

Каталитическое разложение диазометана как общий метод метилирования химических соединений

Ю.В.Томилов, В.А.Докичев, У.М.Джемилев, О.М.Нефедов

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук

117913 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095) 135–5328

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук

450054 Уфа, просп. Октября, 69, факс (347–2) 35–6066

Институт нефтехимии и катализа Академии наук республики Башкортостан

450071 Уфа, просп. Октября, 141

Обобщены и проанализированы основные достижения и тенденции применения диазометана в качестве метилирующего агента в синтетической химии с использованием соединений переходных и непереходных металлов в качестве катализаторов. Рассмотрены каталитические реакции диазометана с олефинами, ацетиленами, ароматическими соединениями, кетонами, спиртами и аминами. Систематизированы данные по влиянию строения исходных субстратов и природы компонентов катализатора на регио- и стереоселективность рассматриваемых реакций. Рассмотрены возможности каталитического циклопропанирования непредельных соединений диазометаном, генерируемым *in situ*.

Библиография — 284 ссылки.

Оглавление

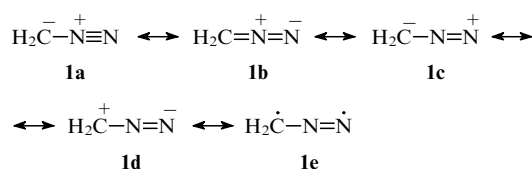
I. Введение	847
II. Взаимодействие диазометана с солями и комплексами металлов	848
III. Каталитическое циклопропанирование непредельных соединений	850
IV. Каталитическое взаимодействие диазометана с ароматическими соединениями	875
V. Синтез кетонов гомологизацией карбонильных соединений	878
VI. Каталитическое метилирование спиртов и аминов диазометаном	880
VII. Заключение	882

I. Введение

Диазометан, являющийся простейшим представителем диазосоединений, впервые был получен Пехманном¹ в 1894 г. и с этого момента прочно вошел в число популярных реагентов в синтетической органической химии, которые широко используются для осуществления в мягких условиях реакций

циклопропанирования непредельных соединений, гомологизации карбонильных соединений, метилирования карбоновых кислот, спиртов и фенолов. Настоящий обзор посвящен в основном реакциям диазометана с различными органическими соединениями, протекающим, как правило, с использованием гомогенных металлокомплексных катализаторов.

В зависимости от условий диазометан может рассматриваться как кислота или основание, как электрофил или нуклеофил, как 1,3-диполь или источник карбена (метилена). Методами электронной дифракции² и микроволновой спектроскопии³ для диазометана установлена линейная структура с дипольным моментом 1.4 Д и длинами связей углерод–азот 0.132 нм и азот–азот 0.112 нм. Эти величины имеют средние значения между длинами связей C–N и C=N и соответственно N=N и N≡N. Таким образом, строение диазометана может быть представлено в виде следующих резонансных структур, среди которых наибольший вклад вносят структуры **1a** и **1b**:



Ю.В.Томилов. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии карбенов и малых циклов ИОХ РАН.

Телефон: 135–6390. Область научных интересов: химия карбенов, алифатических диазосоединений и малых циклов.

В.А.Докичев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИОХ УНЦ РАН. Исследования в области металлокомплексного катализа и химии полициклических соединений.

У.М.Джемилев. Член-корреспондент РАН, директор Института нефтехимии и катализа АН РБ. Область научных интересов: металлокомплексный катализ, химия ненасыщенных и полициклических соединений.

О.М.Нефедов. Академик, вице-президент РАН, заведующий лабораторией химии карбенов и малых циклов ИОХ РАН. Область научных интересов: химия карбенов, их аналогов и других нестабильных молекул; химия алифатических диазосоединений и малых циклов.

Дата поступления 17 июня 1993 г.

Другие структурные характеристики и спектральные данные диазометана достаточно полно представлены в обзоре ⁴.

Пристальное внимание исследователей к диазометану, несмотря на его высокую токсичность и взрывоопасность, обусловлено тем, что он является уникальным источником простейшего карбена — метилена, высокая реакционная способность которого позволяет рассматривать его как перспективный одноуглеродный синтон для создания нетрадиционных химических технологий. Кроме того, развитие химии диазометана применительно к проблеме получения и изучения реакционной способности метилена во многом способствовало пониманию и установлению механизмов таких важных процессов, как метатезис олефинов, реакция Фишера–Тропша, активирование алканов и др.^{5–7} Наконец, большинство методов получения самого диазометана базируется на использовании доступных соединений, в частности N-метил-N-нитрозоамидов, и весьма простых способах его генерирования.^{4,8}

Разложение диазосоединений может быть осуществлено тремя основными способами — термическим, фотохимическим и каталитическим.^{9,10} Однако первые два малоприменяемы в препаративных целях, прежде всего в силу небезопасности таких процессов и возрастания вероятности побочных реакций, например, внедрения в различные связи C–H. Прогресс в химии диазометана в последние 10–15 лет неразрывно связан с применением металлокомплексных катализаторов, которые не только способствуют формальному генерированию метилена в мягких условиях, но и позволяют в широких пределах управлять его реакционной способностью. Полученные результаты, в частности, вносят существенный вклад в разработку современных высокоэффективных методов синтеза многих циклопропановых соединений исходя из доступных олефинов, а накопленный фактический материал позволяет глубже высветить механистические аспекты каталитического циклометилирования различных непредельных соединений.

Следует отметить, что использование диазометана в реакциях каталитического циклопропанирования и циклопропенирования различных непредельных соединений развивалось практически параллельно с применением в этих же целях таких широко известных алифатических диазосоединений, как эфиры диазоуксусной кислоты. При этом, если в 50–60-е годы в качестве традиционных катализаторов разложения указанных диазосоединений в основном использовались соединения меди, то с середины 70-х годов в лабораторную практику стали интенсивно вовлекаться катализаторы на основе родия и палладия. В этот период появился ряд монографий и обзоров,^{10–22} посвященных синтетическим возможностям каталитических методов циклопропанирования непредельных субстратов диазосоединениями и обсуждению вероятных механизмов этих процессов. Однако большинство публикаций не дают полной картины использования металлокомплексного катализа в химии диазометана и не затрагивают специфические особенности самого диазометана, выделяющие его из числа других алифатических диазосоединений.

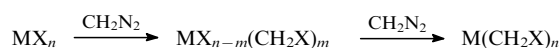
В настоящем обзоре на основании накопленного фактического материала сделана попытка с максимальной полнотой представить достижения и перспективы применения металлокомплексного катализа в химии диазометана.

II. Взаимодействие диазометана с солями и комплексами металлов

Диазометан легко разлагается под действием многих соединений переходных и непереходных металлов,^{15,22–26} в том числе на активных центрах поверхности чистых металлов (Ni, Pd, Cu, Fe, Co, Ru, U),^{27–28} гетерогенных катализаторах и различных сорбентах.^{29,30} При этом далеко не всегда проис-

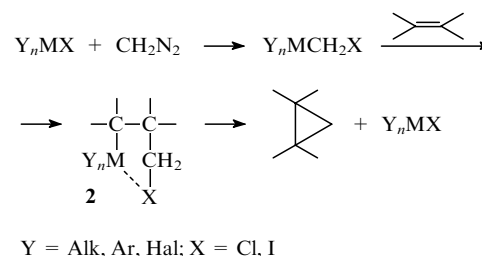
ходит перенос метилена на двойную связь олефинов или других субстратов, причем этот процесс весьма чувствителен как к природе субстрата, так и к характеру катализатора. В большинстве случаев разложение CH_2N_2 сопровождается выделением этилена и иных летучих продуктов, хотя может приводить и к преимущественному образованию полиметилена.^{31–33} Так, например, дедиазотирование CH_2N_2 под действием никелюцена даже в присутствии олефинов практически количественно дает полиметилен.³¹

Взаимодействие CH_2N_2 с соединениями большинства элементов Периодической системы, обладающими свойствами кислот Льюиса, и прежде всего с их галогенидами, приводит к первоначальному образованию металлоорганических (элементоорганических) соединений путем внедрения метилена по связям M–X.



Согласно ранним работам, обобщенным в обзорах ^{15–23}, по указанной схеме реагируют соединения Zn, Cd, Hg, Al, In, Tl, Sn, Pb, Sb и др., причем соединения элементов IV и V групп в высших степенях окисления, например, Sn(IV), Pb(IV), Sb(V) первоначально восстанавливаются диазометаном до соответствующих соединений Sn(II), Pb(II), Sb(III).

Циклопропанирование олефинов такими галогенметильными соединениями металлов наиболее изучено для производных Zn и Al (см.^{34–36}): эти соединения малостабильны и, по существу, являются интермедиатами, способными присоединяться к двойным связям олефинов. Поскольку образование трехуглеродного цикла происходит стереоспецифично, механизм реакции подразумевает селективность стадий присоединения галогенметильного производного и γ -элиминирования металлгалогенида, а также устойчивость пространственной конфигурации промежуточного металлоорганического соединения **2**.

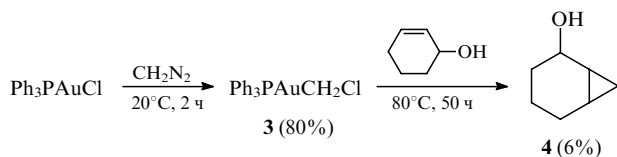


Так, согласно данным ³⁶, иодистый диэтилалюминий реагирует с CH_2N_2 в пентане при -80°C с выделением азота и образованием кристаллического $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{I}$. Это соединение, взаимодействуя с олефином, дает соответствующий циклопропан (например, в случае циклогексена — норкаран). По такой же схеме реагируют и соединения Zn, причем регенерация исходного металлгалогенида позволяет использовать его в каталитических количествах. Циклопропанирование олефинов CH_2N_2 в присутствии ZnX_2 является одним из вариантов метода Симмонса–Смита, разносторонние возможности которого представлены в обзоре ³⁷.

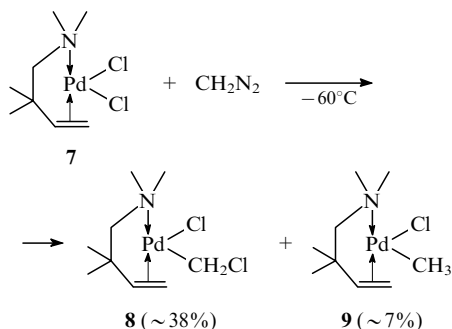
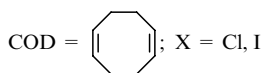
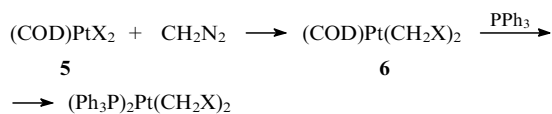
Следует отметить, что практически все реакции циклопропанирования олефинов диазометаном в присутствии Zn- или Al-содержащих катализаторов проводятся в безводных условиях, причем преимущественно в эфире. Недостатком указанных катализаторов служит их повышенная реакционная способность по отношению к исходным олефинам, вызывающая их олигомеризацию или превращение в соответствующие галогениды.

Внедрение метилена, генерируемого из CH_2N_2 , по связи M–X имеет место и при использовании соединений переходных металлов. При этом в некоторых случаях удалось не только выделить продукты такого внедрения, но и показать возможность циклопропанирования ими олефинов. Так,

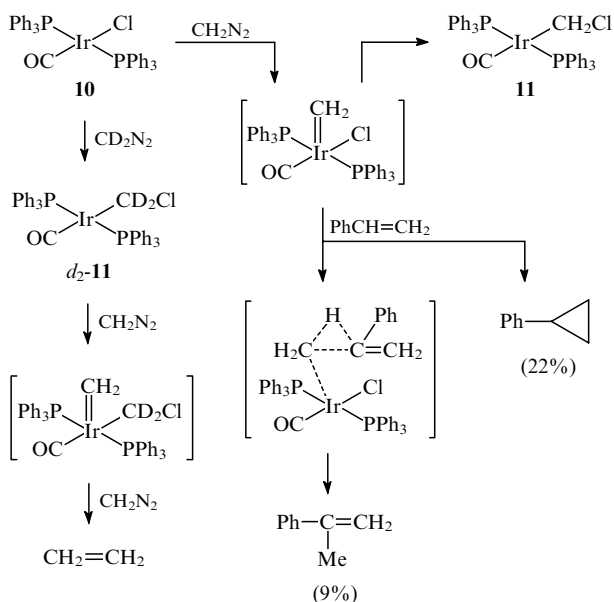
согласно данным³⁸, взаимодействие Ph_3PAuCl с CH_2N_2 при 20°C приводит к хлорметильному производному **3**, которое далее способно метилировать циклогексенол с образованием 2-оксиноркарана (**4**), правда с низким выходом.



Галогенметильные производные получены также и при использовании комплексных дигалогенидов Pd и Pt. При этом взаимодействие Pt-комплекса **5** с избытком CH_2N_2 с высоким выходом дает бисгалогенметильное производное **6**,³⁹ а Pd-комплекс **7**, наряду с хлорметильным производным **8**, неожиданно образует еще и метильный комплекс **9**.⁴⁰

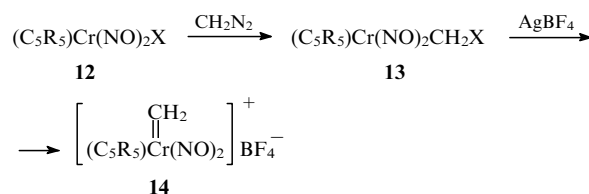


Следует отметить, что помимо галогенметильных производных переходных металлов могут быть получены продукты, в которых метиленовый фрагмент координирован атомом металла. Так, прибавление CH_2N_2 к иридиевому комплексу **10** при -30°C приводит к аддукту **11** (или *d*₂-**11**).⁴¹ При этом образовании этилена при дальнейшем прибавлении CH_2N_2 к дейтерированному комплексу *d*-**11**, а



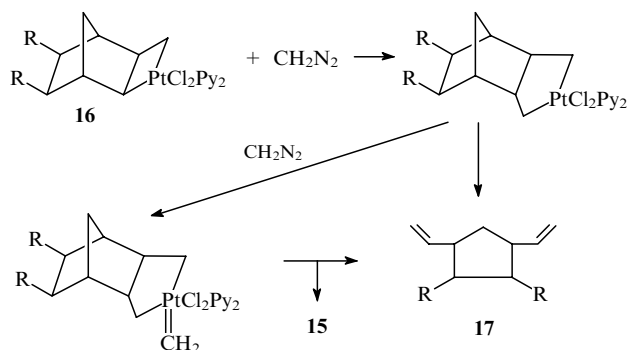
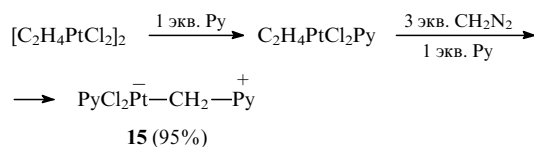
также образование фенилциклопропана и α -метилстирола при взаимодействии **11** со стирилом авторы⁴¹ связывают с участием в реакции метиленовых комплексов пятикоординированного Ir.

Комплексные галогениды хрома **12** взаимодействуют с CH_2N_2 , давая с высоким выходом соответствующие галогенметильные производные **13**, которые под влиянием AgBF_4 превращаются в катионные комплексы **14**.⁴² Попытка циклопропанирования соединениями **14** циклогексена оказалась успешной лишь в случае пентаметилциклопентадиенильного лиганда, при этом выход норкарена не превышал 5%.


$$R = H, Me; X = Cl, Br$$

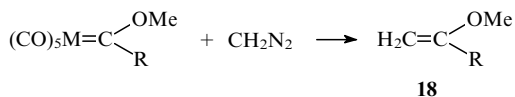
В обзоре⁴³ рассмотрены возможные методы синтеза катионных метиленовых комплексов переходных металлов, не включающие использование CH_2N_2 , а также некоторые реакции переноса метиленового фрагмента от этих комплексов на субстрат, в том числе циклопропанирование ими олефинов.

В отличие от комплексов **5**, пиридиновый комплекс платины, образующийся при контролируемом прибавлении пиридина к бис(этиленплатинадихлориду), взаимодействует с трехкратным избытком CH_2N_2 , давая не галогенметильные производные Pt, а две энантиомерные формы илида **15**.⁴⁴ То же соединение получается и при реакции CH_2N_2 с производными платинациклобутанов **16**, однако в данном случае, согласно⁴⁵, основной процесс сводится к внедрению метилена по связи Pt—C с последующим превращением образовавшихся платинациклопентанов в *цис*-дивинилциклопентаны **17**.



$R = H$, $R-R$ — химическая связь или CH_2

Дедиазотирование CH_2N_2 под действием стабильных метоксикарбеновых комплексов Cr и W сопровождается переносом метилена на карбеновый лиганд, в результате чего с хорошими выходами образуются виниловые эфиры ^{18, 46, 47}



M = W; R = Ph (97%), Me (93%),  (80%);

M = Cr; R =  (78%)

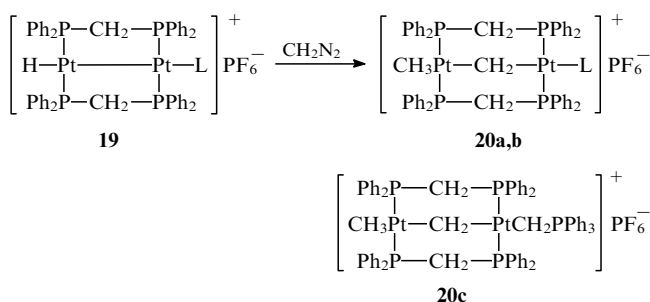
К другой группе соединений переходных металлов, катализирующих разложение CH_2N_2 и обеспечивающих успешный перенос метилена на субстрат (в частности циклопропанирование олефинов в мягких условиях), относятся соединения меди и палладия. Участие в этих реакциях карбеновых комплексов металлов с генерируемым из CH_2N_2 метиленом пока лишь постулируется. Однако, несмотря на отсутствие прямых экспериментальных доказательств образования этих комплексов в реальных условиях циклопропанирования олефинов CH_2N_2 , на их участие в реакциях указывает существование стабильных карбеновых комплексов других переходных металлов,^{6, 43, 48} а также обнаружение комплексов CH_2N_2 и метилена с атомарной медью при 11 К в Аг-матрице.⁴⁹

Катализаторы на основе переходных металлов можно рассматривать в качестве центров, на которых происходит координация CH_2N_2 и генерация из него метилена. При этом природа металла и лигандное окружение центрального атома катализатора, оказывая влияние на прочность связи координированного метилена, позволяют варьировать его реакционную способность, что в свою очередь дает возможность управлять регио- и стереоселективностью присоединения метилена к различным субстратам.

Наконец, самостоятельный интерес представляют реакции CH_2N_2 с би- и полиядерными комплексами переходных металлов, приводящие за счет присоединения метилена по связи металл–металл к образованию μ -метиленовых комплексов:

Соединение	Ссылка
$(\mu\text{-CH}_2)[\text{C}_5\text{H}_5(\text{NO})\text{Fe}]_2$	50
$(\mu\text{-CH}_2)[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})\text{Co}]_2$	51
$(\mu\text{-CH}_2)[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$	52, 53
$(\mu\text{-CH}_2)[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})\text{Rh}]_2$	54, 55
$(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)[\text{ClRh}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]_2$	56
$(\mu\text{-CH}_2)[\text{ClPt}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]_2$	57
$(\mu\text{-CH}_2)\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$	58
$(\mu\text{-CH}_2)\text{Os}_3\text{PtH}_2(\text{CO})_{10}\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}$	59

Анализ структурных особенностей μ -метиленовых комплексов переходных металлов и способы их получения даны в обзоре⁶⁰. Интересно отметить, что в случае гидридоплатиновых комплексов **19**, одновременно с внедрением метилена в связь Pt–Pt, наблюдалось внедрение CH_2 и в связь Pt–H с образованием комплексов **20**, а также в связь Pt–P при взаимодействии **19c** с избытком диазометана.⁶¹



L = CO (a), PMe_2Ph (b), PPh_3 (c)

При взаимодействии CH_2N_2 с $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$ в ТГФ при -85°C был синтезирован биядерный комплекс $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}\text{N}_2\text{CH}_2$, в котором атомы Mn связаны азотным мостиком, а метиленовый фрагмент находится у одного из атомов азота.⁶²

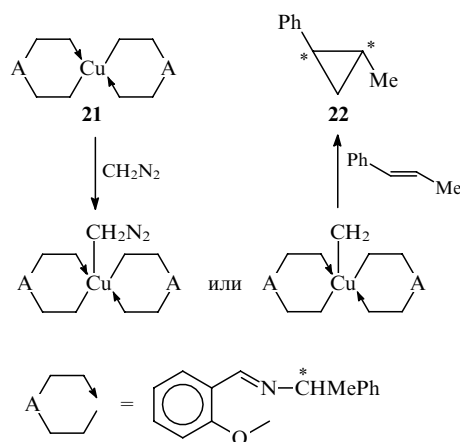
Следует отметить, что интерес к стабильным μ -метиленовым комплексам переходных металлов в основном был вызван возможностью участия подобных комплексов в качестве интермедиатов в реакции Фишера–Тропша. К сожалению, реакции переноса метиленового фрагмента из этих комплексов на различные субстраты практически не изучались.

III. Каталитическое циклопропанирование непредельных соединений

1. Механизм каталитического циклопропанирования олефинов диазометаном

Несмотря на обилие соединений, вызывающих разложение диазометана, наиболее распространенными и эффективными для каталитического циклопропанирования олефинов диазоалканами являются соединения меди и палладия. Накопленные к настоящему времени экспериментальные данные показывают,^{63–66} что при проведении этих реакций среди соединений меди каталитически активными являются соли Cu(I), при этом соли Cu(II), в частности CuCl_2 или $\text{Cu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$, первоначально восстанавливаются диазометаном до соответствующих соединений одновалентной меди.^{34, 65}

Согласно данным⁶⁶, при использовании для циклопропанирования алкенов $\text{Cu}(\text{асас})_2$ первоначально происходит ее восстановление диазометаном до малостабильной $\text{Cu}(\text{асас})$, что прежде всего характеризуется исчезновением исходной окраски катализатора в связи с переходом Cu(II) в Cu(I). На основании этого можно считать, что для других хелатных соединений меди, в частности, с оптически активными лигандами, каталитически активными также могут быть соединения Cu(I) с одним однозарядным хелатным анионом. Тем не менее в работе⁶⁷ в качестве интермедиата рассматривается пятикоординационное состояние Cu(II), а наведение оптической активности в образующемся циклопропане **22** (выход 62%, оптический выход 8%) объясняется влиянием двух оптически активных лигандов в исходном комплексе **21**.

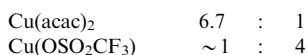
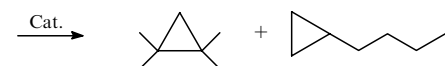
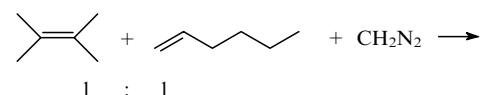


При использовании в качестве катализаторов дедиазотирования CH_2N_2 соединений Pd(II) первоначально также происходит формирование каталитически активной частицы с изменением валентного состояния Pd. Так, галогениды или ацетат палладия восстанавливаются до Pd(0), который либо выделяется в виде черного осадка, либо находится в растворе

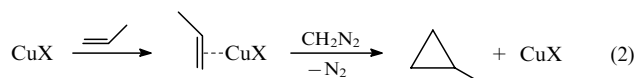
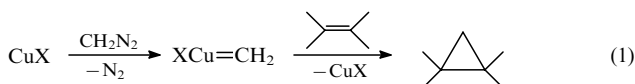
в виде комплексов, стабилизированных подходящими лигандами.⁶⁸ Эту же роль при определенных условиях способны выполнять и некоторые олефины, дающие соответствующие π -олефиновые комплексы. Однако термическая устойчивость комплексов Pd(0), как правило, невысока⁶⁹ и в существенной степени зависит от характера двойных связей в непредельном соединении. Внутрикислечные соединения палладия, например Pd(acac)₂, образуют, по-видимому, более сложные каталитически активные структуры с формально одновалентным палладием.²⁵

Существуют два возможных механизма каталитического циклопропанирования олефинов диазосоединениями, и в частности диазометаном, в присутствии производных Cu и Pd, основное отличие которых состоит в различной последовательности стадий взаимодействия катализатора с диазосоединением и олефином.^{17, 65, 70, 71}

Саломон и Коши⁶⁵ на примере циклопропанирования моно- и тетразамещенных алкенов показали, что региоселективность циклопропанирования различных двойных связей изменяется при использовании в качестве катализатора ацетилацетоната или трифлата меди. В случае Cu(acac)₂ преимущественно циклопропанируется более замещенная двойная связь, а в присутствии Cu(OSO₂CF₃)₂ — терминальная.



На основании этого утверждалось, что изменение основности аниона влияет на способность иона меди образовывать π -комплексы с определенными двойными связями олефинов и, следовательно, изменять последовательность стадий взаимодействия катализатора с диазосоединением и олефином.



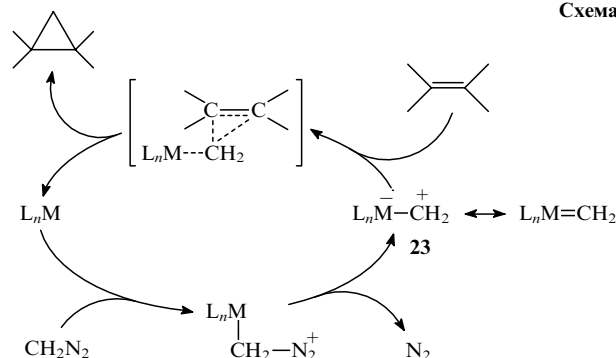
Согласно первому и наиболее распространенному механизму циклопропанирования олефинов диазоалканами, сначала происходит образование комплексов катализатора с диазосоединением, а затем с карбеном, после чего имеет место циклопропанирование этим комплексом двойной связи непредельного соединения.^{17, 65, 70, 71}

Согласно другому механизму первоначально образуется π -комплекс активной формы катализатора с непредельным соединением, а затем он взаимодействует с диазосоединением.^{17, 65, 70}

По нашему мнению, циклопропанирование олефинов в присутствии соединений меди следует рассматривать в рамках одного механизма, поскольку ключевой стадией в обоих случаях является генерирование карбенового комплекса (схема 1). При этом электрофильность металла (Cu⁺), по аналогии с протонированием диазосоединений, вызывает смещение электронной плотности в сторону образования неустойчивого диазоницевого катиона, легко элиминирующего молекулу азота. В свою очередь электрофильность карбеновой частицы обуславливается главным образом вкладом поляризованной структуры **23**. Далее этот ком-

плекс будет реагировать предпочтительно либо с более нуклеофильными тетраалкилзамещенными двойными связями, если катализатор не способен избирательно координировать какую-либо из двойных связей, либо с монозамещенными двойными связями, при чем, хотя и менее активно, но находящимися в силу комплексообразования в избытке в координационной сфере металла. При этом следует отметить, что региоселективность циклопропанирования двойных связей в присутствии медных катализаторов не является высокой и наблюдаемые различия описываются величинами одного порядка.

Схема 1

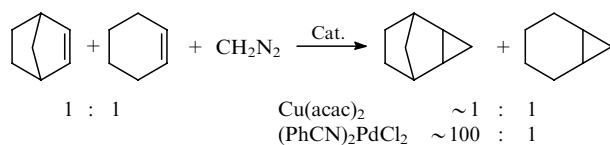


В то же время на эффективность циклопропанирования в обоих случаях очень сильно влияет другой конкурирующий побочный процесс, связанный с взаимодействием метиленового комплекса с еще одной молекулой диазометана. Этот процесс включает промежуточное образование медьорганических соединений, легко распадающихся с выделением активной металлической меди, на которой циклопропанирование непредельных соединений диазометаном практически не идет.⁶⁶ Естественно, что легкость осуществления этих превращений будет зависеть как от характера циклопропанируемого олефина, так и от природы катализатора. При этом вероятность внедрения генерируемого метилена в связь Cu—X катализатора в наибольшей степени будет проявляться для нуклеофильных анионов. Так, в случае CuCN или CuI этот побочный процесс играет, по-видимому, доминирующую роль, практически исключая возможность переноса метилена на олефин.⁶⁶ Кроме того, для снижения вероятности побочных процессов при катализе соединениями Cu необходимо весьма медленное прибавление CH₂N₂ к смеси олефина и катализатора.

В рамках рассматриваемого механизма для объяснения преимущественного циклопропанирования электронодефицитной двойной связи предполагалась также возможность обратной поляризации карбенового комплекса $L_nM=CH_2 \leftrightarrow L_nM^+ - CH_2$.⁷² Так, при катализированном комплексами Ni(0) взаимодействии CH₂N₂ с метилакрилатом, стиролом, циклогексеном, гекс-1-еном образование циклопропанового аддукта наблюдалось лишь для метилакрилата. Однако, в подобных случаях, по-видимому, нельзя не учитывать активного комплексообразования самих электронодефицитных алкенов с центральным атомом катализатора, что может существенно повлиять на характер их взаимодействия с CH₂N₂. Фактически циклопропанирование непредельных соединений диазометаном в присутствии комплексов Ni(0) и особенно Pd(0), проявляющих ряд существенных и принципиальных отличий от катализа соединениями меди, и следует рассматривать в качестве альтернативного механизма, при котором первоначальное образование π -олефиновых комплексов действительно является важной стадией всего процесса.

В отличие от соединений Cu, катализаторы на основе соединений Pd проявляют чрезвычайно высокую региоселективность циклопропанирования отдельных двойных связей, не имеющую аналогии среди других методов циклопропани-

рования непредельных соединений (без учета влияния стерических факторов). При этом применение в качестве катализатора различных соединений палладия практически не влияет на региоселективность циклопропанирования.



Обнаружены также примеры реакций, показывающие различную стереоселективность циклопропанирования одних и тех же циклоолефинов под действием медных или палладиевых катализаторов (см. раздел III.3.6).

Наконец, в отличие от медных катализаторов, циклопропанирование двойных связей в присутствии соединений Pd протекает без особых осложнений вплоть до полной конверсии олефина в соответствующий циклопропан даже при изменении порядка смешения реагентов, например, при прибавлении катализатора к смеси непредельного соединения и избытка CH_2N_2 .

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в механизме действия палладиевых катализаторов имеются существенные отличия от катализа реакции циклопропанирования соединениями меди.

Как отмечалось выше, использующиеся в качестве катализаторов соединения Pd первоначально восстанавливаются диазометаном в низковалентные комплексы палладия, стабилизированные в растворе подходящими олефиновыми лигандами. При этом, в отличие от олефиновых комплексов Cu(I), для которых имеют место незначительные изменения в координированном лиганде по сравнению с исходным олефином, в π -олефиновых комплексах Pd(0) в координированном лиганде происходят большие изменения: удлинение двойной связи, изменение валентных углов заместителей, сильная обратная подача электронов от металла к олефину.

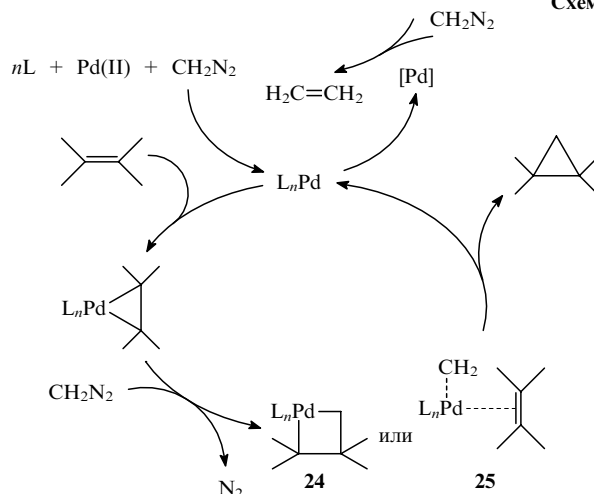
Таким образом, наблюдаемая высокая селективность циклопропанирования различных двойных связей диазометаном в присутствии соединений Pd несомненно обусловлена их высокой избирательностью в образовании и стабилизации π -олефиновых комплексов Pd(0),⁶⁸ причем, согласно данным⁶⁹, эти комплексы содержат три равноценных олефиновых лиганда. Далее можно представить себе два варианта взаимодействия π -олефиновых комплексов Pd с CH_2N_2 .

В первом случае CH_2N_2 непосредственно реагирует с поляризованной связью Pd—C π -олефинового комплекса, давая неустойчивый палладиациклобутан **24**, из которого элиминируется циклопропановый аддукт, и под действием следующей молекулы олефина регенерируется исходный π -олефиновый комплекс. При этом в качестве одного или двух лигандов могут присутствовать и другие комплексообразующие группы, например трифенилфосфитная или ацетилацетонатная.

При втором варианте CH_2N_2 замещает один из олефиновых лигандов, элиминирует молекулу N_2 и образует металл-олефин-карбеновый комплекс **25**, из которого циклопропановый аддукт получается либо непосредственно, либо через палладиациклобутановый интермедиат **24** (схема 2). Однако именно участие последнего в реакции позволяет объяснить некоторые регио- и стереоспецифичные особенности циклопропанирования олефинов диазометаном в присутствии палладиевых катализаторов.

В настоящее время известно существование как металл-олефин-карбеновых комплексов, так и металлациклобутанов,^{73,74} однако для катализируемого соединениями Cu и Pd циклопропанирования олефинов диазосоединениями участие этих интермедиатов в реакции пока остается предположительным.

Схема 2



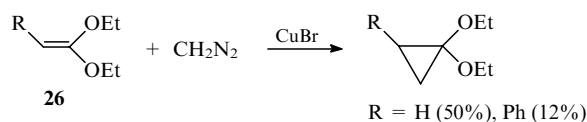
К сожалению, в реальных условиях проведения эксперимента выходы циклопропановых аддуктов определяются не только вкладом указанных механизмов циклопропанирования, но и возможностью протекания побочных реакций, связанных прежде всего с изменением активной формы катализатора. Так, главной причиной потери каталитической активности как соединений Cu, так и Pd в реакции циклопропанирования является выделение свободного металла, причем, как отмечалось выше, в первом случае это определяется легкостью образования и α -распада медьорганических интермедиатов, а во втором — применением олефинов с низкой комплексообразующей способностью. При этом основным продуктом разложения CH_2N_2 является этилен, вследствие чего использование даже многократного избытка CH_2N_2 не приводит к полному превращению олефинов в соответствующие циклопропановые аддукты.

2. Циклопропанирование олефинов диазометаном в присутствии медных катализаторов

Соединения меди, в частности CuCl и CuBr, явились одними из первых и наиболее распространенных катализаторов циклопропанирования олефинов диазометаном. Для указанных катализаторов, как правило, характерны универсальность и способность катализировать циклопропанирование как моно-, так и полизамещенных олефинов различной структуры. При катализируемом солями меди разложении CH_2N_2 практически полностью исключается возможность побочных превращений исходных олефинов и образующихся циклопропанов, а также не происходит внедрения метиленового фрагмента в C—H-связи этих соединений.^{11,12,71} Однако конверсия олефинов в циклопропаны даже при избытке прибавляемого диазометана изменяется в широких пределах и в существенной степени зависит от природы двойных связей и условий проведения эксперимента.

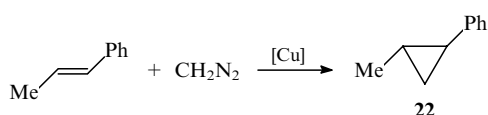
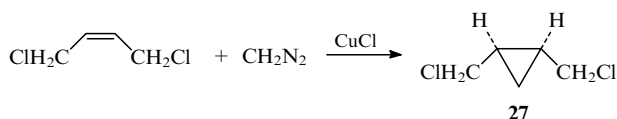
а. Циклопропанирование непредельных алифатических соединений

Впервые циклопропанирование непредельных соединений диазометаном с использованием медных катализаторов осуществили в 1959 г. Далл и Абенд,⁷⁵ исследуя взаимодействие CH_2N_2 с ацетатами кетенов **26** в присутствии CuBr в гексане.

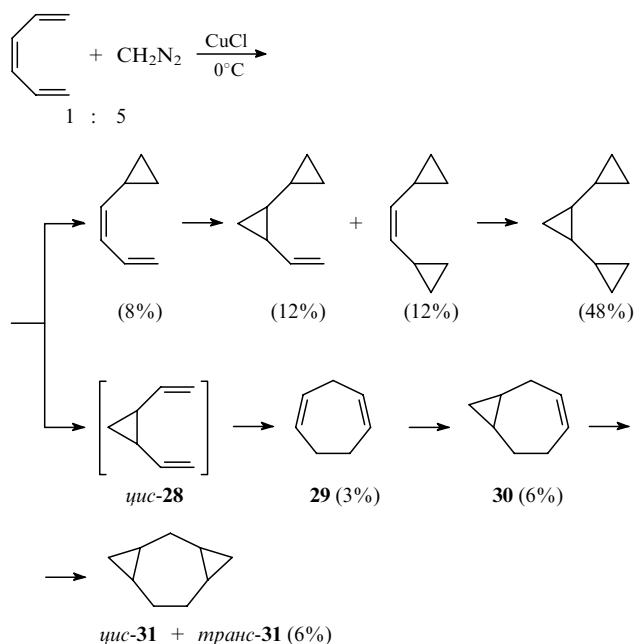


В 60-е годы появилось большое число работ, в которых метод каталитического циклопропанирования кратных связей диазометаном в присутствии соединений Cu был применен к разнообразным непредельным соединениям, содержащим как изолированные, так и сопряженные двойные связи. С целью исключения или уменьшения количества используемого растворителя, особенно при циклопропанировании полиеновых соединений, превращение которых в полициклопропаны требует большого количества CH_2N_2 , часто использовалась методика Гаспара–Рота,⁷⁶ заключающаяся в пропускании разбавленного инертным газом CH_2N_2 в олефин или его раствор в насыщенном углеводороде, содержащий каталитическое количество соли меди, при температуре около 0°C .

Каталитическое циклопропанирование олефинов диазометаном в присутствии различных соединений Cu протекает стереоспецифично с сохранением конфигурации исходного непредельного соединения. Так, взаимодействие CH_2N_2 с *цис*-1,4-дихлорбут-2-еном⁷⁷ в присутствии CuCl приводит исключительно к *цис*-1,2-бис(хлорметил)циклопропану (**27**), а циклопропанирование *транс*-пропенилбензола⁶⁷ в присутствии медного комплекса **21** — к *транс*-1-фенил-2-метилциклопропану (**22**).

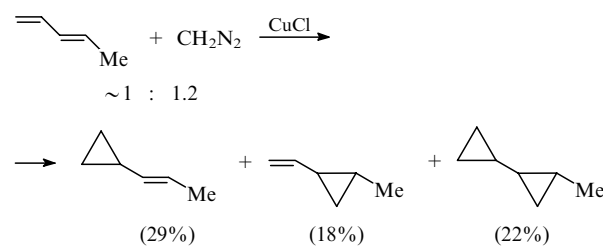
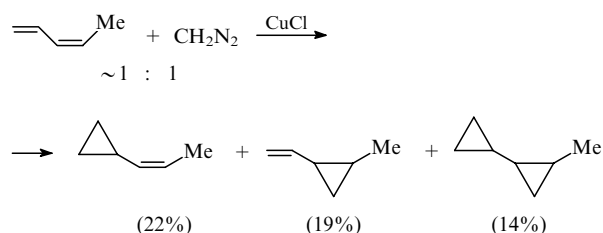


Региоселективность подобных реакций, как правило, невысока, что было отмечено на примере циклопропанирования такого высоконенасыщенного углеводорода, как гекса-1,3,5-триен.⁷⁶ Так, взаимодействие *цис*-гексатриена с CH_2N_2 в присутствии CuCl приводит к образованию всех возможных продуктов присоединения метилена к двойным связям как исходного триена, так и образующихся из него моно- и диаддуктов. При этом отсутствие в реакционной смеси *цис*-1,2-дивинилциклопропана (**28**) и образование циклических углеводородов **29–31** авторы⁷⁶ объясняют легко протекающей перегруппировкой *цис*-**28** в циклодиен **29** и его последующий циклопропанированием.

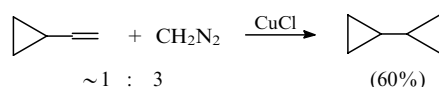


В отличие от *цис*-изомера *транс*-гексатриен дает лишь ожидаемые линейные аддукты циклопропанирования, включая и *транс*-1,2-дивинилциклопропан.⁷⁶ При этом, в обоих случаях, несмотря на избыток CH_2N_2 , полной конверсии гексатриенов не достигается.

Взаимодействие *цис*- и *транс*-пента-1,3-диенов с CH_2N_2 [†] в присутствии CuCl также протекает неизбирательно⁷⁸ (но, как и в случае других олефинов, с сохранением конфигурации двойной связи) и приводит к смеси различных продуктов циклопропанирования, причем, несмотря на предполагаемый электрофильный характер карбенового интермедиата, несколько предпочтительней циклопропанируется менее замещенная двойная связь.



В тех же условиях циклопропанирование самого винилциклопропана избытком CH_2N_2 , как и следовало ожидать, протекает достаточно гладко, что позволяет рассматривать данный способ получения бициклопропила как препаративный.⁷⁹



В работе⁶⁷ приведены константы относительной реакционной способности олефинов различной структуры по отношению к CH_2N_2 (реакцию проводили в присутствии салицилальдимината меди **21**, конверсия олефинов $\sim 10\%$):

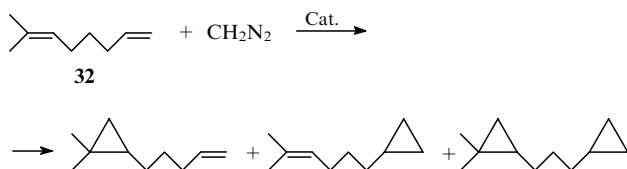
Олефин				
k_{rel}	4.52	3.46	3.32	3.32
Олефин				
k_{rel}	3.06	2.79	1	0.60

Интересные результаты по относительной реакционной способности двойных связей получены при использовании медных катализаторов, содержащих различные по основности анионы.⁶⁵ Так, пропускание CH_2N_2 в смесь 2,3-диметилбут-2-ена и гекс-1-ена, взятых в соотношении 1:1, в

[†] В ряде работ указано не абсолютное количество CH_2N_2 , а количество N-нитрозо-N-метилмочевины, использовавшейся для его генерирования. Поэтому здесь и далее при определении мольного соотношения олефин: CH_2N_2 предполагается, что CH_2N_2 образуется с выходом в среднем 55–60%.⁶⁶

присутствии каталитического количества $\text{Cu}(\text{acac})_2$ приводит к тетраметилциклопропану и бутилциклопропану в соотношении 6.7:1. Та же реакция в присутствии $\text{Cu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$ приводит к образованию указанных циклопропанов почти в обратном соотношении ($\sim 1:4$) (см. раздел III.1).

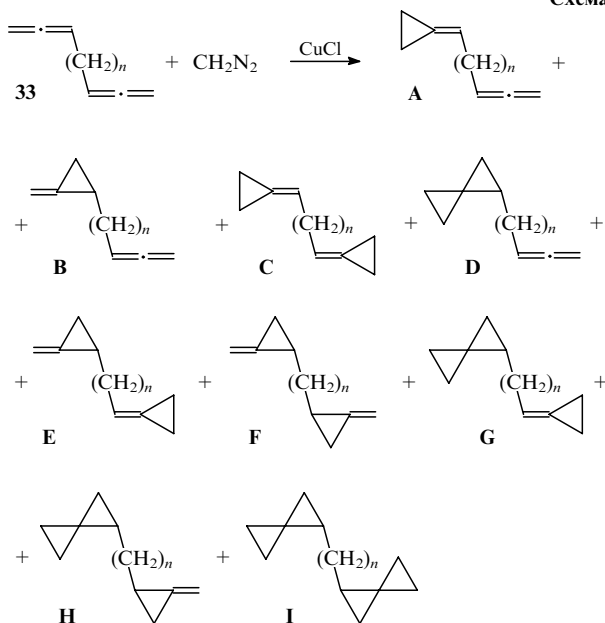
Подобная зависимость направления реакции циклопропанирования от степени замещения двойной связи и используемой соли меди проявляется и при циклопропанировании 2-метилокта-2,7-диена (**32**).⁶⁵ В присутствии ацетилацетоната меди преимущественно циклопропанируется более замещенная двойная связь, в то время как в присутствии трифлата меди — терминальная.



Cat.	Конверсия диена, %	Соотношение аддуктов
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	~ 10	6.1 : 1 : ~ 0.1
	90	10 : 1 : 6
$\text{Cu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2$	10	1 : 2 : ~ 0.1
	50	1 : 2.5 : 0.4

Наблюдаемые результаты, вероятно, связаны с неодинаковой способностью катализаторов координировать различные двойные связи: ионы меди, координированные ацетилацетонатным лигандом, практически не участвуют в образовании π -олефиновых комплексов с двойными связями, в то время как ионы меди, содержащие очень слабый нуклеофильный анион OSO_2CF_3 , способны избирательно комплексоваться с менее замещенными (или напряженными) двойными связями.^{80,81} Поэтому образующийся при разложении CH_2N_2 в координационной сфере Cu электрофильный метиленовый комплекс в первом случае будет преимущественно реагировать с более нуклеофильными (т. е. алкилированными) связями $\text{C}=\text{C}$, а во втором — с незамещенными или напряженными двойными связями, хотя и менее нуклео-

Схема 3

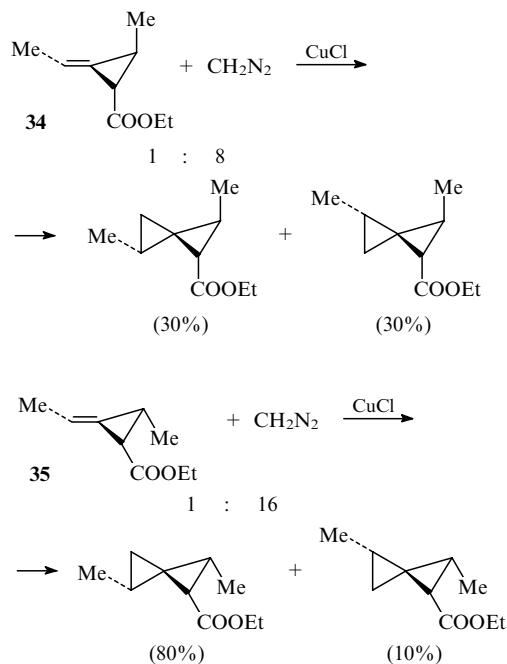


<i>n</i>	Соотношение реагентов	Выход продуктов, %								
		A	B	C	D	E	F	G	H	I
0	1 : 5	8	13	3	15	9	8	13.5	17	11.5
2	1 : 8	8	9	4	10	7	6	14	14	14

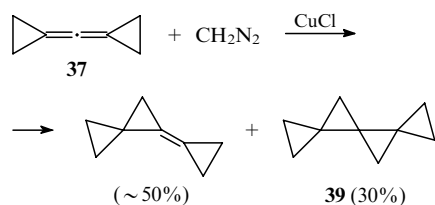
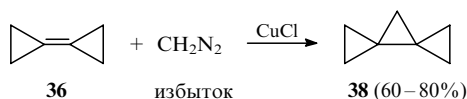
фильными, но зато более склонными к комплексообразованию с атомом металла и в силу этого легче доступными.

В ряде работ^{82–88} изучалось катализируемое солями меди взаимодействие CH_2N_2 с алленами и метиленициклопропанами. Хотя этот метод является достаточно общим для синтеза труднодоступных спиропентанов, однако часто он приводит к образованию сложной смеси соединений с относительно низкими выходами или требует использования большого избытка CH_2N_2 . Так, для превращения тетрадейтероаллена в соответствующий спиропентан при -80°C применяли более чем 10-кратный избыток CH_2N_2 ,⁸² а циклопропанирование гекса-1,2,4,5- или окта-1,2,6,7-тетраенов (**33**) (5–8)-кратным молярным избытком CH_2N_2 в присутствии CuCl приводило к образованию сложной смеси углеводородов, содержащей все возможные продукты циклопропанирования двойных связей (схема 3).^{83,84}

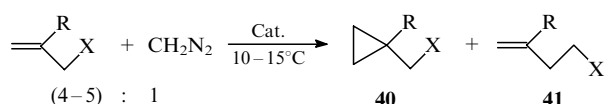
Существенно более гладко протекает в этих условиях превращение метиленициклопропанов в соответствующие спиропентановые производные. Так, каталитическое (в присутствии CuCl) циклопропанирование эфиров пропилиденциклопропанкарбоновых кислот большим избытком CH_2N_2 положено в основу синтеза этоксикарбонилспиропентанов.^{85,86} При этом каждый индивидуальный изомер исходных метиленициклопропанов, например **34** или **35**, образует два стереоизомерных спиропентана, причем пространственное расположение заместителей способно влиять на степень присоединения метилена, атакующего двойную связь с разных ее сторон.



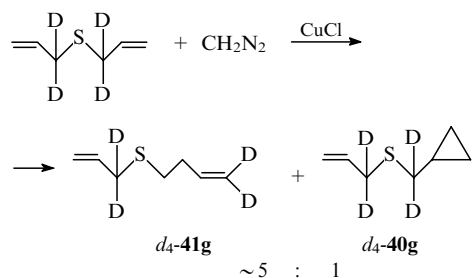
Исходя из бициклопропилидена **36** и аллена **37** Фитжер и Кона^{87,88} осуществили синтез полиспирановых углеводов **38** и **39**, состоящих исключительно из циклопропановых фрагментов, с выходами 80 и 30% соответственно. Однако, по данным авторов⁸⁹, повторивших циклопропанирование **36** в присутствии CuCl , максимальный выход **38** составлял лишь 60%. По-видимому, как и во всех предыдущих случаях, при использовании в качестве катализаторов соединений меди целевая реакция циклопропанирования оказывается весьма чувствительной к условиям ее проведения. Одной из причин потери каталитической активности CuCl при переносе метилена на двойную связь олефина, вероятно, является ее восстановление до металлической меди.



Каталитическое взаимодействие CH_2N_2 с аллильными производными в присутствии солей Cu широко изучалось Кирмсе и сотр.^{77,90–94} При этом оказалось, что в случае аллилгалогенидов, а также О- и S-аллильных производных, эта реакция приводит как к продуктам циклопропанирования двойной связи с образованием метилзамещенных циклопропанов **40**, так и к продуктам формального внедрения по связи углерод–гетероатом с образованием 4-X-бут-1-енов **41**, выход и соотношение которых существенно зависят от природы гетероатома и условий реакции (табл. 1). Так, аллилхлорид при проведении реакции в пентане преимущественно дает хлорметилциклопропан (**40a**), в то время как аллилбромид в CH_2Cl_2 — 4-бромбут-1-ен (**41b**).

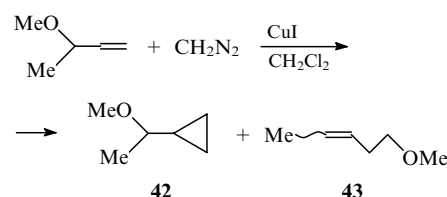
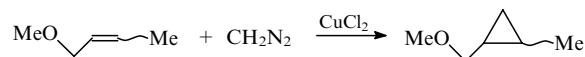


Согласно данным^{77,92}, образование гомоаллильных производных **41** протекает через стадию аллильной перегруппировки метастабильного иланда, получающегося путем присоединения метилена к гетероатому, что, в частности,

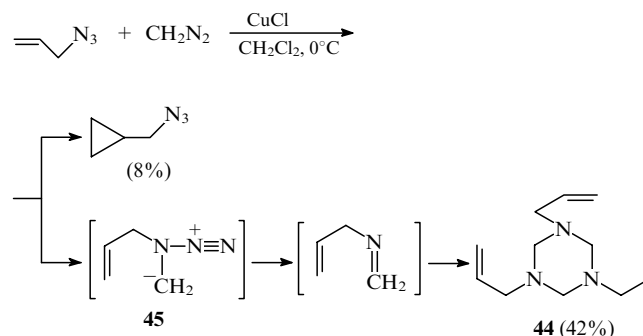


хорошо согласуется с экспериментальными данными по взаимодействию дейтерированного диаллилсульфида с CH_2N_2 , в результате которого два атома дейтерия в образовавшемся d_4 -**41g** оказываются при двойной связи.

Авторы⁹² отмечают также, что взаимодействие 1-метоксибут-2-ена с CH_2N_2 приводит лишь к циклопропанированию двойной связи, тогда как из 2-метоксибут-3-ена образуются как циклопропановый аддукт **42**, так и в значительной степени продукты аллильной перегруппировки — изомерные 1-метоксипент-3-ены (**43**).



При взаимодействии CH_2N_2 с аллилазидом в присутствии CuCl наряду с циклопропилметилазидом получается 1,3,5-триаллилгексагидро-s-триазин (**44**).⁹³ Этот элегантный синтез тримера N-аллилальдимины, вероятно, также проходит через промежуточное образование иланда **45**.

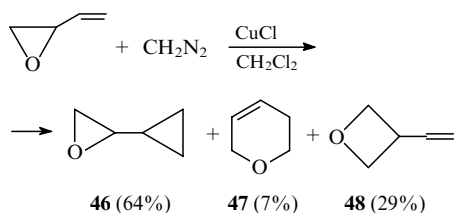


В аналогичных условиях винилоксиран и CH_2N_2 дают аддукт циклопропанирования **46**, продукт аллильной перегруппировки — 5,6-дигидропиран (**47**), а также 3-винил-оксетан (**48**), образующийся в результате формального внедрения метилена по связи C—O исходного эпоксида.⁹⁴

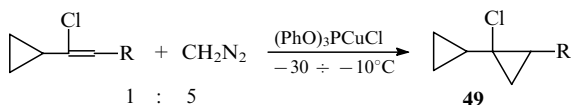
Таблица 1. Состав продуктов взаимодействия CH_2N_2 с аллильными производными (соотношение $\text{H}_2\text{C}=\text{CRCH}_2\text{X} : \text{CH}_2\text{N}_2 : \text{Cat.} \sim 5 : 1 : 0.06$)

	$\text{H}_2\text{C}=\text{CRCH}_2\text{X}$		Катализатор (Cat.)	Растворитель	Суммарный выход, %	Содержание, %		Ссылки
	R	X				40	41	
a	H	Cl	CuCl	C_5H_{12}	30	83	14	77
			CuCl ₂	C_5H_{12}	30	85	13	77
			CuCl ₂	CH_2Cl_2	31	76	19	77
b	H	Br	CuCl ₂	C_5H_{12}	17	21	79	77
			CuCl ₂	CH_2Cl_2	29	6	90	77
			(PhO) ₃ PCuCl	CH_2Cl_2	79 ^a	2	98	95
			CuCl ₂	CH_2Cl_2	30	34	59	77
c	Me	Cl	CuCl ₂	CH_2Cl_2	25	24	74	77
d	Cl	Cl	CuCl ₂	CH_2Cl_2	20	90	10	92
e	H	OMe	CuCl ₂	C_5H_{12}	25	95	5	92
f	H	OC ₃ H ₅	CuCl ₂	C_5H_{12}	35	17	83	92
g	H	SC ₃ H ₅	CuCl	C_5H_{12}	26	100	—	93
h	H	NMe ₂	CuCl	CH_2Cl_2	7	100	—	93
i	H	ONMe ₂	CuCl	Et_2O				

^a Молярное соотношение $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br} : \text{CH}_2\text{N}_2 : \text{Cat.} \sim 1 : 3 : 0.01$.

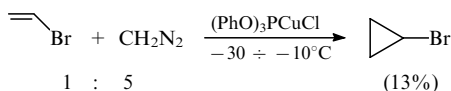


Каталитическое взаимодействие CH_2N_2 с винилгалогенидами в присутствии CuCl или $(\text{PhO})_3\text{P} \cdot \text{CuCl}$ приводит к соответствующим циклопропанам **49**, однако даже при 5-кратном мольном избытке CH_2N_2 конверсия винилгалогенидов в **49** не превышала 35%. При этом значительное количество CH_2N_2 разлагалось с образованием летучих продуктов (в основном этилена).⁹⁵

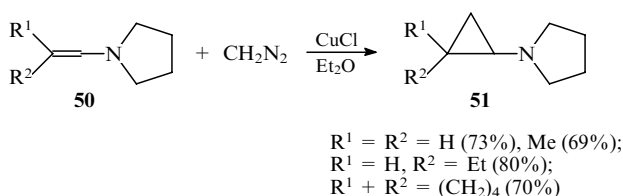


$\text{R} = \text{H}$ (35%), $\text{CH}(\text{cyclo-C}_3\text{H}_5)\text{Me}$ (24%), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (19%)

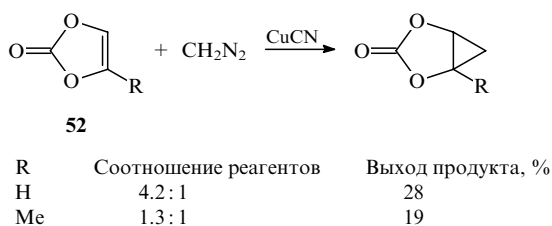
Циклопропанирование винилбромида в этих же условиях протекает с еще меньшей конверсией.⁹⁵



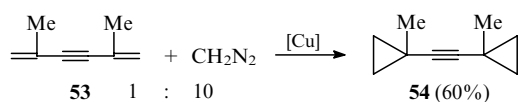
Более успешно происходило циклопропанирование виниламинов. При этом отмечалось,⁹⁶ что прибавление CH_2N_2 к смеси соответствующего виниламина **50** и 20 мол. % CuCl сопровождалось появлением красного окрашивания, исчезающего по мере расходования CH_2N_2 . Выходы циклопропиламинов **51** при использовании 3–4-кратного мольного избытка CH_2N_2 составляли после выделения 69–80%.



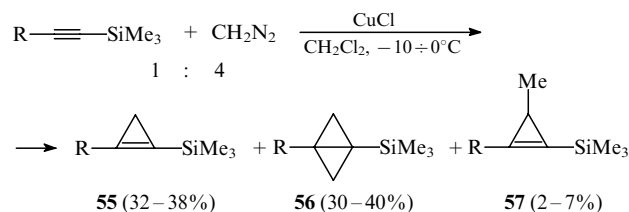
В необычных условиях осуществляли циклопропанирование диазометаном этиленкарбонатов **52**. В этом случае пары смеси CH_2N_2 с эфиром пропускали в нагретые до 110–120°C непредельные соединения **52**, содержащие в качестве катализатора CuCN .⁹⁸



Наличие в молекуле одновременно двойной и тройной углерод-углеродных связей в определенных условиях позволяет направлять процесс циклопропанирования селективно по двойным связям. Так, предложен⁹⁹ препаративный способ получения бис(1-метилциклопропил)ацетилена (**54**) взаимодействием CH_2N_2 с диенином **53** в присутствии салицилал-димината меди.

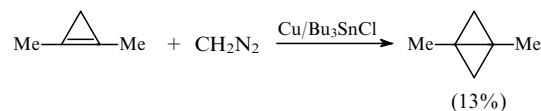


В продукте **54** тройная связь не затрагивается, несмотря на избыток диазометана. Тем не менее на примере алкил(три-метилсилил)ацетиленов с использованием CuCl или $(\text{PhO})_3\text{P} \cdot \text{CuCl}$ в качестве катализатора нам впервые удалось осуществить прямое циклометиленирование тройной углерод-углеродной связи диазометаном.^{100, 101} При этом реакция не останавливается на образовании циклопропенов **55**, а протекает дальше, приводя к накоплению в смеси соответствующих бициклобутанов **56**. Кроме того, неожиданным для данной реакции в принятых условиях явилось образование метилциклопропенов **57** в результате внедрения метилена в C–H-связь образующихся циклопропенов **55**.



$\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}, \text{cyclo-C}_3\text{H}_5$

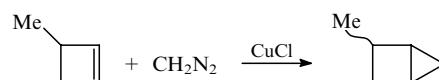
До приведенной работы единственным примером ката-литического циклометиленирования циклопропенов диазо-метаном являлось взаимодействие 1,2-диметилциклопропена с CH_2N_2 в присутствии модифицированного биметаллического катализатора $\text{Cu/Bu}_3\text{SnCl}$.¹⁰²



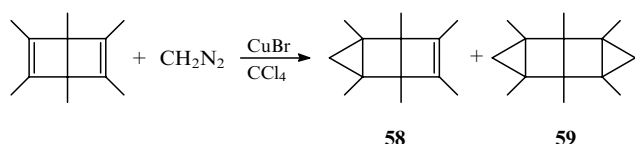
6. Циклопропанирование циклических непредельных соединений

Каталитическое разложение CH_2N_2 на медных катализаторах широко использовалось для циклопропанирования циклических и полициклических углеводородов с одной или несколькими двойными связями (сопряженными и несопряженными, эндо- и экзоциклическими), а также для направленного синтеза малостабильных или труднодоступных соединений.

Выше уже говорилось о возможности каталитического циклопропанирования C=C-связи в циклопропенах. Описано несколько примеров циклопропанирования двойных связей, содержащихся в четырехчленном цикле.^{103–105} Так, взаимодействие CH_2N_2 с 3-метилциклобутеном приводит к смеси *цис*- и *транс*-2-метилбисцикло[2.1.0]пентанов.¹⁰³

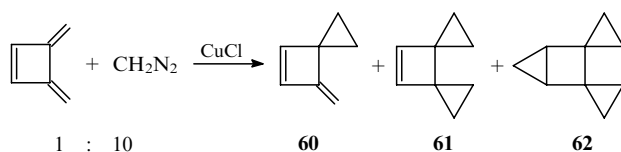


Реакцией гексаметилбисцикло[2.2.0]гекса-2,5-диена¹⁰⁴ с избытком CH_2N_2 в присутствии CuBr синтезированы три- и тетрациклические углеводороды **58** и **59**.

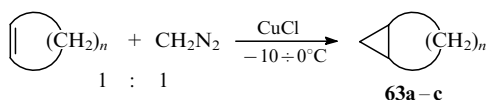


Соотношение реагентов	Выход 58 , %	Выход 59 , %
1 : 2	30	5
1 : 5	57	22

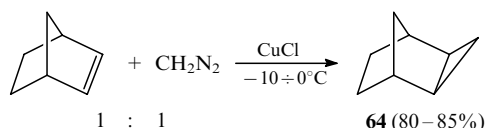
Взаимодействием 1,2-диметиленциклобут-3-ена¹⁰⁵ с CH_2N_2 получены спиранные углеводороды **60–62** (соотношение **60**:**61**:**62** равно 5.8:1:1.7). Отсутствие среди продуктов реакции моно- и диаддуктов, циклопропанированных по внутрциклической двойной связи, свидетельствует о предпочтительном циклопропанировании экзо-циклических связей в исходном триене.



Взаимодействие циклоалкенов состава $\text{C}_6\text{--C}_8$ и норборнена с CH_2N_2 в присутствии CuCl приводит к соответствующим бицикло[$n.1.0$]алканам **63** или трициклооктану **64**.⁶⁶ При этом выходы продуктов циклопропанирования в одних и тех же условиях увеличиваются при переходе от циклогексена к циклооктену и норборнену, что, вероятно, обусловлено способностью напряженных циклоолефинов стабилизировать катализатор в виде π -олефиновых комплексов.



Продукт	n	Выход, %
63a	4	20–25
63b	5	50–55
63c	6	75–80

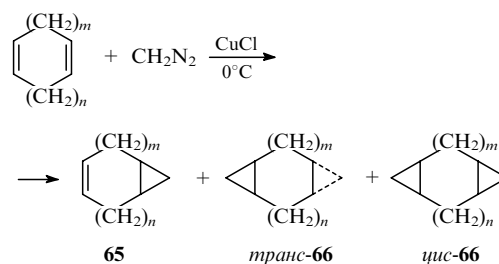


Это различие проявляется и в конкурентных реакциях (CuCl , -5°C) норборнена и циклогексена с CH_2N_2 (мольное соотношение 1:1:0.1) — степень циклопропанирования первого из них в 2.7 раза выше, чем второго. Напротив, при циклопропанировании этой же смеси циклоолефинов в присутствии $\text{Cu}(\text{acac})_2$ на любом этапе реакции образуется приблизительно равное количество циклоаддуктов **64** и **63a**, выходы которых при соотношении реагентов $\sim 1:1:2$ составляют 50–55%. При этом во всех случаях циклопропанирование наиболее эффективно протекает в начале прибавления CH_2N_2 , а затем, особенно при почернении реакционной смеси, оно сильно замедляется.⁶⁶

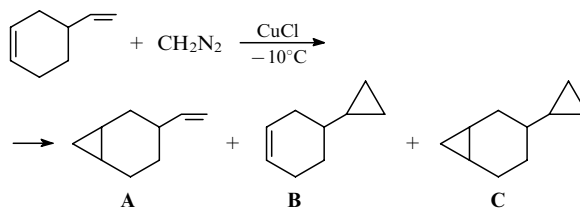
Циклопропанирование циклопентадиена,^{106, 107} циклогекса-1,3-диена,¹⁰⁸ циклогепта-1,3-диена и циклогепта-1,4-диена,⁷⁶ а также циклоокта-1,5-диена⁶⁶ в присутствии CuCl , как и следовало ожидать, приводит к смеси моно- и диаддуктов, а именно к бициклоалканам **65** и трициклоалканам **66** (табл. 2). Из несопряженных диенов трициклоалканы **66** образуются в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров ($\sim 1:1$), в то время как в продуктах двойного циклопропанирования сопряженных диенов преобладают *транс*-изомеры.

Таблица 2. Состав продуктов циклопропанирования циклических диенов диазометаном в присутствии 5–6 мол. % CuCl

Циклоолефин	Мольное соотношение олефин : CH_2N_2	Выход продуктов, %			Ссылки
		65	<i>транс</i> - 66	<i>цис</i> - 66	
m	n				
0	1	40	45	11	106
0	2	7	54	32	108
0	3	45	35	10	76
1	2	45	20	20	76
2	2	35	24	27	66

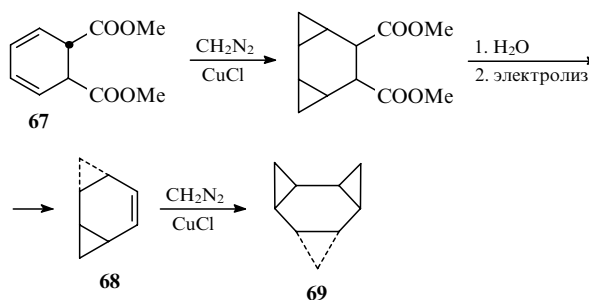


Каталитическое циклопропанирование 4-винилциклогексена в присутствии CuCl протекает как по эндо-, так и по экзоциклической двойной связи, приводя к моно- и диаддуктам, выходы которых, как оказалось, определяются не только соотношением олефина и CH_2N_2 , но и количеством используемого катализатора.⁶⁶

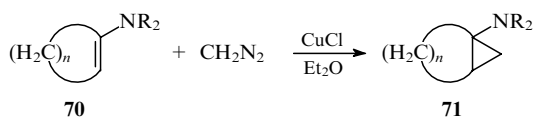


Соотношение олефин : CH_2N_2 : CuCl	Выход, %		
	A	B	C
1 : 1 : 0.03	10	~8	2–3
1 : 2 : 0.03	13	10	3–4
1 : 2 : 0.40	17	21	~20

Диазометановый метод каталитического циклопропанирования циклических двойных связей был успешно использован для направленного синтеза трисгомензола (**69**) из диметилового эфира *транс*-дигидрофталевой кислоты (**67**), который не может быть получен прямым циклопропанированием бензола вследствие легкой изомеризации первоначально образующегося норкарadiens (см. раздел IV). С этой целью циклодиен **67** действием избытка CH_2N_2 в присутствии CuCl превращали в соответствующий продукт двойного циклопропанирования, отщепляли сложноеэфирные группы и образовавшийся *транс*-трициклооктен **68** вновь циклопропанировали диазометаном в *транс*-**69**.¹⁰⁹



Циклические енамины **70**, подобно их алифатическим аналогам **50**, также достаточно успешно циклопропанируются избытком CH_2N_2 , приводя с высокими выходами к соответствующим 1-аминобицикло[*n*.1.0]алканам **71**.^{96, 110}

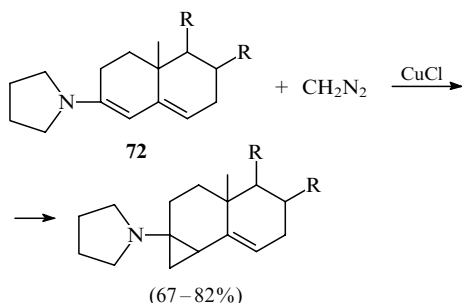


R = Me, Et; *n* = 3 (65–72%)

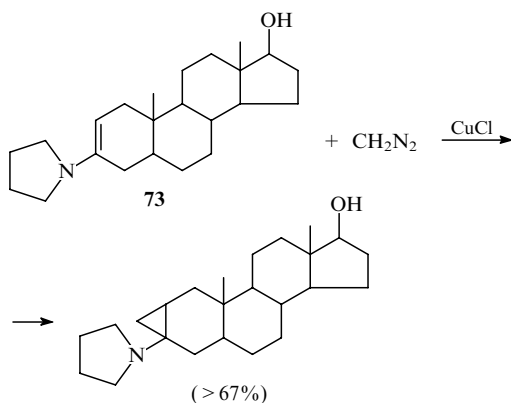
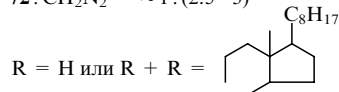
R + R = $(\text{CH}_2)_4$; *n* = 3, 4 (72–75%)

R + R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$; *n* = 3, 4 (86–87%)

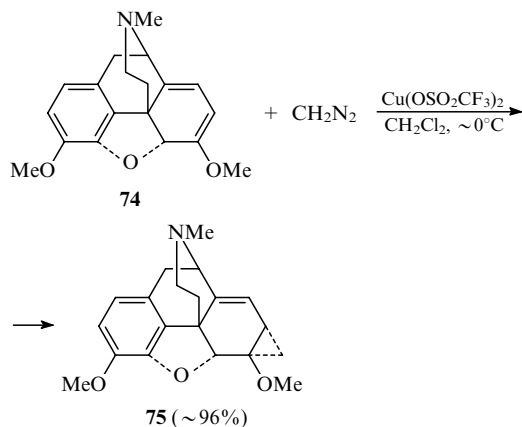
В аналогичных условиях циклопропанирование циклических диенаминов **72**, несмотря на избыток CH_2N_2 , протекает региоселективно — в основном по C=C-связи, сопряженной с атомом азота, причем, как и при циклопропанировании енамина **73**, имеет место преимущественное образование одного из геометрических изомеров.¹¹⁰



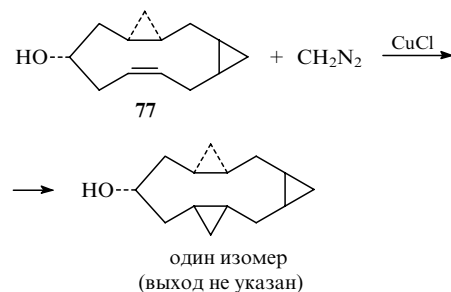
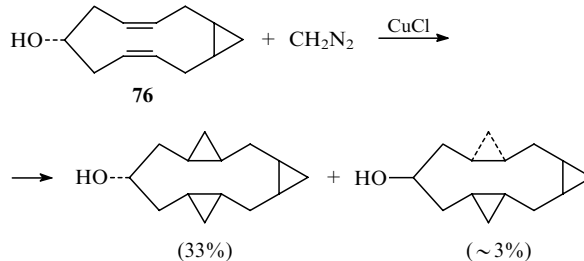
72: CH_2N_2 = ~1:(2.5–3)



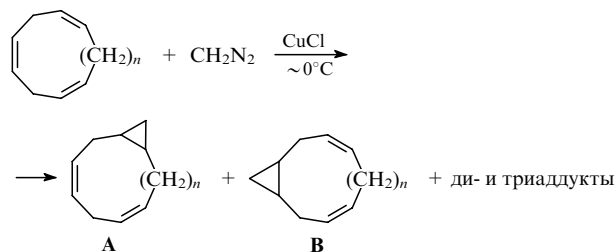
Вообще говоря, наличие объемных заместителей и конфигурация цикла в непредельном соединении могут существенно влиять на реакционную способность субстрата и стереохимический результат присоединения метиленового фрагмента к двойной связи. Кроме того, наличие в молекуле гетероатомных заместителей, способных координироваться с катализатором, также, по-видимому, оказывает влияние на направление присоединения CH_2 к двойной связи. Так, при взаимодействии тебаина (**74**) с избытком CH_2N_2 в присутствии трифлата меди обнаружена¹¹¹ высокая регио- и стереоселективность присоединения фрагмента CH_2 к связи C⁶=C⁷ тебаина **74** с образованием неизвестного ранее гидрофенантренового алкалоида **75**.



Высокая стереоселективность циклопропанирования циклических двойных связей наблюдалась также при взаимодействии непредельных спиртов **76** и **77** с избытком CH_2N_2 в присутствии CuCl.¹¹²

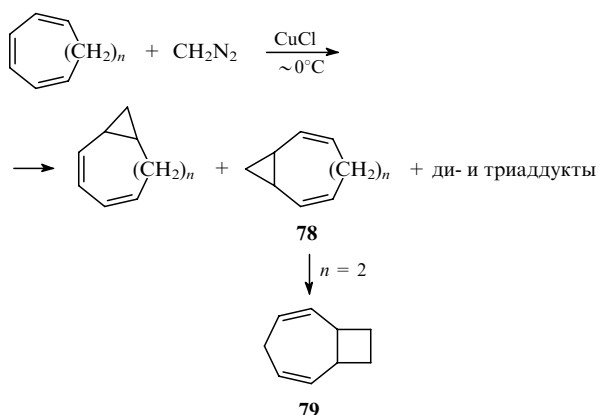


Циклические триены циклопропанируются диазометаном в присутствии CuCl аналогично циклодиенам, причем соотношение и выходы моно-, ди- и трициклоаддуктов определяются в основном количеством используемого CH_2N_2 .^{76, 113}



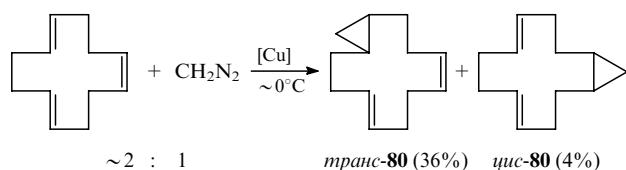
<i>n</i>	Соотношение триен : CH_2N_2	Выход аддуктов, %		
		моно	ди	три
1	1 : 2.8	34	34	13

Более того, показано,¹¹³ что аддукт **78** (*n* = 2), образующийся с выходом 3–4% при циклопропанировании циклоокта-1,3,5-триена, уже в ходе реакции изомеризуется в бициклический диен **79** (выход 8%).

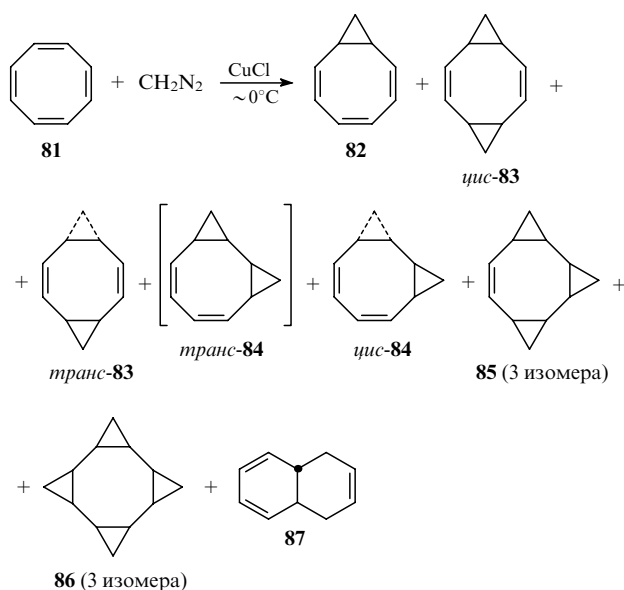


n	Соотношение триен:CH ₂ N ₂	Выход аддуктов, %		
		моно	ди	три
1	~1:4	18	45	28
2	1:2	34	31	8

При циклопропанировании непредельных соединений с различной конфигурацией двойных связей отмечается преимущественное циклопропанирование *транс*-C=C-связи. Так, взаимодействие избытка *E,Z,Z*-циклододека-1,5,9-триена с CH₂N₂ в присутствии хелатного комплекса меди **21** приводит к продуктам моноциклопропанирования **80** с соотношением *транс*:*цис* ~9:1.⁶⁷



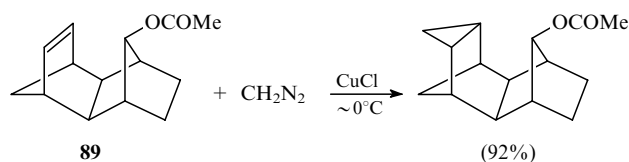
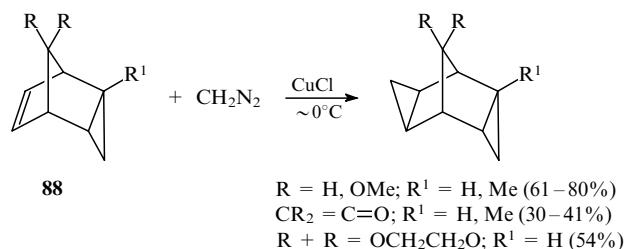
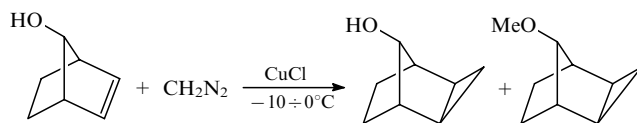
Каталитическое циклопропанирование циклооктатетраена (**81**) диазометаном в присутствии CuCl впервые было осуществлено еще в середине 60-х годов,^{114,115} однако тогда с выходом ~30% был выделен и идентифицирован лишь бицикло[6.1.0]нона-2,4,6-триен (**82**), частично продукты двой-



Соотношение 81:CH ₂ N ₂	Выход аддуктов, %						
	82	цис-83	транс-83	цис-84	85	86	87
1:1	44	3-4	2-3	8	5	1-2	~2
1:3	13	~7	~5	14	36	15-17	~3

ного циклопропанирования — *цис*-трицикло[7.1.0.0^{4,6}]дека-2,7-диен (*цис*-**83**) и трицикло[7.1.0.0^{2,4}]дека-5,7-диен (**84**) с неустановленной конфигурацией циклопропановых фрагментов. Позднее каталитическое взаимодействие **81** с CH₂N₂ было детально изучено Нефедовым и сотр.¹¹⁶ и установлена стереохимия образующихся циклопропанов. С целью более высокой конверсии **81** и **82** в три- и тетрациклоаддукты **85** и **86** реакционную смесь дважды, по мере прибавления CH₂N₂, фильтровали под аргоном и прибавляли свежую порцию CuCl (3-4 мол.%). Интересно отметить, что среди продуктов двойного циклопропанирования **83** и **84** не удалось обнаружить сопряженный диен *транс*-**84**, вероятно, в силу его легкой изомеризации в триен **87**, выделенный с выходом 2-3%.

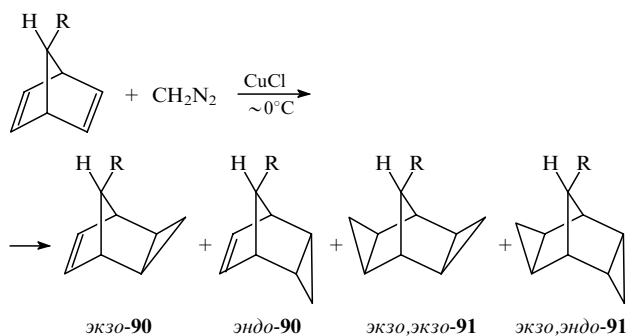
Ранее уже говорилось о достаточно эффективном циклопропанировании норборнена диазометаном в присутствии CuCl.⁶⁶ Недавно установлено,¹¹⁷ что независимо от природы катализатора [Cu(OTf)₂, CuCl, Cu(acac)₂] основным продуктом реакции является *экзо*-изомер **64**, а доля *эндо*-изомера не превышает 2%. Исключительное *экзо*-присоединение метилена к норборненовой двойной связи наблюдали и при каталитическом циклопропанировании диазометаном производных норборнена, а также других полициклических соединений, например **88** и **89**, содержащих этот фрагмент.¹¹⁸⁻¹²² Характерно, что *экзо*-циклопропанирование двойной связи происходит как при *анти*-, так и при *син*-ориентации заместителя в положении 7 бицикло[2.2.1]гептенового фрагмента, причем для оксипроизводных, наряду с циклопропанированием, отмечалось и частичное (~10%) образование соответствующих метоксипроизводных.^{119,121}



В отличие от норборненов взаимодействие CH₂N₂ с норборнадиемом и его производными в присутствии медных катализаторов протекает неселективно и приводит к смеси моно- и диаддуктов **90** и **91**, содержащих как *экзо*-, так и *эндо*-изомеры.^{117-119,123,124}

При соотношении норборнадием (R = H):CH₂N₂, равном 1:1, выходы моно- (*экзо* и *эндо*) и диаддуктов (*экзо,экзо* и *экзо,эндо*) составили соответственно 33; 15; 8 и ~4%. При R = OCOMe и OCOPh отношение *экзо*-**90**:*эндо*-**90** составляет ~5:1.

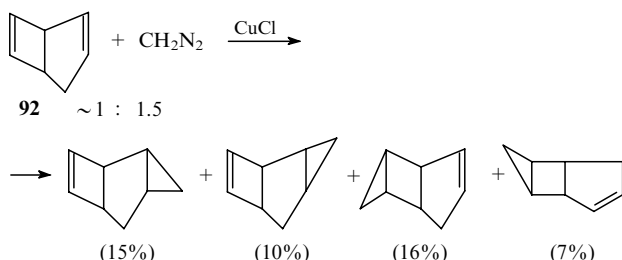
При этом оказалось, что частичное образование *эндо*-изомеров характерно не только для норборнадиемов, но и для *экзо*-трицикло[3.2.1.0^{2,4}]октена (*экзо*-**90**, R = H).¹¹⁷ Если последующее циклопропанирование *эндо*-**90** (R = H) в присутствии соединений Cu приводит исключительно к



экзо,эндо-91 (эндо,эндо-изомер не обнаружен вовсе), то циклопропанирование экзо-90 ($R = H$) в тех же условиях дает смесь изомерных диаддуктов 91 в соотношении $\sim 6:1$.

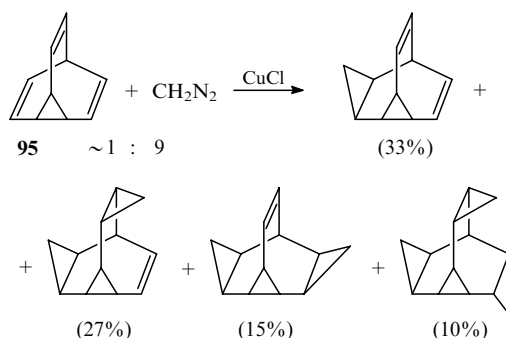
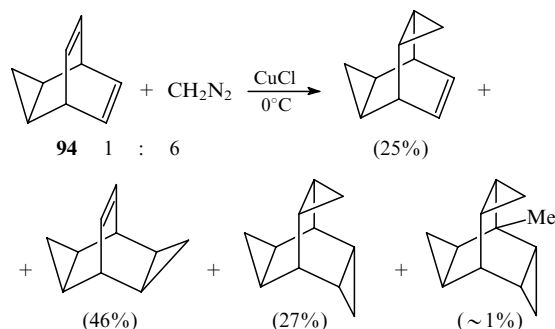
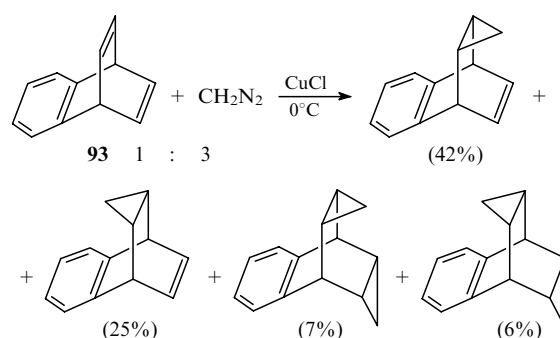
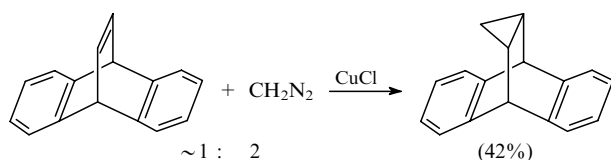
Повышенное по сравнению с норборненами содержание эндо-изомеров при циклопропанировании норборнадиена в присутствии Cu-катализаторов связано, по-видимому, с особенностями геометрии двойных связей. Так, согласно расчетам,¹²⁵ угол эндо-деформации винильных C—H-связей в норборнадиене меньше, чем в норборнене (2.3 и 4.9° соответственно), и, следовательно, для первого повышается вероятность атаки двойной связи карбеновым комплексом со стороны эндо-положения. Подробнее стереохимические аспекты присоединения метилена к норборненовой двойной связи в присутствии различных катализаторов будут рассмотрены в разделе III.3.6 (табл. 5).

Циклопропанирование несимметричного бицикло[3.2.0]-гепта-2,6-диена (92) в присутствии CuCl протекает по обоим двойным связям и дает смеси соответствующих син- и анти-изомеров, причем наряду с моноаддуктами авторы¹²⁶ наблюдали образование четырех диаддуктов с суммарным выходом $\sim 27\%$.

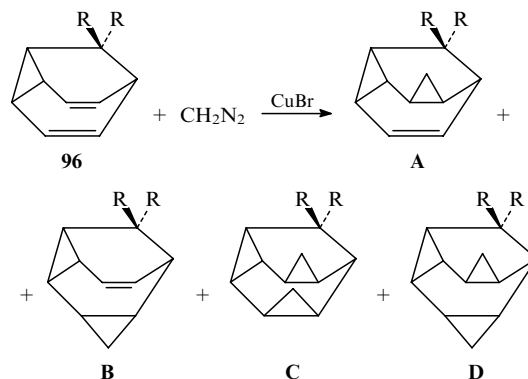


Мягкие условия циклопропанирования непредельных соединений диазометаном в присутствии соединений меди широко использовались для синтеза и изучения химических превращений циклопропановых производных бицикло[2.2.2]окта-2,5,7-триена (баррелена),^{127–130} трицикло[3.3.0.0^{2,8}]окта-3,6-диена (семибульвалена),¹²⁸ трицикло[3.3.2.0^{2,8}]дека-3,6,9-триена (бульвалена),¹³⁰ трицикло[3.3.1.0^{2,8}]нона-3,6-диена (барбаралана)^{131,132} и трицикло[5.2.1.0^{4,10}]дека-2,5,8-триена (триквиначена).¹³³

Характерно, что среди продуктов циклопропанирования бензо- (93) и гомобарреленов (94), а также бульвалена (95) не было обнаружено эндо,эндо-изомеров, соответствующих присоединению метиленовых фрагментов, ориентированных навстречу друг другу. Однако в случае диена 94 в дополнение к ожидаемым аддуктам авторы¹³⁰ обнаружили появление минорного продукта, отвечающего формальному внедрению метилена в угловую C—H-связь.

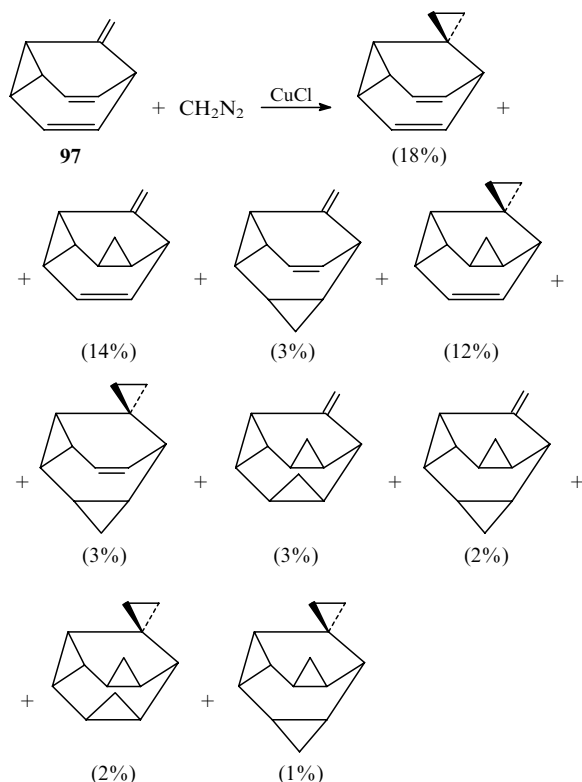


Для структуры барбаралана, как и для норборнена, также характерна высокая селективность присоединения метилена к внутрициклическим двойным связям. Так, взаимодействие трициклодиенов 96 с избытком CH_2N_2 в присутствии CuBr приводит к смеси моно- и диаддуктов со значительным преобладанием экзо-изомеров.¹³¹

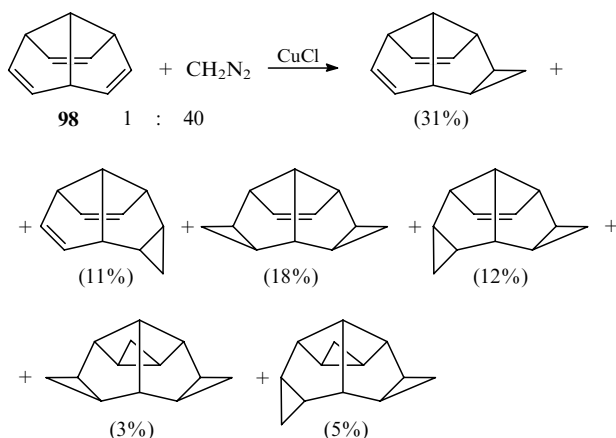


CR ₂	Выход аддуктов, %			
	A	B	C	D
C=O	43.5	0.6	43.5	2.5
	~63	2.1	4.2	0.2

Циклопропанирование 9-метиленбарбаралана (**97**) протекает более сложно из-за возможности циклопропанирования как эндо-, так и экзоциклических двойных связей и приводит к смеси 9 циклоаддуктов с различным числом и расположением циклопропановых фрагментов.¹³² Однако, как и в случае норборнадиена, в продуктах каталитического циклопропанирования полицикленов **96–98** не обнаружено углеводородов с двумя эндо,эндо-ориентированными циклопропановыми кольцами в молекуле.



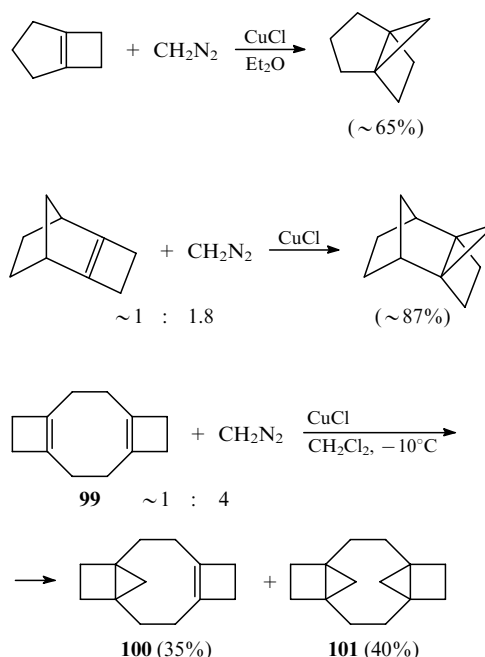
Во многих случаях выходы циклопропановых аддуктов (особенно продуктов двойного и тройного циклопропанирования) оказываются существенно ниже, чем можно было бы ожидать, исходя из количества используемого CH₂N₂ и структуры непредельных соединений. В частности, применение неоправданно большого (40-кратного) избытка CH₂N₂ имело место при циклопропанировании триквинацена (**98**)¹³³ (сравните с взаимодействием CH₂N₂ с циклооктатетраеном¹¹⁶).



Низкая конверсия олефинов в циклопропаны, вероятно, связана с быстрым изменением в ходе реакции природы катализаторов, например, с постепенным превращением

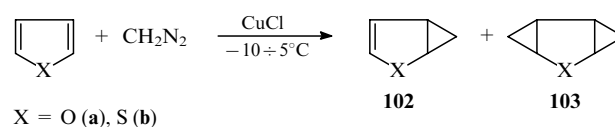
солей Cu(I) под действием диазометана в металлоорганические соединения или металлическую медь, что, согласно данным⁶⁶, существенно отражается на целевой реакции циклопропанирования.

Способность соединений меди катализировать циклопропанирование диазометаном олефинов с различной степенью замещения двойных связей, в том числе и тетразамещенных, оказалась полезной для получения труднодоступных и высоконапряженных карбоциклических пропелланов.^{134–136} В частности, взаимодействием диена **99** с CH₂N₂ в присутствии CuCl, наряду с моноаддуктом **100**, были синтезированы изомерные полициклические углеводороды **101**, содержащие два пропеллановых фрагмента в молекуле (соотношение изомеров ~6:1).¹³⁶



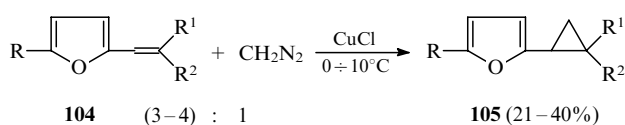
в. Циклопропанирование непредельных гетероциклических соединений

Диазометан в присутствии солей меди способен также циклопропанить двойные связи гетероциклических соединений. При этом пятичленные ненасыщенные гетероциклические соединения — фуран, тиофен, пиррол и их производные — превращаются в соответствующие би- и трициклические соединения.^{137–139} Так, взаимодействие CH₂N₂ с избытком фурана в присутствии CuBr или CuCl приводит к 2-оксабициклогексену **102a** с выходом 50–65%; при стехиометрическом соотношении реагентов наряду со **102a** с выходом ~5% образуется диаддукт **103a**. Циклопропанирование тиофена протекает менее эффективно, вероятно, из-за меньшей стабильности аддукта **102b**, выход которого по разным оценкам составляет от 6 до 22%.^{137, 138}

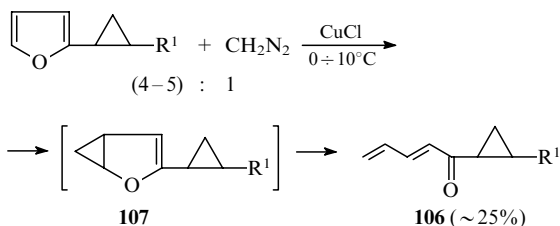


Наличие заместителей в фурановом ядре оказывает влияние как на региоселективность циклопропанирования двойных связей, так и на стабильность получающихся аддуктов. Так, взаимодействие CH₂N₂ с 2-алкенилфуранами **104** в первую очередь приводит к циклопропанированию экзоциклических двойных связей с образованием соответствующих 2-циклопропилфуранов **105**.¹⁴⁰ Однако последующее взаимо-

действие **105** ($R = H$) с CH_2N_2 в присутствии $CuCl$ дает 1-циклопропилпента-2,4-диен-1-оны **106**, по-видимому, за счет присоединения CH_2 к незамещенной двойной связи фуранового кольца и последующего раскрытия оксабициклического аддукта **107**.¹⁴⁰

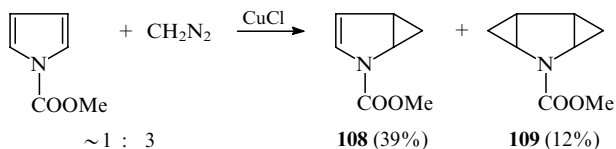


$R, R^1, R^2 = H$ и/или Me

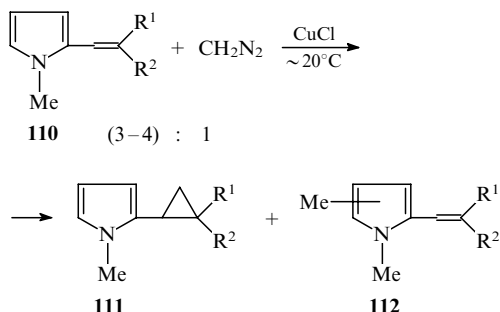


$R^1 = Me, cyclo-C_3H_5$

При каталитическом взаимодействии CH_2N_2 с N-метилпирролом в присутствии $CuCl$ вместо циклопропановых аддуктов были получены продукты формального внедрения метилена в $C-H$ связи пиррольного ядра (см. раздел VI). В то же время N-метоксикарбонилпиррол в подобных условиях с умеренными выходами образует би- и трициклические соединения **108** и **109**, причем со значительным преобладанием *транс*-изомера диаддукта **109**.^{141, 142}



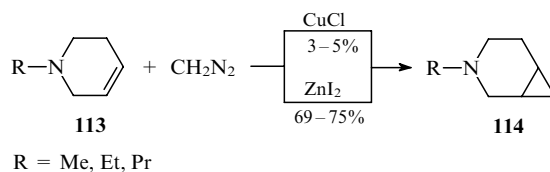
В реакциях с 2-алкенилпирролами **110** диазометан в присутствии $CuCl$ образует как циклопропановые аддукты по экзоциклической двойной связи **111**, так и продукты внедрения метилена в $C-H$ связи пиррольного ядра **112**.¹⁴³ При этом, наряду с моноаддуктами **111** и **112**, с суммарным выходом 6–10% получена сложная смесь продуктов присоединения (или внедрения) второго фрагмента CH_2 к образующимся моноаддуктам.



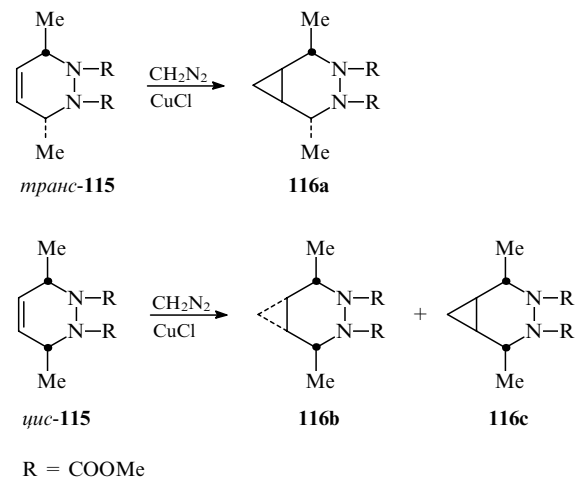
R^1	R^2	Выход 111 , %	Выход 112 , %
H	H	18	6
H	Me	6	15
Me	Me	8	18

Взаимодействие CH_2N_2 с N-алкилдегидропиперидинами **113** в присутствии 20 мол. % $CuCl$ приводит к соответствующим циклопропанам **114** с выходом лишь 3–5%.¹⁴⁴ Реакция

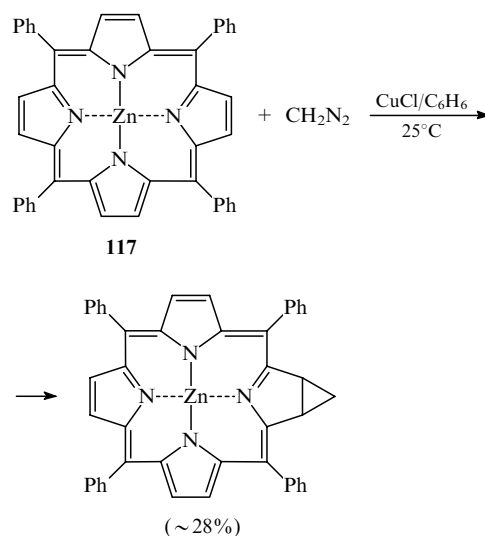
113 с избытком эфирного раствора цинкорганического реагента, полученного из CH_2N_2 и ZnI_2 , позволяет синтезировать аддукты **114** с препаративными выходами (69–75%).¹⁴⁵

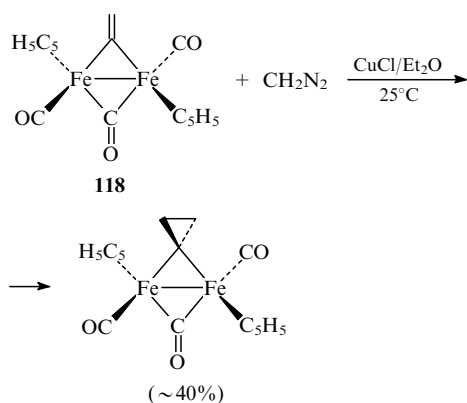


Циклопропанирование диазометаном 1,2-дизаацетилсена **115**, содержащего при атомах азота электроноакцепторные заместители, протекает более успешно и приводит в случае *транс*-**115** к единственному изомеру **116a**, а в случае *цис*-**115** — к изомерам **116b** и **116c** в соотношении $\sim 8 : 1$.¹⁴⁶



Наконец, следует отметить, что диазометан в присутствии $CuCl$ способен циклопропанить двойные связи неопределенных лигандов, входящих в состав моно- или биядерных металлокомплексных соединений, например соединений **117** и **118**.^{147, 148}





Из представленных выше результатов следует, что диазометан в присутствии соединений меди способен циклопропановывать весьма широкий круг непредельных соединений, содержащих различные по природе и степени замещения C=C-связи. Однако склонность соединений Cu к легкому «перевосстановлению» их диазометаном с образованием высокоактивной металлической меди, приводящей к интенсивному побочному разложению CH_2N_2 , и, как следствие этого, невысокая конверсия олефинов в соответствующие циклопропаны, ограничивают препаративное использование данной реакции.

3. Циклопропанирование олефинов диазометаном в присутствии палладиевых катализаторов

Без преувеличения можно сказать, что широкое препаративное применение диазометана в синтезе циклопропановых соединений из олефинов в последнее время связано с использованием в качестве катализаторов разложения CH_2N_2 различных соединений Pd. Имеющиеся в литературе сведения дают основание утверждать, что характер циклоприсоединения метилена к двойным связям в значительной степени связан со способностью исходных олефинов координироваться с атомом Pd, причем регио- и стереоселективность циклопропанирования различных двойных связей существенно отличаются от таковых при их циклопропанировании в присутствии соединений Cu.^{10, 19, 68, 70} В качестве Pd-катализаторов наиболее часто используют $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Pd}(\text{acac})_2$ и $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$.

Впервые каталитическую активность соединений Pd при циклопропанировании олефинов отметили в 1968 г. Кирмсе и Каппс,⁹² изучая взаимодействие диаллилового эфира с CH_2N_2 в присутствии бис[η-аллилпалладийхлорида]. При этом ими был получен циклопропановый аддукт **40f** с выходом 38% без примеси продукта **41f**, в отличие от катализа солями Cu. В следующем году этими же авторами⁹⁴ сообщалось о взаимодействии винилоксирана с CH_2N_2 с образованием аддуктов **46** и **47** в соотношении ~6:1. Однако в тот период эти работы еще не стимулировали исследователей к более широкому использованию Pd-катализаторов при циклопропанировании олефинов.

Значительный прогресс в циклопропанировании непредельных соединений диазометаном в присутствии соединений палладия и, прежде всего в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, связан с работами Тейси и сотр.,¹⁴⁹ осуществившими превращение стирола в фенилциклопропан с выходом ~90%, и работами Форбруггена и сотр.,^{150, 151} показавшими возможность эффективного циклопропанирования таким путем норборнена и норборнадиена, а также монозамещенных α,β-непредельных карбонильных соединений. С этого момента число работ в этой области стало резко расти.

Прежде всего было установлено, что природа палладиевого катализатора (PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $[\eta\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$,

$(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$) при проведении реакции в CH_2Cl_2 не оказывает существенного влияния на характер превращения олефинов, а выходы продуктов циклопропанирования в идентичных условиях определяются в основном природой C=C-связей.^{68, 152} Тем не менее в условиях быстрого смешения эфирного раствора CH_2N_2 с олефином и катализатором были выявлены более тонкие различия в природе катализаторов,²⁵ влияющие на выход продуктов циклопропанирования, в частности, на образование трициклооктана **64** из норборнена. Так, введение в состав $\text{Pd}(\text{acac})_2$, дающего в этих условиях наибольший выход **64**, электронодонорных лигандов, например Et_3N , Me_2S , Ph_3P и др., в соотношении $\text{Pd}(\text{acac})_2 : \text{L} = 1 : 2$ снижает выход циклопропанового аддукта с 72 до 23%.²⁵

Наблюдаемая зависимость выходов **64** от структуры используемых соединений Pd объясняется возрастанием препятствий со стороны лигандов для координации олефина, а также замедлением образования каталитически более активных низковалентных комплексов Pd при восстановлении соединений Pd(II) диазометаном (см. раздел III.1).

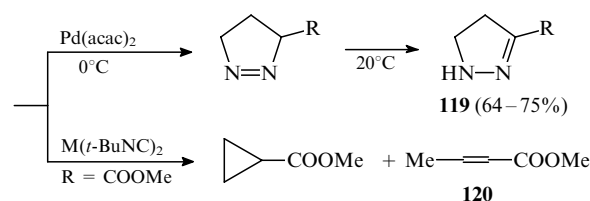
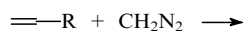
а. Циклопропанирование алифатических непредельных соединений

Многочисленными исследованиями установлено, что в ряду непредельных алифатических соединений наиболее успешно циклопропанируются диазометаном соединения с терминальными двойными связями. При этом выходы циклопропановых аддуктов определяются количеством прибавленного CH_2N_2 и в некоторых случаях составляют 88–97% при использовании 2–3-кратного избытка CH_2N_2 (табл. 3).

Следует отметить, что природа заместителей при C=C-связи заметно влияет на характер ее циклопропанирования. Так, циклопропанирование олефинов с электронодонорными заместителями непосредственно при C=C-связи, например винилэтилового эфира,¹⁵⁸ протекает с весьма низкой конверсией, в то время как циклопропанирование кислород- и азотсодержащих алильных производных происходит достаточно успешно. Кроме того, результаты по относительной реакционной способности различных непредельных соединений показали,¹⁵⁹ что стирол и аллиловый спирт в реакции циклопропанирования диазометаном в 15–20 раз активнее 1-алкенов.

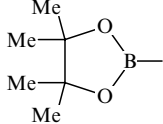
В отличие от аллилового спирта и его эфиров аллилгалогениды (аллилхлорид, аллилбромид, метилаллилхлорид) не циклопропанируются диазометаном в присутствии соединений Pd и не дают продуктов формального внедрения метилена по связи C–Hal, как это имеет место при использовании в качестве катализаторов соединений Cu.

Более сложно протекает взаимодействие CH_2N_2 с непредельными соединениями, содержащими сильные электроноакцепторные заместители (CN, COOR) при двойной связи. В этом случае возможность образования циклопропанов конструируется с легко протекающим процессом 1,3-диполярного



M	Выход $\text{C}_3\text{H}_5\text{COOMe}$, %	Выход 120 , %
Pd	0.9	24.4
Ni	66.5	20.4

Таблица 3. Циклопропанирование монозамещенных олефинов $\text{CH}_2=\text{CHR}$ диазометаном в присутствии 0.4–1.0 мол. % соединений палладия

R	Соотношение $\text{CH}_2=\text{CHR}:\text{CH}_2\text{N}_2$	Катализатор	Условия реакции ^a	Выход <i>cyclo</i> - $\text{C}_3\text{H}_5\text{R}$, %	Ссылки
<i>n</i> -C ₄ H ₉ – <i>n</i> -C ₉ H ₁₉	1 : 1	Pd(acac) ₂	A	44–60	25
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	1 : 3	Pd(OAc) ₂	A	89	153
<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁	1 : 1	Pd(acac) ₂	A	41	25
Ph, CH ₂ Ph	1 : 1	Pd(acac) ₂	A	43–46	25
CH ₂ CH ₂ COMe	1 : 1	Pd(acac) ₂	A	60	25
CH ₂ (CH ₂) ₇ COOMe	—	Pd(OAc) ₂	Б	> 60	154
CM ₂ CH ₂ COOEt	1 : 3	Pd(OAc) ₂	A	89	153
CH ₂ OH, CH ₂ OMe	1 : 2	(PhCN) ₂ PdCl ₂	Б	72–74	155, 156
CH ₂ OPh, CH ₂ OC ₆ H ₄ Br- <i>m</i>	1 : 2	(PhCN) ₂ PdCl ₂	Б	88	155, 156
CH ₂ OPh	1 : 3	Pd(OAc) ₂	A	97	153
CH ₂ OAc	1 : 2	(PhCN) ₂ PdCl ₂	Б	80	155, 156
CH ₂ NMe ₂ , CH ₂ NHPh	1 : 2	(PhCN) ₂ PdCl ₂	Б	62–68	155, 156
CH(OEt) ₂	1 : 2	(PhCN) ₂ PdCl ₂	Б	77–80	155, 156
CH ₂ NHCOMe	1 : 1.9 ^b	(PhCN) ₂ PdCl ₂	В	73	157
OEt	1 : 3	(PhCN) ₂ PdCl ₂	A	12–15	158
COOEt	~ 1 : 3	Pd(OAc) ₂	Б	82	160
	1 : 4	Pd(OAc) ₂	Б	98	161
	—	Pd(OAc) ₂	Б	92	162

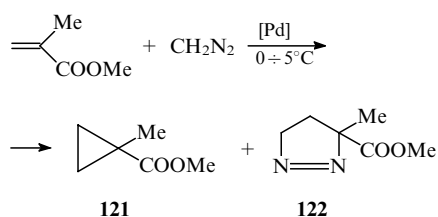
^a **Метод А.** К раствору CH_2N_2 и олефина прибавляли 0.6–1.0 мол. % катализатора при $-10 \pm 0^\circ\text{C}$. **Метод Б.** К смеси олефина и 0.4–0.8 мол. % катализатора в эфире или CH_2Cl_2 прибавляли CH_2N_2 . **Метод В.** К смеси олефина, 40–50%-ного раствора КОН, 0.2 мол. % катализатора, эфира и CH_2Cl_2 прибавляли N-нитрозометилмочевину.

^b Приведено соотношение олефина к N-нитрозометилмочевине.

циклоприсоединения CH_2N_2 , причем природа Pd-катализатора может оказывать существенное влияние на состав продуктов реакции. Так, этилакрилат и CH_2N_2 в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ с высоким выходом дают этиловый эфир циклопропанкарбоновой кислоты,¹⁶⁰ тогда как акрилонитрил и метилакрилат с CH_2N_2 в присутствии $\text{Pd}(\text{acac})_2$ образуют пиразолины **119**.²⁵ Наконец, отмечалось,⁷² что при взаимодействии CH_2N_2 с метилакрилатом в присутствии $\text{Pd}(t\text{-BuNC})_2$, наряду с циклопропановым аддуктом, получается метилкротонат **120**.

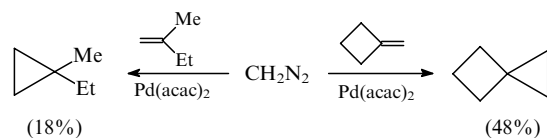
Следует отметить, что уменьшение полярности двойной связи в α,β -непредельных эфирах благоприятствует образованию циклопропановых аддуктов.

Взаимодействие CH_2N_2 с метилметакрилатом, содержащим при одном и том же углеродном атоме как донорный, так и акцепторный заместители, в основном протекает с образованием циклопропанового аддукта **121**, причем даже в присутствии $\text{Pd}(\text{acac})_2$ выход его достаточно высок по сравнению с параллельно получающимся 1-пиразолином **122**.^{25, 151}

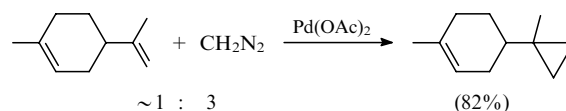


Соотношение реагентов	[Pd]	Выход 121 , %	Выход 122 , %
1 : 2.5	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	88	—
1 : 1	$\text{Pd}(\text{acac})_2$	76	15

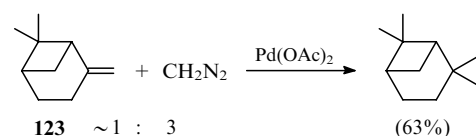
Циклопропанирование 1,1-дизамещенных двойных связей происходит и в случае *гем*-диалкилэтиленов, однако для достижения высокого выхода циклопропанов практически во всех случаях требуется использование значительного избытка CH_2N_2 .^{25, 89, 151, 153}



Соотношение олефин : CH_2N_2 = 1 : 1

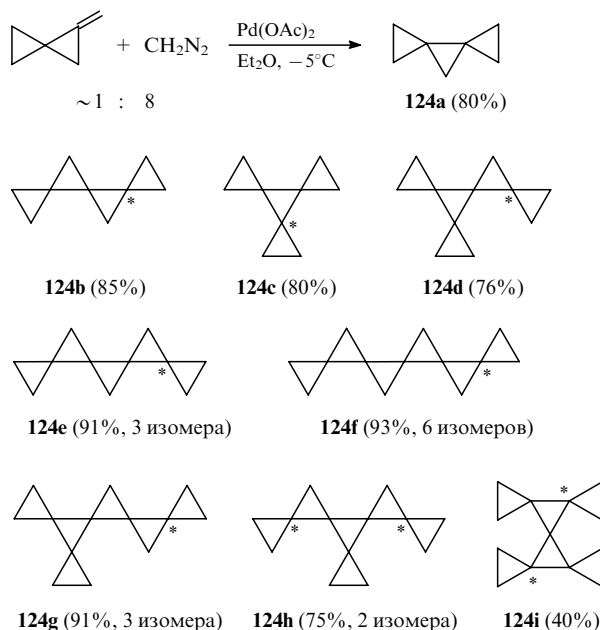


Интересно отметить, что β -пинен **123** реагирует с CH_2N_2 , давая циклопропановый аддукт с выходом 63%,¹⁵³ тогда как производные 2-метилenorборнана практически не циклопропанируются даже 4–6-кратным избытком CH_2N_2 .^{25, 163}



Циклопропанирование метиленициклопропанов диазометаном в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ является одной из стадий разработанного Зефириным и сотр.^{89, 164–168} общего метода синтеза линейных и разветвленных триангуланов **124**,

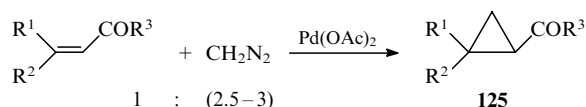
построенных из спироаннелированных циклопропановых фрагментов.



(Звездочками обозначены атомы С, содержащие в исходных метиленициклопропанах метиленовый фрагмент)

При этом, как правило, циклопропанирование соответствующих олефинов осуществлялось в однотипных условиях при использовании большого избытка эфирного раствора CH_2N_2 и 4–5 мол. % $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в качестве катализатора.

Диазометан в присутствии соединений Pd способен также циклопропановывать 1,2-дизамещенные двойные связи, однако в данном случае реакция еще более чувствительна к природе заместителей, чем для терминальных олефинов. Так, гептен-3, *цис*- и *транс*-1,2-дихлорэтилены, а также три- и тетразамещенные алкены (3-метилгептен-3, тетраметилэтилен) при взаимодействии с CH_2N_2 в присутствии соединений Pd продуктов циклопропанирования не образуют.²⁵ Напротив, α,β -непредельные карбонильные соединения в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ с хорошими выходами дают соответствующие циклопропаны **125**.

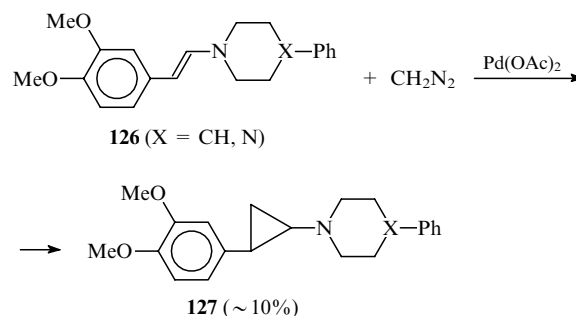


R ¹	R ²	R ³	Выход 125 , %	Ссылки
H	Ph	Ph (Me)	85–98	151
H	Ph (Me)	OEt (OMe)	89–90	151
Ph	H	OEt	85	151
H	(CH ₂) ₃ COOMe	H	80	169
H	(CH ₂) ₁₈ Me	OMe	99	154
H	MeOC ₆ H ₄	OMe	84–99	170
H	(RO) ₂ C ₆ H ₃	OMe	75–97	171
Me	Me	Me (OMe)	0	151

В отличие от интернальных алкенов, эфиры несопряженных непредельных карбоновых кислот также способны циклопропановываться диазометаном в присутствии ацетата палладия, причем их реакционная способность зависит от конфигурации двойной связи. Так, метилэлаидат, содержащий *транс*-C=C-связь более активен, чем метилолеат, содержащий *цис*-C=C-связь.¹⁵⁴

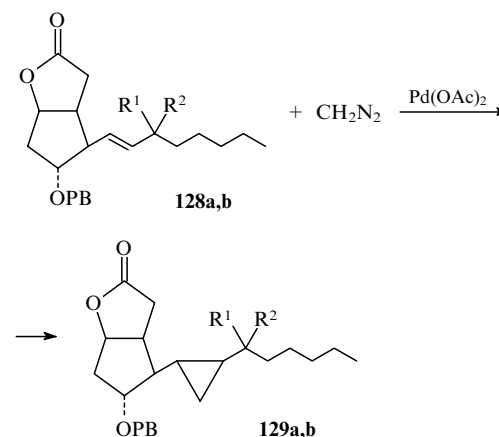
В отличие от эфиров непредельных карбоновых кислот циклопропанирование β -арилвиниламинов в присутствии Pd-катализаторов протекает менее успешно и в случае

енамина **126** приводит к циклопропановому аддукту **127** с выходом лишь 10%.¹⁷²



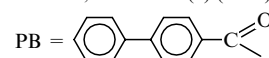
В этой реакции соединения Pd, по-видимому, менее эффективны, чем CuCl .¹¹⁰

Каталитическое взаимодействие CH_2N_2 с непредельными соединениями позволяет синтезировать некоторые простогландиновые препараты, содержащие циклопропановое кольцо.¹⁷³ При этом, при циклопропанировании оксипроизводного **128b**, содержащего, в отличие от аллилового спирта, дизамещенную двойную связь,¹⁵⁵ наряду с циклопропановым аддуктом **129b** (выход ~20%) образуется метокси-производное **129** (R¹ = H, R² = OMe).

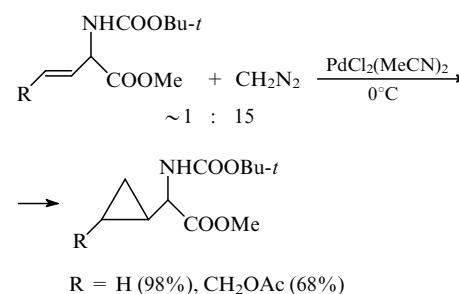


CR¹R² = C=O (**a**) (92%)

R¹ = H, R² = OH (**b**) (20%)



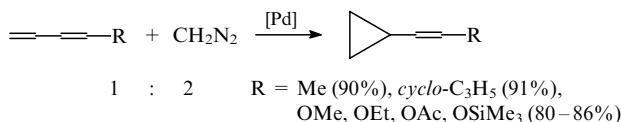
На основе каталитического циклопропанирования непредельных соединений диазометаном в присутствии соединений Pd разработан также способ получения циклопропил-L-аланинов и их производных — полупродуктов в синтезе пищевых добавок, лекарственных веществ и пестицидов.^{174, 175}



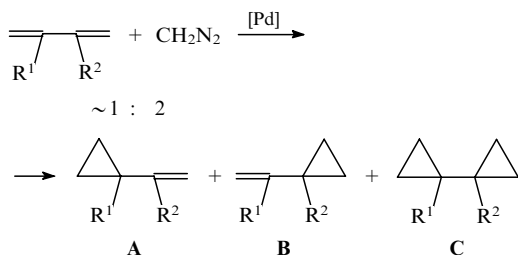
Регioselectивность циклопропанирования различных двойных связей и возможность получения полициклопропа-

новых аддуктов наиболее четко проявляется при взаимодействии CH_2N_2 с диенами и триенами.

Циклопропанирование таких 1,3-диенов, как пиперилен,^{25, 68} 1-циклопропил- и 1-алкоксибутадиены,^{25, 156, 158} в присутствии $\text{Pd}(\text{acac})_2$ или $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ протекает по терминальной двойной связи и уже при (1.5–2)-кратном избытке CH_2N_2 приводит к соответствующим винилциклопропанам с высокими выходами.

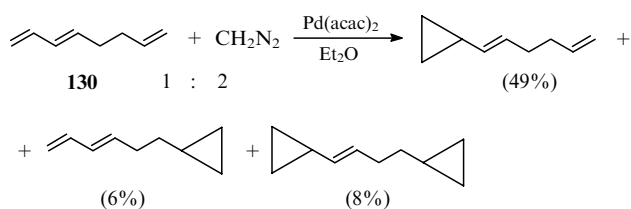


В аналогичных условиях циклопропанирование изопрена происходит менее селективно, хотя и сохраняется тенденция преимущественного образования циклопропанов по менее замещенной C=C-связи.⁶⁸ В этом случае, а также при взаимодействии бутадиена и 2,3-диметилбутадиена²⁵ с избытком диазометана происходит циклопропанирование и второй двойной связи, сопровождающееся частичным образованием соответствующих бициклопропилов, что согласуется с общей закономерностью циклопропанирования терминальных двойных связей алкенов.

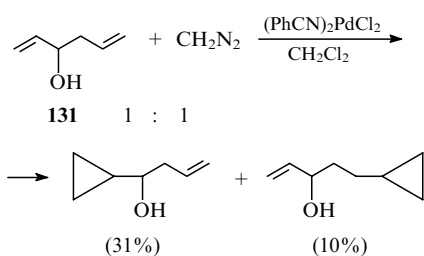


R ¹	R ²	Выход аддуктов, %		
		A	B	C
H	H	67	—	29
H	Me	70	12	9
Me	Me	65	—	15

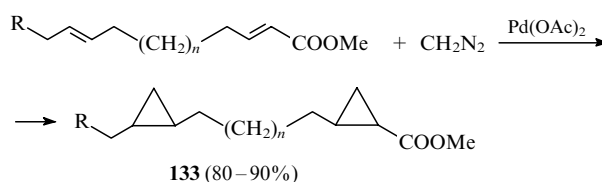
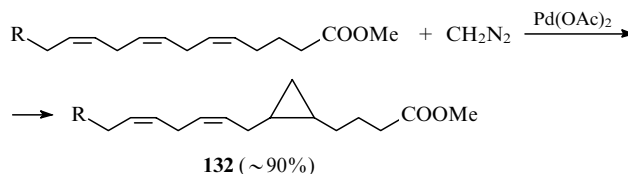
Терминальная винильная группа, сопряженная с двойной связью, как, например, в окта-1,3,7-триене (**130**), оказывается в ~8 раз активнее, чем терминальная несопряженная.²⁵



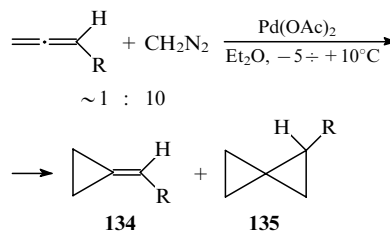
Каталитическое взаимодействие CH_2N_2 с гекса-1,5-диен-3-олом (**131**), содержащим различные терминальные двойные связи, обуславливает преимущественное циклопропанирование аллильной C=C-связи по сравнению с гомааллильной.¹⁵⁵



Реакционная способность вицинально замещенных двойных связей зависит как от их расположения в линейной углеводородной цепи, так и от их конфигурации. Так, циклопропанирование производных арахидоновой кислоты, содержащей *cis*-двойные связи, протекает только по ближайшей к карбоксильной группе C=C-связи с образованием циклопропановых аддуктов **132**, в то время как циклопропанирование эфиров *trans*-полинепредельных кислот с хорошими выходами дает полициклопропановые аддукты **133**.¹⁷⁶

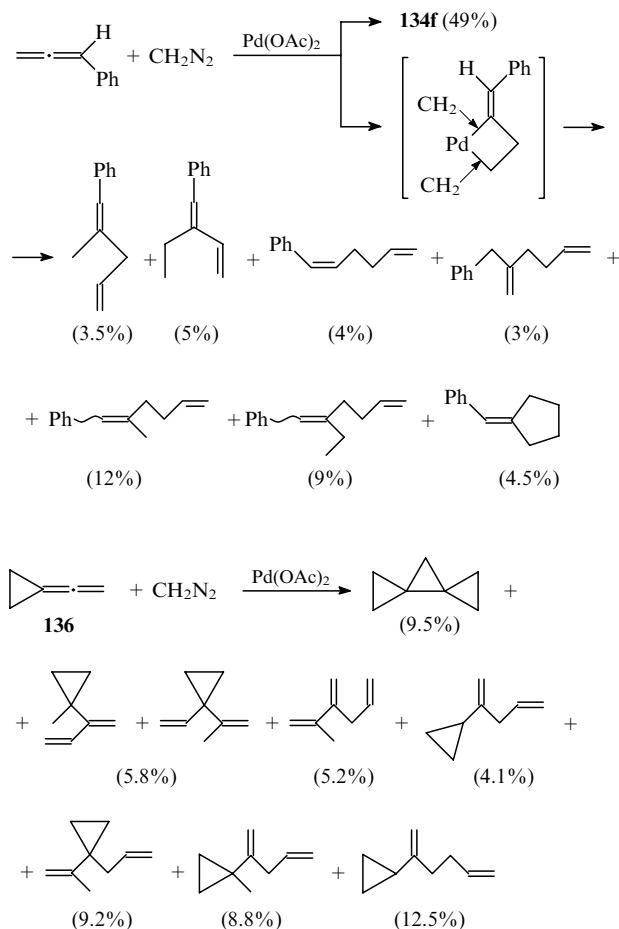


Циклопропанирование алленов диазометаном в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ наиболее успешно протекает при прибавлении катализатора к эфирному раствору аллена и CH_2N_2 , взятому в большом избытке.¹⁷⁷ При этом реакция протекает достаточно селективно с образованием аддуктов по наименее замещенной двойной связи. Однако при циклопропанировании алка-1,2-диенов, наряду с мооаддуктами **134**, получают и соответствующие спироопентаны **135** (выходы до 60%),^{177, 178} что указывает на возможность циклопропанирования в присутствии соединений Pd трехзамещенных двойных связей.

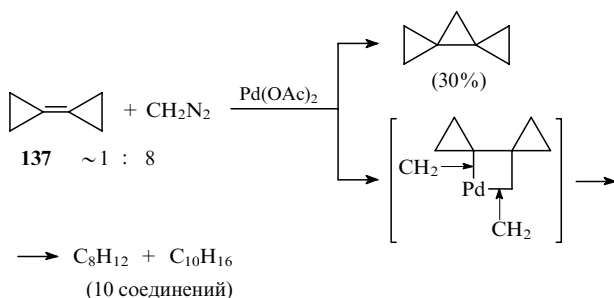


Соединение	R	Выход 134 , %	Выход 135 , %
a	Bu	67	25
b	CH ₂ CH ₂ OH	~2	60
c	CH ₂ CH ₂ OAc	34	56
d	CH ₂ CH ₂ Br	63	27
e	CH ₂ CH ₂ OTs	78	—
f	Ph	49	—

При изучении взаимодействия CH_2N_2 с фенилалленом (~10 : 1) и винилиденциклопропаном (**136**) (~20 : 1) в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ обнаружена необычная реакция олигометиленирования, приводящая к включению в молекулу нескольких эквивалентов метилена с образованием сложной смеси непредельных углеводородов.^{179, 180} При этом использование меньшего относительного количества CH_2N_2 дает ту же смесь продуктов и примерно в таком же соотношении, как и при избытке CH_2N_2 ,¹⁷⁹ что, вероятно, обусловлено возможностью образования их из одних и тех же интермедиатов.

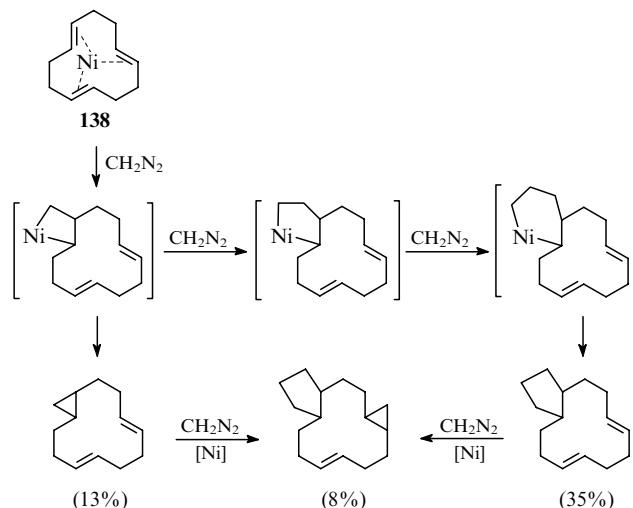


Аналогичная реакция олигометилирования протекает и в случае бициклопропилидена **137**, что, с одной стороны, свидетельствует о возможности циклопропанирования диазометаном тетразамещенной двойной связи в присутствии соединений Pd,¹⁸¹ а с другой, — о возможности существования палладиациклических интермедиатов, стабилизированных спиросопряженным циклопропановым кольцом и способных последовательно реагировать с несколькими эквивалентами метилена до их распада на соответствующие углеводороды, в основном сохраняющие бициклопропильный фрагмент.



Полученные результаты согласуются с обнаруженной ранее нетривиальной реакцией CH₂N₂ с *транс,транс,транс*-циклододека-1,5,9-триенником (**138**), в результате которой были получены не только продукты циклопропанирования, но и продукты триметилирования, превращающиеся в соединения с конденсированным пятичленным циклом.¹⁸² Формирование циклопентановых соединений свидетельствует о протекании реакции через стадию образования металлациклобутанового фрагмента, последующее внедрение метилена по связи Ni—C которого и приводит к циклопентановым производным. Отсутствие циклобутанового

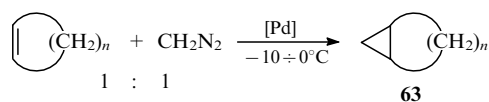
аддукта обусловлено, по-видимому, различной устойчивостью четырех-, пяти- и шестичленных металлациклов, в частности, большей устойчивостью никелациклопентанов (которые нацело реагируют с CH₂N₂) по сравнению с двумя другими, содержащими нечетное число атомов углерода в цикле и легко элиминирующими их в виде соответствующих циклоалкановых аддуктов.



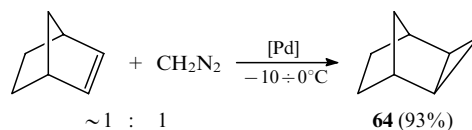
6. Циклопропанирование циклических непредельных соединений

Широкие перспективы получения различных циклопропановых соединений открывает возможность циклопропанирования диазометаном циклических непредельных соединений. При этом природа двойных связей, определяемая прежде всего степенью напряженности циклической системы, оказывает существенное влияние на характер их циклопропанирования.

Так, в ряду следующих циклоолефинов — циклогексен, циклопентен, циклооктен, норборнен — в одних и тех же условиях (например, при равном пропускании эквивалентного количества CH₂N₂ в раствор олефина в присутствии 0.1–0.5 мол.% Pd-катализатора в CH₂Cl₂ при –10÷0°C) выходы продуктов циклопропанирования повышаются соответственно с 15 до 95%.⁶⁸ При этом использование в качестве катализаторов PdCl₂, Pd(OAc)₂, (PhCN)₂PdCl₂, [η-C₃H₅PdCl]₂, как и в случае монозамещенных олефинов, практически не оказывает существенного влияния на выходы циклоаддуктов.



Продукт	n	Выход, %
63a	4	10–15
63b	5	78–82
63c	6	90–92



Взаимодействие смеси циклогексена и норборнена с CH₂N₂ в присутствии (PhCN)₂PdCl₂, в отличие от соединений Cu, протекает региоселективно и приводит к почти полному превращению норборнена в аддукт **64** без заметного циклопропанирования циклогексена. Кроме того,

Таблица 4. Циклопропанирование норборненовых производных диазометаном в присутствии 0.3–1.2 мол. % соединений палладия в эфире

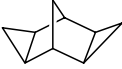
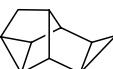
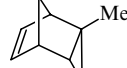
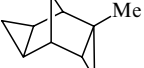
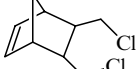
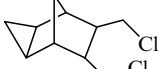
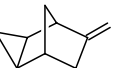
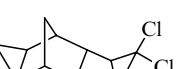
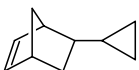
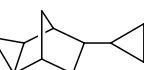
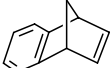
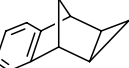
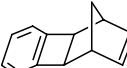
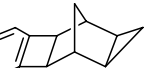
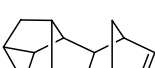
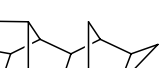
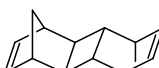
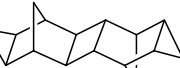
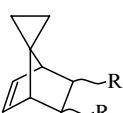
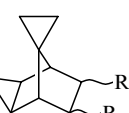
Непредельное соединение	Соотношение олефин : CH ₂ N ₂	Катализатор	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки
	1 : 4.6 ^a 1 : 1	Pd(OAc) ₂ (PhCN) ₂ PdCl ₂ ^b	 <i>экзо,экзо-91a</i>	63 94	150 68
	1 : 7 ^a	Pd(OAc) ₂		~90	184
	1 : 1	Pd(acac) ₂		54	25
	1 : 2	Pd(acac) ₂ ^b		~100	109
	~1 : 3 ^a	Pd(OAc) ₂		88	185
	~1 : 7 ^a 1 : 2	Pd(OAc) ₂ Pd(acac) ₂		70 88	163 25
	~1 : 7 ^a	Pd(OAc) ₂		80	163
	~1 : 9 ^a	Pd(OAc) ₂		85	186
	~1 : 6 ^a	Pd(OAc) ₂		90	187
	—	[η-C ₃ H ₅ PdCl] ₂		~100	188
	1 : 10	[η-C ₃ H ₅ PdCl] ₂		95	188
	(<i>экзо,экзо-139</i>) 1 : 3 (<i>эндо,экзо-139</i>) 1 : 3 (<i>экзо,эндо-139</i>) 1 : 3 (<i>эндо,эндо-139</i>) 1 : 3	Pd(acac) ₂ Pd(acac) ₂ Pd(acac) ₂ Pd(acac) ₂		78 93 82 60	189 189 189 189
	(<i>экзо,экзо-140</i>) 1 : 6 (<i>экзо,эндо-140</i>) 1 : 6 (<i>эндо,эндо-140</i>) 1 : 6	Pd(acac) ₂ Pd(acac) ₂ Pd(acac) ₂		~65 80 87	189 189 189
 R = H R = Cl	1 : 1 1 : 7 ^a	Pd(acac) ₂ ^b Pd(OAc) ₂	 <i>экзо-141</i> (R = H)	62 85	25 190
	1 : 7 ^a	Pd(OAc) ₂		65	190
	1 : 7 ^a	Pd(OAc) ₂		70	190

Таблица 4 (окончание)

Непредельное соединение	Соотношение олефин : CH ₂ N ₂	Катализатор	Продукт реакции	Выход, %	Ссылки
	1 : 7 ^a	Pd(OAc) ₂		75	190
	1 : 7 ^a	Pd(OAc) ₂		80–85	191

R = H, Cl

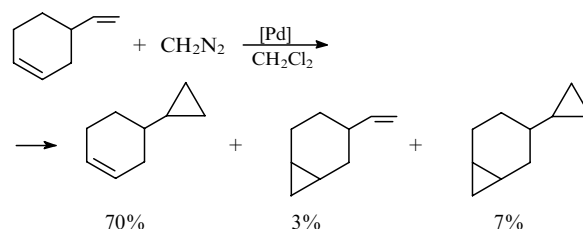
^a Приведено мольное соотношение олефин : нитрозометилмочевина.^b Растворитель — CH₂Cl₂

характерной особенностью Pd-катализаторов является способность их вести реакцию в условиях повышенной концентрации CH₂N₂ и сохранять высокую активность при циклопропанировании напряженных олефинов практически до их полной конверсии в циклопропаны. Эти результаты, несомненно, указывают на приоритетное образование π-олефиновых комплексов в реакции циклопропанирования непредельных соединений с участием Pd-катализаторов.⁶⁸

В настоящее время без преувеличения можно сказать, что циклопропанирование полицикленов диазотаном, катализируемое соединениями Pd, является одним из самых перспективных методов синтеза полициклических углеводородов норборнанового ряда с аннелированным циклопропановым фрагментом в молекуле (табл. 4). В работе¹⁵⁹ изучена относительная реакционная способность некоторых непредельных соединений в реакции с CH₂N₂ в присутствии Pd-катализаторов — Pd(OAc)₂, Pd(acac)₂ и (PhO)₃P · PdCl₂ — и показано существенное различие в скоростях циклопропанирования норборненовых и алифатических моно- и дизамещенных двойных связей.

Соединение				
<i>k</i> _{rel}	2.3–3.8	1.7–2.5	1.1–1.3	1
Соединение				
<i>k</i> _{rel}	~0.87	0.55–0.8	~0.2	0.18–0.24
Соединение				
<i>k</i> _{rel}	0.18–0.26	R = Me, cyclo-C ₃ H ₅ 0.08–0.10		
Соединение				
<i>k</i> _{rel}	0.02–0.08	0.01–0.02	~0.001	

При этом замещенная норборненовая двойная связь оказывается более активной, чем терминальная алифатическая,^{159, 183} которая, в свою очередь, на порядок реакционноспособнее циклогексена, что наглядно иллюстрируется каталитическим циклопропанированием 4-винилциклогексена.⁶⁸



В работе¹¹⁷ проведено исследование стереохимии присоединения метилена, генерируемого каталитическим разложением CH₂N₂, к некоторым норборненовым углеводородам; сравнительная оценка экзо- и эндо-циклопропанирования двойных связей приведена в табл. 5. Полученные результаты в совокупности с другими данными по циклопропанированию норборненовых производных в присутствии различных катализаторов на основе соединений Pd подтверждают высокую стереоселективность образования экзо-аддуктов (доля эндо-изомеров не превышает 1.5%). При использовании же в качестве катализаторов соединений Cu и особенно Rh₂(OCOCF₃)₄ наблюдается образование эндо-изомеров, количество которых существенно возрастает при переходе от норборнена к норборнадиену и достигает 36–42%.¹¹⁷

экзо-Стереоселективность циклопропанирования норборненов под действием Pd-катализаторов связана, вероятно, со способностью норборненов первоначально образовывать координированные π-комплексы с центральным атомом металла, реагирующие далее с CH₂N₂.^{68, 70} При этом в связи с эндо-деформацией винильных атомов водорода (угол отклонения связей C–H от плоскости C–CH=CH–C норборненового фрагмента составляет 3–5°)^{125, 192} эта координация, несомненно, весьма чувствительная к электронному состоянию двойной связи, протекает исключительно в экзо-положение. В случае медных и особенно родиевых катализаторов атака на двойную связь осуществляется металл-карбеновыми комплексами, в результате чего взаимодействие карбенового центра с двойной связью оказывается менее чувствительным к ее электронному состоянию и частично протекает в эндо-положение.

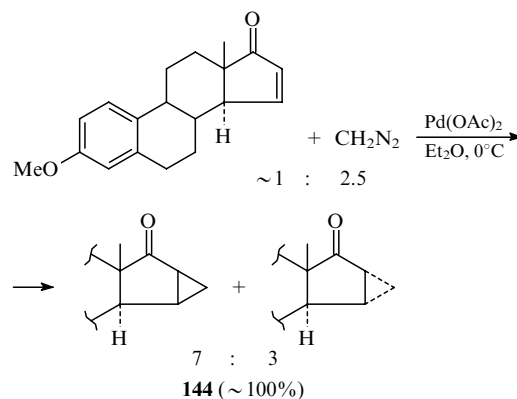
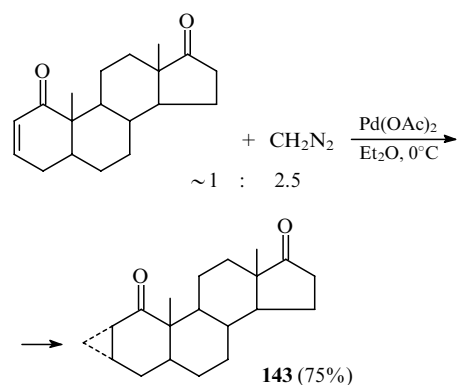
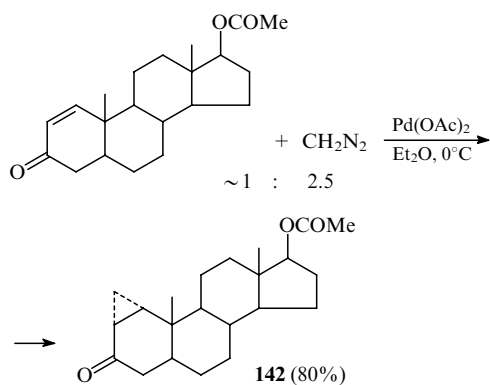
Повышенное содержание эндо-изомеров при циклопропанировании норборнадиена (по сравнению с норборненами) в присутствии Cu- и Rh-катализаторов также, по-видимому, связано с особенностями геометрии двойных связей. Так, согласно расчетам,¹²⁵ угол эндо-деформации винильных C–H-связей в норборнадиене меньше, чем в норборнене (2.3 и 4.9° соответственно) и, следовательно, для первого

Таблица 5. Стереохимия циклопропанирования норборненовых углеводородов диазометаном под действием различных катализаторов (0.5–1.0 мол. %)

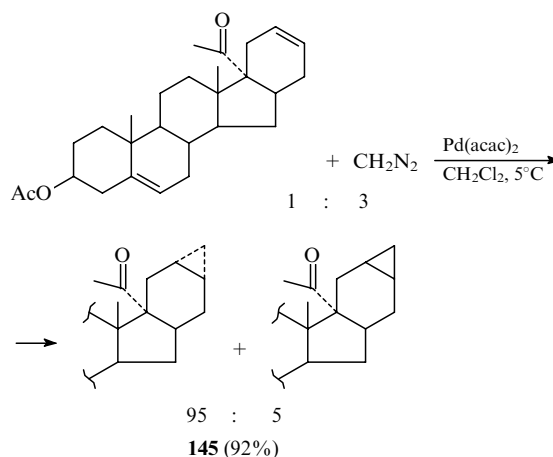
Исходный олефин	Продукты реакции	Соотношение <i>экзо</i> - и <i>эндо</i> -изомеров (суммарный выход изомеров, %)						
		Pd(acac) ₂	(PhCN) ₂ PdCl ₂	Pd(OAc) ₂	Cu(OTf) ₂	CuCl	Cu(acac) ₂	Rh ₂ (OCOCF ₃) ₄
	<i>экзо</i> - и <i>эндо</i> - 64	100 : 0 (87)	100 : 0 (81)	100 : 0 (78)	98 : 2 (73)	97 : 3 (58)	97 : 3 (38)	90 : 10 (18)
	<i>экзо</i> - и <i>эндо</i> - 141	100 : 0 (32)	100 : 0 (36)	99 : 1 (18)	99 : 1 (23)	97 : 3 (38)	98 : 2 (18)	77 : 23 (20)
	<i>экзо,экзо</i> - и <i>экзо,эндо</i> - 91 (R = H)	99 : 1 (83)	100 : 0 (90)	99 : 1 (71)	95 : 5 (56)	86 : 14 (78)	96 : 4 (55)	74 : 26 (20)
	<i>экзо</i> - и <i>эндо</i> - 90 (R = H)	99 : 1 (52)	99 : 1 (54)	99 : 1 (48)	75 : 25 (34)	70 : 30 (48)	64 : 36 (36)	58 : 42 (19)
	<i>экзо,экзо</i> - и <i>экзо,эндо</i> - 91 (R = H)	98 : 2 (16)	99 : 1 (16)	98 : 2 (14)	72 : 28 (9)	65 : 35 (12)	62 : 38 (9)	53 : 47 (4)

повышается вероятность атаки двойной связи карбеновым комплексом со стороны *эндо*-положения. Такое объяснение, по-видимому, справедливо и для многих других реакций циклоприсоединения с участием норборнадиена, сопровождающихся образованием смеси *экзо*- и *эндо*-изомеров.

Циклопропанирование незамещенной двойной связи в пяти- и шестичленных циклах, неэффективное для самих углеводородов, существенно активируется наличием сопряженной карбонильной группы. Так, при использовании сравнительно небольшого избытка CH₂N₂ с высокими выходами синтезированы стероиды **142**–**144**, содержащие в молекуле циклопропановое кольцо.¹⁵¹

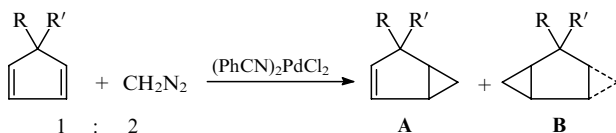


Недавно установлено,¹⁷⁶ что при использовании в качестве катализатора Pd(acac)₂ может быть успешно проциклопропанирована и несопреженная внутрициклическая двойная связь в шестичленном цикле, что, в частности, иллюстрируется образованием изомерных аддуктов **145**. При этом трехзамещенные двойные связи Δ⁵-, Δ⁷-, Δ¹¹- и Δ¹⁴-стероидов в выбранных условиях продуктов циклопропанирования не образуют.

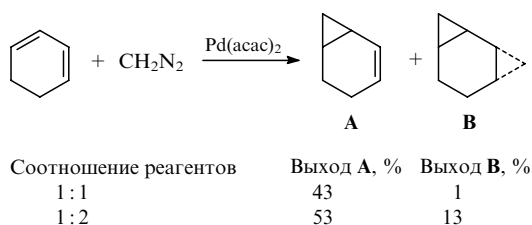
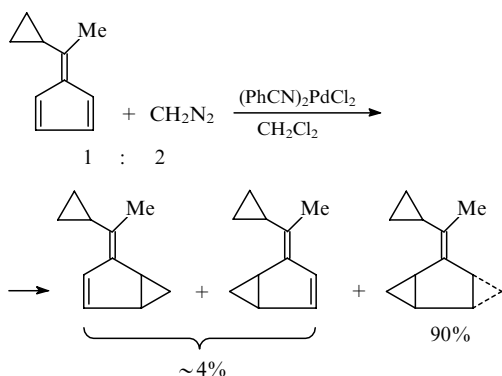


Достаточно успешно циклопропанируются диазометаном в присутствии соединений Pd двойные связи цикло-

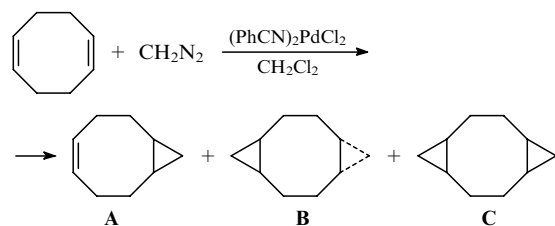
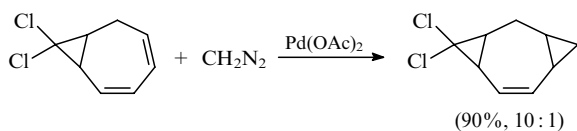
пентадиена,⁶⁸ спиро[2,4]гептадиена,¹⁹³ 6,6-дизамещенных фульвенов,⁶⁸ циклогекса-1,3-диена^{25, 194} и циклоокта-1,5-диена,^{68, 194} причем циклопропанирование одной из связей иногда ускоряет циклопропанирование и второй двойной связи, что, вероятно, обусловлено повышением ее напряженности за счет дополнительного введения в циклическую структуру циклопропанового фрагмента.



R	R'	Выход A, %	Выход B, %
H	H	15	75
-CH ₂ CH ₂ -	-	12	77



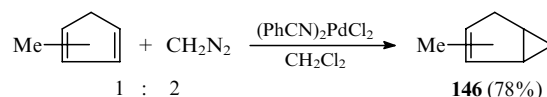
При этом циклопропанирование второй двойной связи в 5- и 6-членных циклических диенах происходит с образованием лишь соответствующих *транс*-изомеров,^{68, 194} тогда как в случае циклоокта-1,5-диена образуются также небольшие количества *цис*-изомера (соотношение *транс* : *цис* ~ 7 : 1).



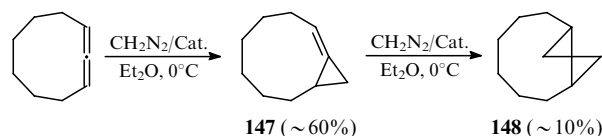
Соотношение реагентов	Выход продуктов, %		
	A	B	C
1 : 1	5	38	5.5
1 : 2	6	72	10

Интересно отметить, что ни циклопента-1,3,5-триен,¹⁹⁴ ни циклоокта-1,3,5,7-тетраен¹¹⁶ не циклопропанируются диазометаном в присутствии Pd(OAc)₂, несмотря на использование избытка CH₂N₂.

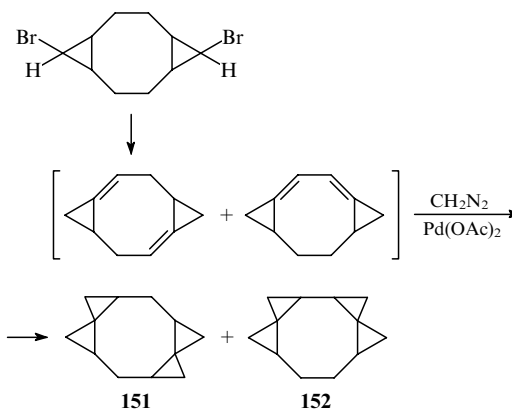
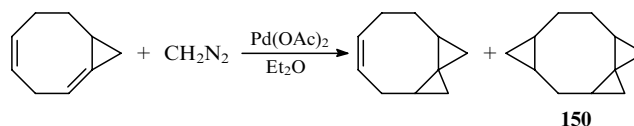
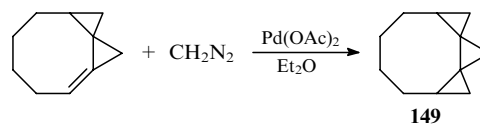
Заместители в циклодиенах оказывают на региоселективность присоединения метилена такое же влияние, как и в алкенах. Так, циклопропанирование смеси метилциклопентадиенов в присутствии соединений Pd протекает только по незамещенной двойной связи с образованием 2- и 3-метил-бициклогексенов **146**.⁶⁸



Алленовая группировка в циклонона-1,2-диене циклопропанируется избытком CH₂N₂ в присутствии Pd-катализаторов (Cat. = Pd(OAc)₂ и (PhCN)₂PdCl₂), давая с препаративным выходом (~60%) бициклодец **147**. Повторная обработка реакционной смеси диазометаном приводит к частичному образованию спиранового аддукта **148**, выход которого, однако, не превышает 10%.¹⁷⁷

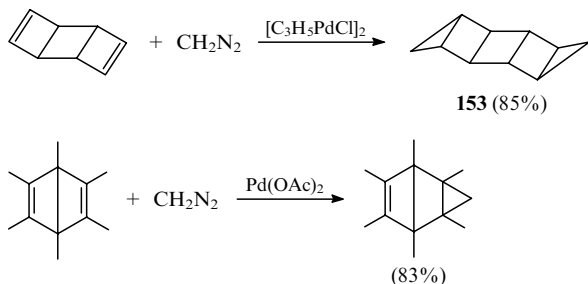


Аналогичный подход, заключающийся в каталитическом циклопропанировании циклических алкилиденциклопропанов, недавно использован для синтеза полиспирановых углеводородов **149**–**152**, содержащих несколько трехчленных циклов в молекуле.¹⁹⁵

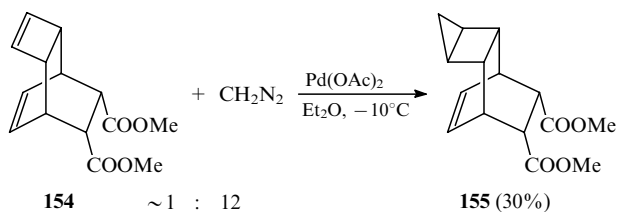


Полициклические структуры, содержащие связь C=C в четырехчленном цикле, также циклопропанируются диазометаном в присутствии соединений Pd, причем характер их циклопропанирования имеет ряд специфических особенностей. Так, если образование с высоким выходом диаддукта **153**

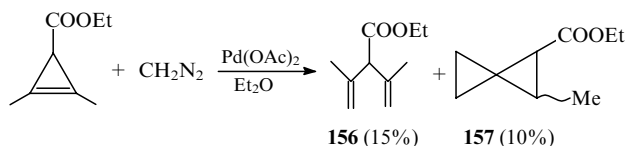
при циклопропанировании трицикло[4.2.0.0^{2,5}]окта-3,7-диена представляется достаточно очевидным,¹⁸⁸ то циклопропанирование тетразамещенной двойной связи перметилированного бензола Дьюара при использовании Pd-катализатора является нетривиальным.¹⁵⁰



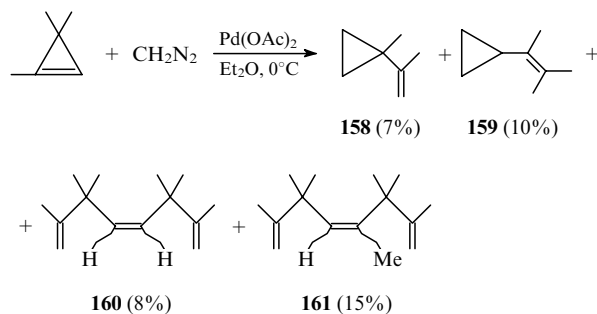
Менее эффективно циклопропанируется циклобутеновый фрагмент в полициклическом диене **154**, приводя даже при большом избытке CH_2N_2 к моноаддукту **155** с выходом ~30%.¹⁹⁶ Отсутствие циклопропанового аддукта по второй двойной связи, по-видимому, связано со стерическими препятствиями, создаваемыми четырехчленным циклом и метоксикарбонильными заместителями. Следует отметить, что сам бицикло[2.2.2]окт-2-ен, согласно данным²⁵, дает циклопропановый аддукт с выходом 64%.



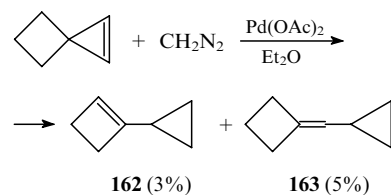
В отличие от рассмотренных непредельных соединений катализируемое соединениями Pd взаимодействие циклопропен-ов с CH_2N_2 протекает более сложно и сопровождается значительным образованием олигомерных продуктов. При этом характер синтезируемых соединений в значительной мере зависит от степени замещения циклопропен-ов, электроноакцепторных свойств заместителей и условий проведения реакции.^{197–199} Так, этиловый эфир 1,2-диметилциклопропенкарбоновой кислоты реагирует с избытком CH_2N_2 , образуя с суммарным выходом ~25% диен **156** и спиропентан **157**.^{197, 199} Появление спиропентанов **157** (соотношение изомеров ~1 : 1.2) объясняется частичной изомеризацией исходного циклопропен-ового эфира в соответствующий эфир 2-метил-3-метилциклопропен-овой кислоты и его последующим циклопропанированием.



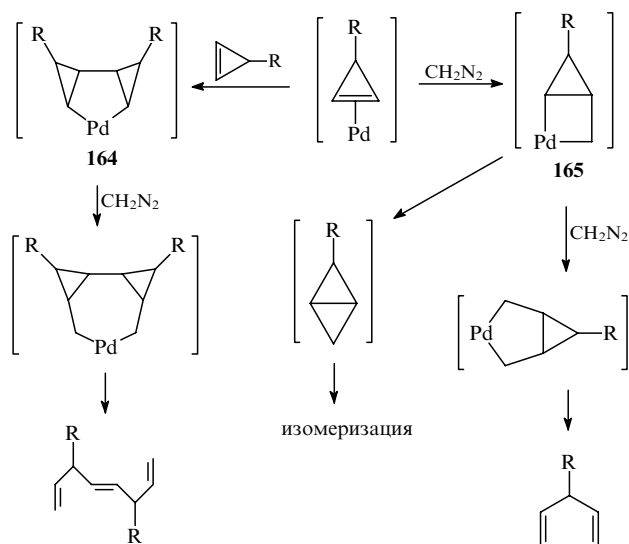
Прибавление каталитического количества $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ к смеси эфирного раствора CH_2N_2 и 1,3,3-триметилциклопропена приводит с суммарным выходом ~40% (при полной конверсии исходного циклопропена) к винилциклопропанам **158**, **159** и трисенам **160**, **161**.^{198, 199}



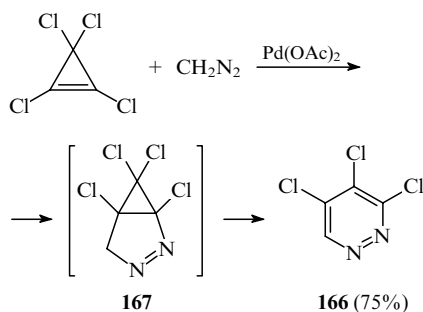
Еще с меньшим выходом мономерные продукты **162**, **163** получаются при каталитическом взаимодействии CH_2N_2 со спирогекс-1-еном.¹⁹⁹



Авторами работ^{197–199} предложен вероятный механизм наблюдаемых превращений, объясняющий образование соединений **158–163** в результате каталитического превращения первоначально получающихся бициклобутанов и/или металлациклов. При этом различие в координирующей способности триметилциклопропена и эфира циклопропенкарбоновой кислоты связывается с возможностью образования двух различных интермедиатов — металлациклов **164** и **165**. Дальнейшее внедрение метилена по связям Pd–C приводит к расширению металлациклов и завершается их распадом с раскрытием циклопропанового фрагмента и элиминированием палладия.

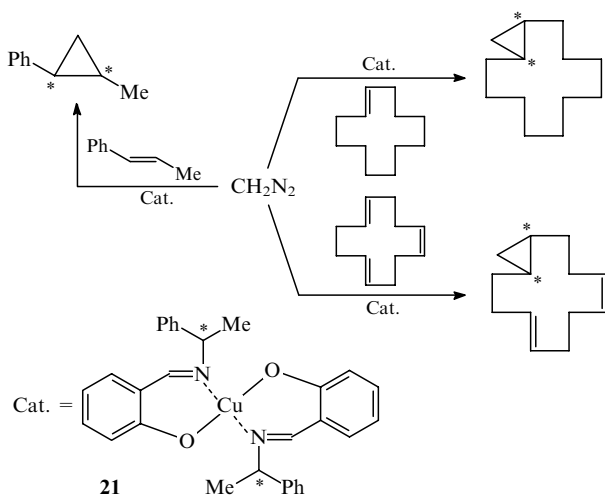


В отличие от упомянутых циклопропен-ов взаимодействие тетрахлорциклопропена с CH_2N_2 приводит к трихлорпиридазину **166**. В этом случае сочетание низкой координирующей способности тетразамещенного циклопропена с его высокой электронодефицитностью приводит к тому, что единственным направлением реакции оказывается 1,3-ди-полярное присоединение с дальнейшим превращением образующегося аддукта **167** в пиридазин **166**.¹⁹⁹

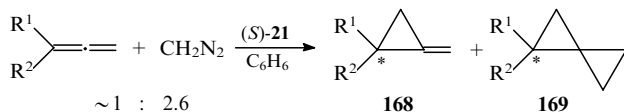


4. Асимметрическое циклопропанирование олефинов диазометаном

Впервые каталитическое хиральное [1 + 2]-циклоприсоединение метилена, генерируемого из CH_2N_2 , к олефинам с образованием оптически активных циклопропанов осуществил в 1968 г. Нозаки с сотр.,⁶⁷ используя в качестве катализаторов салицилдениминовые комплексы меди (*R*)- или (*S*)-**21**, полученные на основе хиральных 1-фенилэтиламина. Так, *E*-пропенилбензол под действием **21** превращается с выходом 62% в *trans*-1-фенил-2-метилциклопропан **22** с энантиомерным избытком ~8%. Частичная оптическая активность продуктов, образующихся в присутствии оптически активных катализаторов **21**, обнаружена и при циклопропанировании *trans*-циклододецена и *Z,Z,E*-циклододека-1,5,9-триена.⁶⁷



Асимметрическая индукция наблюдалась также при разложении CH_2N_2 под действием (*S*)-**21** в качестве катализатора в присутствии фенил-, 1-фенил-1-метил- и гексилалленов.^{200, 201} При этом с хорошими выходами были получены как метиленициклопропаны **168**, так и соответствующие спиропентаны **169**. В случае фенилаллена²⁰¹ была определена абсолютная конфигурация метиленициклопропана **168a** и оценен оптический выход **168a** и **169a**, составивший ~12%.

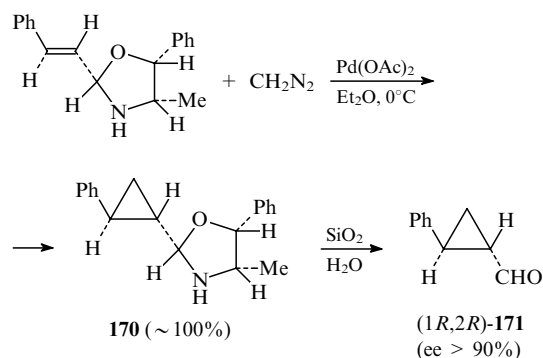


Соединение	R ¹	R ²	Выход 168 , %	Выход 169 , %
a	Ph	H	30	45
b	Ph	Me	43	52
c	C ₆ H ₁₃	H	7	43

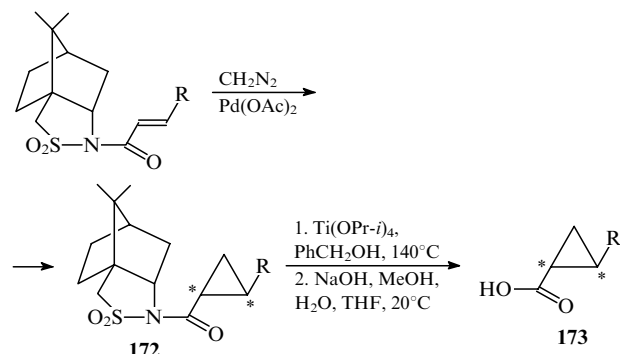
После выхода этих работ, показавших лишь принципиальную возможность наведения оптической активности в

образующихся циклопропанах, практически не появлялось сведений об использовании катализаторов, содержащих оптически активные лиганды, для циклопропанирования непредельных соединений диазометаном. В то же время широкое развитие получили работы по синтезу и использованию хиральных катализаторов, прежде всего соединений родия, для разложения других диазосоединений, в частности алкилдиазоацетатов.²⁰²

Тем не менее интерес к синтезу оптически активных соединений на основе каталитического циклопропанирования олефинов диазометаном сохраняется в связи с возможностью эффективного циклопропанирования подходящих хиральных субстратов. В этом случае используются обычные палладиевые катализаторы, в частности $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, а наведение оптической активности в образующемся *trans*-1,2-дизамещенном циклопропане обеспечивается наличием в исходном олефине оптически активного заместителя, который при необходимости может быть трансформирован в подходящую функциональную группу. Так, на основе коричневого альдегида и *L*-эфедрина предложен способ получения (1*R*,2*R*)-фенилформилциклопропана **171** с оптической чистотой не менее 90%. При этом ключевой стадией реакции является синтез оксазолидинового производного **170**.²⁰³



Недавно показано,²⁰⁴ что *trans*-*N*-еноилсульфаты — производные α,β-непредельных карбоновых кислот и борнан[10.2]сульфата — подвергаются стереоселективному циклопропанированию диазометаном в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, образуя с высокими выходами соответствующие *trans*-дизамещенные циклопропаны **172** (энантиомерный избыток неперекристаллизованных продуктов реакции составляет 67–91%). Последующий гидролиз циклопропанов **172** в присутствии тетраизопропила титана приводит к оптически активным циклопропанкарбоновым кислотам **173**.²⁰⁴



R	Ph	2-MeOC ₆ H ₄	3-MeOC ₆ H ₄	Me	C ₁₀ H ₂₁
Выход 172 , %	73	73	63	72	62
R	3,4,5-(MeO) ₃ C ₆ H ₂				
Выход 172 , %	62	67	67		

Авторы²⁰⁴ отмечают также, что диастереомерный избыток продуктов циклопропанирования, например (172, R = Ph), увеличивается с 53 до 87% при повышении температуры реакции от -30 до 0°C и остается практически без изменения при ее дальнейшем повышении (от 0 до $+30^{\circ}\text{C}$).

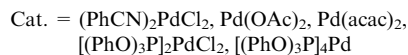
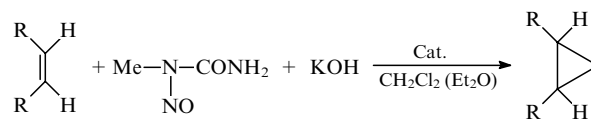
5. Циклопропанирование непредельных соединений диазометаном, генерируемым *in situ*

Представленные выше результаты показывают, что каталитическое взаимодействие диазометана с непредельными соединениями представляется универсальным и достаточно простым (с точки зрения исходных реагентов) методом синтеза различных циклопропановых соединений, причем особенно перспективным является использование палладиевых катализаторов. Однако стандартная процедура циклопропанирования имеет ряд существенных недостатков и ограничений, среди которых основными являются необходимость предварительного получения и транспортирования токсичного и взрывоопасного диазометана, что делает ее пригодной лишь для лабораторных целей.

В 1987 г. нами²⁰⁵ впервые было показано, что циклопропанирование аллилового спирта и аллиловых эфиров может быть успешно проведено при непосредственном генерировании CH_2N_2 щелочным гидролизом N-нитрозо-N-метилмочевины в присутствии непредельного соединения и Pd-катализатора. В наших последующих работах^{157,206} этот метод получил дальнейшее развитие. В частности, он оказался весьма эффективным для циклопропанирования большинства непредельных соединений, содержащих монозамещенные и напряженные циклические двойные связи.

Согласно предложенной методике, нитрозометилмочевина постепенно прибавляется при $10-20^{\circ}\text{C}$ к смеси непре-

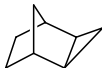
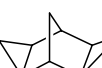
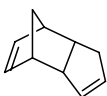
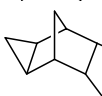
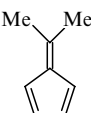
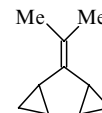
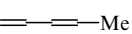
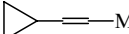
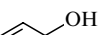
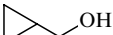
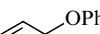
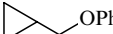
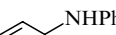
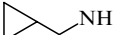
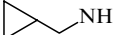
дельного соединения, Pd-катализатора, органического растворителя и 40–50%-ного раствора KOH.



Успешное использование Pd-катализаторов в данном методе циклопропанирования, предусматривающем применение концентрированного раствора щелочи, обусловлено, по-видимому, участием в реакции негидролизующихся низковалентных π -олефиновых комплексов Pd. При этом активность каталитической системы практически не уменьшается и позволяет вести циклопропанирование с препаративными выходами, такими же как при процедуре *ex situ*.¹⁵⁷ В табл. 6 представлены результаты циклопропанирования некоторых непредельных углеводородов и функциональных алкенов в условиях одновременного генерирования и каталитического разложения диазометана.

Таким образом, создание удобного и безопасного метода циклопропанирования непредельных соединений диазометаном, генерируемым *in situ*, делает этот метод мощным инструментом в синтетической органической химии для превращения олефинов (преимущественно моно- и дизамещенных) в соответствующие циклопропаны. Кроме того, исключение необходимости работы с большими количествами диазометана при сохранении эффективности самой стадии циклопропанирования делает этот метод перспективным для реализации в промышленных масштабах.

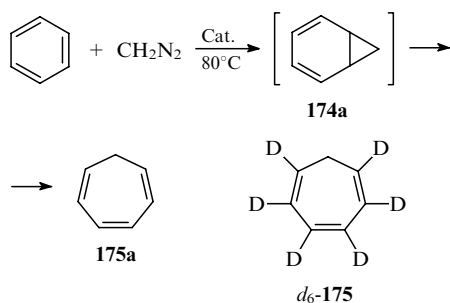
Таблица 6. Каталитическое циклопропанирование непредельных соединений диазометаном, генерируемым *in situ* из N-нитрозо-N-метилмочевины (НММ) и KOH [катализатор: 0.2 мол.% $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$, температура $12-15^{\circ}\text{C}$]

Непредельное соединение	Соотношение НММ: субстрат	Растворитель	Продукт	Выход, %
	1.5:1	CH_2Cl_2		95
	2.9:1	CH_2Cl_2		92
	1.5:1	CH_2Cl_2 – гексан		94
	3:1	CH_2Cl_2 – Et_2O		84
	1.6:1	CH_2Cl_2		92
	1.9:1	Et_2O		92
	1.7:1	CH_2Cl_2		91
	1.8:1	CH_2Cl_2 – Et_2O		88
	1.9:1	CH_2Cl_2 – Et_2O		88

IV. Каталитическое взаимодействие диазометана с ароматическими соединениями

Катализируемое комплексами переходных металлов взаимодействие диазометана с ароматическими соединениями сопровождается дediaзотированием CH_2N_2 и присоединением метиленового фрагмента к ароматической системе. При этом в случае соединений бензольного ряда основными продуктами этих превращений являются циклогепта-1,3,5-триены.^{207–213} Реакция расширения шестичленного цикла до семичленного характерна и для каталитического разложения других диазосоединений (например, алкилдиазоацетатов²¹⁴) в среде различных бензолов, что открывает широкие возможности в синтезе труднодоступных циклогепта-1,3,5-триенов. Среди большого числа солей и комплексов металлов, испытанных в качестве катализаторов метилирования ароматических соединений диазометаном, наиболее эффективными являются катализаторы на основе родия и меди $[\text{Rh}_2(\text{OCOCF}_3)_4]$, $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, Rh/C , CuCl_2 , CuCl , CuBr .^{207–210} В то же время моноядерные комплексы родия $[\text{RhCl}_3]$, $\text{Rh}(\text{acac})_3$, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, а также соединения палладия и N-(1-фенилэтил)салицилальдиминат меди вообще оказались неактивными в этой реакции.²¹⁰

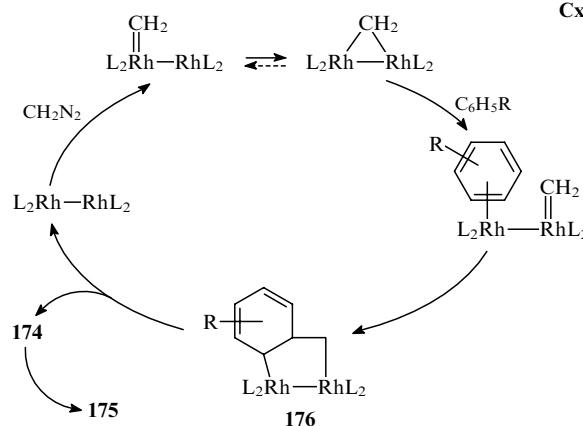
Впервые каталитическое взаимодействие CH_2N_2 с бензолом осуществил Мюллер с сотр.^{207,208} При этом циклогептатриен (**175a**) был получен с выходом 85% (в расчете на CH_2N_2) путем прибавления бензольного раствора CH_2N_2 к суспензии CuCl или CuBr в бензоле при 80°C. Использование вместо галогенидов меди $\text{Rh}_2(\text{OCOCF}_3)_4$ при соотношении $\text{C}_6\text{H}_6:\text{CH}_2\text{N}_2:\text{Cat.} = 4000:200:1$ позволяет повысить выход **175a** до 95% и проводить процесс в более мягких условиях (~20°C).



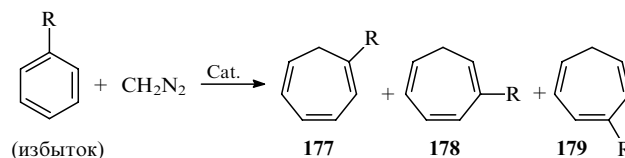
Согласно данным²¹⁰, каталитический цикл образования циклогептатриенов при взаимодействии CH_2N_2 с бензолами

в присутствии родиевых катализаторов предполагает участие биядерных комплексов Rh.²¹⁵ Облегчающих поэтапное присоединение CH_2 к ароматической системе путем промежуточного формирования металациклических интермедиатов. Последующее восстановительное элиминирование биядерных комплексов Rh из комплекса **176** сопровождается образованием бицикло[4.1.0]гепта-2,4-диенов (норкарадиенов), которые в условиях реакции в результате электроциклического синхронного раскрытия циклопропанового кольца превращаются в соответствующие циклогептатриены (схема 4). Данный механизм подтверждается селективным распределением дейтерия в аддукте d_6 -**175**, полученном взаимодействием CH_2N_2 с пердеитеробензолом в присутствии $\text{Rh}_2(\text{OCOCF}_3)_4$.²¹⁰

Схема 4



Аналогично бензолу реагируют с CH_2N_2 и его производные, при этом в присутствии как медных, так и родиевых катализаторов из монозамещенных бензолов образуется смесь изомерных 1-, 2- и 3-замещенных циклогептатриенов **177–179** (табл. 7).^{210–213}



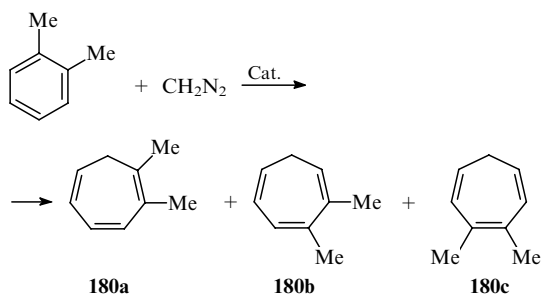
Введение в бензольное ядро объемных и электроноакцепторных заместителей приводит к существенному снижению общего выхода продуктов реакции. При этом если в случае

Таблица 7. Образование замещенных циклогепта-1,3,5-триенов при взаимодействии монозамещенных бензолов с CH_2N_2 в присутствии CuBr или $\text{Rh}(\text{OCOCF}_3)_4$

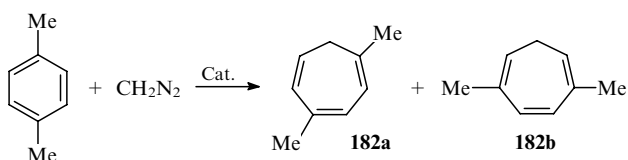
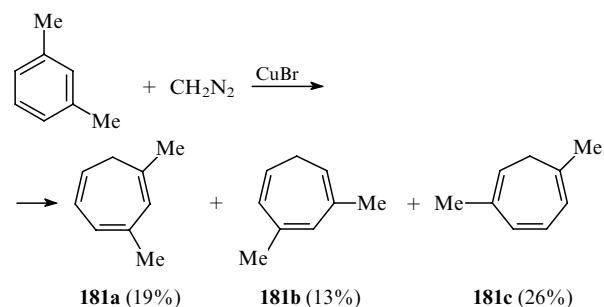
Катализатор (0.5–2 мол. %)	Заместитель R	Суммарный выход, %	k_{rel} (PhR/PhH)	Изомерный состав продуктов, %		
				177	178	179
CuBr	Me	75	—	21	43	36
	Et	68	—	20	38	42
	<i>i</i> -Pr	64	—	17	37	46
	<i>t</i> -Bu	50	—	13	35	52
	F	41	—	23	25	52
	Cl	50	—	15	43	42
	Br	25	—	8	54	38
	OMe	75	—	30	25	45
$\text{Rh}_2(\text{OCOCF}_3)_4$	Me	98	1.02	24	26	50
	Ph	92	0.93	23	28	49
	Cl	20	0.16	25	11	64
	Br	8	0.06	19	27	54
	COOEt	7	0.07	12	33	55

галогенбензолов предпочтительным является использование CuBr, то для производных бензола с электронодонорными заместителями большую активность проявляет $Rh_2(OCOCF_3)_4$. Характерно, что практически во всех случаях наблюдается преимущественное образование 3-замещенных циклогептатриенов **179**. Предполагается,²¹⁰ что циклоприсоединение метилена к шестилеэктронной π -системе замещенных ароматических соединений в большей степени осуществляется по связи C(3)-C(4) бензольного кольца, где, согласно данным²¹⁶, сосредоточена наиболее высокая электронная плотность. Бензальдегид, бензонитрил, нитробензол и пиридин не взаимодействуют с CH_2N_2 в присутствии $Rh_2(OCOCF_3)_4$; удивительно, что так же ведет себя и анизол.²¹⁰

На основе каталитического взаимодействия диазометана с ксилолами и 1,3,5-триалкилбензолами разработаны препаративные методы синтеза изомерных диметилциклогептатриенов (**180–182**) с фиксированным относительным расположением метильных групп и индивидуальных 1,3,5-триалкилциклогепта-1,3,5-триенов (**183**).^{210–212} При этом, как и следовало ожидать, суммарный выход циклогептатриенов заметно повышается при использовании в качестве катализатора $Rh_2(OCOCF_3)_4$.

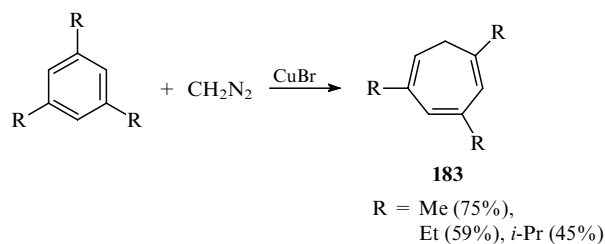


Cat.	Выход 180 , %		
	a	b	c
CuBr	8	31	12
$Rh_2(OCOCF_3)_4$	18	29	51

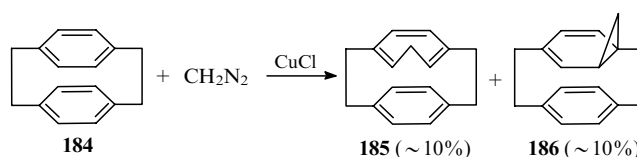


Cat.	Выход 182 , %	
	a	b
CuBr	25	37
$Rh_2(OCOCF_3)_4$	73	24

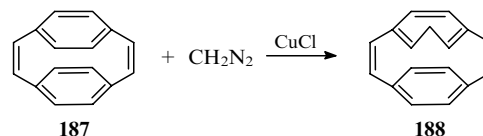
Подобно *n*-ксилолу 1,4-диметоксибензол взаимодействует с CH_2N_2 , давая в присутствии CuCl с суммарным выходом ~65% два изомера — 1,4- и 2,5-диметоксикиклогепта-1,3,5-триены.²¹³



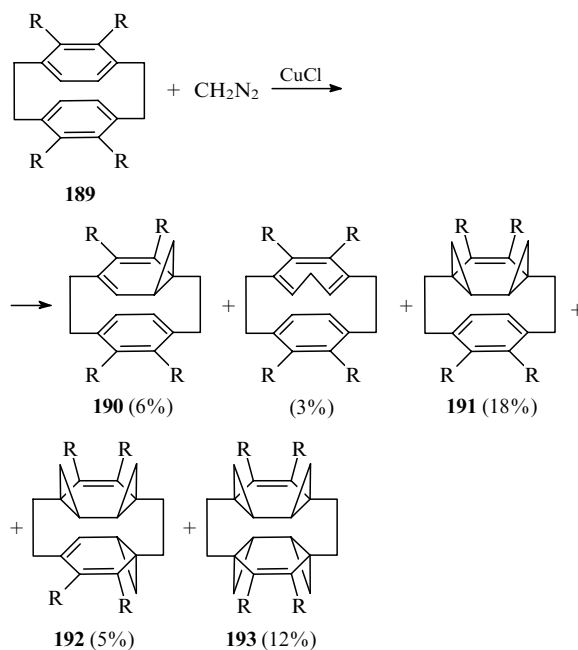
Каталитическое метилирование ароматического ядра диазометаном протекает и в случае циклофанов.^{217–220} Так, взаимодействие CH_2N_2 с [2.2]парациклофаном **184** в присутствии CuCl приводит к смеси различных продуктов метилирования, среди которых моноаддукты образуются в виде примерно равной смеси соединений **185** и **186**, содержащих как циклогептатриеновый, так и норкарадиеновый фрагменты.^{217, 218}



В аналогичных условиях неожиданно селективно протекает метилирование [2,2]парациклофан-1,9-диена (**187**); при этом метилен атакует бензольное ядро значительно быстрее, чем двойную связь, присоединяясь преимущественно по незамещенной связи с образованием циклогептатриенового производного **188**.²¹⁷

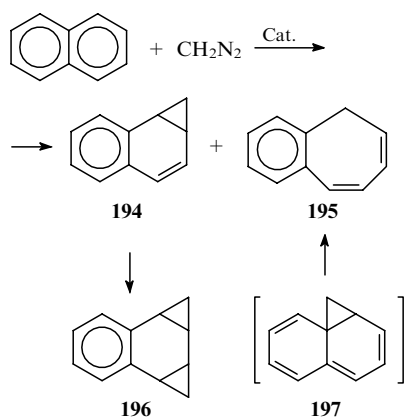


В то же время тетраakis(метоксикарбонил)парациклофан **189**, реагируя с большим избытком CH_2N_2 в присутствии CuCl, за счет присоединения метилена к монозамещенным связям бензольного ядра в основном дает циклопропановые аддукты **190–193**.^{219, 220}

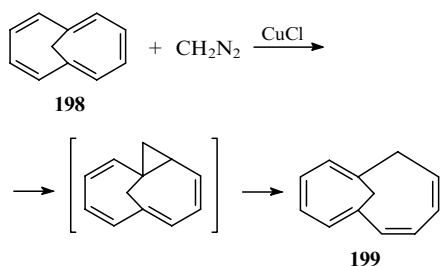


R = COOMe

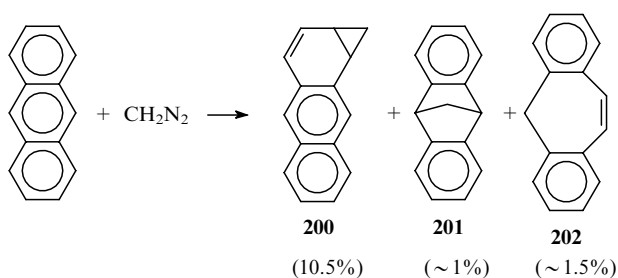
В отличие от бензола и его производных взаимодействие полиядерных ароматических соединений с CH_2N_2 в присутствии как медных, так и родиевых катализаторов в основном приводит к образованию достаточно стабильных циклопропановых аддуктов, причем в ряде случаев реакция протекает с высокой региоселективностью. Так, взаимодействие CH_2N_2 с избытком нафталина при 80°C в присутствии $\text{Rh}_2(\text{OCOCF}_3)_4$ дает с выходом 98% 2,3-бензобисцикло[4.1.0]гепта-2,4-диен (**194**), причем относительная реакционная способность нафталина в этой реакции в 1.7 раза выше, чем бензола.²¹⁰ Та же реакция в присутствии CuBr с суммарным выходом ~30% приводит к смеси циклопропана **194** и бензоциклопентадиена **195**, соотношение которых изменяется от 95:5 при $120-140^\circ\text{C}$ до 40:60 при $170-190^\circ\text{C}$.²²¹ При использовании 4-кратного мольного избытка CH_2N_2 с выходом 18% был получен продукт двойного циклопропанирования **196**. Поскольку все попытки провести изомеризацию **194** в **195** оказались безуспешными,²¹⁰ можно полагать, что **195** является результатом изомеризации другого циклоаддукта метилена с нафталином, например **197**, образующегося при повышенной температуре вследствие снижения региоселективности реакции.



Каталитическое взаимодействие диазометана с другой 10-электронной ароматической системой — бицикло[4.4.1]ундека-1,3,5,7,9-пентаеном (**198**),^{222, 223} — по-видимому, полностью протекает по наиболее замещенной двойной связи, так как, согласно данным²²³, в результате реакции образуется лишь бицикло[5.4.1]додека-2,4,7,9,11-пентаен (**199**).

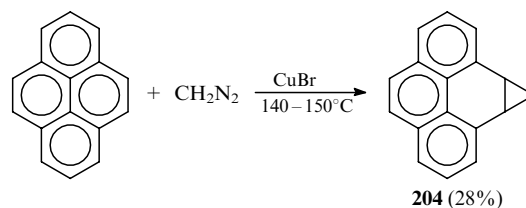
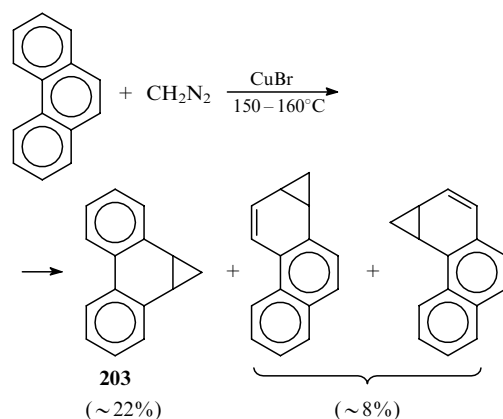


Взаимодействие CH_2N_2 с антраценом в присутствии CuBr осуществляли при 25°C , используя в качестве растворителя

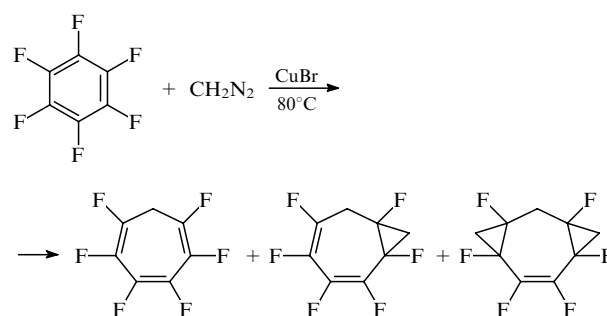


CH_2Cl_2 . При этом с суммарным выходом 13% была получена смесь продуктов **200–202** с преобладанием в ней циклопропанового аддукта **200**.²²⁴

Каталитическое присоединение метилена к фенантреному также приводит к смеси соединений,^{221, 225} в которой, согласно данным²²⁵, преобладающим является циклопропановый аддукт **203**, образованный за счет присоединения метилена по связи C(9)–C(10). На большую активность связей в центральных кольцах конденсированных ароматических систем по сравнению со связями в периферийных бензольных ядрах указывает и образование лишь одного изомера **204** при каталитическом циклопропанировании пирена.²²⁶

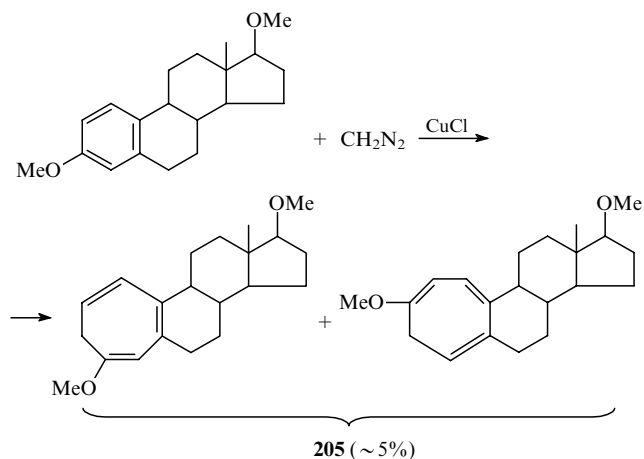


При взаимодействии диазометана с кипящим раствором гексафторбензола в присутствии CuBr получена сложная смесь соединений, среди которых идентифицированы гексафторциклопента-1,3,5-триен и продукты его дальнейшего циклопропанирования — гексафторбицикло[5.1.0]окта-2,4-диен и гексафтортрицикло[6.1.0.0^{3,5}]нон-6-ен.²²⁷



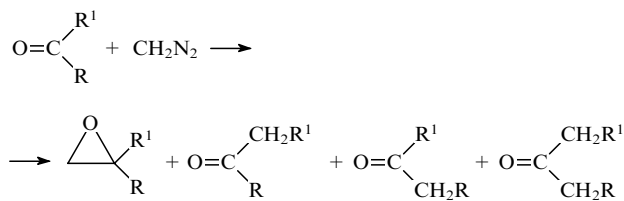
Каталитическое превращение под действием CH_2N_2 бензольного ядра в циклогептатриеновую систему в ряду стероидов было осуществлено Мюллером и сотр.^{212, 228} еще в 1963 г. на примере диметилового эфира β -эстрадиола.

Низкий выход стероидов **205** и отсутствие других данных подобного характера не способствовали дальнейшим исследованиям в этом направлении. Однако варьирование заместителей в ароматическом ядре и использование других каталитических систем, в частности соединений Rh, позволяют с оптимизмом относиться к возможности гомологизации сложных ароматических соединений.



V. Синтез кетонов гомологизацией карбонильных соединений

Изучение реакций диазометана с альдегидами и кетонами началось с момента открытия самого диазометана и охватило практически все классы органических соединений, содержащих карбонильную группу — алифатические, алициклические, ароматические и гетероциклические кетоны и альдегиды,^{229–234} кетостероиды,^{235–238} кетоны полициклического ряда.²³⁹ Как правило, некаталитическое взаимодействие CH_2N_2 с альдегидами приводит к кетонам и эпоксидам, а с кетонами — к их высшим гомологам и/или соответствующим эпоксидам, причем кетоны реагируют с CH_2N_2 медленнее, чем альдегиды. Реакция преимущественно осуществляется в среде метилового спирта и продолжается от нескольких часов до нескольких суток.



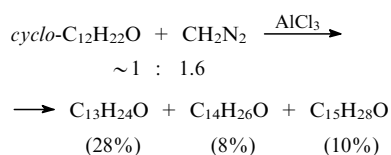
В данном разделе кратко изложены результаты каталитических реакций диазометана с карбонильными соединениями. Впервые интерес к таким реакциям появился в 60-е годы.

В 1960 г. две группы исследователей^{240–242} независимо друг от друга установили, что эфират трехфтористого бора заметно повышает выход высших гомологов кетонов и соответствующих карбонильных соединений в реакциях диазометана с карбонильными соединениями, подавляя при этом образование эпоксидов. Так, например, выход циклонанона, полученного из циклооктанона и CH_2N_2 в катали-

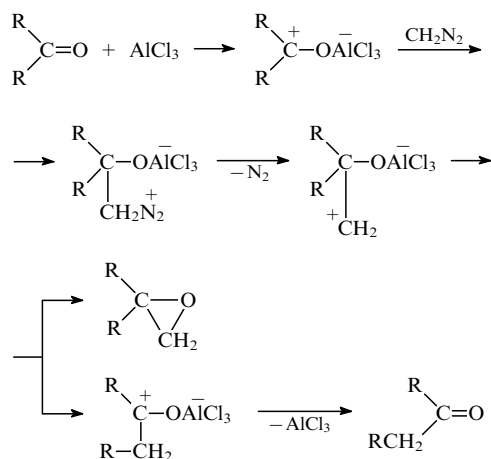
зируемой $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ реакции расширения цикла, по сравнению с некаталитическим вариантом увеличивается с 20 до 46%.²⁴³

Наряду с эфиратом трехфтористого бора, эффективными катализаторами гомологизации карбонильных соединений диазометаном являются также ZnCl_2 , AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), GaCl_3 , ZrCl_4 , HBF_4 .^{240–243} В табл. 8 приведены примеры каталитического превращения циклооктанона в его высшие гомологи под действием CH_2N_2 .²⁴³

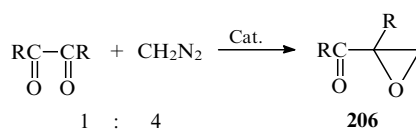
Отмечается,²⁴³ что реакционная способность циклических кетонов заметно падает при переходе от циклогексанона к циклоундеканону, начиная с которого кетоны с нечетным числом атомов углерода в цикле оказываются менее реакционноспособными, чем кетоны с четным числом атомов углерода. Эта закономерность иллюстрируется, в частности, взаимодействием CH_2N_2 с циклододеканоном, в результате которого циклопентадеканон образуется даже с несколько большим выходом, чем циклотетрадеканон.



Механизм гомологизации кетонов предполагает первоначальную активацию карбонильной группы под действием кислот Льюиса, присоединение CH_2N_2 к образовавшемуся комплексу с элиминированием молекулы азота и последующую 1,2-миграцию алкильной группы.²⁴³



При этом в зависимости от природы карбонильного соединения стабилизация первичного карбениевого иона может произойти и за счет карбонильного кислорода, что приведет к образованию соответствующего оксирана. В частности, взаимодействие CH_2N_2 с α -дикетонами в присутствии как BF_3 , так и AlCl_3 приводит в основном к кетооксиранам **206**.^{242, 243}

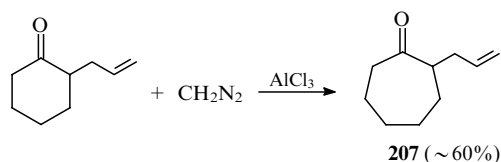


$\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$ (54%, Cat. = $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)

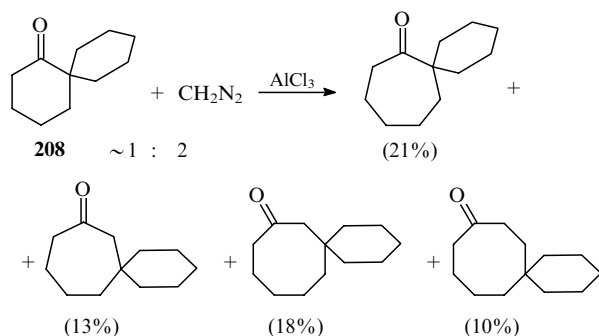
Предложенный механизм подтверждается и тем, что взаимодействие CH_2N_2 с 2-аллилциклогексаноном в присутствии AlCl_3 протекает преимущественно по карбонильной группе с образованием 2-аллилциклогептанона (**207**), тогда как продукты циклопропанирования двойной связи не обнаружены.²⁴³

Таблица 8. Каталитическое взаимодействие циклооктанона с диазометаном

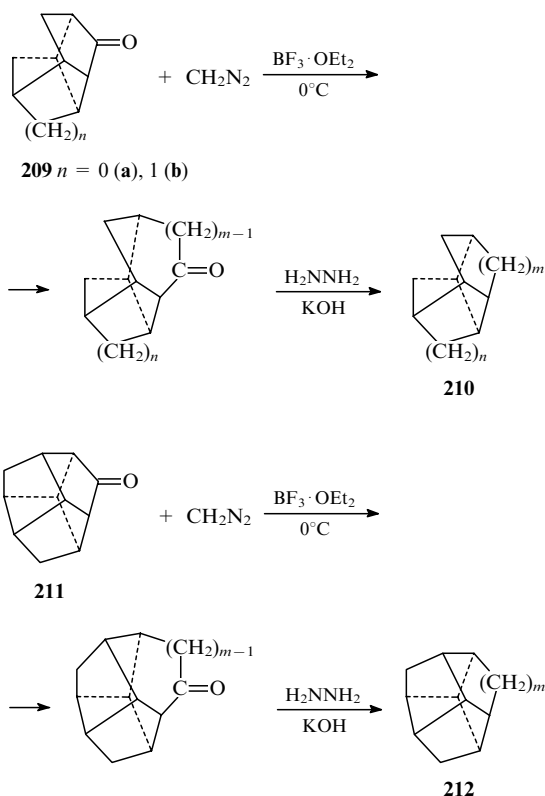
Катализатор (2–4 мол. %)	Соотношение кетон : CH_2N_2	Выход циклоалканонов, %	
		C_9	C_{10}
ZnCl_2	1 : 1.2	25	—
AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	1 : 1.3	48–49	11–14
AlEt_3	1 : 1.3	49	19
GaCl_3	1 : 1.4	42	5
ZrCl_4	1 : 1.3	49	13
HBF_4	1 : 1.2	33	—
TiCl_4	1 : 1.2	10	—



Следует отметить, что внедрение метилена в α -C—C-связь в основном происходит со стороны, не содержащей заместителей. Однако в ряде случаев подобная региоселективность не сохраняется. Например, гомологизация спиранового кетона **208** приводит к смеси циклических кетонов, содержащих карбонильную группу в различных положениях относительно спиранового атома углерода.²⁴⁴

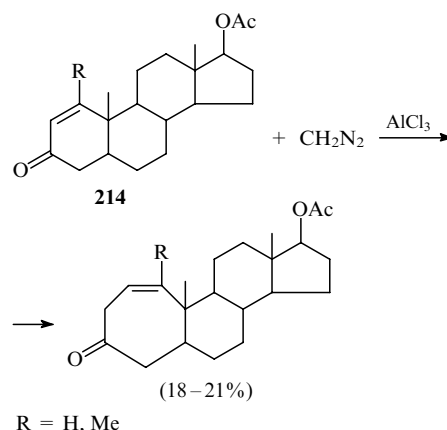
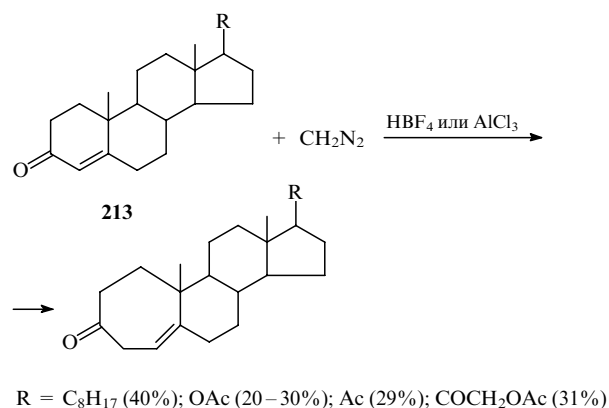


Примером использования реакции расширения цикла под действием CH_2N_2 в ряду полициклических кетонов является синтез триблаттанов — аналогов D_3 -твист-формы бицикло-[2.2.2]октана, связанного различным числом диагональных мостиковых групп. Так, взаимодействие тетрацикло[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}]нонан-9-она (**209a**) с избытком CH_2N_2 в присутствии 1 эквивалента $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ и последующее восстановление образующихся кетонов по Кижнеру–Вольфу приводит к $[m.0]$ -триблаттанам **210a** ($m = 2 \div 4$).²⁴⁵ Аналогично из тетрациклодеканона **209b** и трисгомокубанона **211** получена смесь $[m.1]$ -триблаттанов **210b** ($m = 2 \div 7$) и $[m.1.1]$ -

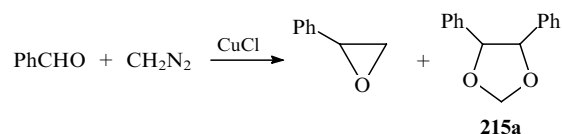
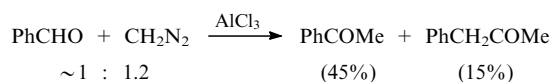


триблаттанов **212** ($m = 2 \div 6$), причем отмечается, что в отсутствие катализатора кетон **209b** с диазометаном не реагирует.^{245, 246}

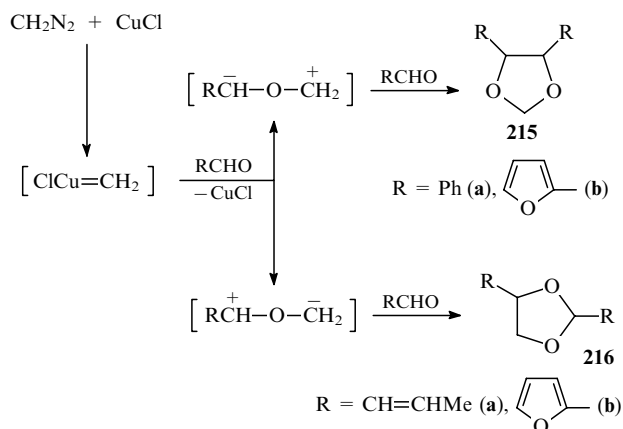
Некатализируемая реакция диазометана с α, β -непредельными кетонами обычно протекает как 1,3-диполярное циклоприсоединение и приводит к образованию пиразолинов. Напротив, каталитическое взаимодействие CH_2N_2 с сопряженными кетонами, проведенное на примере 3-кетостероидов **213** или **214**, протекает, как и в случае циклоалканонов, с расширением цикла, сопровождающимся преимущественным образованием β, γ -непредельных кетонов.^{228, 247–249}



В некоторых случаях использование вместо кислот Льюиса соединений переходных металлов существенно изменяет направление реакции карбонильных соединений с CH_2N_2 . Так, взаимодействие бензальдегида с CH_2N_2 в присутствии AlCl_3 приводит к ацетофенону и фенилацетону,²⁵⁰ тогда как в присутствии CuCl диазометан с избытком бензальдегида дает фенилосиран и смесь изомерных 4,5-дифенил-1,3-диоксоланов (**215a**).²⁵¹



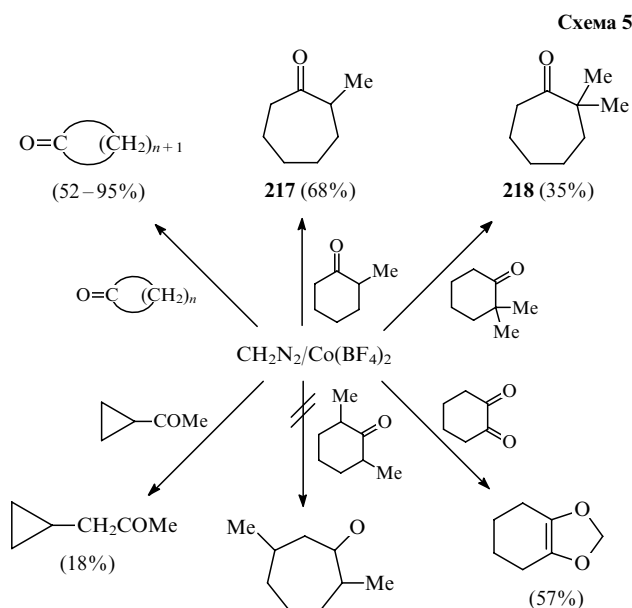
Аналогично реагируют с CH_2N_2 в присутствии CuCl кротоновый альдегид и фурфурол, давая соответственно с выходом 18% изомерные 2,4-дипропенил-1,3-диоксоланы (**216a**) и с суммарным выходом 7% 2,4-дифурил- (**216b**) и 4,5-дифурил-1,3-диоксоланы (**215b**).



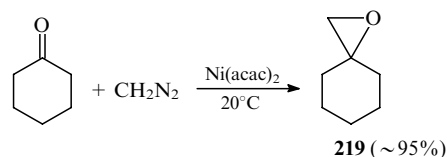
Образование 1,3-диоксоланов предполагает присоединение по карбонильной группе альдегидов метиленового комплекса $[\text{ClCu}=\text{CH}_2]$ и затем второй молекулы альдегида к промежуточно возникающим 1,3-диполям.²⁵¹

В качестве эффективного катализатора гомологизации линейных и циклических карбонильных соединений диазометаном проявляет себя также тетрафторборат кобальта, позволяя с высокими селективностью и выходами в одну стадию и в мягких условиях получать кетоны с заданным числом атомов углерода в цепи.²⁵² Так, взаимодействие циклогексанола с трехкратным избытком CH_2N_2 в присутствии $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ при 0°C приводит к циклогептанону с выходом 81%, причем в этих условиях отмечено лишь незначительное образование полиметилена.

Каталитическая активность $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ весьма существенно зависит от строения исходного циклического кетона. При этом формальное внедрение метилена, сопровождающееся расширением цикла, протекает по стерически наименее затрудненной C—C-связи исходного карбонильного соединения. Так, α -метилзамещенные циклогексаноны образуют лишь α -метилзамещенные циклогептаноны, например **217** и **218**, а α, α' -дизамещенные циклические кетоны, например 2,6-диметилциклогексанон, вообще не реагируют в этих условиях (схема 5).²⁵²



Совершенно иначе протекает взаимодействие CH_2N_2 с циклогексаноном в присутствии $\text{Ni}(\text{acac})_2$. В этом случае единственным продуктом реакции является окись метилен-циклогексана (**219**), выход которой достигает 95%.^{252, 253}



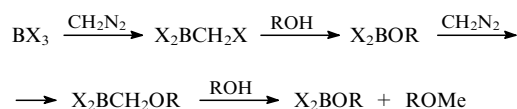
Таким образом, каталитическая гомологизация кетонов с помощью диазометана имеет важное препаративное значение, в особенности при синтезе макроциклических кетонов.

VI. Каталитическое метилирование спиртов и аминов диазометаном

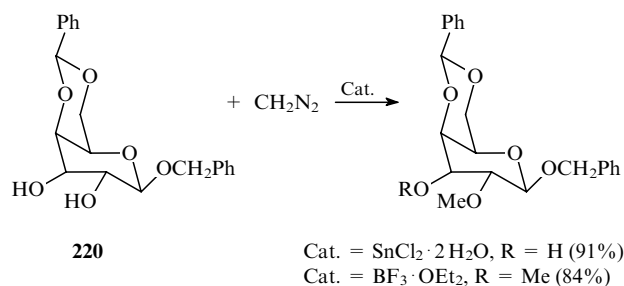
Настоящий раздел не претендует на полноту изложения известного материала по реакциям диазометана с соединениями, содержащими подвижный водород при атомах азота и кислорода, и дает лишь общую оценку каталитического взаимодействия CH_2N_2 со спиртами и аминами.

Спирты, как правило, инертны по отношению к CH_2N_2 , однако в присутствии кислот Льюиса, таких, как $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, HBF_4 , AlCl_3 , SnCl_2 и др., они с достаточно хорошими выходами (40–92%) образуют простые метиловые эфиры.^{254–272} При этом эффективность метилирования в значительной степени определяется характером углеводородного заместителя. В частности, на примере метилирования амиловых и бутиловых спиртов в присутствии HBF_4 или $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ было показано, что выход соответствующих метиловых эфиров падает при переходе от первичных спиртов к третичным ($k_{\text{rel}} \sim 2:1.5:1$).^{255–258} Еще в большей степени экранирующее влияние заместителей проявляется при метилировании циклических спиртов. Так, незатрудненные циклоалканолы в присутствии BF_3 или AlCl_3 дают метиловые эфиры с выходами 80–84%,²⁵⁹ а, например, изоборнеол в этих условиях вообще не метилируется.²⁵⁸

Согласно данным²⁶⁰, механизм метилирования спиртов диазометаном в присутствии соединений бора включает образование алкоксидов бора и внедрение метилена по связи B—O с последующим расщеплением бор-углеродной связи спиртом.

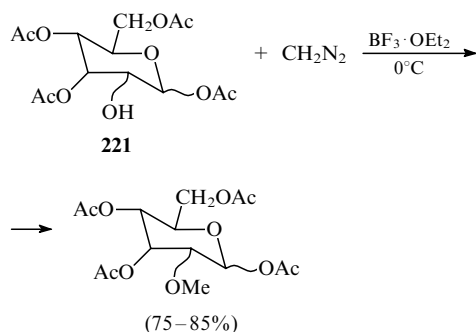


Диазометан в сочетании с эфиром трехфтористого бора или $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ использовали в химии углеводов для полного или частичного метилирования гидроксильных групп.^{261–265} Так, например, метилирование галактопиранозиды **220** в присутствии $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ преимущественно протекает по одной из OH-групп, в то время как в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ метилируются обе гидроксильные группы.²⁶¹

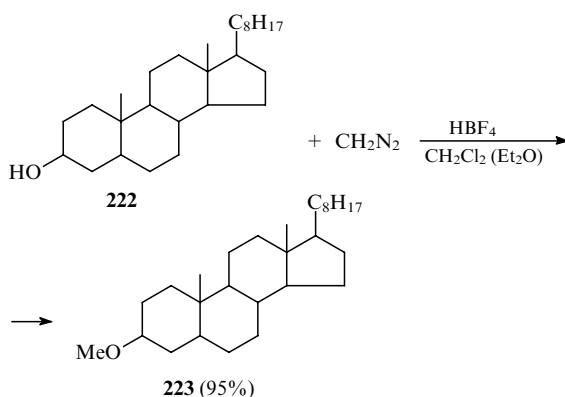


Диазометан в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ оказался эффективным реагентом и для метилирования частично ацилированных углеводов, например **221**, которые при использовании

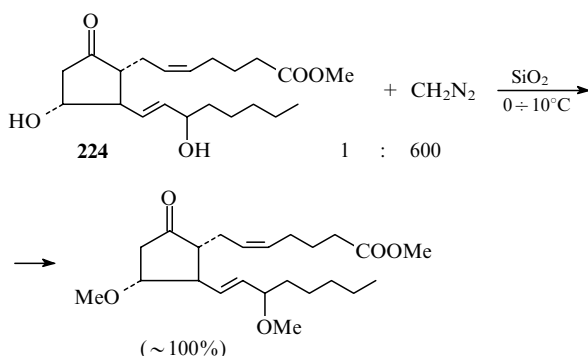
обычных метилирующих агентов (MeI , Me_2SO_4) легко гидролизуются под действием используемых для этого оснований.^{263–265}



Каталитическое метилирование диазометаном стероидных спиртов также протекает с высокими конверсиями.^{258, 266} Так, взаимодействие холестерина **222** с избытком CH_2N_2 в присутствии HBF_4 приводит к образованию метилового эфира **223** с выходом 95%.²⁶⁶



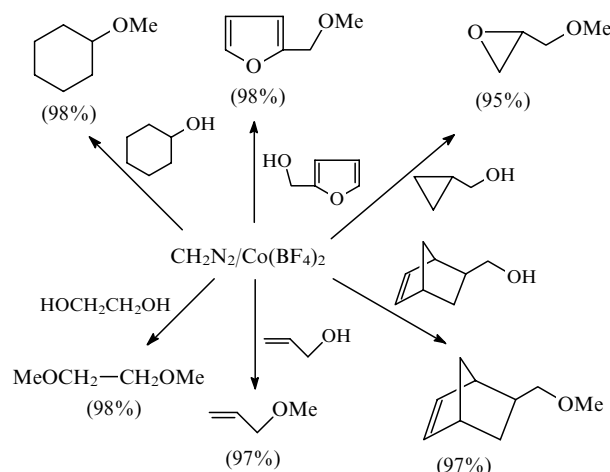
Спирты, включая простагландины, терпеновые спирты и углеводы, достаточно успешно метилируются избытком CH_2N_2 под действием суспензированного в эфире силикагеля.²⁶⁷ Внедрение метилена по OH -связям простагландина **224**, несмотря на большой избыток CH_2N_2 , протекает селективно, не затрагивая кетогруппу и двойные связи.



Позднее была предложена другая методика, согласно которой адсорбированный на силикагеле спирт обрабатывался газообразным диазометаном.²⁶⁸ При этом даже такие третичные спирты или пространственно затрудненные фенолы, как, например, 1-метилциклогексанол или 2,6-диизопропилфенол, под действием большого избытка CH_2N_2 (68 и 34 мольных эквивалентов соответственно) давали соответствующие метиловые эфиры с выходами 99 и 79%.

Высокую каталитическую активность при метилировании спиртов и углеводов диазометаном проявляет также тетрафторборат кобальта.^{269, 270} При этом использование 3–4 эквивалентов CH_2N_2 приводит к O -метиловым производным с высокими выходами (схема 6). По реакционной способности в присутствии $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ спирты располагаются в следующий ряд: вторичные > первичные > третичные.²⁶⁹ При этом двойные связи непредельных алифатических или циклических спиртов практически не затрагиваются, в то время как соединения палладия в схожих условиях, наоборот, в основном катализируют лишь циклопропанирование двойных связей.^{155, 156}

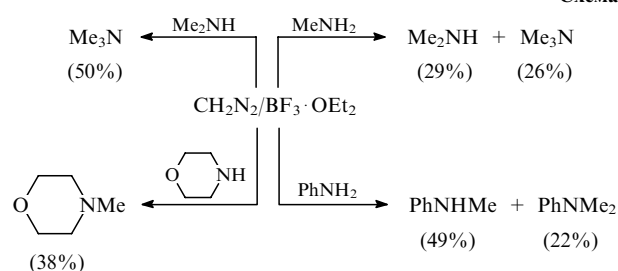
Схема 6



Подобно спиртам первичные и вторичные амины метилируются диазометаном в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ или HBF_4 , давая соответствующие метиламины с выходами не более 50%, причем при N -метилировании первичных аминов, как правило, образуется смесь соответствующих моно- и диметиламинов.^{271–275}

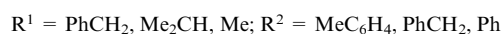
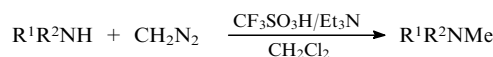
Некоторые примеры метилирования различных аминов избытком CH_2N_2 в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ приведены на схеме 7.

Схема 7



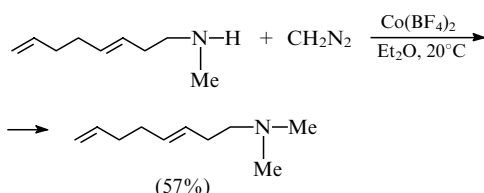
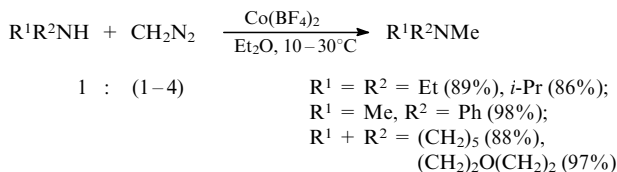
Соединения меди (CuCN , CuCl) также способны катализировать метилирование аминов диазометаном. При этом выходы соответствующих N -метиламинов в случае пиперидина и морфолина составляют 32 и 25% соответственно.²⁷⁶

Использование $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} - \text{Et}_3\text{N}$ в качестве катализатора метилирования вторичных аминов позволяет повысить выходы метиламинов до 68–98%.^{277, 278}



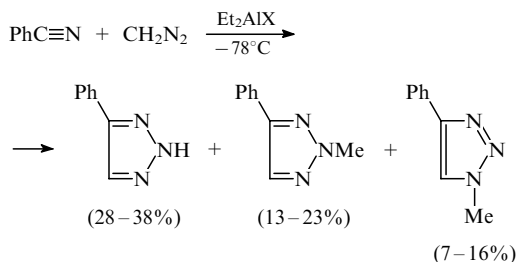
Высокую эффективность в подобных реакциях показали соединения кобальта. В настоящее время одним из лучших катализаторов метилирования аминов, по-видимому,

является $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$, применение которого даже при сравнительно небольшом избытке диазометана приводит к увеличению выходов метилированных аминов до 86–98%.^{269, 279}

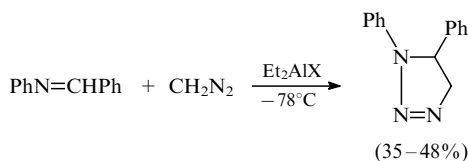


Сведения о других реакциях гетероатомных соединений с диазометаном, включающих использование катализаторов, немногочисленны и в основном относятся к 50–60-м годам.

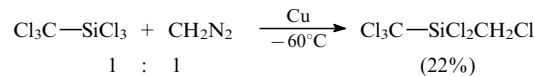
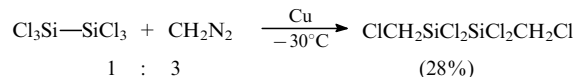
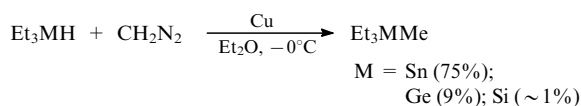
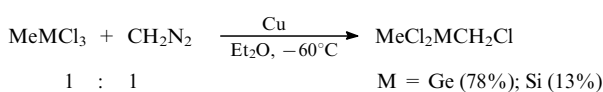
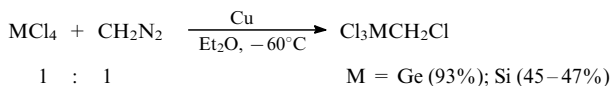
Отмечается, например, что взаимодействие CH_2N_2 с бензонитрилом или бензальанилином в присутствии алкилаланов (Et_3Al , Et_2AlCl и др.) сопровождается присоединением CH_2N_2 по $\text{C}\equiv\text{N}$ - и $\text{C}=\text{N}$ -связям с образованием пятичленных гетероциклов — триазолов и триазилинов.²⁸⁰



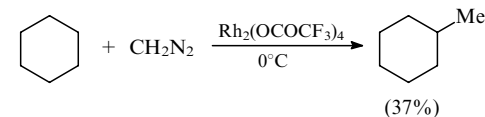
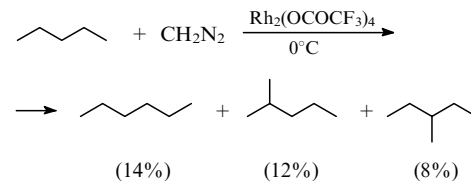
Соотношение нитрил : CH_2N_2 : Et_2AlX = 2 : 1 : 1



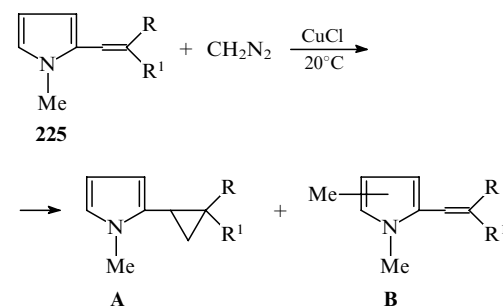
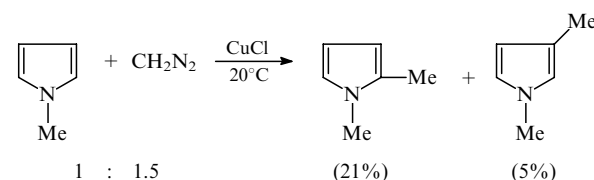
Согласно данным^{281–284}, диазометан взаимодействует в присутствии порошка меди с силанами, германиями и станнанами, давая продукты внедрения метилена по связям $\text{Si}-\text{Cl}$, $\text{Ge}-\text{Cl}$, $\text{Si}-\text{H}$ и $\text{Sn}-\text{H}$, причем с хлоргерманиями и гидростаннанами реакции протекают значительно эффективнее, чем с соответствующими силанами.



Несмотря на то, что каталитическое разложение CH_2N_2 , как правило, не дает продуктов внедрения метилена в связи $\text{C}-\text{H}$, тем не менее существует возможность протекания подобных превращений. Так, катализируемое $\text{Rh}_2(\text{OCOCF}_3)_4$ разложение CH_2N_2 в пентане или циклогексане приводит к частичному метилированию последних.²⁵²



Заметное образование продуктов внедрения метилена в связи $\text{C}-\text{H}$ при катализируемом CuCl разложении CH_2N_2 наблюдается и в случае *N*-метилпирролов.¹⁴³ При этом даже при взаимодействии CH_2N_2 с *N*-метил-2-алкенилпирролами (**225**) наряду с циклопропановыми аддуктами образуются продукты внедрения метилена в винильные $\text{C}-\text{H}$ -связи пиррольного ядра.¹⁴³



R	R ¹	Выход A, %	Выход B, %
H	H	18	6
H	Me	6	15
Me	Me	8	18

VII. Заключение

Представленные материалы демонстрируют большие потенциальные возможности использования диазометана в лабораторной практике для модификации различных классов органических соединений. Более того, в последнее время

получены убедительные доказательства возможности одновременного генерирования и каталитического разложения диазометана, что существенно расширяет перспективы его применения в тонком органическом синтезе. Прежде всего это касается реакций прямого циклопропанирования непредельных соединений, приводящих к образованию циклопропановых синтонов. Систематическое изучение этих реакций в присутствии ряда каталитических систем позволило не только установить закономерности циклопропанирования различных двойных связей, оценить эффективность катализаторов на основе переходных и непереходных металлов и предложить механизмы их реагирования с диазометаном, но и разработать безопасный метод циклопропанирования многих непредельных соединений, в том числе с функциональными группами в молекуле.

Значительные успехи в достижении поставленной цели связаны с использованием соединений палладия в качестве катализаторов процесса, обеспечивающих высокую конверсию исходных олефинов в циклопропаны при минимальном расходе диазометана и, следовательно, N-метилнитрозамидов, используемых для его генерирования *in situ*.

Применение металлокомплексного катализа в химии диазометана позволяет также осуществлять превращение бензолов в циклопента-1,3,5-триены, селективно проводить гомологизацию кетонов и метилирование спиртов и аминов. При этом, помимо предложенных для этих целей еще в конце 50-х годов соединений меди и кислот Льюиса, в настоящее время используются и другие, более эффективные катализаторы, например $\text{Rh}_2(\text{OCOCF}_3)_4$ для синтеза циклопентатриенов и $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ для гомологизации кетонов и метилирования спиртов и аминов.

Успешное развитие работ в этих направлениях будет определяться дальнейшим поиском активных и высокоселективных катализаторов разложения диазометана и переноса метиленового фрагмента на молекулу субстрата, в том числе за счет модификации лигандной сферы соединений переходных металлов, а также достижениями в выяснении механизма каталитических реакций с участием диазометана.

Литература

1. H. von Pechmann. *Chem. Ber.*, **27**, 1888 (1894)
2. H. Boersch. *Monatsh. Chem.*, **65**, 311 (1935)
3. A. P. Cox, L. F. Thomas, J. Sheridan. *Nature (London)*, **181**, 1000 (1958)
4. M. Regitz, G. Maas. *Diazo Compounds. Properties and Synthesis*. Academic Press, New York; London, 1986
5. Е. В. Сливинский, Ю. П. Войцеховский. *Успехи химии*, **58**, 94 (1989)
6. А. Дж. Губерт. В кн. *Катализ в C₁-химии* (Под ред. В. Кайма). Химия, Ленинград, 1987. С. 235
7. Г. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ. *Химия каталитического гидрирования CO*. Мир, Москва, 1987. С. 155
8. Л. Физер, М. Физер. *Реагенты для органического синтеза. Т. 1*. Мир, Москва, 1970. С. 243
9. В. Кирмсе. *Химия карбенов*. Мир, Москва, 1966
10. О. М. Нефедов, А. И. Иоффе, Л. Г. Менчиков. *Химия карбенов*. Химия, Москва, 1990. С. 158
11. In *Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl)*. B. IV/3. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1971. S. 101
12. W. Kirmse. *Carbene Chemistry*. Academic Press, New York; London, 1971
13. J. S. Pizey. In *Synthetic Reagents. V. 2*. Ellis Horwood, Chichester, 1974. P. 65
14. *The Chemistry of Double-bonded Functional Groups. Part 1*. (Ed. S. Patai). Wiley, London; New York; Sydney; Toronto, 1977
15. D. S. Wulfman, R. Poling. In *Reactive Intermediates. V. 1*. (Ed. R. A. Abramovitch). Plenum, New York; London, 1980. P. 321
16. B. Bosnich. *Asymmetric Catalysis*. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht; Boston; Lancaster, 1986
17. M. P. Doyle. *Chem. Rev.*, **86**, 919 (1986)
18. P. A. Chaloner. In *Handbook of Coordination Catalysis in Organic Chemistry*. Butterworths, London, 1986. P. 337
19. G. Maas. In *Topics in Current Chemistry. V. 137*. Springer-Verlag, Berlin, 1987. P. 78
20. A. Demonceau, A. F. Noels, A. J. Hubert. In *Aspects of Homogenous Catalysis. V. 6*. D. Reidel, Dordrecht, 1988. P. 199
21. I. E. Dolgy, E. A. Shapiro, O. M. Nefedov. In *Chemistry of Carbenes and Small-sized Cyclic Compounds*. (Ed. O. M. Nefedov). Mir, Moscow, 1989. P. 101
22. In *Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl)*. B. 19b. Georg Thieme Verlag, Stuttgart; New York, 1989. S. 278
23. D. Seyferth. *Chem. Rev.*, **55**, 1155 (1955)
24. G. D. Buckley, N. H. Ray. *J. Chem. Soc.*, 2714 (1950)
25. У. М. Джемилев, В. А. Докичев, С. З. Султанов, Р. И. Хуснутдинов, Ю. В. Томилов, О. М. Нефедов, Г. А. Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1861 (1989)
26. Т. В. Мандельштам. В кн. *Современные проблемы органической химии. Т. 5*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1976. С. 87
27. E. C. Brady, E. Pettit. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6181 (1980)
28. C.-C. Chang. *Inorg. Chim. Acta*, **94**, 259 (1984)
29. P. P. O'Neill, J. J. Rooney. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 104 (1972)
30. C. S. Lee, M. M. Wu. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 250 (1985)
31. H. Werner, J. H. Richards. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4976 (1968)
32. C. E. H. Bawn, A. Ledwith. In *Progress in Boron Chemistry. V. 1*. 1964. P. 345
33. M. Imoto, T. Nakaya. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **8**, 1 (1972)
34. G. Wittig, K. Schwarzenbach. *Liebigs Ann. Chem.*, **650**, 1 (1961)
35. G. Wittig, F. Wingler. *Liebigs Ann. Chem.*, **656**, 18 (1962)
36. H. Hoberg. *Liebigs Ann. Chem.*, **656**, 1 (1962)
37. H. E. Simmons, Th. L. Cairns, S. A. Vladuchick, C. M. Hoiness. In *Organic Reactions. V. 20*. 1973. P. 1
38. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Первалова, Е. И. Смыслова, В. П. Дядченко, К. Н. Грандберг. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2610 (1977)
39. R. McCrindle, G. J. Arsenault, R. Farwaha. *J. Organomet. Chem.*, **296**, 51 (1985)
40. R. McCrindle, D. W. Sneddon. *J. Organomet. Chem.*, **282**, 413 (1985)
41. J. L. Hubbard, W. K. McVicar. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6422 (1986)
42. F. D. Mango, I. Dvoretzky. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1654 (1966)
43. M. Brookhart, W. B. Studabaker. *Chem. Rev.*, **87**, 411 (1987)
44. T. W. Hanks, R. A. Ekeland, K. Emersen, R. D. Larsen, P. W. Jennings. *Organometallics*, **6**, 28 (1987)
45. P. W. Jennings, R. A. Ekeland, M. D. Waddington, T. W. Hanks. *J. Organomet. Chem.*, **285**, 429 (1985)
46. C. P. Casey, S. H. Bertz, T. J. Burkhardt. *Tetrahedron Lett.*, 1421 (1973)
47. W. D. Wulff, W. E. Bauta, R. W. Kaesler, P. J. Lankford, R. A. Miller, Ch. K. Murray, D. C. Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3642 (1990)
48. K. Weiss. In *Transition Metal Carbene Complexes*. Verlag Chemie, Weinheim; Florida, 1983. P. 227
49. S.-C. Chang, Z. H. Kafafi, R. H. Hauge, J. L. Margrave, W. E. Billups. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1733 (1987)
50. W. A. Herrmann, C. Bauer. *Chem. Ber.*, **115**, 14 (1982)
51. W. A. Herrmann, J. M. Huggins, C. Bauer, M. Smischek, H. Pfisterer, M. L. Ziegler. *J. Organomet. Chem.*, **226**, C59 (1982)
52. W. A. Herrmann, B. Reiter, H. Biersack. *J. Organomet. Chem.*, **97**, 245 (1975)
53. M. Creswick, I. Bernal, W. A. Herrmann. *J. Organomet. Chem.*, **172**, C39 (1979)
54. N. M. Boag, M. Green, R. M. Mills, G. N. Pain, F. G. A. Stone, P. Woodward. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1171 (1980)
55. W. A. Herrmann, C. Bauer, J. Plank, W. Kalcher, D. Speth, M. L. Ziegler. *Angew. Chem.*, **93**, 212 (1981)
56. I. R. McKeer, S. J. Sherlock, M. Cowie. *J. Organomet. Chem.*, **352**, 205 (1988)
57. M. P. Brown, J. R. Fisher, S. J. Franklin, R. J. Puddephatt, K. B. Seddon. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 749 (1978)
58. R. B. Calvert, J. R. Shapley. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5225 (1977)
59. M. Green, D. R. Henkey, M. Murrey, A. G. Orpon, F. G. A. Stone. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 689 (1981)
60. W. A. Herrmann. *J. Organomet. Chem.*, **250**, 319 (1983)

61. K.A.Azam, A.A.Frew, B.R.Lloyd, L.Manjlović-Muir, K.W.Muir, R.J.Puddephatt. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 614 (1982)
62. W.A.Herrmann, M.L.Ziegler, K.Weidenhammer, H.Biersack, K.K.Mayer, R.D.Minard. *Angew. Chem.*, **88**, 191 (1976)
63. И.А.Дьяконов, А.Г.Витенберг. *Журн. орг. химии*, **3**, 1153 (1967)
64. T.Saegusa, Y.Ito, T.Shimizu, S.Kobayashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 3535 (1969)
65. R.G.Salomon, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3300 (1973)
66. О.М.Нефедов, И.Е.Долгий, Ю.В.Томилов, В.Г.Бордаков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 119 (1984)
67. H.Nozaqi, H.Tokaya, S.Moriuti, R.Noyori. *Tetrahedron*, **24**, 3655 (1968)
68. Ю.В.Томилов, В.Г.Бордаков, И.Е.Долгий, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 582 (1984)
69. M.Green, J.A.K.Howard, J.L.Spencer, F.G.A.Stone. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 271 (1977)
70. A.J.Anciaux, A.J.Hubert, A.F.Noels, N.Petiniot, Ph.Teyssie. *J. Org. Chem.*, **45**, 695 (1980)
71. E.Müller, H.Kessler, B.Zech. *Fortschr. Chem. Forsch.*, **7**, 128 (1966)
72. A.Nakamura, T.Yoshida, M.Cowie, S.Otsuka, J.A.Ibers. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2108 (1977)
73. C.P.Casey. In *Reactive Intermediates. V.3.* (Ed.M.Jones and R.A.Moss). Wiley, New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore, 1985. P.109
74. R.H.Grubbs. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Pergamon Press, Oxford; New York; Toronto; Sydney; Paris; Frankfurt, 1982. P.499
75. M.F.Dull, P.G.Abend. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2588 (1959)
76. W.E.Doering, W.R.Roth. *Tetrahedron*, **19**, 715 (1963)
77. W.Kirmse, M.Capps, R.B.Hager. *Chem. Ber.*, **99**, 2855 (1966)
78. W.R.Roth, J.König. *Liebigs Ann. Chem.*, **688**, 28 (1965)
79. A.de Meijere, W.Lüttke, F.Heinrich. *Liebigs Ann. Chem.*, 306 (1974)
80. R.G.Salomon, J.K.Kochi. *J. Organomet. Chem.*, **43**, C7 (1972)
81. R.G.Salomon, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1889 (1973)
82. W.E.Doering, J.C.Gilbert. *Tetrahedron Suppl.*, **7**, 397 (1966)
83. F.Heinrich, W.Lüttke. *Angew. Chem.*, **84**, 263 (1972)
84. D.Kaufmann, A.DeMeijere. *Chem. Ber.*, **117**, 1128 (1984)
85. J.J.Gajewski, L.T.Burka. *J. Org. Chem.*, **35**, 2190 (1970)
86. J.J.Gajewski, L.T.Burka. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8860 (1972)
87. L.Fitjer, J.M.Conia. *Angew. Chem.*, **85**, 349 (1973)
88. L.Fitjer, J.M.Conia. *Angew. Chem.*, **85**, 832 (1973)
89. Н.С.Зефилов, К.А.Лукин, С.И.Кожушков, Т.И.Кузнецова, А.М.Домарев, И.М.Сосонкин. *Журн. орг. химии*, **25**, 312 (1989)
90. W.Kirmse. *Angew. Chem.*, **77**, 1 (1965)
91. W.Kirmse, M.Kapps. *Angew. Chem.*, **77**, 679 (1965)
92. W.Kirmse, M.Kapps. *Chem. Ber.*, **101**, 994 (1968)
93. W.Kirmse, H.Arold. *Chem. Ber.*, **101**, 1008 (1968)
94. M.Kapps, W.Kirmse. *Angew. Chem.*, **81**, 86 (1969)
95. И.Е.Долгий, К.Н.Шаврин, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 135 (1987)
96. D.L.Muck, E.R.Wilson. *J. Org. Chem.*, **33**, 419 (1968)
97. E.Wenkert, R.A.Mueller, E.J.Reardon, S.S.Sathe, D.J.Scharf, G.Tosi. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7428 (1970)
98. T.W.Breitbell, D.T.Deunerlein, A.E.Fiebig, R.E.Kuznicki. *J. Org. Chem.*, **33**, 3389 (1968)
99. А.с. 852849 СССР; *РЖХим.*, 9Н104П (1981)
100. Ю.В.Томилов, А.Б.Костицын, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2156 (1989)
101. Ю.В.Томилов, А.Б.Костицын, Е.В.Шулишов, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1141 (1990)
102. W.E.Doering, J.F.Coburn. *Tetrahedron*, 991 (1965)
103. J.Chesick. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3250 (1962)
104. E.Müller, H.Kessler. *Tetrahedron Lett.*, 3037 (1968)
105. P.Blickle, H.Hopf, M.Bloch, T.B.Jones. *Chem. Ber.*, **112**, 3691 (1979)
106. W.Kirmse, K.Pohlmann. *Chem. Ber.*, **100**, 3564 (1967)
107. А.с. 825475 СССР; *РЖХим.*, 22Н92П (1981)
108. S.Braun, W.Lüttke. *Chem. Ber.*, **109**, 320 (1976)
109. M.Engelhard, W.Lüttke. *Angew. Chem.*, **84**, 346 (1972)
110. М.Е.Кухне, J.C.King. *J. Org. Chem.*, **38**, 304 (1973)
111. У.М.Джемилев, В.А.Докичев, С.З.Султанов, Э.Э.Шульц, Ю.В.Томилов, О.М.Нефедов, Г.А.Толстиков. *Применение металлокомплексного катализа в органическом синтезе*. (Тез. докл.), Уфа, 1989. С.82
112. R.W.Thies, M.Gasic, D.Whalen, J.B.Grutzner, M.Sakai, B.Johnson, S.Winstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2262 (1972)
113. W.R.Roth. *Liebigs Ann. Chem.*, **671**, 10 (1964)
114. E.Vogel, W.Wiedemann, K.Kiefer, W.F.Harrison. *Tetrahedron Lett.*, 673 (1963)
115. W.W.Frey. Dissertation, Universitat Koln, 1966 (см.¹¹ С.109)
116. Ю.В.Томилов, Т.Л.Митенина, А.И.Луценко, И.Е.Долгий, С.П.Колесников, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 77 (1986)
117. У.М.Джемилев, В.А.Докичев, И.О.Майданова, О.М.Нефедов, Ю.В.Томилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 733 (1993)
118. R.E.Pincock, J.I.Wells. *J. Org. Chem.*, **29**, 965 (1964)
119. J.Haywood-Farmer, R.E.Pincock, J.I.Wells. *Tetrahedron*, **22**, 2007 (1966)
120. M.A.Battiste, M.E.Brennan. *Tetrahedron Lett.*, 5857 (1966)
121. R.Bicker, H.Kessler, A.Steigel. *Tetrahedron Lett.*, 2371 (1973)
122. J.Haywood-Farmer, H.Malkus, M.A.Battiste. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2209 (1972)
123. S.C.Clarke, K.J.Frayne, B.L.Johnson. *Tetrahedron*, **25**, 1265 (1969)
124. B.Halton, M.A.Battiste, R.Rehberg, C.L.Deyrup, M.E.Brennan. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5964 (1967)
125. G.Wipff, K.Morokuma. *Tetrahedron Lett.*, 21, 7445 (1980)
126. W.R.Roth, B.Peltzer. *Liebigs Ann. Chem.*, **685**, 56 (1965)
127. H.Hemetsberger, W.Brauer, D.Tartler. *Chem. Ber.*, **110**, 1586 (1977)
128. H.Hemetsberger, W.Holstein. *Tetrahedron*, **38**, 3309 (1982)
129. A.deMeijere, C.Weitemeyer. *Angew. Chem.*, **82**, 359 (1970)
130. A.deMeijere, C.Weitemeyer O.Schallner. *Chem. Ber.*, **110**, 1504 (1977)
131. H.Prinzbach, C.Rucker. *Tetrahedron Lett.*, 4195 (1977)
132. D.Bosse, A.deMeijere. *Tetrahedron Lett.*, 965 (1978)
133. D.Bosse, A.deMeijere. *Tetrahedron Lett.*, 871 (1975)
134. P.G.Gassman, A.Topp, J.M.Keller. *Tetrahedron Lett.*, 1093 (1969)
135. D.H.Aue, R.N.Reynolds. *J. Org. Chem.*, **39**, 2315 (1974)
136. Ю.В.Томилов, А.Б.Костицын, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1707 (1989)
137. E.Müller, H.Kessler, H.Fricke, H.Shur. *Tetrahedron Lett.*, 1047 (1963)
138. R.Herges. *Synthesis*, 1059 (1986)
139. Y.Noichi, I.Moritani, N.Obata, H.Fujita, I.Kawanichi. *Kogaku Kagaku Zasshi*, **69**, 1491 (1966); *Chem. Abs.*, **66**, 94585g (1967)
140. А.Е.Васильицкий. Дис. ... канд. хим. наук. ИОХ АН СССР, Москва, 1979. С.63
141. F.W.Fowler. *Angew. Chem.*, **83**, 147 (1971)
142. S.R.Tanny, J.Grossman, F.W.Fowler. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6495 (1972)
143. В.М.Шостаковский, А.Е.Васильицкий, А.У.Мусаев, О.М.Нефедов. *Азотсодержащие гетероциклы*. (Тез. докл. IV Весовой конф. по химии азотсодержащих гетероцикл. соединений), Новосибирск, 1987. С.88
144. A.Attia. *J. Ind. Chem.*, **16B**, 98 (1978)
145. M.Ferles, A.Attia. *Z. Chem.*, **11**, 18 (1971)
146. J.A.Beron, S.S.Olin. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 777 (1969)
147. H.H.Callot. *Tetrahedron Lett.*, 1011 (1972)
148. E.L.Hoel, G.B.Ansell, S.Leta. *Organometallics*, **3**, 1633 (1984)
149. R.Paulissen, A.J.Hubert, Ph.Teyssie. *Tetrahedron Lett.*, 1465 (1972)
150. J.Kottwitz, H.Vorbruggen. *Synthesis*, 636 (1975)
151. U.Mende, B.Raduchel, W.Skuballa, H.Vorbruggen. *Tetrahedron Lett.*, 629 (1975)
152. Ю.В.Томилов, В.Г.Бордаков, И.Е.Долгий. В кн. *XII Менделеевский съезд по общей и прикл. химии. Т.2.* (Тез. докл.). Наука, Москва, 1981. С.36
153. M.Suda. *Synthesis*, 714 (1981)
154. A.Gangadhar, R.Subbarao, G.Lakshminarayana. *J. Am. Oil Chem.*, **65**, 601 (1988)
155. Ю.В.Томилов, А.Б.Костицын, В.А.Докичев, У.М.Джемилев, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2752 (1989)
156. Yu.V.Tomilov, A.B.Kostitsyn, E.V.Shulishov, O.M.Nefedov. *Synthesis*, 246 (1990)
157. O.M.Nefedov, Yu.V.Tomilov, A.B.Kostitsyn, U.M.Dzhemilev, V.A.Dokitchev. *Mendeleev Commun.*, 13 (1992)

158. Ю.В.Томилов, А.Б.Костицын, Е.В.Шулишов, А.Х.Хусид, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2746 (1989)
159. У.М.Джемилев, В.А.Докичев, С.З.Султанов, С.Л.Хурсан, О.М.Нефедов, Ю.В.Томилов, А.Б.Костицын. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2353 (1992)
160. R.A.Periana, R.G.Berman. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7346 (1986)
161. А.с. 961328 СССР; *РЖХим.*, 19057П (1986)
162. P.Fontani, B.Carboni, M.Vaultier, R.Carrie. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 4815 (1989)
163. И.В.Казимирчик, К.А.Лукин, Г.Ф.Бибих, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **19**, 105 (1983)
164. N.S.Zefirov, S.I.Kozhushkov, T.S.Kuznetsova, O.V.Kokoreva, K.A.Lukin, B.I.Ugrak, S.S.Tratch. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7702 (1990)
165. К.А.Лукин, А.А.Андриевский, А.Ю.Масунова, Н.С.Зефиров. *Докл. АН СССР*, **316**, 379 (1991)
166. К.А.Лукин, S.I.Kozhushkov, A.A.Andrievski, B.I.Ugrak, N.S.Zefirov. *J. Org. Chem.*, **56**, 6176 (1991)
167. К.А.Лукин, S.I.Kozhushkov, A.A.Andrievski, B.I.Ugrak, N.S.Zefirov. *Mendelev Commun.*, 51 (1992)
168. N.S.Zefirov, S.I.Kozhushkov, B.I.Ugrak, K.A.Lukin, O.V.Kokoreva, D.S.Yufit, Yu.T.Struchkov, S.Zoeliner, R.Boese, A.deMeijere. *J. Org. Chem.*, **57**, 701 (1992)
169. B.Spur, A.Crea, W.Peters. *Z. Naturforsch.*, **39B**, 125 (1984)
170. L.-E.Arvidson, A.M.Johannsson, U.Hacksell, J.L.Nilsson, K.Svensson, S.Hjorth, T.Magnusson, A.Carlsson, P.Lindberg, B.Andersson, D.Sanchez, H.Wikstrom. *J. Med. Chem.*, **31**, 92 (1988)
171. P.W.Erhardt, R.J.Gorczynski, W.G.Anderson. *J. Med. Chem.*, **22**, 907 (1979)
172. K.Rehse, S.Behncke, U.Siemann, W.Kehr. *Arch.Pharm. (Weinheim)*, **313**, 221 (1980)
173. B.Raduchel, U.Mende, G.Cleve, G.-A.Hoyer, H.Vorbruggen. *Tetrahedron Lett.*, 633 (1975)
174. N.Kurokawa, Y.Ohfunie. *Tetrahedron Lett.*, 26, 83 (1985)
175. Патент 61-33149 Япония; *РЖХим.*, 240390П (1987)
176. В.А.Докичев, И.О.Майданова, У.М.Джемилев, О.М.Нефедов, Ю.В.Томилов, И.М.Левина, А.В.Камерницкий. *Пятая конф. по химии карбенов.* (Тез. докл.), Москва, 1992. С.116
177. Н.С.Зефиров, К.А.Лукин, А.Ю.Тимофеева. *Журн. орг. химии*, **23**, 2545 (1987)
178. Н.С.Зефиров, С.И.Кожушков, Т.С.Кузнецова, К.А.Лукин, И.В.Казимирчик. *Журн. орг. химии*, **24**, 673 (1988)
179. К.А.Лукин, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **23**, 2548 (1987)
180. К.А.Лукин, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **25**, 92 (1989)
181. К.А.Лукин, Т.С.Кузнецова, С.И.Кожушков, В.А.Пивень, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **24**, 1644 (1988)
182. В.Bogdanovich, M.Kroner, G.Wilke. *Liebigs Ann. Chem.*, **699**, 1 (1966)
183. У.М.Джемилев, В.А.Докичев, С.З.Султанов, С.Л.Хурсан, О.М.Нефедов, Ю.В.Томилов. *Пятая конф. по химии карбенов.* (Тез. докл.). Москва, 1992. С.114
184. И.В.Казимирчик, К.А.Лукин, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **22**, 1554 (1986)
185. O.Pilet, A.Chollet, P.Vogel. *Helv. Chim. Acta*, **62**, 2341 (1979)
186. И.В.Казимирчик, К.А.Лукин, А.А.Борисенко, Г.Ф.Бибих, С.С.Яровой, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **18**, 582 (1982)
187. И.В.Казимирчик, К.А.Лукин, С.К.Родкина, Г.Ф.Бибих, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **20**, 1221 (1984)
188. I.Dinulescu, L.N.Enescu, A.Ghencinlescu, M.Avram. *J. Chem. Res. (S)*, 456 (1978)
189. У.М.Джемилев, Р.И.Хуснутдинов, В.А.Докичев, С.З.Султанов, Г.А.Толстикова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1083 (1988)
190. И.В.Казимирчик, К.А.Лукин, И.Л.Таранюк, Г.Ф.Бибих, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **21**, 313 (1985)
191. И.В.Казимирчик, К.А.Лукин, Г.Ф.Бибих, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **19**, 253 (1983)
192. J.Spanget-Larsen, R.Gleiter. *Tetrahedron Lett.*, 23, 2435 (1982)
193. У.М.Джемилев, В.А.Докичев, И.О.Майданова, И.Р.Казыргалин, О.М.Нефедов, Ю.В.Томилов. *Пятая конф. по химии карбенов.* (Тез. докл.). Москва, 1992. С.115
194. К.А.Лукин, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **24**, 1648 (1988)
195. N.S.Zefirov, T.S.Kuznetsova, O.V.Eremenko, O.V.Kokoreva. *Mendelev Commun.*, 91 (1993)
196. И.В.Казимирчик, К.А.Лукин, Г.Ф.Бибих, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **20**, 1691 (1984)
197. К.А.Лукин, Н.В.Аверина, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **24**, 1776 (1988)
198. К.А.Лукин, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **25**, 202 (1989)
199. К.А.Лукин, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **26**, 289 (1990)
200. R.Noyori, H.Takaya, Y.Nakanisi, H.Nozaqi. *Can. J. Chem.*, **47**, 1242 (1969)
201. T.Aratani, Y.Nakanisi, H.Nozaqi. *Tetrahedron*, **26**, 1675 (1970)
202. M.P.Doyle. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **110**, 305 (1991)
203. H.Abdallah, R.Gree, R.Carrie. *Tetrahedron Lett.*, 503 (1982)
204. J.Vallgarda, U.Hacksell. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 5625 (1991)
205. Ю.В.Томилов, А.Б.Костицын, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2878 (1987)
206. О.М.Нефедов, Ю.В.Томилов, А.В.Костисын. In *Organic Chemistry: Technological Perspectives*. (Abstr. of 2nd International IUPAC Symposium), Baden-Baden, 1991. P.111
207. E.Müller, H.Fricke, W.Rundel. *Z. Naturforsch.*, **15B**, 753 (1960)
208. E.Müller, H.Fricke. *Liebigs Ann. Chem.*, **661**, 38 (1963)
209. P.Müller, J.Rocek. *J. Org. Chem.*, **33**, 3001 (1968)
210. У.М.Джемилев, В.А.Докичев, С.З.Султанов, Р.А.Садыков, Г.А.Толстикова, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1063 (1991)
211. E.Müller, H.Kessler, H.Fricke, W.Kiedaisch. *Liebigs Ann. Chem.*, **675**, 63 (1964)
212. E.Müller, H.Fricke, H.Kessler. *Tetrahedron Lett.*, 1501 (1963)
213. R.W.Hoffmann, K.R.Eicken, H.J.Luthardt, B.Dittrich. *Tetrahedron Lett.*, 3789 (1969)
214. A.J.Anciaux, A.Demonceau, A.F.Noels, A.J.Hubert, R.Warin, P.Teyssie. *J. Org. Chem.*, **46**, 873 (1981)
215. R.P.Hughes. *Comprehensive Organometallic Chemistry V.5*. Pergamon Press, Oxford; New York; Toronto; Sydney; Paris; Frankfurt, 1982, p.277
216. М.Дьюар. *Теория возмущения молекулярных орбиталей в органической химии*. Мир, Москва, 1977
217. R.Nader, A.deMeijere. *Angew. Chem.*, **88**, 153 (1976)
218. H.Horita, T.Otsubo, Y.Sakata, S.Misumi. *Tetrahedron Lett.*, 3899 (1976)
219. K.Menke, H.Hopf. *Angew. Chem.*, **88**, 152 (1976)
220. H.Hopf, C.Marquard. In *Strain and Its Implications in Organic Chemistry*. (Ed. A. deMeijere and S.Blechert). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht; Boston; London, 1989. P.297
221. E.Müller, H.Fricke, H.Kessler. *Tetrahedron Lett.*, 1525 (1964)
222. W.Grimme, H.Hoffmann, E.Vogel. *Angew. Chem.*, **77**, 348 (1965)
223. E.Vogel, R.Feldmann, H.Duwel. *Tetrahedron Lett.*, 1941 (1970)
224. E.Müller, H.Kessler. *Liebigs Ann. Chem.*, **692**, 58 (1966)
225. E.Müller, H.Kessler, H.Suhr. *Tetrahedron Lett.*, 423 (1965)
226. E.Müller, H.Kessler. *Tetrahedron Lett.*, 2673 (1965)
227. Л.С.Кобрина, Г.Г.Якобсон, Н.Н.Ворожцов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва*, **12**, 597 (1967)
228. E.Müller, B.Zeeh, R.Heischkeil, H.Fricke, H.Suhr. *Liebigs Ann. Chem.*, **662**, 38 (1963)
229. Б.Эйстерт. В кн. *Новые методы препаративной органической химии*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1950, С.91
230. К.Д.Гутше. В кн. *Органические реакции. Сб.8*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1956, С.469
231. In *Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl)*. B.X/4. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1968, S.712
232. In *Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl)*. B.VII/2b, Part II. Georg Thieme Verlag, 1976. S.1855
233. C.D.Gutsche, D.Redmore. *Carbocyclic Ring Expansion Reactions*. Academic Press, New York, 1968
234. In *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*. (Ed. S.Patai). Wiley, New York, 1978, P.575
235. G.D.Meakins, D.Morris. *J. Chem. Soc. (C)*, 394 (1967)
236. J.B.Jones, P.Price. *Can. J. Chem.*, **44**, 999 (1966)
237. J.B.Jones, J.M.Zander. *Can. J. Chem.*, **46**, 1913 (1968)
238. J.B.Jones, P.Price. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1478 (1969)
239. G.R.Krow. *Tetrahedron*, **43**, 3 (1987)
240. E.Müller, M.Bauer, W.Rundel. *Tetrahedron Lett.*, 30 (1960)
241. E.Müller, M.Bauer, W.Rundel. *Z. Naturforsch.*, **15B**, 268 (1960)

242. H.O.House, E.J.Grubbs, W.F.Gannon. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4099 (1960)
243. E.Müller, M.Bauer. *Liebigs Ann. Chem.*, **654**, 92 (1962)
244. E.Müller, R.Berele, M.Bauer, W.Kiedasch. *Liebigs Ann. Chem.*, **689**, 65 (1965)
245. K.Naemura, T.Katon, R.Fukunaga, H.Chikamatsu, M.Nakazaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 1407 (1985)
246. M.Nakazaki, K.Naemura, M.Hashimoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2543 (1983)
247. E.Müller, B.Zeeh, R.Heischkeil. *Liebigs Ann. Chem.*, **677**, 47 (1964)
248. W.S.Johnson, M.Neeman, S.P.Birkeland, N.A.Fedoruk. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 989 (1962)
249. W.S.Johnson, M.Neeman, S.P.Birkeland. *Tetrahedron Lett.*, **1** (1960)
250. E.Müller, R.Heischkeil. *Tetrahedron Lett.*, 2809 (1964)
251. Y.Noichi. *Nippon Kagaku Zasshi*, **88**, 565 (1967); *Chem. Abs.*, **69**, 10389x (1968)
252. В.А.Докичев, Р.М.Насыбуллина. В кн. *Применение металло-комплексного катализа в органическом синтезе*. (Тез. докл.). Уфа, 1989. С.87
253. Пат. 1657502 РФ; *РЖХим.*, 2Н115П (1992)
254. H.Meerwein, G.Hinz. *Liebigs Ann. Chem.*, **484**, 1 (1931)
255. E.Müller, W.Rundel. *Angew. Chem.*, **70**, 105 (1958)
256. E.Müller, M.Bauer, W.Rundel. *Z. Naturforsch.*, **14B**, 209 (1959)
257. M.C.Caserio, J.D.Roberts, M.Neeman, W.S.Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2584 (1958)
258. M.Neeman, M.C.Caserio, J.D.Roberts, W.S.Johnson. *Tetrahedron*, **6**, 36 (1959)
259. E.Müller, R.Heischkeil, M.Bauer. *Liebigs Ann. Chem.*, **677**, 55 (1964)
260. C.E.H.Bawn, A.Ledwith. *Chem. Ind. (London)*, 1389 (1958)
261. G.J.P.Chittenden. *Carbohydr. Res.*, **43**, 366 (1975)
262. M.Neeman, Y.Hashimoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2972 (1962)
263. E.G.Gross, S.M.Flematti. *Chem. Ind. (London)*, 1556 (1966)
264. I.O.Mastronardi, S.M.Flematti, J.O.Deferrari, E.G.Gross. *Carbohydr. Res.*, **3**, 177 (1966)
265. J.O.Deferrari, E.G.Gross, I.O.Mastronardi. *Carbohydr. Res.*, **4**, 432 (1967)
266. M.Neeman, W.S.Johnson. In *Organic Synthesis. V.41*. Wiley, New York; London, 1961. P.9
267. K.Ohno, H.Nishiyama, H.Nagase. *Tetrahedron Lett.*, 4405 (1979)
268. H.Ogawa, T.Hagiwara, T.Chinara, S.Teratan, K.Taya. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 627 (1987)
269. В.А.Докичев, И.О.Майданова. *Применение металлокомплексного катализа в органическом синтезе*. (Тез. докл.), Уфа, 1989. С.86
270. Пат. 1699992 РФ; *РЖХим.*, 2Н22П (1993)
271. E.Müller, H.Huber-Emden, W.Rundel. *Liebigs Ann. Chem.*, **623**, 34 (1959)
272. E.Müller, W.Rundel, H.Huber-Emden. *Angew. Chem.*, **69**, 614 (1957)
273. H.Zinner, O.Schmitt, W.Schritt, G.Rembarz. *Chem. Ber.*, **90**, 2852 (1957)
274. J.W.Ralls. *J. Org. Chem.*, **26**, 66 (1961)
275. W.J.Theuer, J.A.Moore. *J. Org. Chem.*, **32**, 1602 (1967)
276. I.Saegusa, Y.Ito, S.Kobayashi, K.Hirita, T.Shimuzu. *Tetrahedron Lett.*, 6131 (1966)
277. J.Kang, S.W.Lee, W.J.Kim. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **6**, 379 (1985); *Chem. Abs.*, **105**, 114657m (1986)
278. Пат. 80-141418 Япония; *Chem. Abs.*, **94**, 102813 (1981)
279. Пат. 1699995 РФ; *РЖХим.*, 2Н37П (1993)
280. H.Hoberg. *J. Lieb. Ann. Chem.*, **707**, 147 (1967)
281. D.Seyferth, E.G.Rochow. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 907 (1955)
282. M.Weidenbruch, C.Pierrard. *Chem. Ber.*, **110**, 1545 (1977)
283. M.Lesbre, R.Buisson. *Bull. Soc. Chim. France*, 1204 (1957)
284. K.A.W.Kramer, A.N.Wright. *J. Chem. Soc.*, 3604 (1963)

CATALYTIC DECOMPOSITION OF DIAZOMETHANE AS GENERAL METHOD OF METHYLENATION OF CHEMICAL COMPOUNDS

Yu.V.Tomilov, V.A.Dokitchev, U.M.Dzhemilev, O.M.Nefedov

*N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
47, Leninsky Prospekt, 117913 Moscow, Russian Federation, Fax: +7(095)135-5228
Institute of Organic Chemistry, Ufa's Branch of Russian Academy of Sciences
69, Prospekt Oktyabrya, 450054 Ufa, Russian Federation, Fax: +7(347-2)35-6066
Institute of Oil Chemistry and Catalyse, Academy of Sciences of Bashkortostan
141, Prospekt Oktyabrya, 450071 Ufa, Russian Federation*

The main achievements and tendencies in the use of diazomethane as a methylenating agent in synthetic chemistry in the presence of transition and non-transition metal compounds are generalized and analyzed. Catalytic reactions of diazomethane with olefins, acetylenes, aromatic compounds, ketones, alcohols and amines are described. The data on the influence of substrates structure and the nature of catalysts on regio- and stereoselectivity of these reactions are systematized. The possibilities of catalytic cyclopropanation of unsaturated compounds with diazomethane generated *in situ* are also described.

Bibliography — 284 references.

Received 17th June, 1993