

Реакции циклопропеновых соединений с электрофильными реагентами

В.Р.Карташов, Е.В.Скоробогатова, Н.С.Зефирова

Нижегородский государственный технический университет
603600, Нижний Новгород, ул. Минина, 24, факс (831–2)36–9357
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
119899, Москва, Ленинские горы, факс (095)939–0126

Систематизированы данные по изучению реакций циклопропеновых соединений с кислотами, галоген- и серосодержащими электрофильными реагентами, солями ртути. Рассмотрено влияние природы электрофила и структуры циклопропенов на протекание процессов с сохранением и раскрытием цикла, на стереохимию присоединения реагентов по циклопропеновой связи и на стереохимию образования продуктов раскрытия цикла. Обсуждены механизмы реакций.

Библиография — 120 ссылок.

Оглавление

I. Введение	991
II. Влияние природы реагента на реакции циклопропеновых соединений	991
III. О механизмах взаимодействия циклопропеновых соединений с электрофильными реагентами	1002

I. Введение

Циклопропеновые соединения, как высоконапряженные системы,^{1–11} вызывают большой научный интерес. Длительное время изучение физико-химических свойств и реакционной способности циклопропеновых соединений сдерживалось сложностью их получения. Однако с появлением в 60-х годах новых методов синтеза, сделавших эти соединения вполне доступными, указанные исследования получили интенсивное развитие. Проведено систематическое изучение химических свойств циклопропенов в реакциях диенового синтеза,^{3, 4, 12–15} дипольного присоединения,^{3, 4, 16–20} циклодимеризации^{21–23} и в реакциях с электрофильными реагентами. Циклопропеновые соединения оказались удобными веществами для получения разнообразных гетеро- и полициклических систем.^{3, 4, 12–23} Много работ посвящено изучению структуры и орбитального строения циклопропенов, основные результаты которых можно найти в публикациях^{1, 2, 7–9, 24–26} и цитируемой там литературе.

В.Р.Карташов. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии НГТУ. Область научных интересов: кинетика, стереохимия и механизм реакций электрофильного присоединения к ненасыщенным системам.

Е.В.Скоробогатова. Доктор химических наук, профессор той же кафедры. Область научных интересов: реакции напряженных ненасыщенных систем с электрофильными реагентами и солевые эффекты в реакциях электрофильного присоединения непредельных соединений. Телефон (831–2) 93–9357

Н.С.Зефиров. Академик, профессор кафедры органической химии МГУ, заведующий лабораторией органического синтеза. Область научных интересов: органический синтез и математическая химия.

Дата поступления 25 июня 1993 г.

Большое количество проведенных исследований вызывает необходимость в систематизации литературного материала. Однако публикаций обзорного характера очень мало,^{3, 4, 27, 28} а для реакций циклопропенов с электрофильными реагентами они вообще отсутствуют.

Задачей настоящего обзора является обобщение экспериментальных данных по реакциям циклопропеновых соединений с электрофильными реагентами. Некоторые сведения об этих реакциях приводились в обзорных работах^{3, 4, 27} и по необходимости рассматриваются в контексте обсуждаемого в настоящей работе материала.

Хотя при изложении литературных данных рассматриваются и вероятные механизмы реакций, мы сочли целесообразным в отдельной части обзора осветить, опираясь на излагаемый материал, наиболее общие механизмы этих реакций, а также изучить более детально публикации, специально посвященные этим вопросам. Обзор отражает состояние проблемы на конец 1992 г.

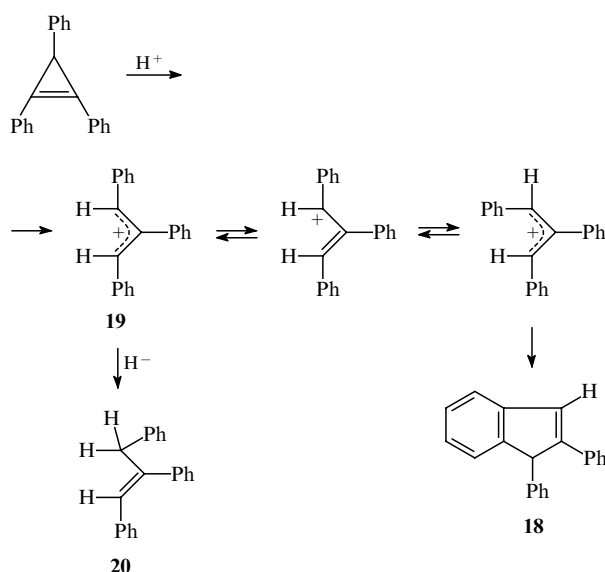
II. Влияние природы реагента на реакции циклопропеновых соединений

1. Реакции циклопропенов с протонными кислотами и кислотами Льюиса

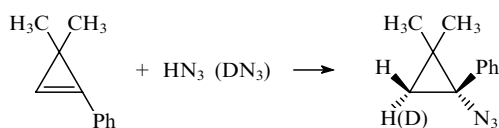
Взаимодействие циклопропеновых соединений с протонными кислотами приводит обычно к продуктам раскрытия цикла. Так, в реакции 1,3,3-триметилциклопропена с сухим хлористым водородом при -50°C образуются 2,3-диметил-1-хлорбутен-2 (**1**) и 2,3-диметил-3-хлорбутен-1 (**2**) с преимущественным содержанием соединения **1**.³

Вопрос об участии в реакции интермедиата **16** циклопропильного типа является весьма спорным.³ Более вероятно, что аллильный интермедиат образуется непосредственно в результате взаимодействия электрофильного водорода с двойной связью. Эта схема будет подробно проанализирована в последующих разделах.

Авторами работы³⁴ предпринята попытка получить данные, подтверждающие образование аллильного интермедиата в реакции циклопропеновых соединений с протонными кислотами. С этой целью была исследована изомеризация 1,2,3-трифенилциклопропена, катализируемая трифторуксусной кислотой в хлористом метиле, с триэтилсиланом в качестве донора гидрид-иона. В обычных условиях под действием кислот 1,2,3-трифенилциклопропен превращается в 1,2-дифенилинден (**18**). В присутствии же триэтилсилана с количественным выходом образуется *цис*-1,2,3-трифенилпропен (**20**), что свидетельствует об участии в реакции аллильного интермедиата **19**.

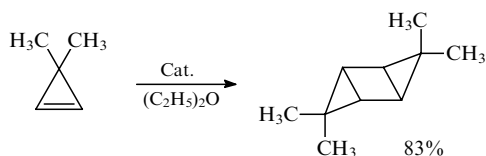


В свете приведенных выше данных неожиданными оказались результаты реакции 3,3-диметил-1-фенилциклопропена с азотистоводородной кислотой и азидодейтерием. При этом с выходом 60 и 38% соответственно образуются только продукты присоединения, имеющие *цис*-конфигурацию.³⁵



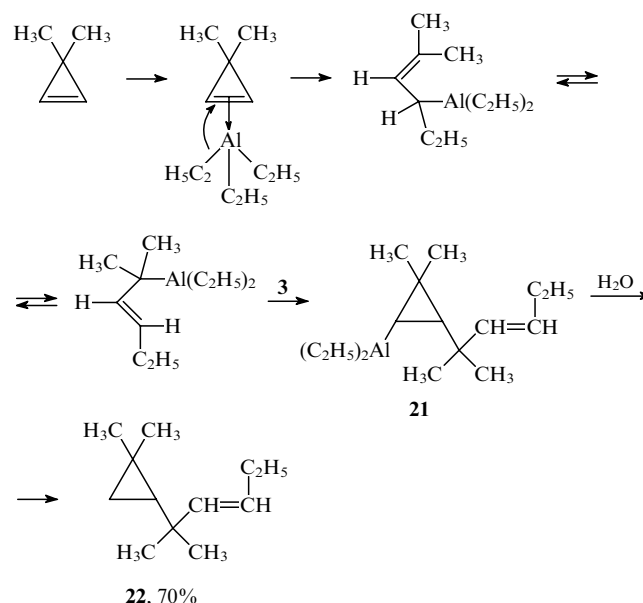
Были проведены широкие исследования реакций циклопропенов, протекающих под действием кислот Льюиса. Для них характерно большое разнообразие продуктов и направлений реакций, которые определяются в основном природой кислоты Льюиса.

Например, под действием ряда кислот Льюиса гладко проходит циклодимеризация 3,3-диметилциклопропена³⁶ с образованием *транс*-3,3,6,6-тетраметилтрицикло[3.1.0.0^{2,4}]-гексана.

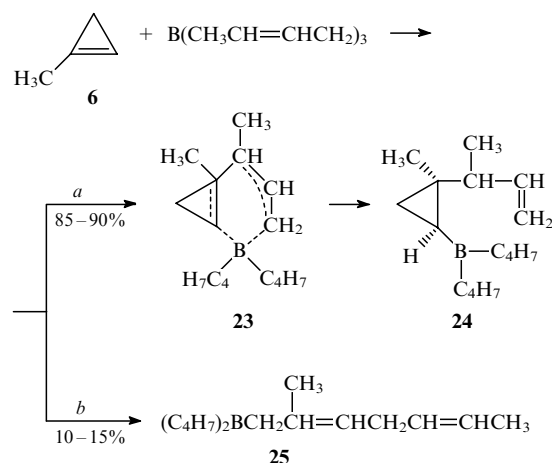


Cat. — $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{AlCl}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

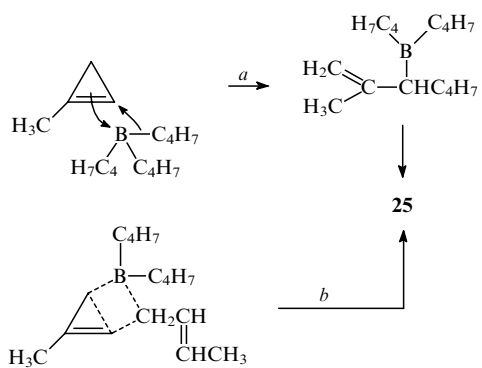
Если в качестве катализатора использовать димер триэтилалюминия, то процесс протекает иначе, с образованием продукта **21**, который после гидролиза дает *транс*-2-метил-2-(2',2'-диметилциклопропил)гекс-3-ен (**22**).



1-Метилциклопропен (**6**) циклодимеризуется в реакции с диэтилэфи́ртрифторбораном,³⁶ а при действии на него триэтил-,³⁷ триаллил-,³⁸ и трикритилборана³⁹ происходит присоединение реагента с сохранением или раскрытием цикла. Так, в последнем случае образуются *цис*-2-(бут-3-ен-2-ил)-2-метилциклопропил-1- (**24**) и (2-метилгепта-2,5-диенил-1)ди-(2-бутенил)боран (**25**).

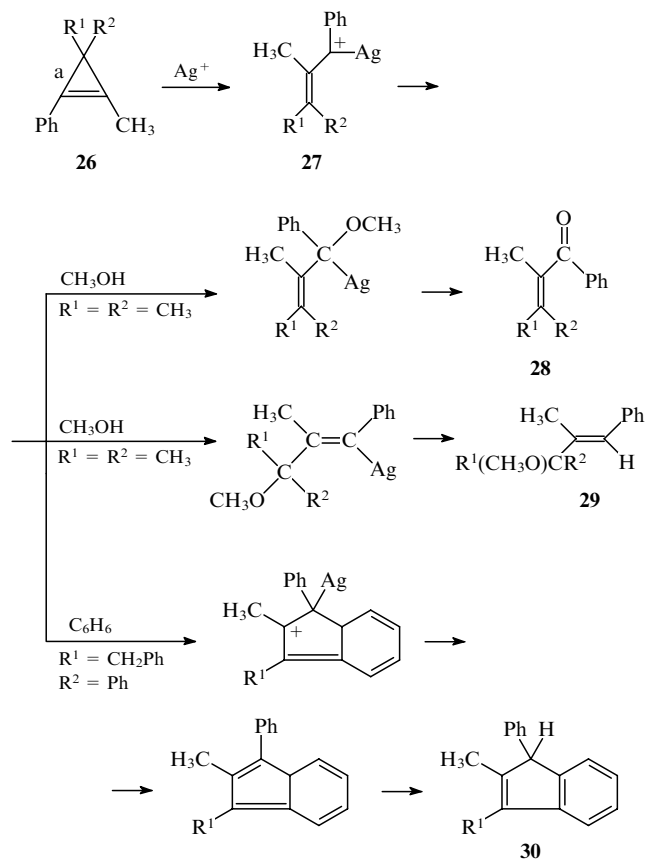


Образование соединения **24**, по мнению авторов работы³⁹, указывает на то, что присоединение аллилборанов к двойной связи циклопропеновых соединений протекает с аллильной перегруппировкой, по-видимому, через шестичетровый переходный комплекс **23** с циклическим электронным переносом. Образование соединения **25** можно представить альтернативными схемами, согласно которым трикритилборан атакует двойную связь циклопропена (путь *a*) или одинарную σ -связь C(3)–C(2) (путь *b*). Последняя схема, по мнению авторов³⁹, кажется менее вероятной, так как в переходном состоянии энергетически более выгодна локализация бора у тригонального углерода, чем у тетрагонального.

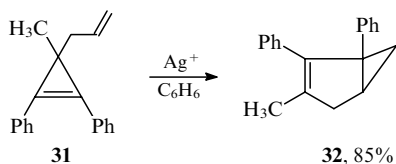


Под действием перхлората серебра в бензоле и метаноле происходит региоселективное раскрытие цикла соединения **26** с разрывом одинарной связи «а». ⁴⁰ Структура образующихся продуктов зависит от природы заместителей. Так, 1-фенил-2,3,3-триметилциклопропен (**26**, $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$), дает смесь 2,3-диметил-1-фенил-2-бутен-1-она (**28**, 65%) и 3-метокси-2,3-диметил-1-фенил-1-бутена (**29**, 45%). В то время как 1,3-дифенил-2-метил-3-бензилциклопропен (**26**, $R^1 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $R^2 = \text{Ph}$) в бензоле превращается в 1-фенил-2-метил-3-бензилинден (**30**) с количественным выходом.

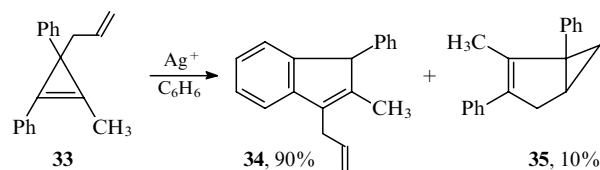
Авторы ⁴⁰ считают, что ион серебра как сильная кислота Льюиса атакует циклопропеновое кольцо, образуя интермедиат **27**, стабилизация которого фенильной группой определяет селективность раскрытия цикла по связи «а».



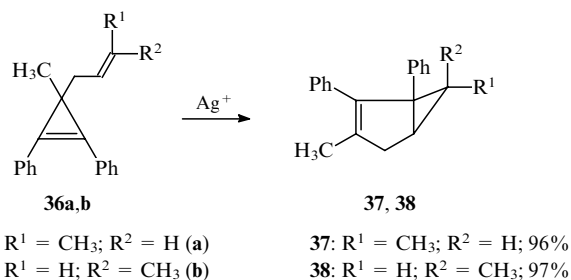
1,2-Дифенил-3-метил-3-аллилциклопропен (**31**) в присутствии ионов серебра в бензоле превращается в 1,2-дифенил-3-



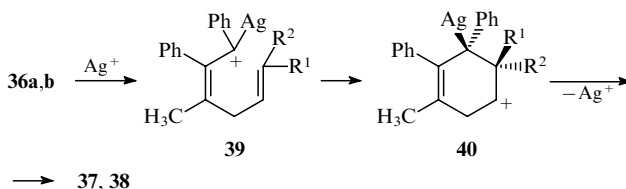
метилбицикло[3.1.0]гекс-2-ен (**32**), а его аналог 1,3-дифенил-2-метил-3-аллилциклопропен (**33**) дает 1-фенил-2-метил-3-аллилинден (**34**) и 1,3-дифенил-2-метилбицикло[3.1.0]гекс-2-ен (**35**).



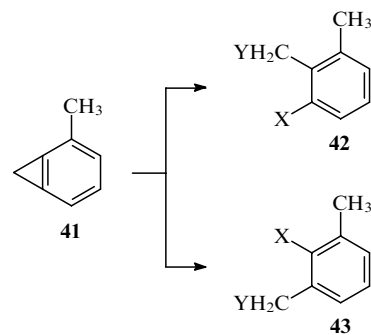
Изомеризация *E*- и *Z*-1-(1-метил-2,3-дифенил-2-циклопропен-1-ил)бут-2-енов (**36a** и **b**) происходит в этих условиях стереоселективно с образованием соответственно *экзо*- и *эндо*-3,6-диметил-1,2-дифенилбицикло[3.1.0]гекс-2-енов (**37** и **38**). ⁴⁰



Стереоселективность последней реакции авторы работы ⁴⁰ объясняют в рамках механизма образования аргентокарбониевого иона **39** и последующего взаимодействия терминальной двойной связи с карбокатионным центром. Образующийся при этом интермедиат **40** после выделения серебра превращается в продукты **37** и **38**.

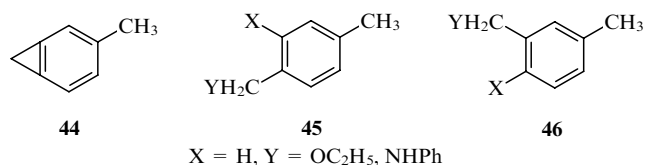


Направление раскрытия циклопропенового кольца в реакциях метиламещенных бензоциклопропенов зависит от природы электрофильных реагентов. ⁴¹ С нитратом серебра 2-метилбензоциклопропен (**41**) в этаноле или анилине дает в качестве основного продукта соединения **42e,f**, в то время как с бромом, иодом и хлористым водородом — **43a,c,d**. Суммарный выход продуктов **42** и **43** в этих реакциях составляет от 54 до 70%.

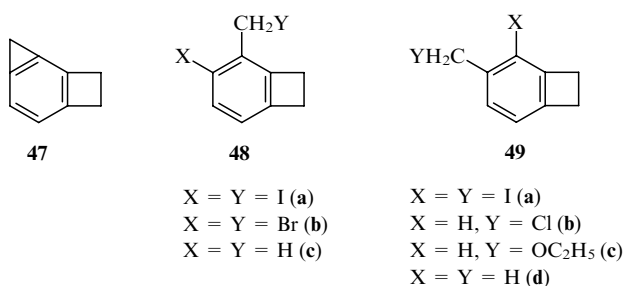


$X = Y = \text{Br}$ (a); $X = \text{Br}$, $Y = \text{H}$ (b); $X = Y = \text{I}$ (c)
 $X = \text{H}$, $Y = \text{Cl}$ (d); $X = \text{H}$, $Y = \text{OC}_2\text{H}_5$ (e); $X = \text{H}$, $Y = \text{NHPh}$ (f)

Аналогично 3-метилбензоциклопропен (**44**) с нитратом серебра образует в основном *p*-ксилены **45**, а с галогенами и хлористым водородом — соединения **46**.

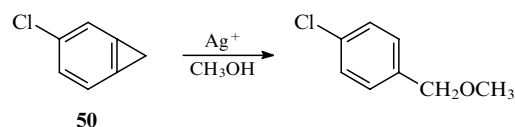


Циклопропа-3,4-бензоциклобутен (**47**) также дает различные продукты с нитратом серебра и галогенами, но в этом случае реакция с хлористым водородом приводит к тому же типу соединений **49**, что и с нитратом серебра.



Различное поведение соединений **41**, **44** и **47** по отношению к двум типам электрофилов авторы работы⁴¹ объясняют атакой ионами серебра (и протона в случае реакции соединения **47**) σ -электронов циклопропенового кольца, а другими электрофилами — π -системы бензольного кольца.

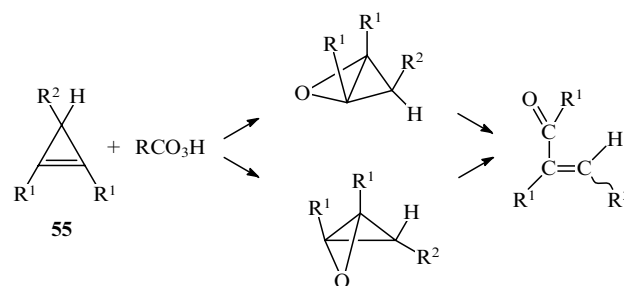
В катализируемой ионом серебра реакции 3-хлорбензоциклопропена (**50**) с метанолом образуется только один продукт.⁴²



Протекание процесса с раскрытием цикла характерно и для других электрофильных реагентов.

Ацилборфториды **51a–d** с 1,3,3-триметилциклопропеном образуют ациклические кетоны **52a–c** и продукты **53**, **54** (схема 1).⁴³

Раскрытие циклопропенового кольца наблюдали также в реакциях эпексидирования.^{44–47} Соединения **55** под действием надкислот превращаются в ациклические кетоны.⁴⁷



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ (см.⁴⁴); $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{OCH}_3$ (см.⁴⁵);
 $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{OH}$ (см.⁴⁶)

Аналогичное превращение претерпевает 1,2-бис(триметилсилил)-3,3-диметилциклопропен под действием *m*-хлорнадбензойной кислоты (соотношение реагентов 1:1, суммарный выход 65%).⁴⁷

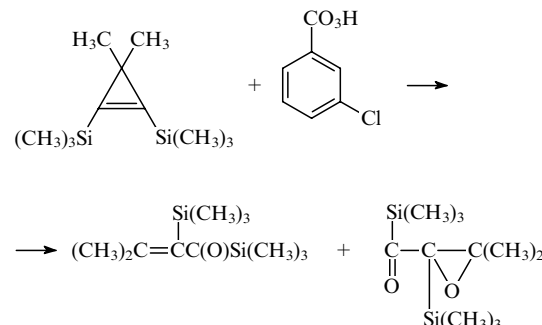
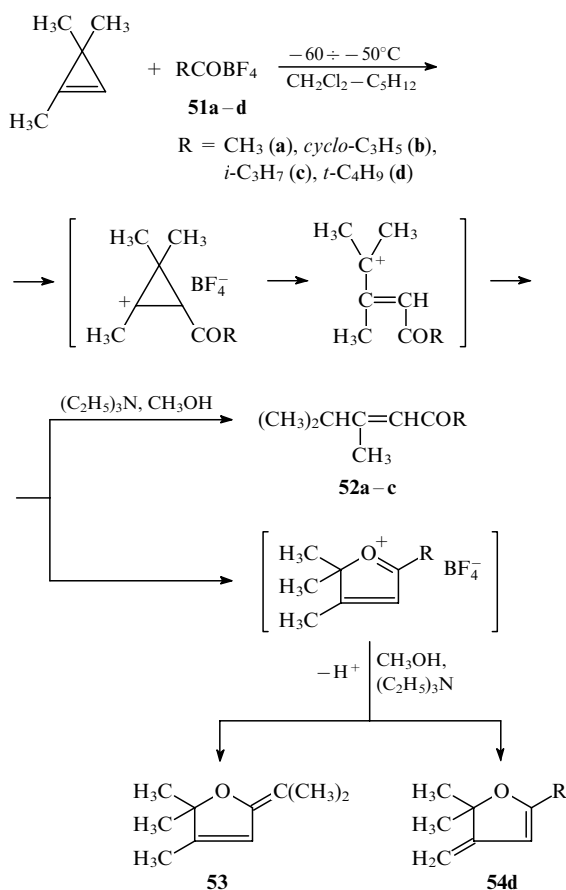


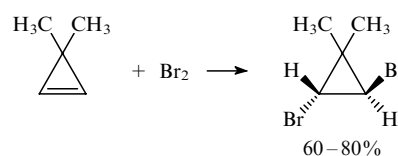
Схема 1



2. Реакции с галогенами и галогенсодержащими реагентами

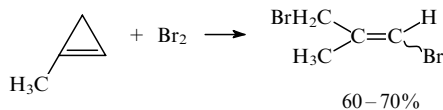
Циклопропен в четыреххлористом углероде присоединяет бром и иод с сохранением цикла.⁴⁸ При бромировании с выходом 57% образуется *транс*-аддукт с небольшой примесью *цис*-изомера.

Бромирование 3,3-диметилциклопропена **3** в хлористом метиле (-50°C),⁴⁹ четыреххлористом углероде, ацетонитриле и нитрометане⁵⁰ приводит к *транс*-1,2-дибром-3,3-диметилциклопропану.

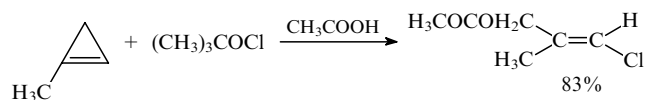
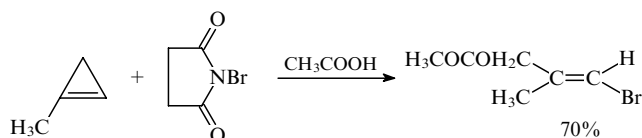


При переходе от соединения **3** к 1-метилциклопропену (**6**) происходит изменение направления присоединения. В этом случае в реакции с бромом в растворе четыреххлористого

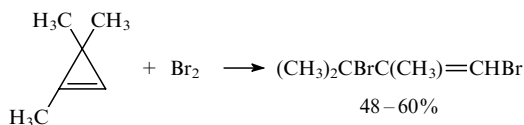
углерода,⁵⁰ хлороформа⁵¹ или хлористого метилена⁵² образуются 1,3-дибром-2-метил-1-пропены в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров (*E*:*Z* = 1:2 в CCl₄, 3:1 в CHCl₃ и CH₂Cl₂).



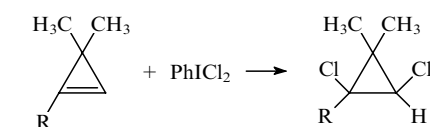
Полное раскрытие цикла наблюдается также в реакциях 1-метилциклопропена с *N*-бромсукцинимидом (NBS)^{51, 52} и *tert*-бутилгипохлоритом⁵² в уксусной кислоте, в результате образуются соответствующие галогенацетаты, имеющие *E*-конфигурацию.



Аналогичным образом реагирует с бромом 1,3,3-триметилциклопропен (CCl₄, CH₂Cl₂, C₅H₁₂, *T* = 30 ÷ – 110°C).⁵³



В реакции с хлором в тех же условиях он дает сложную и практически неидентифицированную смесь ациклических продуктов,⁵³ в то время как при обработке иодбензолдихлоридом с выходом 50–70% получен 1,3,3-триметил-1,2-дихлорциклопропан (**56a**). Так же протекает реакция и с 3,3-диметилциклопропеном (выход **56b** — 50%).

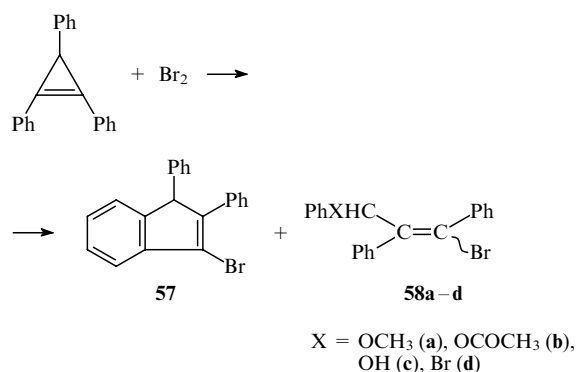


R = CH₃ (a), H (b)

Авторы работы⁵³ полагают, что реакция с иодбензолдихлоридом протекает одностадийно, возможно, по согласованному механизму, в то время как при хлорировании свободным хлором образуются катионоидные или радикальные интермедиаты.

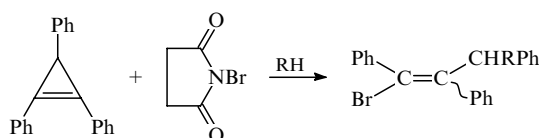
Приведенные данные показывают, что наличие метильного заместителя при двойной связи циклопропена усиливает тенденцию к образованию продуктов с раскрытием цикла.

При взаимодействии 1,2,3-трифенилциклопропена с бромом в уксусной кислоте или нитрометане практически образуется только один продукт внутримолекулярного алкилирования — 1,2-дифенил-3-броминден (**57**), в то время как в метаноле и водной уксусной кислоте наряду с этим соединением выделены ациклические сольватоддукты **58a–c**, а в ацетонитриле — дибромид **58d**.⁵⁴

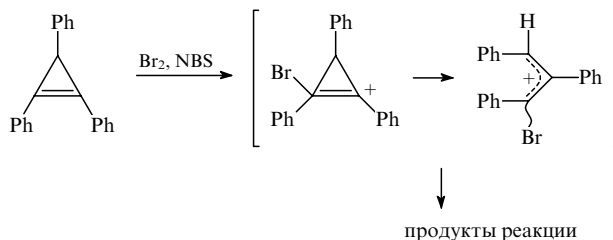


Растворитель	Выход продуктов, %				
	57	58a	58b	58c	58d
CH ₃ OH	30	45	—	—	25
80%-ная CH ₃ COOH	30	—	40	30	—
CH ₃ COOH	100	—	—	—	—
CH ₃ CN	90	—	—	—	10
CH ₃ NO ₂	100	—	—	—	—

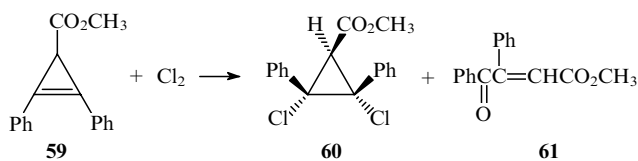
Бромирование 1,2,3-трифенилциклопропена *N*-бромсукцинимидом в полярных растворителях дает смесь ациклических стереоизомерных продуктов с преобладанием *E*-изомера.⁵⁵



Для рассмотренных реакций трифенилциклопропена с бромом и NBS авторы работ^{54, 55} предлагают следующий механизм, который, как будет показано ниже, согласуется с нестереоселективностью процесса:



Тенденция к раскрытию цикла резко снижается при введении в циклопропеновое кольцо карбоксилатного заместителя. Так, основным направлением реакции хлора с метиловым эфиром 2,3-дифенил-2-циклопропенкарбоновой кислоты (**59**) является присоединение, которое происходит стереоселективно в *cis*-положение независимо от условий (уксусная кислота, четыреххлористый углерод в рассеянном свете и при облучении) с образованием метилового эфира

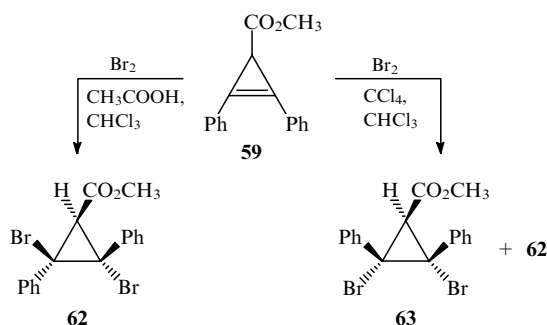


Условия проведения реакции	Выход 60 , %	Выход 61 , %
CCl ₄ , рассеянный свет, 0°C	41	22
CH ₃ COOH, – 12 ÷ 13°C	35	25
CCl ₄ , облучение светом (электролампа 500 Вт)	71	8

2,3-дихлор-*цис,цис*-2,3-дифенилциклопропанкарбоновой кислоты (**60**).⁵⁶ Параллельно получается метиловый эфир 3,4-дифенилбут-2-ен-4-оной кислоты (**61**), схему образования которого авторы работы⁵⁶ не установили.

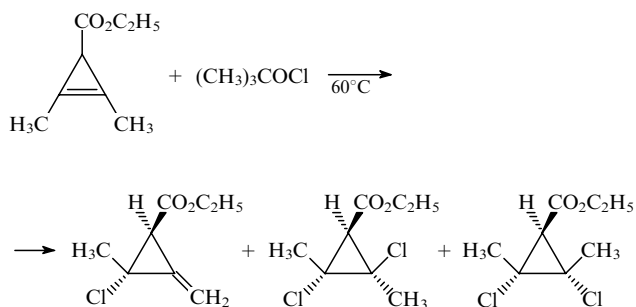
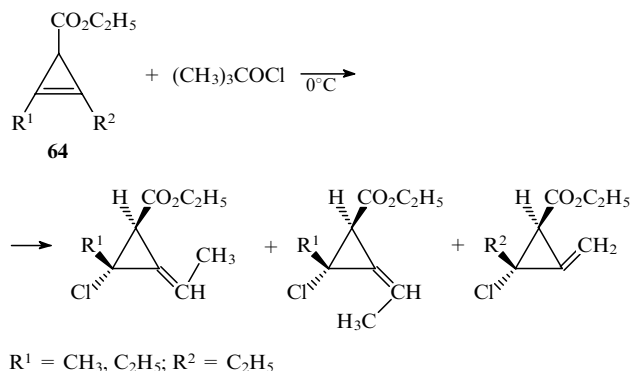
Обращают на себя внимание следующие положения: а) реакция присоединения протекает не только стереоселективно, но и региоселективно — атака двойной связи осуществляется со стерически менее затрудненной стороны в *анти*-положение к карбоксилатной группе; б) в уксусной кислоте, где наиболее вероятным является электрофильный механизм, доля направления с сохранением цикла уменьшается по сравнению с реакциями, которые, вероятно, протекают по радикальному механизму (CCl_4 , облучение). По мнению авторов работы⁵⁶ это может служить свидетельством большей стабильности промежуточно образующегося циклопропильного радикала по сравнению с катионной частицей циклопропильного типа.

Стереохимия бромирования эфира **59** зависит от условий реакции.⁵⁷ В хлороформе или уксусной кислоте в темноте или при свете бром присоединяется по *транс*-схеме с образованием метилового эфира *цис,транс*-2,3-дибром-2,3-дифенилциклопропанкарбоновой кислоты (**62**), выход которого составляет 30–39%. Идентификация остальной части смеси не проводилась. При облучении светом в четыреххлористом углероде бром присоединяется к эфиру **59** в основном с образованием метилового эфира 2,3-дибром-*цис,цис*-2,3-дифенилциклопропанкарбоновой кислоты (**63**). *транс*-Аддукт **62** в этих условиях получается в незначительных количествах (5%). Как и при хлорировании атака двойной связи осуществляется с менее стерически затрудненной стороны.

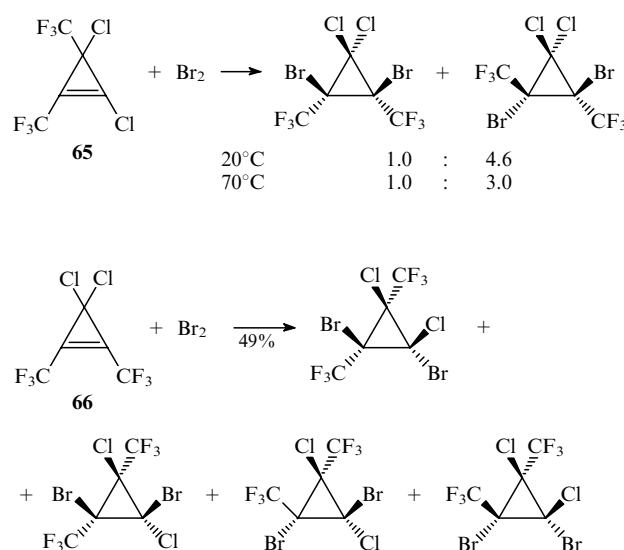


Галогенирование эфиров 2-циклопропенкарбоновых кислот **64** *трет*-бутилгипохлоритом приводит к изомеризации и смеси продуктов *цис*- и *транс*-присоединения хлора.^{58, 59}

При температурах ниже 0°C доминирующим является первое направление (суммарный выход 50%), а при температуре 60°C увеличивается выход продуктов присоединения (суммарный выход 85%).



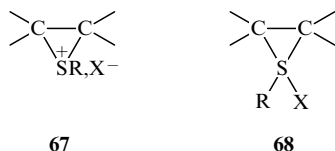
Авторы^{58, 59} рассматривают эти результаты с позиций радикального механизма. Несомненно, по радикальному механизму происходит бромирование циклопропеновых соединений **65**, **66** в газовой фазе,⁶⁰ в результате которого образуется смесь *цис*- и *транс*-аддуктов. Для соединения **66** соотношение продуктов реакции составляет 4.0 : 2.2 : 1.1 : 1.0, суммарный выход 49%.



3. Реакции

с серосодержащими электрофильными реагентами

Реакция сульфенилгалогенидов с алкенами является одной из наиболее изученных реакций *AdE*-типа. Для нее характерны высокая *транс*-селективность присоединения, малая склонность в обычных условиях к молекулярным перегруппировкам. При проведении реакции в нуклеофильно активных растворителях получают продукты присоединения реагента, как правило, в виде смеси региоизомеров. Образование смешанных аддуктов с участием растворителя, что присуще подавляющему большинству электрофильных реагентов, в этом случае не наблюдается.^{61–65} Эффективное влияние на данную реакцию оказывают солевые добавки (явление допинг-эффекта).^{66–72} В условиях допинг-эффекта возможен ряд необычных направлений реакции, что значительно расширило ее синтетический потенциал.⁷² В настоящее время установлено, что перечисленные особенности обусловлены образованием в реакциях сульфенилгалогенирования алкенов циклического интермедиата, катионоидной частью которого является высокосимметричный и относительно стабильный эписульфониевый ион **67**, селективно реагирующий с противоионом. В малополярных средах не исключена возможность образования в качестве интермедиата частиц **68**, имеющих сульфрановую структуру.



Солеобразное соединение типа **67** было выделено в стабильном виде и его структура определена методом РСА.⁷³

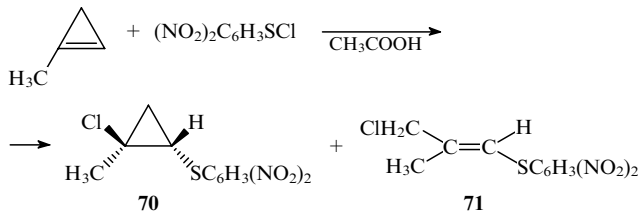
Интересно проследить, в какой мере указанные закономерности выполняются для таких необычных систем как циклопропеновые соединения.

В работах^{74–76} установлено, что 3,3-диметилциклопропен реагирует с бензол- и 2,4-динитробензолсульфенилхлоридами в уксусной кислоте⁷⁴ и сульфенилгалогенидами **69a–d** в других растворителях [(C₂H₅)₂O, CCl₄, CHCl₃],^{75, 76} образуя с высоким выходом *trans*-1-арил(алкил)тио-2-хлор-3,3-диметилциклопропаны (80–90%).

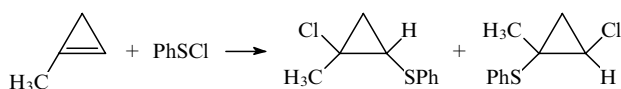


R = CH₃ (**a**), C₂H₅ (**b**), C₆H₅ (**c**), 2,4-(NO₂)₂C₆H₃ (**d**)

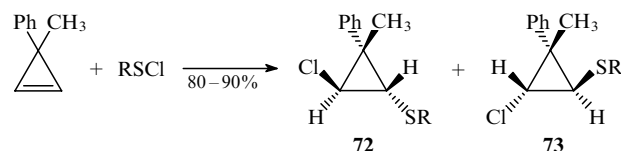
Такая же стереохимия присоединения наблюдается в реакции 1-метилциклопропена с 2,4-динитробензолсульфенилхлоридом. Структура *trans*-1-хлор-2-(2',4'-динитробензол)тио-1-метилциклопропана (**70**) была определена методом РСА.⁵² Следует отметить, что присоединение реагента проходит в соответствии с правилом Марковникова (суммарный выход 90%).⁵²



В отличие от этой реакции присоединение бензолсульфенилхлорида приводит к смеси региоизомеров, соотношение между которыми зависит от природы растворителя.²⁹



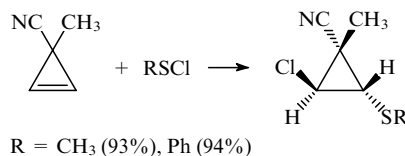
При взаимодействии 3-метил-3-фенилциклопропена с сульфенилгалогенидами образуется смесь изомеров,^{75, 76} каждый из которых получен в результате *trans*-присоединения реагента.



R	Растворитель	Соотношение 72 : 73
CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂ O	1.0 : 1.5
	CH ₃ CN	2.5 : 1.0
C ₂ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂ O	1.0 : 1.8
	CH ₃ CN	1.7 : 1.0
Ph	CCl ₄	1.0 : 2.0
	CH ₃ CN	3.0 : 1.0

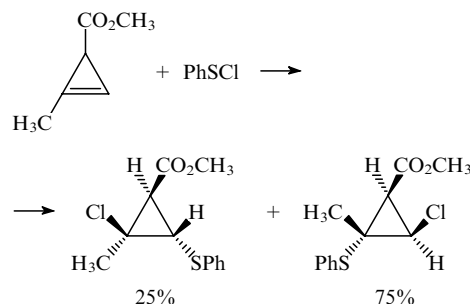
Соотношение продуктов зависит от полярности растворителя: в малополярных растворителях (эфир, CCl₄) преобладают изомеры **73**, а в значительно более полярном ацетонитриле образуются в основном изомеры **72**.

Приведенные данные показывают, что при сульфенилгалогенировании циклопропеновых углеводородов сохраняется общий принцип *trans*-присоединения реагента. Это положение остается справедливым и для тех субстратов, у которых в метиленовом звене имеется сильно электроотрицательная группа. Так, 3-метил-3-цианоциклопропен гладко реагирует с метил- и фенилсульфенилхлоридами, образуя *trans*-аддукты, причем нитрильная и сульфидная группы находятся в *син*-положении.^{75, 76}

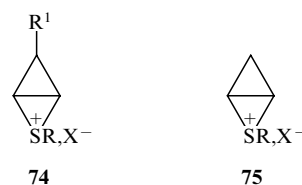


Такую ориентацию присоединения авторы работ^{75, 76} объясняют аттрактивным взаимодействием в переходном состоянии электрофильного реагента и цианогруппы.

trans-Присоединение было установлено также в реакции метилового эфира 1-метил-3-циклопропенкарбоновой кислоты с бензолсульфенилхлоридом, в результате которой образуется смесь региоизомеров с суммарным выходом 85–90%.⁷⁷ Интересно отметить, что в этом случае электрофильный реагент атакует двойную связь с *анти*-стороны к сложноэфирной группе, в отличие от предыдущей реакции.



Полученные результаты показывают, что для сульфенилгалогенирования циклопропеновых соединений принцип *trans*-присоединения является таким же фундаментальным, как и для ненапряженных систем. Введение сильно отрицательных групп, несомненно, делает интермедиат **74** менее стабильным по сравнению с его незамещенным аналогом **75**, тем не менее сульфенилгалогенирование циклопропенов даже с электроотрицательными заместителями является исключительно *trans*-стереоселективным.



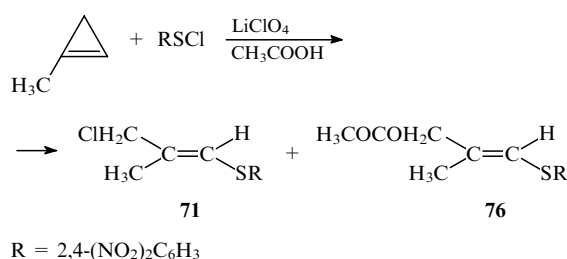
R¹ — электроотрицательная группа

Как видно из приведенных данных, доминирующим направлением реакции бензол- и алкилсульфенилгалогенидов с циклопропенами является образование циклических аддуктов. Однако специфические свойства субстрата могут проявляться и в этой реакции.

Введение электроотрицательных заместителей в реагент и наличие донорной группы при циклопропеновой связи

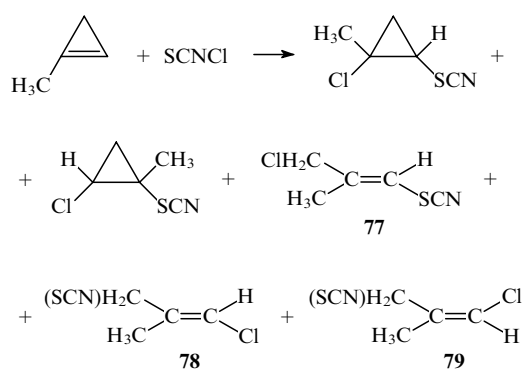
способствуют протеканию реакции с раскрытием цикла. Так, при взаимодействии 1-метилциклопропена с 2,4-динитробензолсульфенилхлоридом наряду с циклическим аддуктом образуется продукт раскрытия цикла — *E*-1-(2,4-динитробензол)тио-3-хлор-2-метилпропен-1 (**71**).⁵² Количество последнего увеличивается с ростом полярности среды и в таких растворителях как нитрометан и ацетонитрил выход ациклического соединения **71** достигает 50%. *E*-Конфигурация **71** установлена по данным спектроскопии ЯМР ¹³C и ¹H.⁵²

Реакция сульфенилгалогенидов с циклопропеновыми соединениями оказалась весьма чувствительной к добавкам перхлората лития. В растворе уксусной кислоты выход соединения **71** не превышает 13%. Если же реакцию проводить в условиях пятикратного избытка LiClO₄ по отношению к RSCl, она полностью протекает с раскрытием цикла, в результате которого образуется соединение **71** и продукт с участием растворителя — *E*-3-(2,4-динитробензол)тио-2-метил-2-пропенилацетат (**76**).⁶⁹



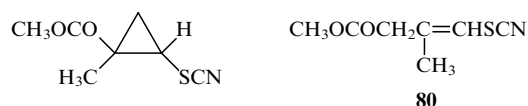
Родансодержащие реагенты взаимодействуют с циклопропеновыми соединениями более сложно, чем сульфенилгалогениды, хотя оба типа реагентов имеют одинаковый электрофильный центр. Основное различие этих реакций состоит в том, что при роданировании циклопропеновых соединений направление с раскрытием цикла проявляется в большей степени.

1-Метилциклопропен в реакции с хлористым роданом в хлороформе дает до 50% ациклических продуктов.^{78, 79}

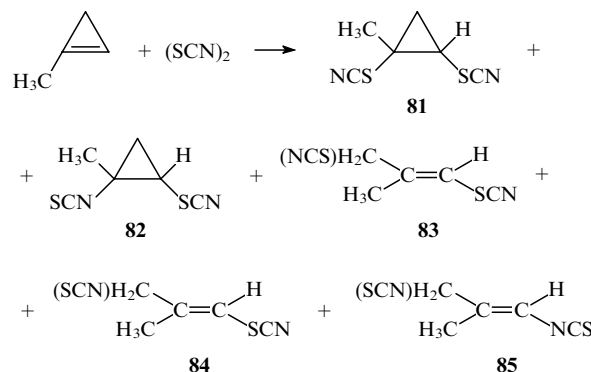


Хлор-2-метил-1-пропенилтиоцианат (**77**) имеет *E*-конфигурацию, а 3-хлор-2-метил-2-пропенилизотиоцианаты (**78**, **79**) представляют смесь изомеров *E*-**78** и *Z*-**79** в соотношении 9:1.⁷⁹

При проведении реакции в уксусной кислоте кроме указанных выше продуктов образуются продукты сольвоприсоединения:⁷⁹ 2-метил-2-ацетоксициклопропилтиоцианат и 2-метил-3-ацетокси-1-пропенилтиоцианат (**80**) (суммарный выход 85–90%).



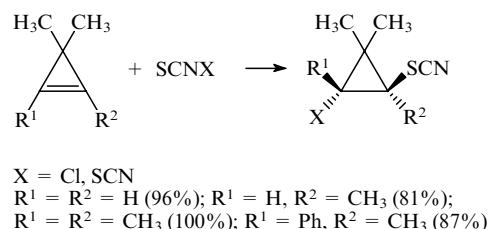
При взаимодействии 1-метилциклопропена с дироданом в хлороформе и уксусной кислоте образуются продукты **81–85** (выход 85%).^{79, 80}



Доля ациклических продуктов в этом случае составляет 42–43%. Раскрытие цикла происходит полностью стереоселективно с образованием продуктов *E*-конфигурации.⁷⁹

Обращает на себя внимание тот факт, что в указанных реакциях наблюдаются принципиально различные пути синтеза ациклических продуктов. Образование соединений **77**, **80**, *E*-1,3-бистхиоцианато-2-метилпропена-1 (**83**) и *E*-3-изотиоцианато-2-метил-1-пропенилтиоцианата (**84**), как можно полагать, вызвано электрофильной атакой двойной связи 1-метилциклопропена атомом серы, в то время как соединения **78**, **79** в реакции с хлористым роданом получаются в результате атаки этой связи атомом хлора, а *E*-1,3-бисизотиоцианато-2-метилпропен-1 (**85**) в реакции с дироданом образуется за счет атаки двойной связи атомом азота. Не исключено, что хлористый родан и диродан проявляют в этих реакциях свойства амбидентного электрофила.^{49, 79}

При роданировании 3,3-диметилциклопропена, как и в реакциях с другими электрофилами, образуются только *транс*-аддукты.⁷⁸



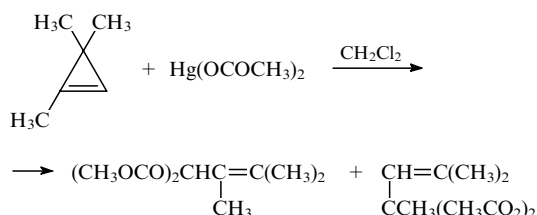
4. Реакции с солями ртути

Реакция солей ртути с циклопропеновыми соединениями в течение длительного времени вызывает особый интерес. Как следует из большого числа работ, характерной особенностью, которая существенно отличает реакции меркурирования непредельных соединений от других реакций *Ad_E*-типа, является ее высокая чувствительность к структуре субстрата. Если с ненапряженными системами соли ртути реагируют по общей схеме *транс*-присоединения, то меркурирование напряженных непредельных соединений, особенно имеющих мостиковую структуру, протекает как *цис*-процесс, часто параллельно с *транс*-присоединением.^{81, 82} Хотя утверждение, что напряженность структуры является основной причиной «аномальной» стереохимии, не вызывает сомнения, конкретный механизм ее влияния на *цис*-присоединение очень сложен.^{81, 82} Это наглядно проявляется, например, в том, что в некоторых случаях для одного и того же субстрата получаются противоположные стереохимические результаты в зависимости от условий проведения реакции.^{81–85}

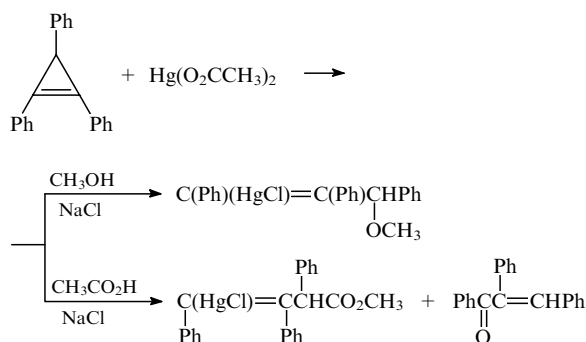
Следует, однако, отметить, что на основании квантовохимических расчетов был сделан вывод, что *цис*-присоединение определяется не напряженностью структуры, а особенностью строения интермедиата.⁸⁶

Циклопропеновые соединения являются хорошей моделью для проверки взаимосвязи стереохимии процесса и структуры субстрата, поскольку для этих систем, в отличие от мостиковых, стерические факторы не играют существенной роли.

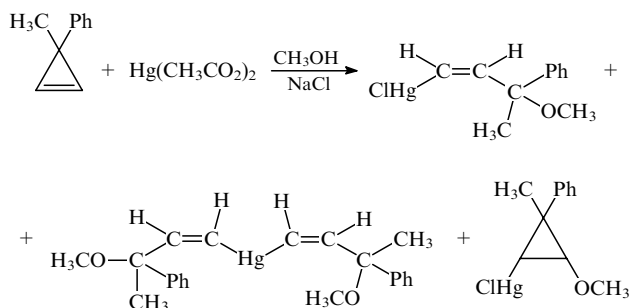
Первые попытки решить вопрос о стереохимии меркурирования циклопропеновых соединений к успеху не привели, так как соли ртути реагируют с простейшими циклопропеновыми углеводородами с образованием ациклических, не содержащих ртуть соединений.^{82, 87, 88} Характерным примером реакции этого типа является взаимодействие 1,3,3-триметилциклопропена с ацетатом ртути в хлористом метиле.



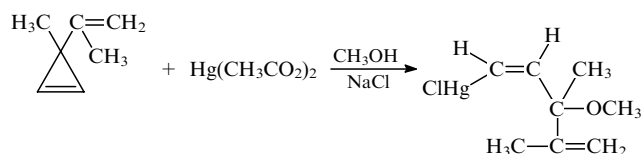
1,2,3-Трифенилциклопропен взаимодействует с ацетатом ртути в метаноле и уксусной кислоте с раскрытием цикла.⁸⁹



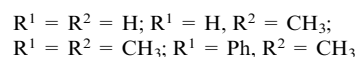
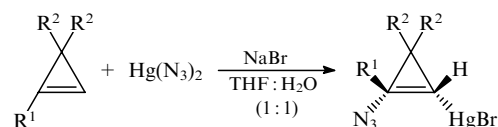
На примере меркурирования 3-метил-3-фенилциклопропена было показано, что ациклические продукты, полученные в реакции, имеют *Z*-конфигурацию.⁹⁰



Аналогичный стереохимический результат был получен в реакции с 3-метил-3-изопропенилциклопропеном (выход продукта реакции 10%).⁹⁰

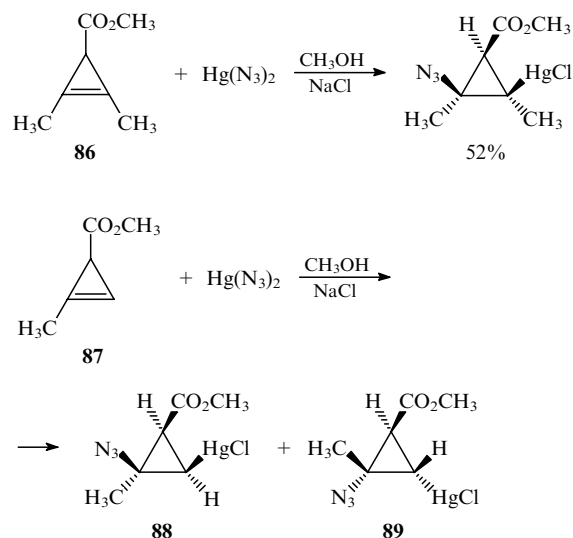


Важным шагом в исследовании стереохимии присоединения солей ртути к циклопропенам явились результаты работы³⁵. В ней было установлено, что азид ртути присоединяется к ряду циклопропеновых соединений с образованием *цис*-аддуктов.



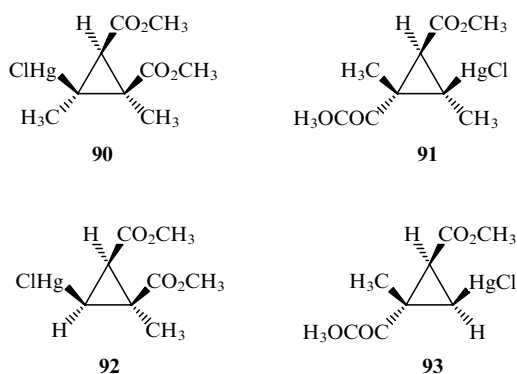
Для исследования стереохимии меркурирования циклопропеновых соединений, а также некоторых других аспектов этой реакции удобной моделью являются эфиры 2-циклопропенкарбоновых кислот. Они гладко реагируют с солями ртути, давая продукты, содержащие трехчленный цикл, причем характер реакции не изменяется при широком варьировании электронных свойств заместителей при двойной связи.

Азидомеркурирование метиловых эфиров 2,3-диметил-(**86**) и 2-метил-2-циклопропенкарбоновых (**87**) кислот, также как и циклопропеновых углеводородов, протекает по *цис*-схеме. При взаимодействии азиды ртути с эфиром **87** после обменной реакции с NaCl образуется смесь метиловых эфиров *транс*-2-метил-*цис*-2-азидо-*цис*-3-хлормеркуро- и *цис*-2-метил-*транс*-2-азидо-*транс*-3-хлормеркуроциклопропанкарбоновых кислот (**88**:**89** = 1:1).⁹¹

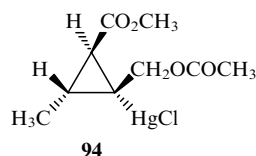


Использование азиды ртути в качестве реагента позволило на примере моноциклических непредельных соединений выявить четкую взаимосвязь между напряженностью субстрата и вероятностью *цис*-присоединения. В отличие от реакций с циклопропеновыми соединениями азидомеркурирование менее напряженного циклобутена дает смесь *цис*- и *транс*-азидомеркурипроизводных в соотношении 60:40,⁹² а в реакции с циклогексеном образуется только *транс*-аддукт.⁸⁵

Как следует из приведенных данных, азид ртути является специфическим *цис*-азидомеркурирующим реагентом циклопропеновых соединений. Реакция с другими солями ртути является нестереоселективной. При взаимодействии эфиров **86**, **87** с ацетатом ртути в уксусной кислоте образуются смеси метиловых эфиров *транс,транс*- и *транс,цис*-2,3-диметил-2-ацетокси-*цис*-3-хлормеркуроциклопропанкарбоновых кислот (**90**, **91**) и метиловых эфиров *транс*- и *цис*-2-метил-2-ацетокси-*цис*-2-хлормеркуроциклопропанкарбоновых кислот (**92**, **93**) в соотношениях **90**:**91** и **92**:**93** соответственно равных 31:46 и 4:1.⁹¹



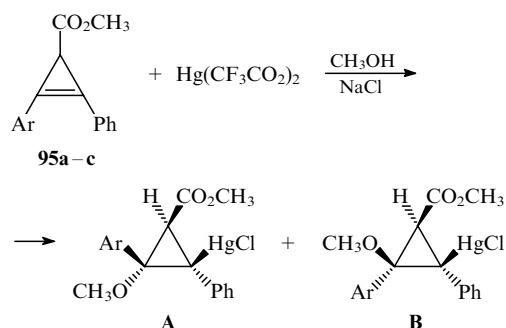
Кроме того, из реакции с соединением **87** был выделен метиловый эфир *транс*-2-метил-*транс*-3-хлормеркуро-3-ацетоксиметилциклопропанкарбоновой кислоты (**94**), схема образования которого не исследовалась (суммарный выход продуктов в указанных реакциях составил 85–90%).⁹¹



Хотя меркурирование ацетатом ртути проходит нестереоселективно, тем не менее и в этом случае существует тенденция к уменьшению количества *цис*-аддуктов с понижением энергии напряжения субстрата. Например, в реакции ацетата ртути с циклопропаном в метаноле количество *цис*-аддукта не превышает 7%, а в растворе уксусной кислоты он вообще не образуется.⁹²

Из рассмотренных данных следует, что влияние напряженности на степень *цис*-присоединения солей ртути кардинальным образом зависит от природы реагента и растворителя. Убедительным аргументом, подтверждающим это положение, являются результаты меркурирования метиловых эфиров 2-арил-3-фенил-2-циклопропенкарбоновых кислот. В этом случае влияние условий проведения реакции на стереохимию процесса столь велико, что фактор напряженности практически полностью нивелируется.

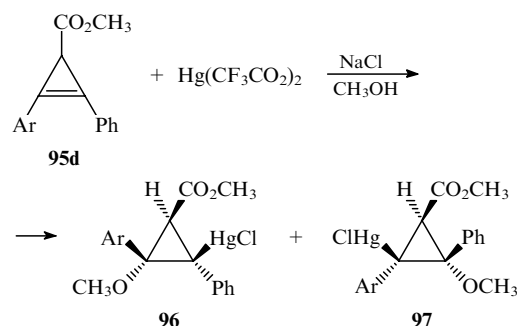
Так, при взаимодействии циклопропеновых соединений **95a–c** с трифторацетатом ртути в метаноле получается смесь продуктов *цис*- и *транс*-присоединения.^{93–96}



Ar	Выход A, %	Выход B, %
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ (a)	42	16
4-CH ₃ C ₆ H ₄ (b)	30	19
Ph (c)	54	4

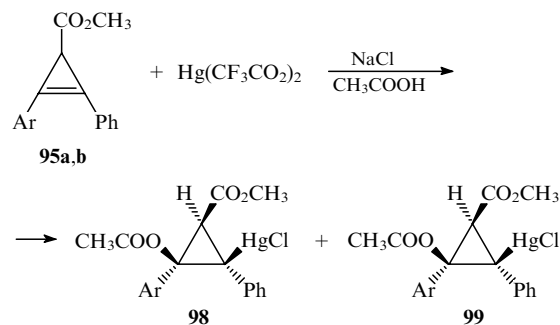
Количество продукта *транс*-присоединения увеличивается с уменьшением донорных свойств арильного заместителя в субстрате и реакция соединения **95d** (Ar = 4-ClC₆H₄) протекает в основном по *транс*-схеме с образованием двух

региоизомерных метиловых эфиров *цис*-2-хлормеркуро-*транс*-3-метокси-2-фенил-3-(4-хлорфенил)- и *цис*-2-хлормеркуро-*транс*-3-метокси-2-(4-хлорфенил)-3-фенилциклопропанкарбоновых кислот (**96**:**97** = 33:67, суммарный выход 40%).⁹⁰



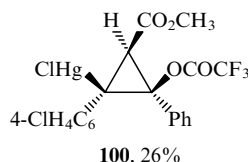
Ar = 4-ClC₆H₄

Замена метанола уксусной кислотой приводит к тому, что процесс становится *цис*-стереоселективным^{95–98} и происходит образование аддуктов **98** и сольвоаддуктов **99**.



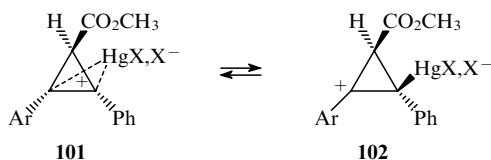
Ar	Выход 98, %	Выход 99, %
4-CH ₃ C ₆ H ₄ (a)	50	—
Ph (b)	30	8

При меркурировании соединения **95d** смена растворителя приводит не только к обращению стереохимии процесса, но и делает реакцию строго региоселективной с образованием метилового эфира *цис*-2-хлормеркуро-*цис*-3-трифторацетокси-2-(4-хлорфенил)-3-фенилциклопропанкарбоновой кислоты (**100**).⁹⁶



Как видно из приведенных выше данных, при меркурировании эфиров 2-циклопропенкарбоновых кислот карбоксилатная группа проявляет ярко выраженный ориентирующий эффект, вследствие чего заместитель и меркурохлоридная группа находятся в *син*-положении. Проявление ориентирующего эффекта функциональных групп при меркурировании других непредельных систем обсуждалось в работах^{99–102}. Рассмотрение природы влияния заместителя на ход сольвомеркурирования привело к выводу, что одной из причин этого явления могут быть конформационные эффекты.¹⁰² Поскольку для циклопропеновых соединений эти эффекты отсутствуют, *син*-региоселективность свидетельствует о взаимодействии функциональной группы и атома ртути реагента.¹⁰³

Как считают авторы работы⁹⁶, в реакции циклопропеновых соединений **95** с трифторацетатом ртути в метаноле образуется меркуриниевый интермедиат **101** (продукт *транс*-присоединения), который находится в равновесии с промежуточной частицей открытой структуры **102** (продукты *цис*-присоединения).

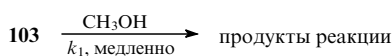
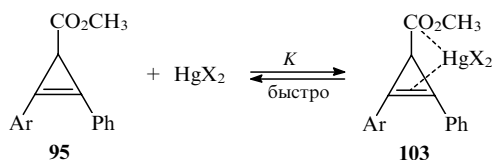


В уксусной кислоте реакция протекает по иному механизму. В этом случае в качестве промежуточной частицы, видимо, образуется тесная ионная пара **102**, которая превращается в продукты реакции в результате *цис*-присоединения противоиона из растворителя. Аргументом в пользу этого предположения служит региоселективность присоединения растворителя к эфиру **95d**. Другой, не менее важный факт, подтверждающий это предположение, заключается в том, что продукты сольватомеркурирования **99** образуются в результате *цис*-присоединения уксусной кислоты со стерически затрудненной стороны, т.е. со стороны, с которой реагент атакует двойную связь. Такой результат возможен, если молекула растворителя, завершающая реакцию, входит в состав сольватной оболочки, а катион интермедиата имеет открытую структуру.

Выше отмечалось, что региоселективность меркурирования эфиров циклопропенкарбоновых кислот свидетельствует о проявлении координации «реагент – субстрат».

О наличии координации такого типа говорят результаты кинетических исследований реакции эфиров 2-циклопропенкарбоновых кислот **95** с трифторацетатом ртути в метаноле и уксусной кислоте.⁹⁶

Реакция в метаноле описывается кинетической схемой, включающей стадию образования предреакционного комплекса **103**.



В условиях большого избытка соли ртути наблюдаемая константа скорости второго порядка зависит от начальной концентрации реагента $[HgX_2]_0$ по уравнению (1), что позволило по кинетическим данным определить константу равновесия (K).

$$1/k_{II} = 1/k_1 (1/K + [HgX_2]_0), \quad (1)$$

где k_{II} — наблюдаемая константа скорости второго порядка.

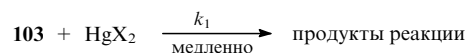
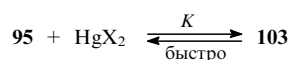
Значение константы равновесия увеличивается с ростом электронодонорных свойств арильного заместителя. Это говорит о том, что в комплексобразовании участвует не только функциональная группа, но и циклопропеновая связь.

Реакция в уксусной кислоте протекает более сложно, но и в этом случае из кинетических данных следует заключение о координационном взаимодействии сложноэфирной группы и реагента.

Кинетические данные описываются уравнением

$$1/k_{II} = 1/k_1 + 1/k_1 K [HgX_2]_0, \quad (2)$$

соответствующим схеме:

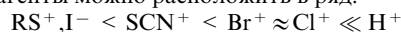


III. О механизмах взаимодействия циклопропеновых соединений с электрофильными реагентами

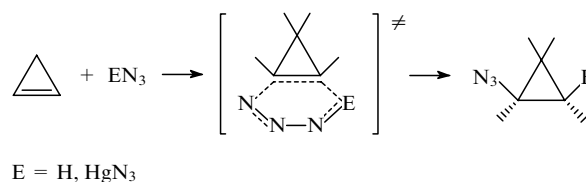
Из приведенных данных следует, что основным направлением реакций циклопропеновых соединений с электрофильными реагентами является конкурирующее образование продуктов как с сохранением, так и с раскрытием цикла.

Эти же данные показывают, что на развитие конкурирующих направлений существенное влияние оказывают структурные факторы субстрата. Циклопропены с электронодонорными заместителями при двойной связи в большей степени склонны к образованию продуктов с раскрытием цикла.^{50–55} И наоборот, электроноакцепторные заместители благоприятствуют образованию продуктов присоединения по двойной связи.^{56, 57}

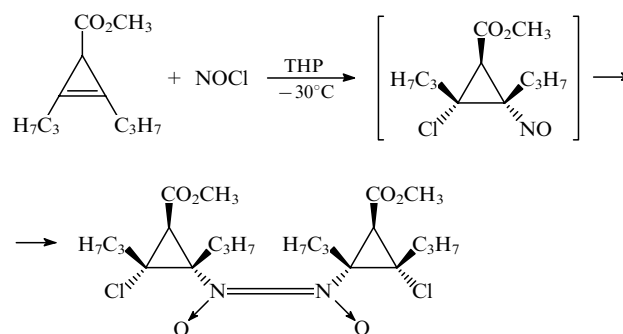
Наряду со структурными факторами субстрата большую роль в развитии конкурирующих направлений играет природа электрофильного реагента. По возрастающему количеству ациклических продуктов, образующихся в реакции, реагенты можно расположить в ряд:

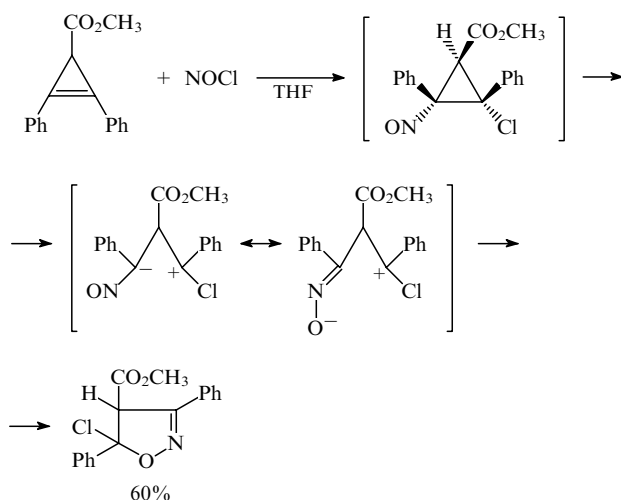


Существует точка зрения, что продукты присоединения по двойной связи циклопропенов в некоторых реакциях образуются по согласованному механизму.^{35, 53} Действительно, для ряда реагентов согласованный механизм является, по-видимому, наиболее предпочтительным. Так, *цис*-аддукты в реакциях циклопропеновых соединений с азотистоводородной кислотой³⁵ и азидом ртути,^{35, 91} вероятно, образуются по такой схеме. Возможно, что высокая нуклеофильность азидной группы в этом случае является решающим фактором в направлении реакции.



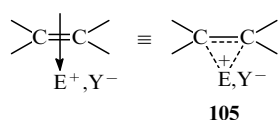
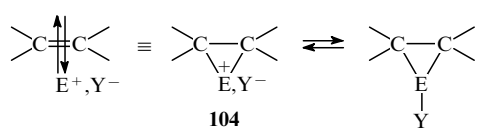
С этих же позиций рассматривается взаимодействие эфиров 2-циклопропенкарбоновых кислот с нитрозилхлоридом, в результате которого образуются продукты либо димеризации, либо раскрытия цикла.^{104, 105}





Для остальных реагентов приведенного выше ряда, как это следует из стереохимических,^{52, 57, 74–78} кинетических^{69, 106} и других исследований,^{29, 52, 69} реализуется ступенчатый механизм. Структура промежуточных частиц, как и в реакциях с ненапряженными системами,^{61, 81, 107} зависит от природы реагента. Для реагентов с большой склонностью к обратной координации наиболее вероятно образование циклических интермедиатов. Согласно взглядам Дьюара,¹⁰⁹ обратная координация осуществляется за счет взаимодействия заполненной *p*- или σ -орбитали электрофильного атома с вакантной разрыхляющей π -МО алкена. Если электроотрицательность электрофильного атома сравнима с таковой для атома углерода, то АО и МО сравнимы по энергии, и взаимодействие будет сильным. Связь электрофильного атома (E) с атомами углерода при двойной связи осуществляется за счет образования двух обычных двухэлектронных связей, и интермедиат имеет строение ониевой частицы **104**.

Для сильного электроотрицательного электрофильного атома заполненная АО будет иметь энергию значительно ниже, чем разрыхляющая π -МО и обратная координация будет незначительной. Для таких электрофилов циклический интермедиат представляет по существу «классический» π -комплекс Дьюара **105** с трехцентровой двухэлектронной связью.^{108, 109}



В рамках этой концепции зависимости механизма реакции от электроотрицательности электрофильного атома реагента должен существовать континуум циклических частиц с различной степенью обратной координации, причем интермедиаты **104**, **105** являются крайними членами этого ряда.

На стабильность циклических частиц **104**, **105** и на пути их превращения в конечные продукты большое влияние оказывает характер взаимодействия электрофильного центра (E^+) с противоионом (Y^-). Эта проблема в последние годы исследовалась как с экспериментальных, так и с теоретических позиций. Основные результаты этих исследований можно найти в работах^{108–111}.

Хотя орбитальное строение циклопропенов более сложное, чем обычных алкенов,^{1, 2, 24–26, 112} тем не менее они имеют разрыхляющую орбиталь, подобную π -МО ненапря-

женных алкенов.⁸ Поэтому подход, развиваемый Дьюаром, видимо, будет справедлив и для электрофильных реакций циклопропеновых соединений.

В этом случае строение циклических интермедиатов можно представить в виде структур **106** и **107**.

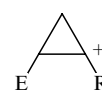
В литературе неоднократно высказывались соображения о том, что реакции циклопропеновых соединений, особенно с реагентами, имеющими электрофильный водород, могут протекать с участием циклопропильных (**108**) и соответствующих аллильных (**109**) ионов. С учетом этого можно считать, что при стадийном протекании реакции циклопропеновых систем с электрофильными реагентами наиболее вероятно образование частиц **106–109**.^{3, 32, 34, 54, 55}



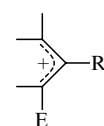
106



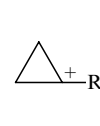
107



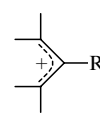
108



109

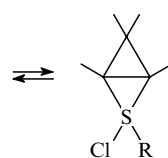


110



111

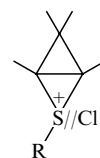
Как отмечалось выше, для сульфенилгалогенидов характерна высокая *транс*-стереоселективность присоединения к двойной связи циклопропенов. Стереохимические, а также кинетические данные,^{52, 69, 74, 77, 106} дают основания полагать, что в этой реакции, так же как при сульфенилгалогенировании ненапряженных алкенов, образуются циклические интермедиаты либо сульфуреновой структуры **112**, либо ионные пары **113**, **114** с эписульфониевым катионом.



112



113



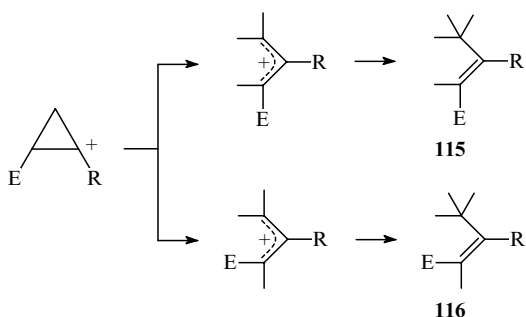
114

В реакциях циклопропеновых соединений с бензолсульфенилхлоридом образуются только продукты присоединения.^{29, 74–76} В отличие от этого при взаимодействии 1-метилциклопропена с 2,4-динитробензолсульфенилгалогенидами направление реакции с образованием ациклических продуктов может стать основным.⁶⁹ Электроотрицательность атома серы в 2,4-динитробензолсульфенилхлориде возрастает, и обратная координация снижается. Это увеличивает электронный дефицит на атомах углерода трехчленного остова в интермедиате **114**, что и обуславливает направление с образованием ациклических аддуктов.

Еще более электроотрицательным является атом серы в роданосодержащих реагентах (диродан, галогенроданы). По этой причине можно полагать, что интермедиаты при роданировании циклопропеновых соединений имеют еще более π -комплексный характер, и направление с раскрытием трехчленного углеродного цикла становится одним из основных. Вероятно, аналогичный по структуре интермедиат типа **107** образуется в реакциях циклопропеновых соединений с галогенами (Cl_2 , Br_2) и их электрофильными аналогами (*трет*-бутилгипохлорит, N-бромсукцинимид и др.) в протонных растворителях.⁵²

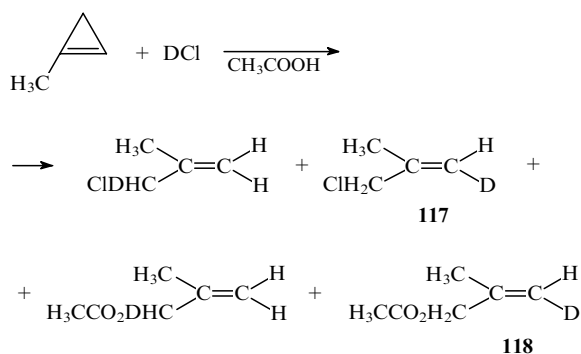
Квантовохимические расчеты показывают,^{113,114} что полная энергия 1-*R*-циклопропильных катионов **110** значительно выше энергии 2-*R*-аллильных катионов **111**. Малоустойчивые высокоэнергетические интермедиаты, как правило, переходят в продукты или другие интермедиаты с незначительной энергией активации. Следовательно, если в электрофильной реакции циклопропанов возможно образование иона **108**, то следует ожидать его превращения в аллильный катион **109** и далее в ациклические продукты. Возможен и другой путь реакции, когда аллильный катион **109** получается непосредственно при электрофильной атаке двойной связи циклопропена,^{3,52} минуя стадию образования катиона **108**. Однако, если заместители при двойной связи являются сильными донорами, реакция может включать только стадию образования β-замещенного циклопропильного катиона, который далее превращается в циклические аддукты. Наиболее убедительные данные о возможности такого механизма получены в реакциях эфиров 2-циклопропенкарбоновых кислот с трифторацетатом ртути в уксусной кислоте,^{96,98} которые рассматривались выше.

Для выяснения механизма электрофильных реакций циклопропановых соединений большое значение имеет стереохимия раскрытия циклопропанового кольца. В частности, она позволяет в принципе установить, протекает реакция через стадию образования циклопропильного катиона **108**, который далее изомеризуется в аллильный **109**, или последний образуется непосредственно при электрофильной атаке двойной связи циклопропена. Правило Вудворда–Гофмана¹¹⁵ и квантовохимические расчеты^{116–119} предсказывают дисротаторный путь превращения **108** → **109**. Существует два таких способа; если электрофильная группа (Е) по стерическим причинам не будет вносить решающего вклада в стереохимию раскрытия цикла, то они приведут к изомерным продуктам **115** и **116**. Реакция образования ациклических продуктов в целом будет нестереоселективной.



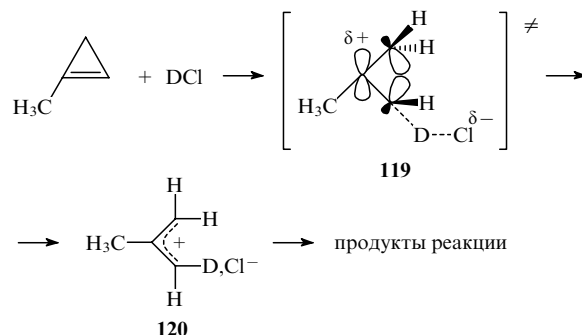
Стереоселективное раскрытие цикла будет означать, что циклопропильный катион типа **108** в процессе реакции не образуется.

В работе⁵² было установлено, что при взаимодействии 1-метилциклопропена с хлористым дейтерием происходит стереоселективное раскрытие циклопропанового кольца, причем продукты реакции 1-дейтеро-2-метил-3-хлорпро-



пен-1 (**117**) и 1-дейтеро-2-метил-3-ацетоксипропен-1 (**118**) имеют *Z*-конфигурацию.

В пределах ошибки опыта наблюдается равномерное распределение дейтериевой метки. Это означает, что продукты реакции образуются из интермедиата аллильного типа **120**. Наблюдаемый стереохимический результат указывает на одностадийный синхронный путь его образования. В переходном состоянии **119** по мере формирования связи C–D и возникновения дефицита электронной плотности на β-углеродном атоме происходит дисротаторное раскрытие цикла в соответствии со стереоэлектронными требованиями, аналогично тем, которые проявляются в реакциях сольволиза циклопропановых соединений.¹²⁰



Стереоселективное образование продукта, имеющего *Z*-конфигурацию, наблюдалось также при изомеризации 1,2,3-трифенилциклопропена под действием трифторуксусной кислоты.³⁴

Реакция 1-метилциклопропена с 2,4-динитробензолсульфенилхлоридом, дириданом, хлористым роданом и *треб*-бутилгипохлоритом в уксусной кислоте также стереоселективна, но продукты раскрытия цикла имеют *E*-конфигурацию.⁵² Эти данные свидетельствуют о том, что в последних реакциях образуется принципиально иной по структуре интермедиат. Как отмечалось выше, он, вероятнее всего, имеет циклическое строение.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что *Z*-стереоселективное раскрытие цикла является свидетельством одностадийного образования аллильного интермедиата. Если реакция *E*-стереоселективна, интермедиат имеет циклическое строение. Насколько общим и строгим является это положение, должны показать более интенсивные стереохимические исследования и теоретические расчеты.

Литература

1. A.Greenberg, T.A.Stevenson. In *Molecular Structure and Energetics*. V.2 (Eds J.F.Liebman, A.Greenberg) VCH, New York, 1986. P.243
2. Kalvi Pihlaja. In *Molecular Structure and Energetics*. V.3 (Eds J.F.Liebman, A.Greenberg) VCH, New York, 1987. P.173
3. G.L.Closs. In *Advances in Alicyclic Chemistry*. V.1 (Eds H.Hart, G.L.Karabatos) Academic Press, New York; London, 1966. P.53
4. Н.С.Зефилов, В.И.Соколов. *Успехи химии*, **36**, 243 (1967)
5. М.П.Козина, В.С.Мастрюков, Е.М.Мильвицкая. *Успехи химии*, **51**, 1337 (1982)
6. В.П.Колесов, М.П.Козина. *Успехи химии*, **55**, 1603 (1986)
7. J.D.Dill, A.Greenberg, J.F.Liebman. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6814 (1979)
8. M.H.Lien, A.C.Hopkinson. *J. Mol. Struct.*, **149**, 139 (1987)
9. K.B.Wiberg, R.Artis Dean, G.Bonneville. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7969 (1991)
10. W.E.Billups, Gon-Ann Lee, E.Arney Benny, K.H.Whitwire. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7980 (1991)
11. A.Padwa, M.Wannamaker, S.Wood. *Tetrahedron*, **47**, 6139 (1991)
12. В.В.Племенков, Л.А.Яныкина. *Журн. орг. химии*, **6**, 2041 (1970)

13. Л.Г.Зайцева, И.В.Авезов, В.В.Племенков, И.Г.Болесов. *Журн. орг. химии*, **10**, 2227 (1974)
14. И.Г.Болесов, Л.Г.Зайцева, В.В.Племенков. *Журн. орг. химии*, **14**, 71 (1978)
15. В.В.Племенков, И.Г.Болесов. *Докл. АН СССР*, **248**, 887 (1979)
16. D.H.Aue, G.S.Helwig. *Tetrahedron Lett.*, 721 (1974)
17. Л.Г.Зайцева, И.В.Авезов, О.А.Субботин, И.Г.Болесов. *Журн. орг. химии*, **11**, 1415 (1975)
18. И.Г.Болесов, А.В.Игнатченко, Н.В.Бовин, И.А.Прудченко, Л.С.Сурмина, В.В.Племенков, П.В.Петровский, И.В.Романов, И.И.Мельник. *Журн. орг. химии*, **26**, 102 (1990)
19. К.А.Лукин, Н.В.Аверина, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **24**, 1776 (1988)
20. К.А.Лукин, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **25**, 202 (1989)
21. U.Schuchardt, P.Faria dos Santos Filho. *Ciência E Cultura*, **30**, 160 (1978)
22. A.Padwa, W.F.Ricker. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1859 (1981)
23. M.S.Baird, H.N.Hussain, W.Clegg. *J. Chem. Res.*, 110 (1988)
24. A.Skance. *J. Mol. Struct.*, **30**, 95 (1976)
25. J.Kao, L.Radom. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 379 (1978)
26. F.Allen. *Tetrahedron*, **38**, 645 (1982)
27. М.Н.Протопопова, Е.А.Шапиро. *Успехи химии*, **58**, 1145 (1989)
28. В.Н.Плоткин. В кн. *Современные проблемы органической химии*. 1991. С.165
29. В.Р.Карташов, Е.В.Скоробогатова, Н.Ф.Акимкина, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **18**, 38 (1982)
30. R.Schmitz, H.Sonnenschein, R.J.Kuban. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4911 (1985)
31. A.Padwa, G.D.Kennedy. *J. Org. Chem.*, **49**, 4344 (1984)
32. М.И.Комендантов, Р.Р.Бекмухаметов, И.Н.Домнин. *Журн. орг. химии*, **14**, 759 (1978)
33. М.И.Комендантов, Р.Р.Бекмухаметов, И.Н.Домнин. *Tetrahedron*, **34**, 2743 (1978)
34. Г.А.Кудрявцева, О.А.Несмеянова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2357 (1974)
35. J.E.Galle, A.Hassner. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3930 (1972)
36. P.Binger, H.Schäfer. *Tetrahedron Lett.*, 4673 (1975)
37. В.М.Михайлов, Ю.Н.Бубнов, О.А.Несмеянова, V.G.Kiselev, T.Yu.Rudashevskaja, В.А.Казанский. *Tetrahedron Lett.*, 4627 (1972)
38. Ю.Н.Бубнов, О.А.Несмеянова, Т.Ю.Рудашевская. *Журн. общ. химии*, **43**, 127 (1973)
39. Ю.Н.Бубнов, О.А.Несмеянова, Т.Ю.Рудашевская, Б.М.Михайлов, Б.А.Казанский. *Журн. общ. химии*, **43**, 135 (1973)
40. A.Padwa, T.J.Blackcock, R.Loza. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2404 (1981)
41. L.K.Bee, P.J.Garratt, M.M.Mansuri. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7076 (1980)
42. W.E.Billups, W.I.Chamberlain, M.Y.Asim. *Tetrahedron Lett.*, 571 (1977)
43. Е.Б.Фролов, С.Н.Анфиломова, И.А.Помыткин, Ю.А.Лузиков, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **16**, 1839 (1980)
44. L.E.Fridrich, R.A.Cormier. *J. Org. Chem.*, **35**, 450 (1970)
45. L.E.Fridrich, R.A.Cormier. *Tetrahedron Lett.*, 4761 (1971)
46. J.K.Crandall, W.W.Conover. *J. Org. Chem.*, **43**, 1323 (1978)
47. G.D.Maynard, L.A.Paquette. *J. Org. Chem.*, **56**, 5480 (1991)
48. Н.В.Вибег, W.J.Bartley. *J. Am. Chem.*, **82**, 6375 (1960)
49. Е.В.Скоробогатова. *Дис. ... д-ра хим. наук*. ГПИ, Горький. 1990
50. О.А.Несмеянова, Г.А.Кудрявцева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2629 (1982)
51. В.Р.Карташов, П.С.Афанасьев, Е.В.Скоробогатова, Ю.Н.Гришин, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **22**, 452 (1986)
52. В.Р.Карташов, Е.В.Скоробогатова, П.С.Афанасьев, В.А.Чертков, Н.М.Сергеев, А.Н.Чернов, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **27**, 1861 (1991)
53. Л.С.Сурмина, В.А.Новоселов, И.Г.Болесов. *Журн. орг. химии*, **12**, 1594 (1976)
54. О.А.Несмеянова, Г.А.Кудрявцева. *Изв. АН СССР. Сер.хим.*, 2780 (1979)
55. О.А.Несмеянова, Г.А.Кудрявцева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 234 (1977)
56. Т.Н.Григорова, М.И.Комендантов. *Журн. орг. химии*, **17**, 317 (1981)
57. М.И.Комендантов, И.Н.Домнин, Р.Н.Кентаева, Т.Н.Григорова. *Журн. орг. химии*, **9**, 1420 (1973)
58. M.Vicens, S.Choubani, M.Vidal. *Tetrahedron Lett.*, 4695 (1981)
59. R.Arnold, S.Choubani, R.Surba. *Can. J. Chem.*, **63**, 2512 (1985)
60. J.M.Birchall, K.Burger, R.N.Haszeidine, S.N.Nona. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 2080 (1981)
61. F.Freeman. *Chem. Rev.*, **75**, 438 (1975)
62. Д.И.Грейчуте, М.Г.Линькова, И.Л.Кнунянц. *Успехи химии*, **16**, 1041 (1977)
63. В.А.Смит. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 128 (1980)
64. W.A.Smit, N.S.Zefirov, I.V.Bodrikov, M.Z.Krimer. *Acc. Chem. Res.*, **12**, 282 (1979)
65. W.A.Smit, N.S.Zefirov, I.V.Bodrikov. In *Organic Sulfur Chemistry* (Eds R.R.Freidline, A.E.Skorova) Pergamon Press, Oxford; New York, 1981. P.159
66. И.В.Бодриков, Л.Г.Гурвич, Н.С.Зефилов, В.Р.Карташов, А.Л.Курц. *Журн. орг. химии*, **10**, 1545 (1974)
67. В.А.Карташов, И.В.Бодриков, Е.В.Скоробогатова, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **12**, 297 (1976)
68. V.R.Kartashov, I.V.Bodrikov, E.V.Skorobogatova, N.S.Zefirov. *Phosphorus and Sulfur*, **3**, 213 (1977)
69. V.R.Kartashov, E.V.Skorobogatova, E.Yu.Grudzinskaja, N.F.Akimkina, N.S.Zefirov, R.Caple. *Tetrahedron*, **41**, 5219 (1985)
70. N.S.Zefirov, A.S.Koz'min, V.V.Zhdankin. *Tetrahedron*, **38**, 291 (1982)
71. N.S.Zefirov, A.S.Koz'min, V.N.Kirin, V.V.Zhdankin, R.Caple. *J. Org. Chem.*, **46**, 5264 (1981)
72. N.S.Zefirov, A.S.Koz'min. *Sov. Sci. Rev. B. Chem.*, **7**, 297 (1985)
73. Г.И.Бородкин, Ю.В.Гатилов, Е.М.Черняк, В.Г.Шубин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2826 (1985)
74. В.Р.Карташов, Н.Ф.Акимкина, Е.В.Скоробогатова. *Журн. орг. химии*, **16**, 889 (1980)
75. Е.И.Гриценко, Г.Г.Бутенко, В.В.Племенков, А.И.Балуев, И.Г.Болесов. *Журн. орг. химии*, **22**, 632 (1986)
76. Е.И.Гриценко, Г.Г.Бутенко, В.В.Племенков, И.Г.Болесов. *Докл. АН СССР*, **289** 99 (1986)
77. В.Р.Карташов, Е.В.Скоробогатова, О.В.Васильева, Н.В.Малисова, А.М.Чернов, А.Н.Пушин, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **28**, 934 (1992)
78. В.Р.Карташов, Е.В.Скоробогатова, П.С.Афанасьев, Н.Ф.Акимкина, Е.Ю.Грудзинская, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **22**, 531 (1986)
79. В.Р.Карташов, Е.В.Скоробогатова, П.С.Афанасьев, В.А.Чертков, Н.М.Сергеев, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **28**, 2477 (1992)
80. Е.В.Скоробогатова, Н.Ф.Акимкина, В.Р.Карташов. *Журн. орг. химии*, **15**, 753 (1979)
81. R.C.Faney. In *Topics in Stereochemistry. V.3* (Eds N.Allinger, E.L.Eliel) Wiley, New York, 1968. P.237
82. T.G.Traylor. *Acc. Chem. Res.*, **2**, 152 (1969)
83. R.D.Bach, R.F.Richter. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4747 (1972)
84. В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, О.В.Васильева, И.В.Тимофеев, Ю.Н.Гришин, Д.В.Баженов, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **26**, 1800 (1990)
85. В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, Е.В.Скоробогатова, Ю.Н.Гришин, Д.В.Баженов, В.А.Рознятовский, А.С.Козьмин, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **26**, 1953 (1990)
86. M.J.S.Dewar, K.M.Merz, Jr. *Organometallics*, **4**, 1967 (1985)
87. T.Shirafuji, I.Yamamoto, H.Nazaki. *Tetrahedron Lett.*, **49**, 4713 (1971)
88. T.Shirafuji, H.Nazaki. *Tetrahedron*, **29**, 77 (1973)
89. Ю.С.Шабаров, Л.Д.Сычкова, С.Г.Бандаев. *Вест. МГУ. Сер. 2. Химия*, 82 (1976)
90. В.С.Домбровский, Н.Н.Якушина, И.Г.Болесов. *Журн. орг. химии*, **15**, 1325 (1979)
91. В.Р.Карташов, Е.В.Скоробогатова, Т.Н.Соколова, О.В.Васильева, Н.В.Малисова, Ю.Н.Гришин, Д.В.Баженов, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **27**, 1240 (1991)
92. В.Р.Карташов, Т.Н.Соколова, Е.В.Скоробогатова, Ю.Н.Гришин, Д.В.Баженов, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **27**, 261 (1991)
93. В.Р.Карташов, Н.В.Галиянова, Е.В.Скоробогатова, А.Н.Чернов, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **20**, 2623 (1984)

94. А.Н.Чернов, Н.Г.Фурманов, В.Р.Карташов, Е.В.Скоробогатова, Н.В.Малисова, Н.С.Зефи́ров. *Докл. АН СССР*, **289**, 1391 (1986)
95. Ю.К.Гришин, Д.В.Баженов, Ю.А.Устынюк, Е.В.Скоробогатова, Н.В.Малисова, В.Р.Карташов, Н.С.Зефи́ров. *Докл. АН СССР*, **289**, 620 (1986)
96. В.Р.Карташов, Е.В.Скоробогатова, Н.В.Малисова, Ю.К.Гришин, Д.В.Баженов, Н.С.Зефи́ров. *Журн. орг. химии*, **27**, 2490 (1991)
97. Л.Г.Кузьмина, Ю.Т.Стручков, А.Н.Чернов, В.Р.Карташов, Н.В.Малисова, Е.В.Скоробогатова. *Журн. структ. химии*, **28**, 109 (1987)
98. В.Р.Карташов, Н.В.Малисова, Е.В.Скоробогатова, Ю.К.Гришин, Д.В.Баженов, Н.С.Зефи́рова. *Журн. орг. химии*, **22**, 867 (1986)
99. Н.В.Henbest, B.Nichols, *J. Organomet. Chem.*, **227** (1959)
100. N.S.Zefirov, L.G.Gurvich. *J. Organomet. Chem.*, **81**, 309 (1974)
101. J.Klein, R.Levine. *Tetrahedron Lett.*, 4833 (1969)
102. P.Chamberlain, G.H.Whitham. *J. Chem. Soc. (B)*, 1382 (1970)
103. Л.Г.Кузьмина, Ю.Т.Стручкова, В.Р.Карташов, Н.В.Галянова, Е.В.Скоробогатова, Н.С.Зефи́ров. *Журн. структ. химии*, **27**, 120 (1986)
104. Т.Н.Григорова, К.А.Оглоблин, М.И.Комендантов. *Журн. орг. химии*, **8**, 2197 (1972)
105. Т.Н.Григорова, К.А.Оглоблин, М.И.Комендантов. *Журн. орг. химии*, **9**, 711 (1973)
106. В.Р.Карташов, Н.Ф.Акимкина, Е.В.Скоробогатова, Е.П.Труб. *Кинетика и катализ*, **21**, 1330 (1980)
107. П.Де ла Мар, Р.Болтон. *Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам*. Мир, Москва, 1968
108. M.J.S.Dewar, G.P.Ford. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 783 (1979)
109. М.Дьюар, Р.Догерти. *Теория возмущения молекулярных орбиталей*. Мир, Москва, 1977
110. И.В.Бодриков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **29**, 118 (1986)
111. S.Yamabe, T.Minato, S.Inagaki. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 532 (1988)
112. H.-L.Hase, C.Müller, A.Schweig. *Tetrahedron*, **34**, 283 (1978)
113. M.H.Lein, A.C.Hopkinson. *J. Mol. Struct.*, **121**, 1 (1985)
114. S.M.Khalil. *Z. Naturforsch.*, **43a**, 801 (1988)
115. Д.Вудворд, Р.Хоффман. *Сохранение орбитальной симметрии*. Мир, Москва, 1977
116. H.J.S.Dewar, S.Kirschner. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4290, 4291 (1971)
117. L.Radom, P.C.Hariharau, J.A.Pople. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6531 (1973)
118. D.T.Clark, G.Smole. *Tetrahedron*, **25**, 13 (1969)
119. A.Jensen. *Theor. Chim. Acta*, **63**, 269 (1983)
120. В.С.Аксенов, Г.А.Терентьева, Ю.В.Савиных. *Успехи химии*, **49**, 1039 (1980)

THE REACTIONS OF CYCLOPROPENE COMPOUNDS WITH ELECTROPHILIC REAGENTS

V.R.Kartashov, E.V.Skorobogatova, N.S.Zefirov

Nizhny Novgorod Technical State University

24, ul. Minina, 603600 Nizhny Novgorod, Russian Federation, Fax: +7(831-2)36-9475

Chemistry Department, M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax: +7(095)939-0126

Data on the reactions of cyclopropene compounds with acids, halogen- and sulfur-containing electrophilic reagents, mercury salts are systematized. The influence of electrophile nature and structure of cyclopropene derivatives on the processes of remaining and opening ring, the stereochemistry of reagents addition to cyclopropene bond and formation of ring opening products are reviewed. Mechanism of reactions are discussed.

Bibliography — 120 references.

Received 25 June 1993