аллоксиалиюминийгидриде (XXXI).

В присутствии AlCl_3 восстановление циклогепеновых эфиров LiAlH_4 , протекающее с промежуточным образованием карбокатионов, сопровождается расширением трехчленного цикла и образованием циклобутенов (XXXII) [66].



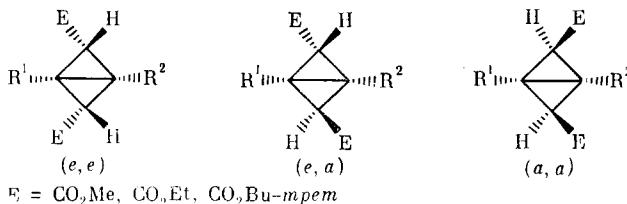
Реакции циклоприсоединения. Благодаря наличию кратной связи эфиры циклопропенкарбоновых-3 кислот вступают в реакции циклоприсоединения с различными енофилами с образованием эфиров соответствующих бицикло[*n.1.0.*]карбоновых кислот ($n=1 \div 4$). В ряде случаев эти реакции имеют препаративное значение.

Реакции [1+2]-циклоприсоединения. Единственным известным примером реакций такого типа является присоединение по кратной связи циклопропеновых эфиров аллоксикиарбонилкарбенов, генерируемых катализитическим разложением алкилдиазоацетатов; при этом с выходами 25—42% образуются соответствующие бициклобутановые аддукты (XXXIII) [67—70]:

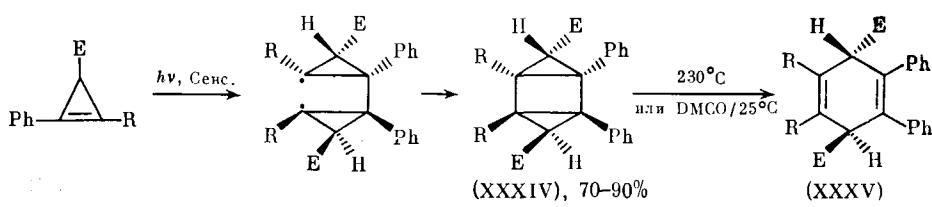


В некоторых случаях диэфиры (XXXIII) образуются в качестве побочных продуктов (выход 2—5%) и при получении циклопропеновых эфиров из ацетиленов и алкилдиазоацетатов [14, 28, 71].

Относительно стереоселективности этой реакции известно, что дигидро-*тет-бутиловые* эфиры (XXXIII) образуются в виде только одного изомера (*e,e*) [14], а диметиловые и диэтиловые эфиры в виде двух изомеров (*e,e*) и (*e,a*), соотношение между которыми, в зависимости от характера заместителей R' и R^2 , изменяется в пределах от 3:1 до 1:1 [28, 67—70, 71]. Стерически затрудненный (*a,a*)-изомер не образуется ни в одном случае.



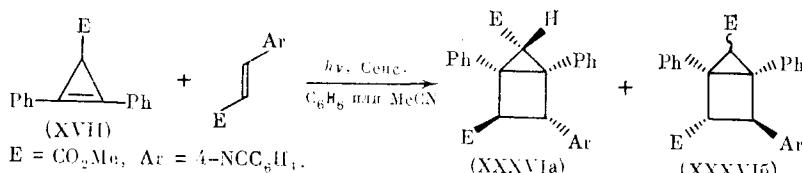
Реакции [2+2]-циклоприсоединения. Реакции такого типа с участием эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот протекают только в условиях фотолиза и имеют ограниченное препаративное значение. В частности, гомодимеризация самих циклопропеновых эфиров в эфиры соответствующих трициклогександикарбоновых кислот (XXXIV) в присутствии сенсибилизатора (например, триоксанона) проходит стереоспецифично через промежуточное образование интермедиатов бирадикального типа, характеризующихся наибольшей делокализацией электронов [72—76]. Эфиры (XXXIV) при нагревании до 230°C либо при растворении в диметилсульфоксиде при 25°C количественно превращаются в эфиры циклогексадиендикарбоновых кислот (XXXV) [72].



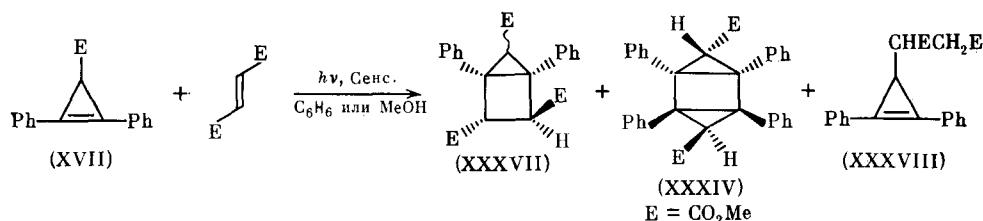
В работах [77, 78] сообщено о возможности образования трицикло-гексанов (XXXIV), наряду с изомерными им циклогексадиенами (XXXV) [77], и при проведении данной реакции в условиях прямого фотолиза. Однако попытки воспроизвести описанные в работах [77, 78] результаты оказались неудачными [72—76]: циклопропеновые эфиры претерпевали раскрытие трехуглеродного цикла с образованием алко-ксиfurанов. Такое различие в поведении циклопропеновых эфиров в условиях прямого и сенсибилизированного фотолиза авторы [72—76] связывают с различной мультиплетностью возбужденного состояния циклопропена.

Фотохимическая циклодимеризация эфиров 3-замещенных циклопропенкарбоновых-3 кислот не наблюдается из-за наличия, согласно данным [72, 79], больших стерических препятствий.

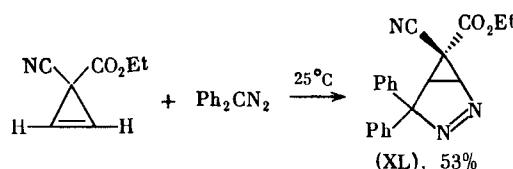
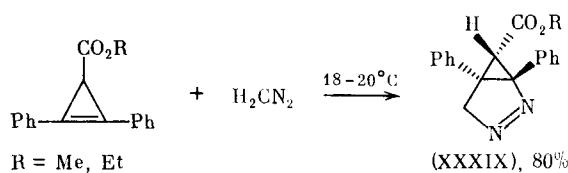
Известны примеры кросс-[2+2]-циклоприсоединения циклопропеновых эфиров к электронодефицитным олефинам, протекающего в условиях сенсибилизированного фотолиза [74]. Так, фотохимическое взаимодействие эфира (XVII) с метиловым эфиром *n*-цианкоричной кислоты приводит к соответствующим бициклопентановым аддуктам (XXXVI_a, б) с экзо-положением алко-ксикарбонильной группы.



Однако взаимодействие того же эфира (XVII) с диметиловым эфиром фумаровой кислоты протекает менее селективно — с образованием как экзо-, так и эндо-изомеров бициклопентанов (XXXVII).

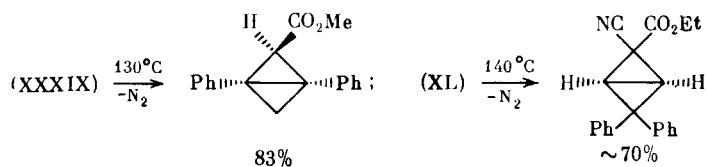


Реакции [3+2]-цикlopрисоединения. Диазоалканы в отсутствие катализаторов разложения при комнатной температуре взаимодействуют с эфирами циклопропенкарбоновых-3 кислот по типу [3+2]-цикlopрисоединения с образованием соответствующих бициклических пиразолинов в виде только экзо-изомеров [80—82].

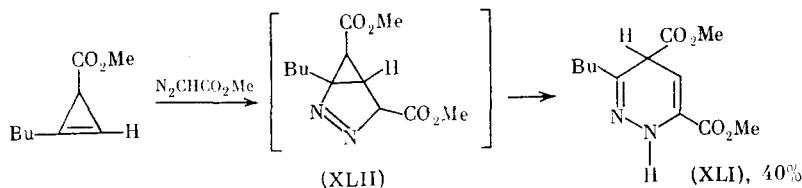


Реакция может иметь препаративное значение для синтеза эфиров бицикло[1.1.0]бутанкарбоновых кислот, которые с высокими выходами

образуются при термолизе пиразолинов (XXXIX) или (XL) [80, 82].

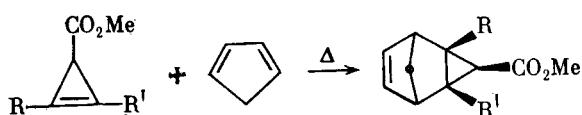
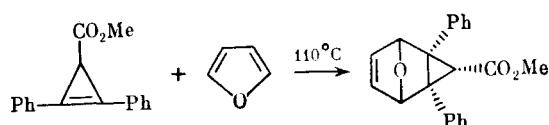
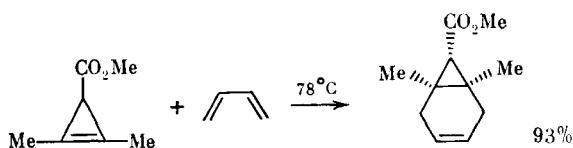


По типу [3+2]-циклоприсоединения (через первоначальное образование бициклического пиразолина (XLII)) осуществляется, по-видимому, и взаимодействие метилового эфира 1-бутилциклопропенкарбоновой-3 кислоты с метилдиазоацетатом в отсутствие катализаторов, приводящее к пиридаzinу (XLI) [70]:

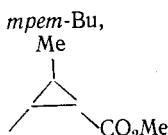


Реакции [4+2]-циклоприсоединения. Эти реакции наиболее характерны из всех реакций циклоприсоединения эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот и наиболее часто используются в синтетических целях.

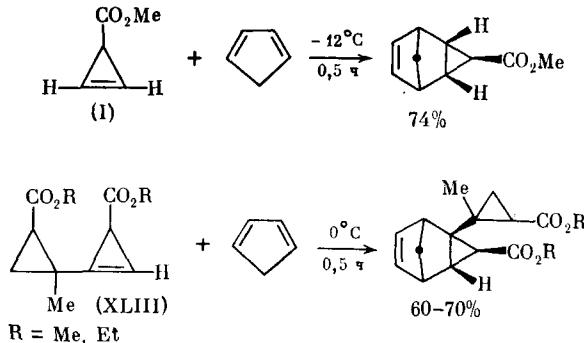
Циклопропеновые эфиры взаимодействуют с бутадиенами [83, 84], цикlopентадиеном [27—29, 30, 84—87] и фураном [85, 87], образуя соответствующие аддукты, причем реакции с циклическими диенами протекают строго селективно: при взаимодействии циклопропеновых эфиров с цикlopентадиеном образуются исключительно эндо-аддукты, а с фураном — соответствующие экзо-аддукты.



R	R'	T, °C	Выход, %
H, Ph	H, Alk	-40÷0	20—74
Alk	Alk, Ph	25	60—85
Me ₃ Si	Me ₃ Si,	135—150	43—83
mpem-Bu, Me		135—150	—

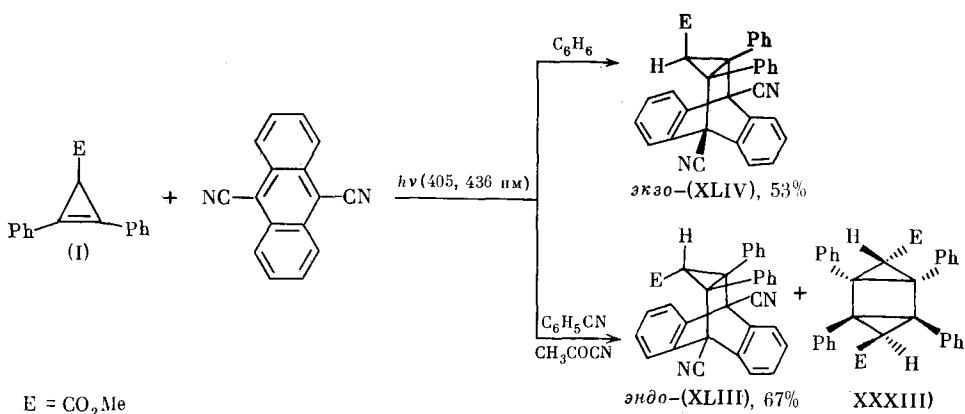


Активность циклопропеновых эфиров как диенофилов определяется природой заместителей при внутрициклической кратной связи и пространственной доступностью этой связи. Так, наиболее активными являются эфиры незамещенной и монозамещенных циклопропенкарбоновых-3 кислот, реагирующие с цикlopентадиеном уже при 0°С и ниже [27, 29, 86]. Это обстоятельство позволило использовать цикlopентадиен в качестве ловушки для малостабильных в обычных условиях циклопропеновых эфиров. Именно таким образом было осуществлено «улавливание» эфира простейшей циклопропенкарбоновой-3 кислоты (I) и эфиров (XLIII), нестабильных в индивидуальном состоянии при температуре выше 0°С [27, 29, 86].



Наименее активными диенофилами являются циклопропеновые эфиры с триметилсилильной группой при кратной связи, образующие соответствующие аддукты лишь при многочасовом кипячении в ксиоле, а введение еще одного триметилсилильного или другого объемного заместителя к внутрициклической двойной связи вообще исключает взаимодействие с цикlopентадиеном [27, 28, 86].

Реакции [4+2]-циклоприсоединения циклопропеновых эфиров с электронодефицитными диенами возможны и в условиях фотолиза, причем структура образующихся аддуктов существенно зависит от условий эксперимента. При фотохимическом взаимодействии эфира (XVII) с 9,10-дицианантраценом в бензоле образуется экзо-аддукт (XLIV), в то время как в ацетонитриле или бензонитриле — стерически затрудненный эндо-аддукт (XLIV) [73, 74]. В последнем случае наряду с эндо-аддуктом (XLIV) образуется также циклодимер (XXXIII).

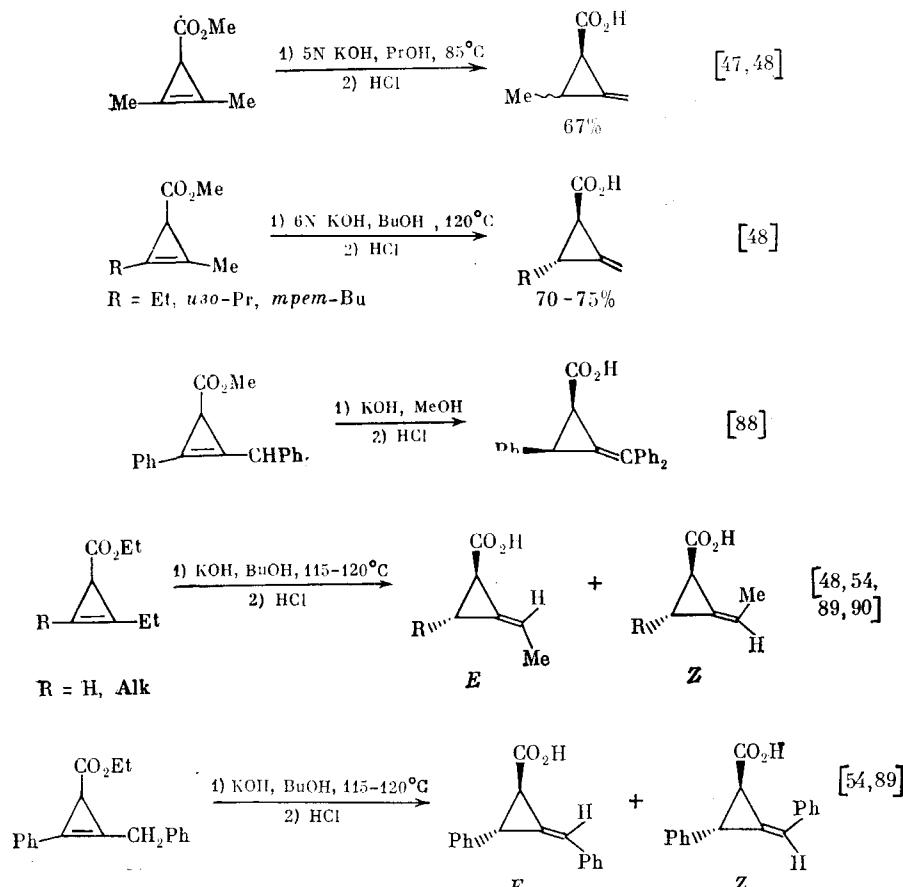


Такое различие в результатах взаимодействия авторы [74] связывают с различиями в природе образующихся интермедиатов в зависимости от полярности среды.

Экзоциклическая миграция кратной связи. В ряду непредельных соединений с трехуглеродным циклом соединения с экзо-положением

кратной связи являются термодинамически более устойчивыми, чем изомерные им алкилциклогепены, что обусловливает изомеризацию последних в соответствующие алкилиденциклогепаны, протекающую при воздействии оснований [55].

Экзоциклическая миграция кратной связи в эфирах алкил- или бензилзамещенных циклогепенкарбоновых-3 кислот происходит, наряду с омылением сложноэфирной группы, под действием спиртовых растворов щелочей при 85—120°C [47, 48, 54, 88—90]. В результате из эфиров 1-метилциклогепенкарбоновых-3 кислот образуются эфиры 1-метиленциклогепанкарбоновых-3 кислот, а из эфиров 1- этил(или бензил)замещенных циклогепенкарбоновых-3 кислот — эфиры 1- этилениден(или бензилиден)циклогепанкарбоновых-3 кислот в виде смесей Z- и E-изомеров с преобладанием последнего.



трет-Бутилат калия и метилат натрия в абсолютных растворителях таких превращений циклогепеновых эфиров не вызывают [91].

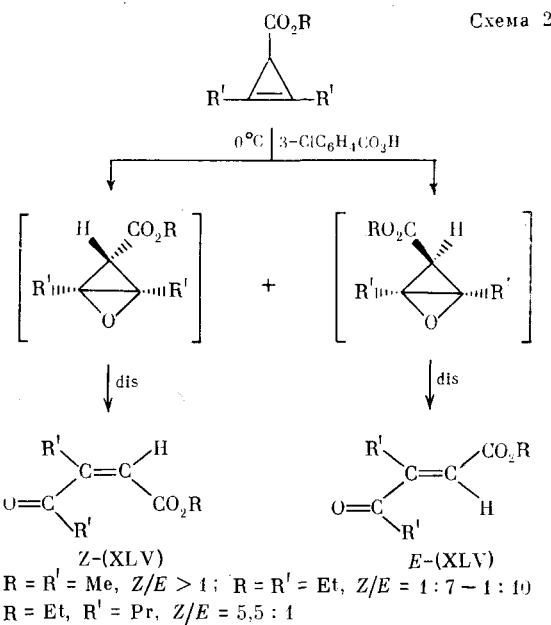
2. Превращения эфиров циклогепенкарбоновых-3 кислот с раскрытием трехуглеродного цикла

Рассмотренные в предыдущем разделе превращения свидетельствуют о достаточной стабильности трехуглеродного цикла эфиров циклогепенкарбоновых-3 кислот, особенно дизамещенных при кратной связи. Однако кислоты, окислители либо переходные металлы способны вызывать раскрытие цикла с образованием ациклических соединений.

а) Реакции окисления

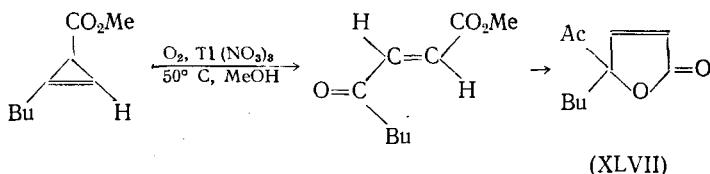
Окисление эфиров циклогепенкарбоновых-3 кислот хлорнадбензойной кислотой при 0°C протекает через стадию эпоксидирования и приводит почти с количественными выходами к изомерным непредельным

кетонам (XLV) (схема 2) [92—95].

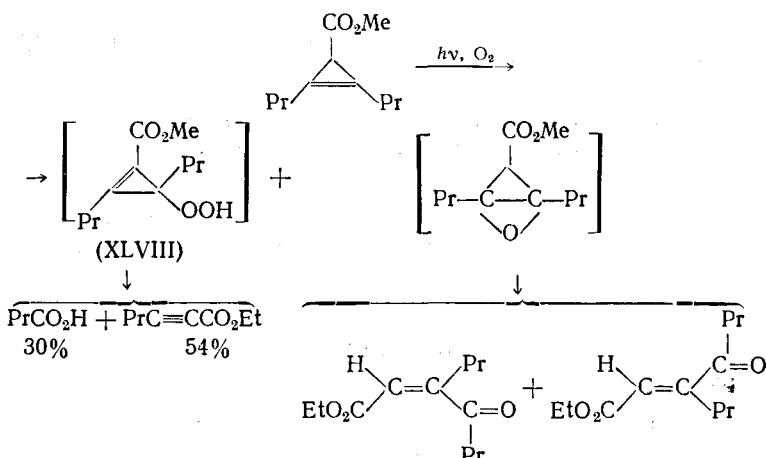


Надуксусная и надбензойная кислоты не вызывают каких-либо превращений циклопропеновых эфиров [94].

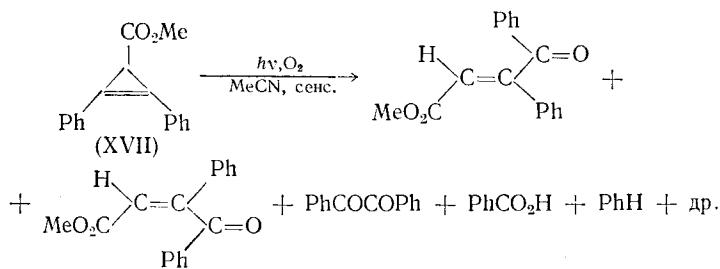
Образование винилкетона (XLVI) наблюдается и при окислении эфира 1-бутилциклоалкенкарбоновой-3 кислоты кислородом в присутствии нитрата таллия при 50°C в метаноле. Однако в ходе реакции (XLVI) постепенно превращается в лактон (XLVII) [70].



При окислении циклопропеновых эфиров кислородом в условиях сенсибилизированного фотолиза выход винилкетонов не превышает 15%. Главными продуктами фотоокисления эфира 1,2-дипропилциклоалкенкарбоновой-3 кислоты являются бутановая кислота и этиловый эфир гексин-2-овой кислоты, образующиеся в результате распада первоначально возникающего гидропероксида (XLVIII) [95].



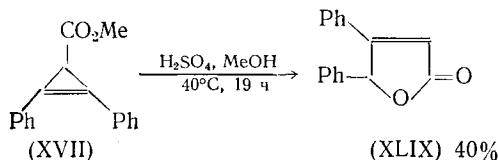
Фотоокисление эфира (XVII) протекает неселективно и приводит к сложной смеси продуктов [74].



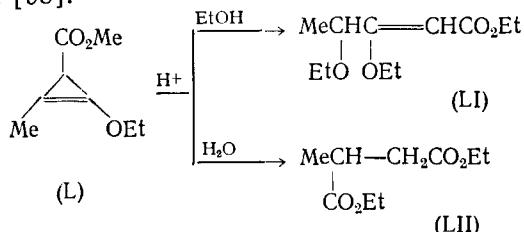
б) Взаимодействие с кислотами

Эфиры циклопропенкарбоновых-3 кислот достаточно стабильны к действию кислот: при 20—25°C они выдерживают без изменений длительный (до 40 ч) контакт с концентрированными соляной, бромистоводородной и серной, а также плавиковой кислотами [96, 97]. Однако при кипячении со спиртовыми либо водными растворами кислот циклопропеновые эфиры претерпевают раскрытие цикла с образованием различных карбофункциональных соединений.

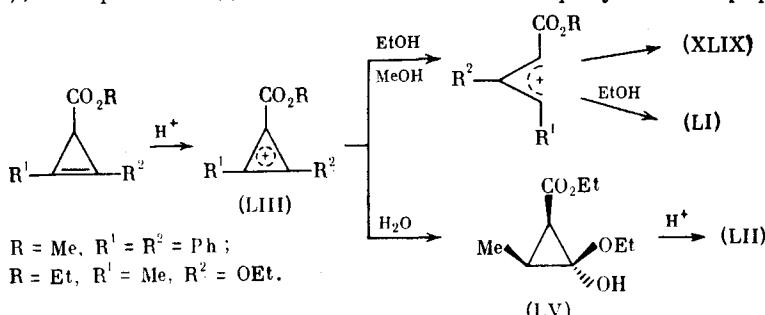
Так, многочасовое кипячение эфира (XVII) с метанольным раствором серной кислоты приводит к лактону (XLIX) [96].



В сходных условиях эфир этоксициклопропенкарбоновой кислоты (L) превращается с выходом 50% в эфир диэтоксипентеновой кислоты (LI), а в водном растворе *n*-толуолсульфокислоты — в диэтиловый эфир (LII) почти с количественным выходом без образования соответствующего фуранона [98].

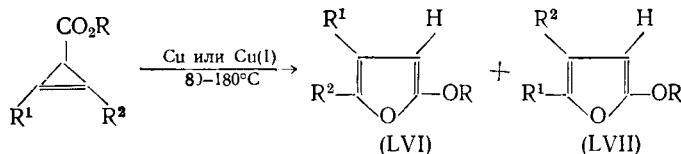


Полагают [96, 98], что движущей силой всех этих процессов является протонирование внутрициклической кратной связи с образованием циклопропильного катиона (LIII), который в спиртовых растворах изомеризуется в аллильный катион (LIV), циклизующийся далее в лактон (XLIX) либо реагирующий с растворителем с образованием кислоты (LI). В водных растворах гидратация катиона (LIII) приводит к кеталю (LV), который под действием кислоты изомеризуется в эфир (LII).



в) Каталитические реакции эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот

Превращения эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот под действием соединений меди. Самыми многочисленными примерами каталитических реакций циклопропеновых эфиров являются превращения их в присутствии соединений меди. Среди них наиболее известна изомеризация эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот в аллоксифураны [21, 55, 99, 100].

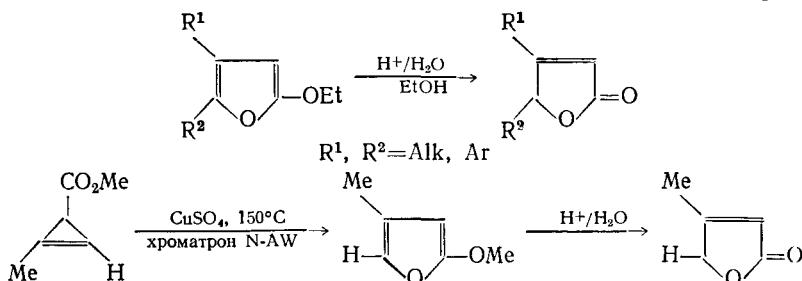


$R = Me, Et, R^1 = R^2 = Alk, Ar;$
 $R = Et, R^1 = Me, R^2 = Ph$ (LVI : LVII = 19 : 1), $n-Bu$
 (LVI : LVII = 1 : 1) $m-pem-Bu$ (LVI : LVII = 1,2 : 1);
 $R = Et, R^1 = Et, m-pem-Bu, R^2 = H.$

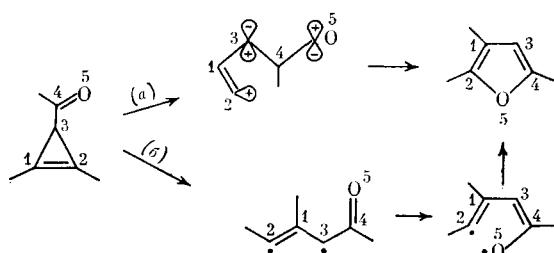
В отсутствие влаги в инертной атмосфере алкоксиураны являются главными продуктами реакции, что позволяет рассматривать этот метод как препаративный [55, 99, 100].

Из эфиров несимметрично замещенных циклопропенкарбоновых-3 кислот образуются с общими выходами до 90% два изомерных аллоксифурана (LVI) и (LVII), соотношение между которыми определяется заместителями при кратной связи циклопропена [100]. Изомеризация эфиров 1-монозамещенных циклопропенкарбоновых-3 кислот дает лишь продукт (LVI), соответствующий разрыву связи C(2)—C(3) циклопропенового кольца [7, 22]. Однако выход аллоксифурана (LVI) не превышает 20—25%, что связано, по-видимому, с олигомеризацией в условиях реакции исходного циклопропенового эфира и конечного аллоксифурана.

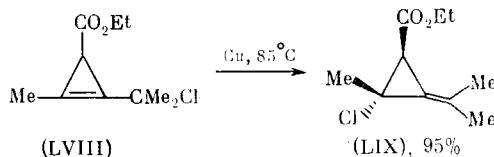
В присутствии следов влаги и кислот алcoxифураны легко гидролизуются в соответствующие фураноны [19, 100], в отдельных случаях [7] являющиеся единственными идентифицируемыми продуктами реакции.



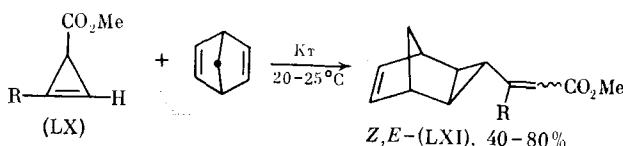
Согласно [100], образование алкооксиуранов может происходить в результате согласованной [1, 3]-сигматропной перегруппировки (пусть *(a)*) циклопропеновых эфиров, запрет на которую снимается в присутствии катализатора, либо по несогласованному пути *(b)* через бирадикал, образующийся при раскрытии трехчленного цикла. В этом случае роль катализатора заключается в снижении энергии активации процесса изомеризации за счет образования медьюорганического комплекса и, как следствие, в ослаблении σ -связей.



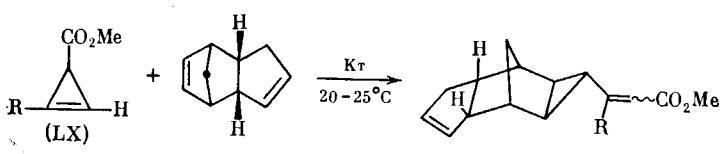
Однако для циклопропенового эфира (LVIII), содержащего (в отличие от рассмотренных выше эфиров) хлор в α -положении алкильного заместителя при кратной связи, в присутствии меди при 85°C характерна не изомеризация в алкоксибуран, а экзоциклическая миграция кратной связи и хлора с образованием эфира (LIX) [101]. Такое же превращение эфира (LVIII) наблюдается и без меди, но при более высокой температуре (150°C).



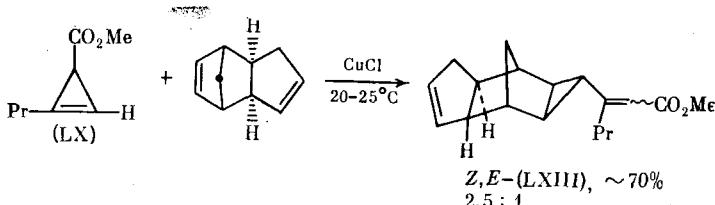
Сравнительно недавно [102, 103] обнаружена способность эфиров 1-алкилциклоалкенкарбоновых-3 кислот (LX) в присутствии соединений Cu(I) селективно винилциклоалканировать напряженную внутреннюю циклическую кратную связь норборнадиена и дициклопентадиенов с образованием циклоаддуктов (LXI) — (LXIII) исключительно в виде *экзо-, анти-*-изомеров. При этом соотношение *Z*- и *E*-изомеров изменяется в зависимости от характера заместителя R в циклопропеновом эфире, структуры непредельного соединения и природы катализатора, заметно повышаясь при переходе от CuCl к его комплексам [103].



R	Катализатор (Kt)	Z : E
Me	CuCl	1,3:1
	CuCl · 2Me3SiC≡CMe	2,5:1
	CuCl · P(OPh)3	3:1
Pr	CuCl	1,7:1
	CuCl · 2Me3SiC≡CMe	2,5:1
	CuCl · P(OPh)3	4:1
C5H11	CuCl	1,8:1
	CuCl · P(OPh)3	7:1

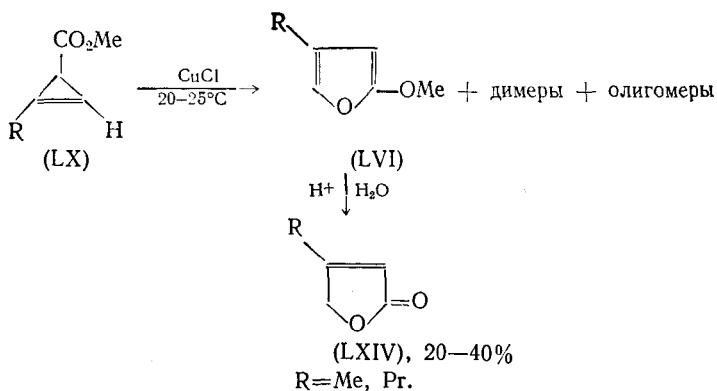


R	Катализатор	Z : E
Me, Pr	CuCl	6:1
Me	CuCl · P(OPh)3	7:1



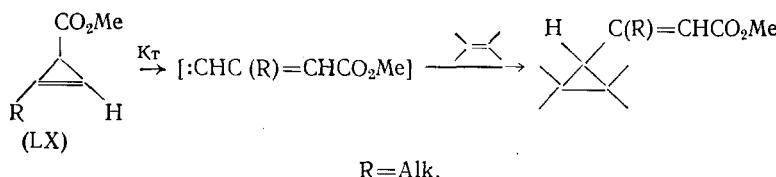
С другими непредельными соединениями — циклооктадиеном-1,5, циклогексеном, метиленцикlobутаном, метиловым эфиром акриловой

кислоты — эфиры (LX) не дают винилциклогепановых аддуктов, а превращаются в лактоны (LXIV) [в результате гидролиза первоначально образующихся алcoxифуранов (см. с. 1164)] и олигомеры [103].

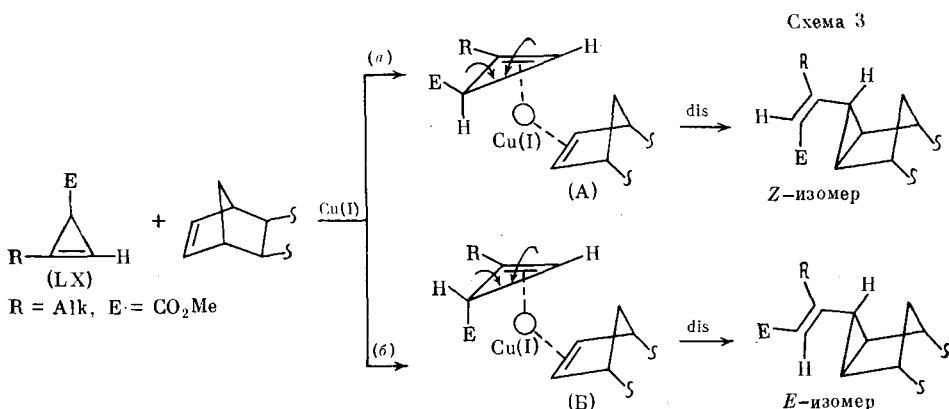


В реакции (LX) с циклопентадиеном образуются диеновые аддукты с выходом 70% [103].

Согласно [102, 104, 105] образование циклоаддуктов (LXI) — (LXIV) может быть объяснено присоединением по кратным связям интермедиатов винилкарбенового типа, возникающих в результате катализитической изомеризации циклопропенов (LX).



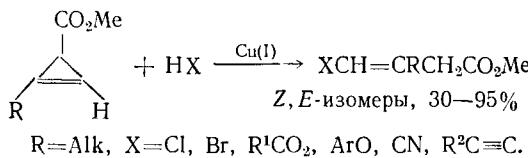
Однако высокая регио- и стереоселективность образования винилциклогепановых аддуктов лучше согласуется с протеканием процесса в координационной сфере Cu(I) по согласованному механизму (схема 3) [103].



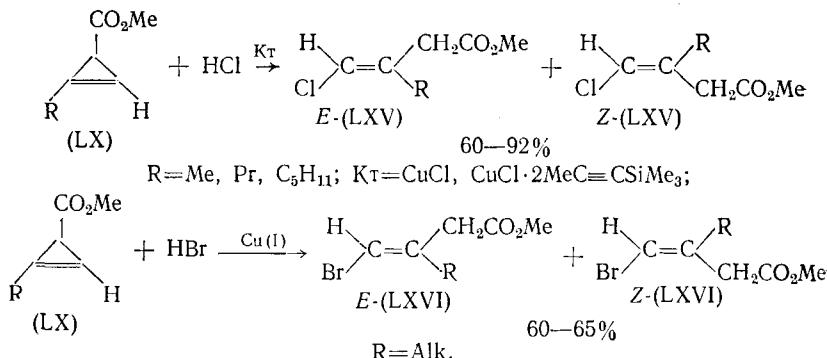
При этом исключительное *экзо*-присоединение реакционных фрагментов по норборненовой кратной связи обусловлено *экзо*-координацией атома меди с исходным циклодиеном. Селективное образование *анти*-изомера и соотношение *Z*- и *E*-изомеров закладывается на стадии координации циклопропена (LX) с олефиновым комплексом одновалентной меди и определяется стереоселективностью последующих превращений, подчиняющихся принципу сохранения орбитальной симметрии. Наличие же в координационной сфере меди объемистых лигандов, в частности переход от CuCl к комплексным катализаторам $2\text{MeC}\equiv\text{CSiMe}_3\cdot\text{CuCl}$ и $(\text{PhO})_3\text{P}\cdot\text{CuCl}$, должно снижать вероятность координации по типу (Б)

в пользу (A), т. е. способствовать повышению выхода *Z*-изомера, как это и наблюдается в действительности.

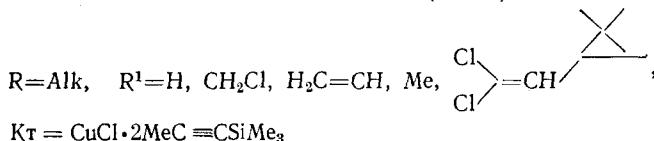
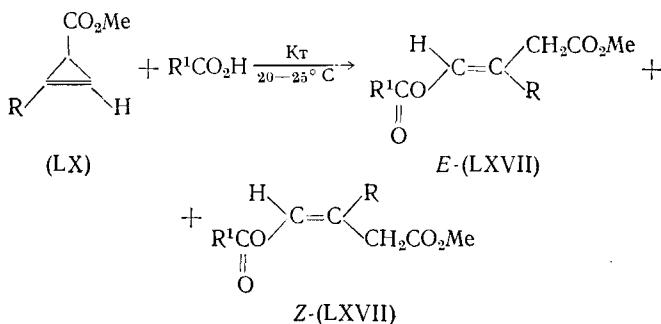
В последние годы нами обнаружена новая реакция метиловых эфиров 1-алкилциклогепенкарбоновых-3 кислот (LX) с протонодонорными реагентами общего вида HX , протекающая под действием хлорида меди(I) при комнатной температуре. Эта реакция, представляющая несомненный практический интерес, приводит к образованию метиловых эфиров соответствующих *Z, E*-изомеров 4-замещенных 3-алкилбутеновых кислот [97, 106–108].



Газообразный HBr , соляная кислота, хлористый водород (независимо от способа его генерирования) при 20–25°C в присутствии хлорида меди(I) либо его комплекса легко присоединяются к (LX) по связи $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ с образованием эфиров 4-бром- либо 4-хлорбутеновых кислот (LXV) и (LXVI), преимущественно в виде *E*-изомеров [97, 106].

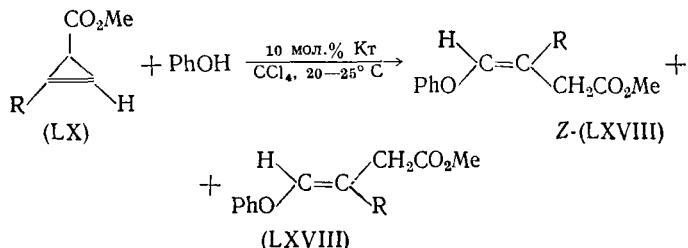


Аналогично взаимодействуют с циклопропеновыми эфирами (LX) карбоновые кислоты, значения pK_a которых находятся в интервале от 3 до 7 (монохлоруксусная, муравьиная, акриловая, уксусная, перметриновая). При этом выходы образующихся эфиров *Z, E*-4-ацилоксибутеновых кислот (LXVII) составляют 58–95% [97, 106].



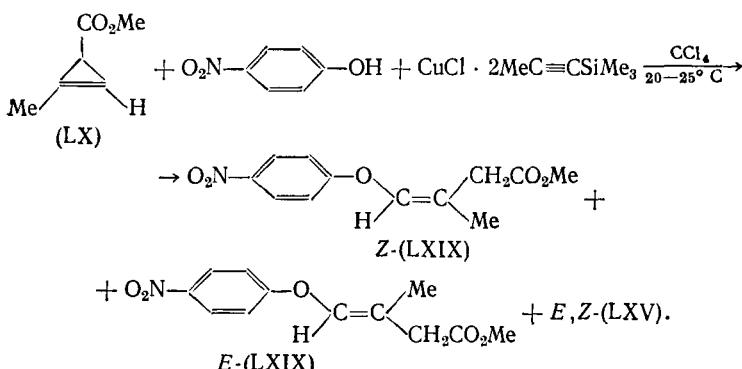
Более сильные карбоновые кислоты, характеризующиеся значениями pK_a 0–2 (трифтор-, трихлор-, дихлоруксусные, а также плавиковая кислоты), в присутствии CuCl не присоединяются к циклопропеновым эфирам (LX), а вызывают быстрое превращение их в 4-алкилфураноны (LXIV) [97].

Напротив, катализитическое присоединение фенола к эфирам (LX) протекает достаточно гладко, приводя с выходами 50—80% к метиловым эфирам феноксибутеновых кислот (LXVIII) (преимущественно в виде Z-изомера) [97, 106].



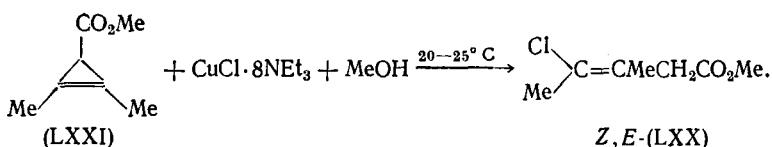
$R = Me, C_5H_{11}; K_T = CuCl \cdot 2MeC \equiv CSiMe_3$.

Взаимодействие эфиров (LX) с 4-нитрофенолом в тех же условиях приводит в основном к олигомерным продуктам. Однако в присутствии 100 мол.% ацетиленового комплекса хлорида меди(I) *n*-нитрофенол способен присоединяться к циклопропеновому эфиру (LX, R=Me) подобно фенолу с образованием метиловых эфиров *Z*- и *E*-4-(*n*-нитрофенокси)-3-метилбутен-3-овых кислот (LXIX) (5 : 1) с общим выходом 30%. Главными продуктами реакции здесь являются эфиры изомерных 4-хлор-3-метилбутен-3-овых кислот (LXV) (суммарный выход 45%) [97], в образовании которых нитрофенол проявляет себя только как донор протона, а CuCl — как источник Cl, т. е. является не катализатором, а реагентом:



Еще в большей степени эта тенденция проявляется для 2,4-динитрофенола, метанола, бутилмеркаптана и имида 5-метилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2 кислоты. Взаимодействие их с эфирами (LX) в присутствии комплекса $\text{CuCl} \cdot 2\text{MeC}\equiv\text{CSiMe}_3$ приводит только к эфирам Z,E -4-хлорбутеновых кислот (LXV), количество которых возрастает симбатно увеличению количества взятого CuCl [97].

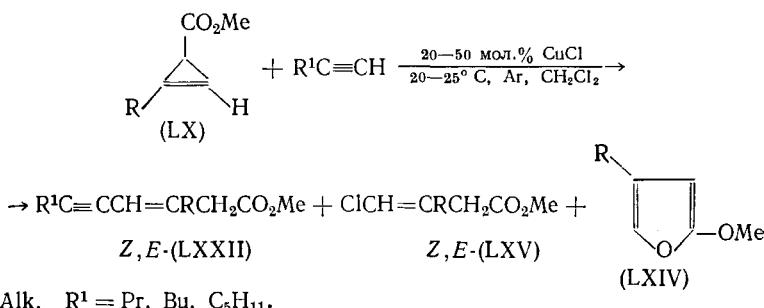
Единственным примером катализитического присоединения элементов HCl к эфирам 1,2-дизамещенных циклопропенкарбоновых-3 кислот является образование эфиров соответствующих 4-хлорпентеновых кислот (LXX) при взаимодействии циклопропенового эфира (LXXI) с эквимольным количеством комплекса $\text{CuCl} \cdot 8\text{NEt}_3$ и метанолом [106].



Эфиры (LXX) образуются с выходом 30% преимущественно в виде *Z*-изомера (*Z*:*E*=5:2).

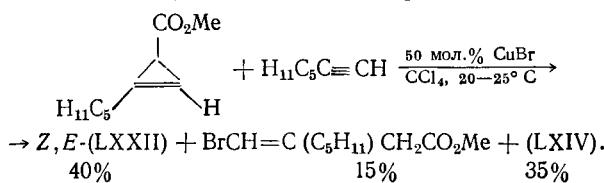
Среди соединений, содержащих подвижный атом водорода при атоме углерода (терминальные ацетилены, HCN , нитро- и тринитрометан,

этиловый эфир цианусной кислоты, бромоформ), к взаимодействию с эфирами 1-алкилциклогептенкарбоновых-3 кислот по типу [H—X]-присоединения способны только терминальные ацетилены и HCN [97, 107], которые, в отличие от других исследованных соединений с подвижным атомом водорода, характеризуются способностью к комплексообразованию с CuCl. При этом в присутствии 20—50 мол.% CuCl из эфиров (LX) и алкинов-1 образуются эфиры соответствующих алкен-3-ин-5-овых кислот (LXXII) (выход ~65%) преимущественно в виде Z-изомеров [105], наряду с эфирами хлорбутеновых кислот (LXV) (выходы 10—20%) и метоксибуранами (LXIV) (выход 5—10%). Селективность процесса и выходы эфиров (LXXII) существенно зависят от условий проведения реакции, в первую очередь от соотношения реагентов и относительного количества CuCl [97, 107].

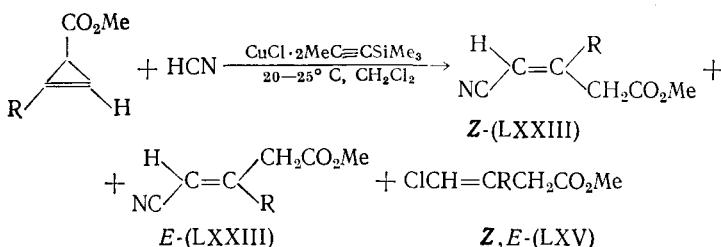


R = Alk, R' = Pr, Bu, C₅H₁₁.

Аналогично протекает взаимодействие циклопропенового эфира (LX, R=C₅H₁₁) с гептином-1 в присутствии CuBr [97]:



Достаточно легко протекает присоединение к циклопропенам (LX) и газообразного HCN в присутствии CuCl·2MeC≡CSiMe₃, причем образование эфиров 4-цианалкенбутеновых кислот (LXXIII) также сопровождается частичным гидрохлорированием (LX) до эфиров хлорбутеновых кислот (LXV). Максимальный выход эфиров (LXXIII) (60—65%) наблюдается при неполной конверсии (LX) (66—70%) и количестве CuCl·2MeC≡CSiMe₃, равном 20 мол.% [107].

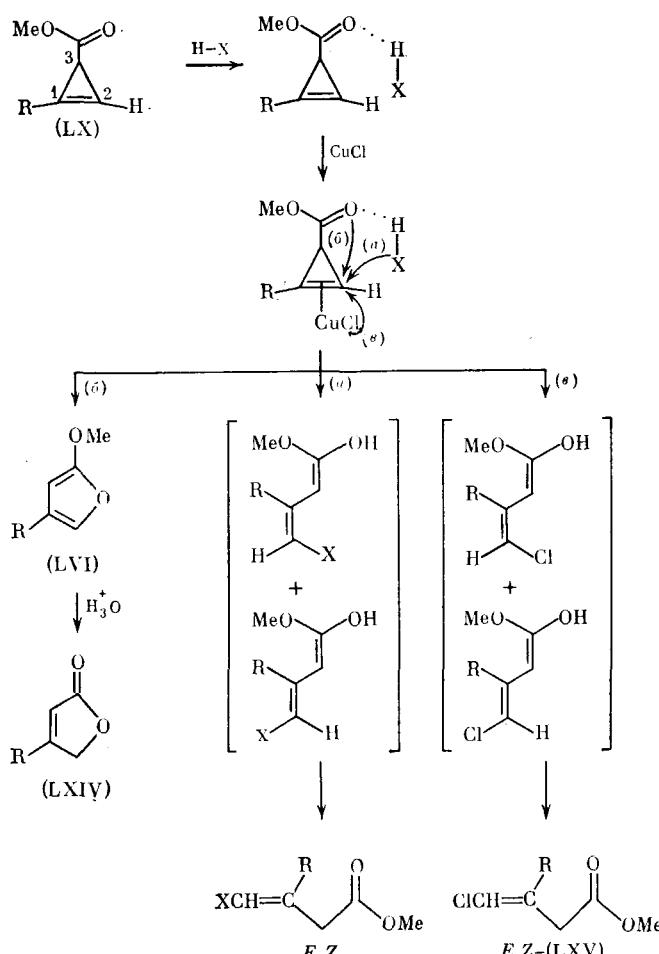


При действии на эфиры (LX) тринитрометана, нитрометана, бромоформа, этилового эфира уксусной кислоты при 25°С в присутствии 10—100 мол.% комплекса CuCl·2MeC≡CSiMe₃ образуются только эфиры хлорбутеновых кислот (LXV) [97].

Что касается механизма взаимодействия циклопропеновых эфиров с протонодонорными реагентами HX (схема 4), то скорее всего образование эфиров 4-замещенных бутен-3-овых кислот протекает в координационной сфере меди [97]. В присутствии реагентов HX (галогенводороды, карбоновые кислоты, фенолы), способных к сольватации с циклопропеновыми эфирами (LX) и тем самым вовлекаемых в медьорганический комплекс, становится возможной атака нуклеофилом X атома C(2),

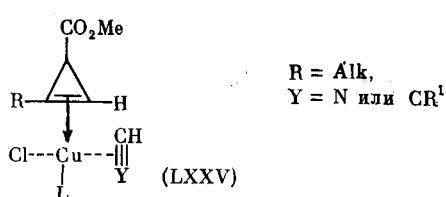
цикла с образованием метиловых эфиров *Z,E*-4-*X*-3-алкилбутен-3-овых кислот (путь (а)).

Схема 4



Этот процесс является существенным или основным (выход продуктов — 30—95%) в случае HCl, HBr, карбоновых кислот с pK_a 3—7, фенола и нитрофенола. В присутствии карбоновых кислот с pK_a 0—2 предпочтительной остается изомеризация в метоксиfurан (путь (б)), по-видимому, вследствие низкой нуклеофильности остатка X.

По той же схеме происходит образование продуктов присоединения при катализитическом взаимодействии циклопропеновых эфиров с терминальными ацетиленами и HCN. Однако в этом случае вовлечение реагентов HX в зону реакции достигается за счет их комплексования с CuCl:

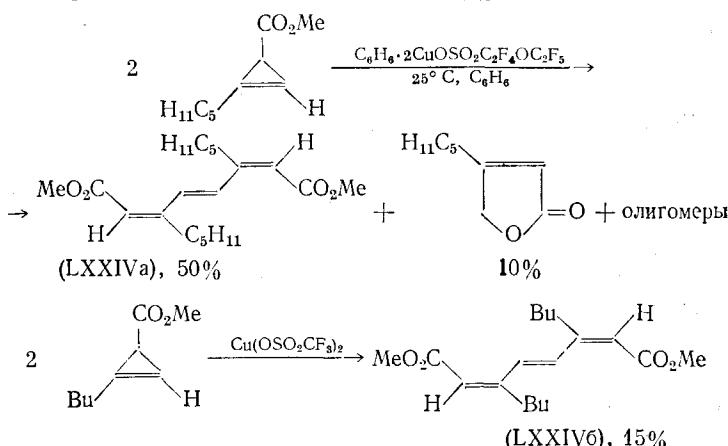


В образующемся медьюорганическом интермедиате (LXXV) координация терминальных ацетиленов или HCN с CuCl приводит к ослаблению связи C—H, повышению нуклеофильности остатка C≡Y и сближению протонодонорного реагента с молекулой циклопропена, при этом создается благоприятная возможность для нуклеофильной атаки атома

C(2) с образованием соответствующих эфиров ениновых или цианбутеновых кислот (LXXII) и (LXXIII) [97].

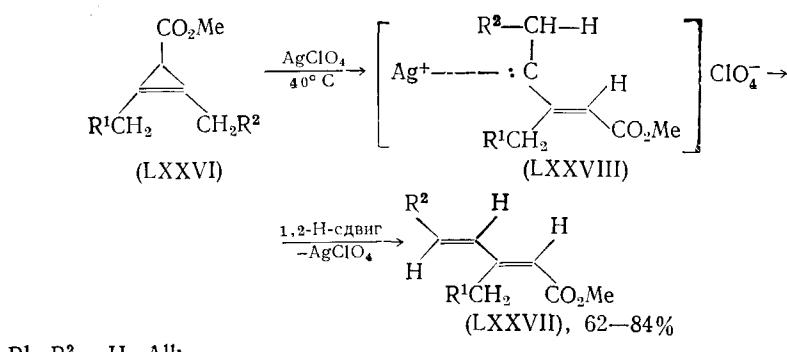
При взаимодействии циклопропеновых эфиров с реагентами HX в присутствии CuCl возможен и конкурентный процесс — присоединение элементов HCl по связи C(2)—C(3) с образованием метиловых эфиров Z,E-4-хлор-3-алкилбутен-3-овых кислот (LXV) (путь (в)). При этом реагенты HX выступают только как доноры протона, а в качестве донора хлора выступает CuCl. Такое направление является основным для реакций эфиров в присутствии 20—100 мол.% CuCl с метанолом, 2,4-дinitрофенолом, бутилмеркаптаном, имидом циклогексендикарбоновой кислоты, бромоформом, тринитрометаном, нитрометаном и этиловым эфиром цианусной кислоты.

При замене CuCl или его комплексов на $\text{CuOSO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_5$ либо трифлат меди(II) основным направлением превращений эфиров 1-алкилцикlopренкарбоновых-3 кислот (LX) становится стереоселективная димеризация их с раскрытием цикла и образованием эфиров гексатриендикарбоновых кислот (LXXIV) — формальных димеров изомерных (LX) винилкарбенов $[:CHC(R)=CHCO_2Me]$ [70, 109].



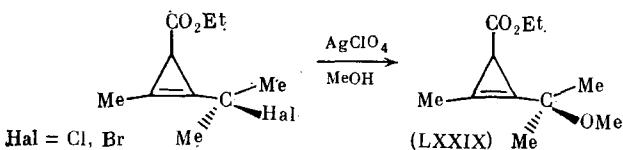
Такое же превращение (LX) под действием $\text{CuOSO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_5$ наблюдается в присутствии норборнадиена или уксусной кислоты: ни винилцикlopеновые аддукты (LXI), ни эфиры ацилоксибутеновых кислот (LXXVII) ($R^1=\text{Me}$) в этих случаях не образуются [97].

Превращения эфиров циклопренкарбоновых кислот в присутствии других металлов. Кроме соединений меди изучалось действие на эфиры циклопренкарбоновых-3 кислот других металлов, в частности Ag, Pt [110], Fe [32], Rh [16]. Так, в присутствии AgClO_4 (40°C), либо AgBF_4 (80°C), либо PtO_2 (220°C) эфиры 1,2-диалкилцикlopренкарбоновых-3 кислот (LXXVI) превращаются в эфиры диеновых кислот (LXXVII) [110]. Полагают [110], что образование (LXXVII) протекает через винилкарбеновый интермедиат (LXXVIII), хотя и здесь не исключен согласованный путь, предложенный для соединений меди.

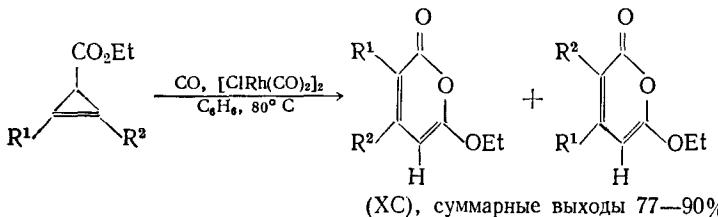


$R^1, R^2 = \text{H, Alk.}$

Однако при наличии в боковой цепи циклопропенового эфира хлора или брома в α -положении к кратной связи раскрытия цикла под действием AgClO_4 в MeOH не происходит, а протекает нуклеофильное замещение с образованием эфиров (LXXIX) [111, 112].



Недавно была продемонстрирована возможность получения α -пиронов карбонилированием эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот в присутствии дикарбонилхлорида родия [16]:



$R^1 = \text{H, Me, Et, SiMe}_3$; $R^2 = \text{Alk, Ph}$.

В большинстве случаев реакция протекает стереоспецифично (с образованием только изомера (XC)), что и обуславливает препаративную ценность данного превращения.

Другие соединения металлов — $\text{Ni}(\text{ЦОД})_2$, $\text{MoCl}_2\text{-AlEt}_3$, $\text{WCl}_5\text{-SnMe}_4$, катализатор Циглера—Натта — вызывают лишь олигомеризацию циклопропеновых эфиров (LX) [70].

* * *

Таким образом, рассмотренный материал свидетельствует о доступности эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот и их способности с высокими степенями превращения и селективностью претерпевать различные химические превращения. Это делает актуальным проведение исследований по использованию реакций эфиров циклопропенкарбоновых-3 кислот и получающихся из них соединений в направленном органическом синтезе веществ с различными полезными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дьяконов И. А., Комендантов М. М.///Вестник ЛГУ. Сер. физ. хим. 1956. № 22. Вып. 4. С. 166.
2. Breslow R., Chipman D.///Chem. Ind. (London). 1960. P. 1105.
3. Breslow R., Winter R., Battiste M.///J. Org. Chem. 1959. V. 24. P. 415.
4. Breslow R., Lockhart J., Small A.///J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 2793.
5. Долгий И. Е., Оконнишникова Г. П., Нефедов О. М.///Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. С. 197.
6. Nefedov O. M., Dolgii I. E., Okonnishnikova G. P. et al.///Angew. Chem. 1972. B. 84. S. 946.
7. Шапиро Е. А., Долгий И. Е., Нефедов О. М.///Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 2096.
8. Petinot N., Anciaux A. J., Noels A. F. et al.///Tetrahedron Lett. 1978. P. 1239.
9. Closs G. L.///Advances in alicyclic chemistry/Eds H. Hart, G. L. Karabatsos. N. Y.; L.: Acad. Press, 1966. V. 1. P. 53.
10. Мандельштам Т. В.///Современные проблемы органической химии/Под ред. К. А. Оглобина. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976. С. 87.
11. Зефиров Н. С., Аверина Н. В., Боганов А. М. и др.///Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 1450.
12. Demonceau A., Noels A. F., Anciaux A. J. et al.///Bull. Soc. chim. belg. 1984. V. 98. P. 949.
13. Домнин И. Н., Журавлева Е. Ф., Пронина Н. В.///Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. С. 2323.
14. Dowd P., Garner P., Schapper R.///J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 4240.

15. Шапиро Е. А., Романова Т. Н., Долгий И. Е. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2535.
16. Cho S. H., Liebeskind L. S. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 2631.
17. Дьяконов И. А., Комендантов М. И. // Журн. общ. химии. 1961. Т. 31. С. 3881.
18. Дьяконов И. А., Комендантов М. И., Коршунов С. П. // Там же. 1962. Т. 32. С. 923.
19. Дьяконов И. А., Комендантов М. И. // Там же. 1963. Т. 33. С. 2448.
20. Carter F. L., Frampton V. L. // Chem. Rev. 1964. V. 64. P. 497.
21. Комендантов М. И., Дьяконов И. А., Гохманова И. и др. // Журн. орган. химии. 1965. Т. 1. С. 209.
22. Vidal M., Vincens M., Arnaud P. // Bull. Soc. chim. France. 1972. P. 657.
23. Шапиро Е. А., Лунькова Г. В., Долгий И. Е. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984, С. 2529.
24. Шапиро Е. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1977.
25. А. с. 566830 СССР//Б. И. 1977. № 28.
26. Долгий И. Е., Оконнишникова Г. П., Нефедов О. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 822.
27. Оконнишникова Г. П. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1978.
28. Шапиро Е. А., Лунькова Г. В., Нефедов О. М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 2535.
29. Шапиро Е. А., Лунькова Г. В., Долгий И. Е. и др. // Там же. С. 1316.
30. Lind H., Deutschman A. J., Jr. // Z. Org. Chem. 1967. В. 32. С. 326.
31. Дьяконов И. А., Комендантов М. И., Гохманова И. Г. // Журн. общ. биол. химии. 1959. Т. 29. С. 3848.
32. Donaldson W. A., Hughes R. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4846.
33. Kirmse W., Horner L. // Lieb. Ann. Chem. 1958. B. 614. S. 1.
34. Reimlinger H. // Chem. Ber. 1959. B. 92. S. 970.
35. Frank-Neumann M., Buchecker C. // Tetrahedron Lett. 1972. P. 937.
36. Frank-Neumann M., Dietrich-Buchecker C. // Ibid. 1976. P. 2069.
37. Cox D. P., Gould J. R., Hacker N. P. et al. // Ibid. 1983. V. 24. P. 5313.
38. DeBoer C. D. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. P. 377.
39. Liu M. T. H. // The chemistry of duazonium and diazo groups/Ed. S. Patai. L.: John Wiley and Sons, 1978. P. 127.
40. Комендантов М. И., Домнин И. Н., Кенбаева Р. М. и др. // Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. С. 1420.
41. Домнин И. Н., Журавлева Е. Ф., Комендантов М. И. и др. // Там же. 1977. Т. 13. С. 1789.
42. Jorgenson M. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 6432.
43. Vogelbacher U.-J., Eisenbarth P., Regitz M. // Angew. Chem. 1984. В. 96. S. 691.
44. DeSimone D. M., Desrosiers P. J., Hughes R. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4842.
45. Chidsey C. E., Donaldson A. W., Hughes R. P. et al. // Ibid. 1979. V. 101. P. 233.
46. Williams J. L., Sgoutas D. S. // J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 3064.
47. Vidal M., Vincens M., Arnaud P. // Bull. Soc. chim. France. 1969. P. 4543.
48. Vidal M., Vincens M., Arnaud P. // Ibid. 1972. P. 665.
49. Donaldson W. A., Hughes R. P. // Synth. Commun. 1981. V. 11. P. 999.
50. Maiere G., Hoppe M., Reisenauer H. P. et al. // Angew. Chem. 1982. В. 94. S. 445.
51. Домнин И. Н., Дюмон К., Вэнсан М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 1593.
52. Vidal M., Arnaud P. // Bull. Soc. chim. France. 1972. P. 675.
53. Vincens M., Dumont C., Vidal M. // Tetrahedron. 1983. V. 39. P. 4281.
54. Vincens M., Dumont C., Vidal M. // Ibid. 1981. V. 37. P. 2683.
55. Григорова Т. Н. // Современные проблемы органической химии/Под ред. К. А. Оглоблина. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974. С. 100.
56. Григорова Т. Н., Комендантов М. И. // Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 317.
57. Vincens M., Choubani S., Vidal M. // Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 4695.
58. Arnaud R., Choubani S., Subra R. et al. // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 2512.
59. Григорова Т. Н., Оглоблин К. А., Комендантов М. И. // Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. С. 711.
60. Карташов В. Р., Гальянова Н. В., Скоробогатова Е. В. и др. // Там же. 1984. Т. 20. С. 2623.
61. Карташов В. Р., Малисова Н. В., Скоробогатова Е. В. и др. // Там же. 1986. Т. 22. С. 867.
62. Гымзина Р. Н., Дьяконов И. А., Данилкина Л. П. // Там же. 1970. Т. 6. С. 2168.
63. Frank-Neumann M., Miesch M. // Tetrahedron Lett. 1982. P. 1409.
64. Matsui Y., Orchin M. // J. Organometal. Chem. 1983. V. 244. P. 369.
65. Nalesnik T. E., Fish J. G., Hordon S. W. et al. // J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 1987.
66. Gensler W. J., Langone J. J., Floyd M. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 3828.
67. Дьяконов И. А., Комендантов М. И. // Журн. общ. химии. 1963. Т. 33. С. 2420.
68. D'yankov I. A., Rasin V. V., Komendantov M. I. // Tetrahedron Lett. 1966. P. 1127.
69. Дьяконов И. А., Разин В. В., Комендантов М. И. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177. С. 354.
70. Condé-Petiniot N., Hubert A. J., Noels A. F. et al. // Bull. Soc. chim. belg. 1986. V. 95. P. 649.
71. Лунькова Г. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1982.
72. De Boer Ch. D., Wadsworth D. H., Perkins W. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 861.
73. Farid S., Brown K. A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976. P. 564.

74. Brown-Wensly K. A., Mlettes S. L., Farid S. //J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 4162.
75. Pincock J. A., Montsokapas A. A. //Can. J. Chem. 1977. V. 55. P. 979.
76. Padwa A. //Account Chem. Res. 1979. V. 12. P. 310.
77. Bennett M. J., Purdham J. T., Takada S. et al. //J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 4063.
78. Комендантов М. И., Домнин И. Н. //Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. С. 939.
79. Deem M. L. //Synthesis. 1982. Р. 701.
80. Guiborel C., Danion-Buogot R., Danion D. et al. //Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 441.
81. Комендантов М. И., Бекмухаметов Р. Р. //Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. С. 423.
82. Комендантов М. И., Бекмухаметов Р. Р., Новинский В. Г. //Там же. 1976. Т. 12. С. 801.
83. Doering W. von E., Pomerantz M. //Tetrahedron Lett. 1964. Р. 961.
84. Battiste M. A. //Tetrahedron Lett. 1964. Р. 3795.
85. Deem M. L. //Synthesis. 1972. Р. 675.
86. Долгий И. Е., Оконнишникова Г. П., Байджигитова Э. А. и др. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 2592.
87. Martin H.-D., Kaudy L., Stusche D. //Tetrahedron Lett. 1977. Р. 3561.
88. Ампилогова Н. А., Дьяконов И. А., Костиков Р. Р. //Журн. орган. химии. 1966. Т. 2. С. 1898.
89. Vincens M., Dumont C., Vidal M. //Bull. Soc. chim. France. 1974. Р. 2811.
90. Vincens M., Dumont C., Vidal M. //C. r. Acad. sci. 1978. V. 286. Р. 717.
91. Домнин И. Н., Дьяконов И. А., Комендантов М. И. //Журн. орган. химии. 1967. Т. 3. С. 2076.
92. Prinzbach H., Fischer U. //Helv. chim. acta. 1967. V. 50. P. 1669.
93. Friedrich L. E., Cormies R. A. //Tetrahedron Lett. 1971. P. 4761.
94. Grandall J. K., Conover W. W. //J. Org. Chem. 1978. С. 43. Р. 1323.
95. Frimer A. A., Antebi A. //Ibid. 1980. V. 45. P. 2334.
96. Schrader L. //Tetrahedron Lett. 1971. P. 2993.
97. Протопопова М. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1986.
98. Wenkert E., Chou K. J., Hatch R. P. //Synth. Commun. 1977. V. 7. Р. 375.
99. Дьяконов И. А., Комендантов М. И., Смирнова Т. С. //Журн. орган. химии. 1969. Т. 5. С. 1742.
100. Komendantov M. I., Domnin I. N., Bulucheva E. V. //Tetrahedron. 1975. V. 31. P. 2495.
101. Vincens M., Dussauge A., Vidal M. //Ibid. 1977. V. 33. P. 2936.
102. Долгий И. Е., Томилов Ю. В., Нефедов О. М. и др. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 700.
103. Томилов Ю. В., Шапиро Е. А., Протопопова М. Н. и др. //Там же. 1985. С. 631.
104. Binger P., McMeeking J. //Angew. Chem. 1974. B. 86. S. 518.
105. Томилов Ю. В., Бордаков В. Г., Цветкова Н. М. и др. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 336.
106. Шапиро Е. А., Протопопова М. Н., Нефедов О. М. //Там же. 1984. С. 2153.
107. Протопопова М. Н., Шапиро Е. А., Томилов Ю. В. и др. //Там же. 1985. С. 2401.
108. Шапиро Е. А., Лунькова Г. В., Протопопова М. Н. и др. //Там же. 1983. С. 2412.
109. Шапиро Е. А., Протопопова М. Н., Нефедов О. М. //Там же. 1987. С. 237.
110. Lejlin J. H., Gil-Av E. //Tetrahedron Lett. 1972. Р. 3367.
111. Vidal M., Dussauge A., Vincens M. //Ibid. 1977. Р. 313.
112. Arnaud R., Dussauge A., Faucher R. et al. //Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 315.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР,
Москва