

Активированные циклопропаны в синтезе пятичленных карбо- и гетероциклов

О.Г.Куликович

Беларусский государственный университет, Химический факультет
220050 Беларусь, Минск, просп. Ф.Скорины, 4, факс (017-2) 20-8272

Описано превращение функционализированных циклопропановых соединений в производные цикlopentана и пятичленные гетероциклы. Рассмотрены особенности осуществления реакций, их регио- и стереонаправленность в зависимости от характера заместителей в трехчленном цикле, а также основные подходы к получению соответствующих циклопропановых субстратов.

Библиография – 174 ссылки.

Оглавление

I. Введение	887
II. Синтез пятичленных карбоциклических соединений	887
III. Синтез пятичленных гетероциклов	892

I. Введение

Широкое использование циклопропановых соединений как промежуточных продуктов в органическом синтезе, несмотря на более чем столетнюю историю химии этого класса веществ,¹ началось немногим более тридцати лет назад. Благодаря развитию карбеновых методов циклопропанирования олефинов и другим эффективным подходам к построению трехуглеродного кольца²⁻⁸ стали доступны разнообразные функциональные производные циклопропана, кроме того, найдены многие синтетически полезные реакции, протекающие с раскрытием трехчленного цикла.^{2, 5-15}

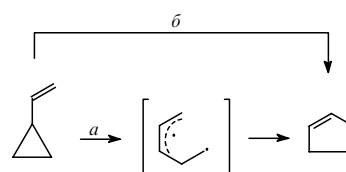
Основная проблема применения циклопропановых соединений в органическом синтезе заключается в обеспечении высокой селективности двух типов превращений: образования и раскрытия трехуглеродного кольца. Во многих случаях характер замещения в кольце предполагает возможность как простого получения соответствующего циклопропанового производного, так и хемо- и региоселективного расщепления одной из трех углерод-углеродных связей. К настоящему времени накоплен большой фактический материал о влиянии заместителей на геометрию трехуглеродного цикла¹⁶⁻²¹ и его энергетические характеристики.^{16, 20-24} В работе²⁰ суммированы правила для предсказания изменений в длинах углерод-углеродных связей в циклопропановом кольце: π -электроноакцепторные, а также π - и σ -электронодонорные заместители при их нахождении в благоприятной конформации по отношению к циклопропановому кольцу вызывают удлинение близлежащих и укорочение противоположающей связи, тогда как σ -электроноакцепторные заместители дей-

ствуют противоположным образом. Учитывая обычно наблюдаемую симбатную зависимость между длиной углерод-углеродной связи и ее способностью к расщеплению, а также доминирующее влияние на этот процесс π -электронных эффектов заместителей в «бисектральной» конформации для электроноакцепторов и «перпендикулярной» конформации для электронодоноров,^{7, 16, 21} следует ожидать предпочтительного разрыва близлежащих к таким заместителям связей цикла. Многочисленные экспериментальные данные согласуются с этими заключениями,^{7-12, 15, 16, 25} что во многих случаях позволяет надежно предвидеть результат возможных превращений «активированных циклопропанов» и эффективно планировать синтетические схемы с их участием. В настоящем обзоре систематизированы литературные данные о превращениях активированных циклопропанов в цикlopentановые производные и пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом (одной из наиболее развитых областей использования циклопропанов в органическом синтезе).

II. Синтез пятичленных карбоциклических соединений

Важнейшим подходом к построению пятичленных карбоциклов на основе циклопропановых предшественников является винилциклопропан-циклопентеновая перегруппировка.^{26, 27} Ее термический вариант²⁷ осуществляется обычно при температурах выше 250°C и может протекать по бирадикальному (a)²⁸ или согласованному (б)²⁶⁻³¹ механизмам.

Значительный прогресс достигнут также в развитии



методов синтеза цикlopentановых систем с использованием внутри- и межмолекулярных циклизаций, таких как [3+2]-

О.Г.Куликович. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии и химии высокомолекулярных соединений БГУ. Область научных интересов: разработка методов органического синтеза, химия малых циклов, внутри- и межмолекулярные взаимодействия.

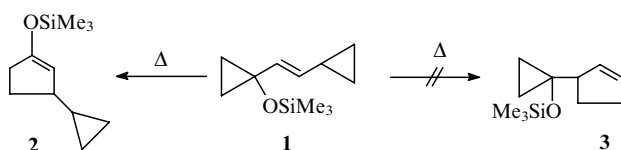
Дата поступления 28 мая 1993 г.

циклоприсоединение и внутримолекулярное циклообразование, включающие во вновь возникающую циклическую систему один или два углеродных атома циклопропанового кольца.^{9–15, 32–35}

1. Винилциклопропан-циклопентеновая перегруппировка

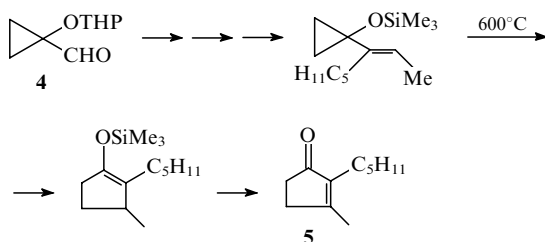
Электронодонорные заместители в трехуглеродном цикле, находящиеся как в геминальном, так и вицинальном положениях по отношению к винильной группе, существенно облегчают протекание винилциклопропан-циклопентеновой перегруппировки.²⁶ Так, активирующее влияние триметилсилоксигруппы на процесс раскрытия связанного с ней циклопропанового кольца наглядно иллюстрирует термическая перегруппировка 1-(2-циклопропилвинил)-1-триметилсилоксициклопропана (**1**), приводящая исключительно к 3-циклопропил-1-триметилсилоксициклопентену-1 (**2**), а не к изомерному ему соединению **3**.³⁶

В настоящее время разработано несколько подходов к



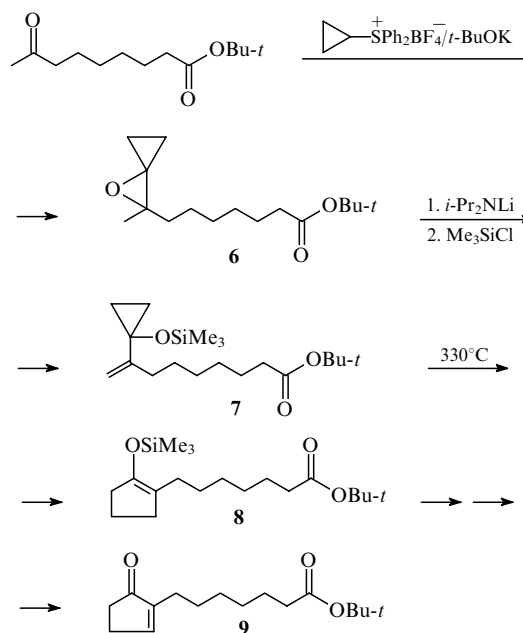
получению замещенных 1-триметилсилоксивинилциклопропанов, исходя из доступных полуацеталей циклопропанона,¹² оксаспиропентанов,³⁷ силиловых эфиров енолов,³⁸ 1-гидроксициклопропилкарбонильных соединений³⁹ и некоторых других субстратов.⁴⁰ Это позволило предложить методы синтеза различных типов циклопентановых систем, в том числе ряда природных соединений.^{36, 39, 41–43} Методологию получения 2,3-дизамещенных циклопентенонов, исходя из доступного 1-тетрагидропиранилоксициклопропанкарбальдегида **4** можно проследить на примере синтеза дигидрожасмона **5** с суммарным выходом 61%.

Превращение кетогруппы в эфирах 8-оксононановой



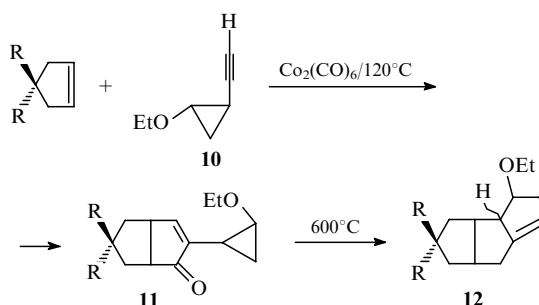
ТНР – тетрагидропиранил

кислоты в винилциклопропановую осуществляли через промежуточное образование соответствующего оксаспиропентана **6**, изомеризацию эпоксидного цикла и последующее силилирование гидроксильной группы. Термическая перегруппировка полученного таким путем замещенного триметилсилоксициклопропана **7** приводит к эфиру енола **8**, который легко превращается в 2-замещенный циклопентенон **9**, использованный как предшественник гомопростагландинов.⁴⁴ Применение в качестве исходных субстратов циклических кетонов позволяет синтезировать соответствующие конденсированные системы.³³



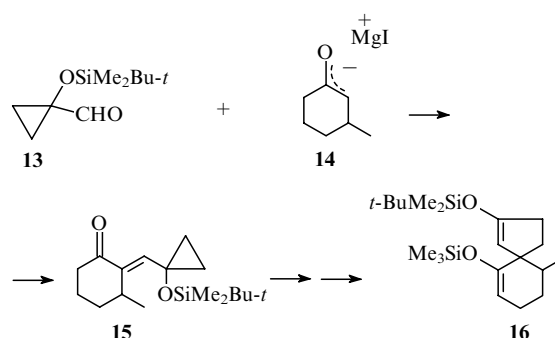
Сочетание реакций циклоприсоединения дикобальтгексакарбонильного комплекса циклопропилалкина **10** к олефинам и винилциклопропан-циклопентеновой изомеризации образующихся продуктов циклоприсоединения **11** дает возможность осуществлять последовательное аннелирование циклоалкенов с образованием трициклических систем **12**.⁴⁵

тrem-Бутилдиметилсилиловый эфир 1-гидроксицикло-



R = H, Me

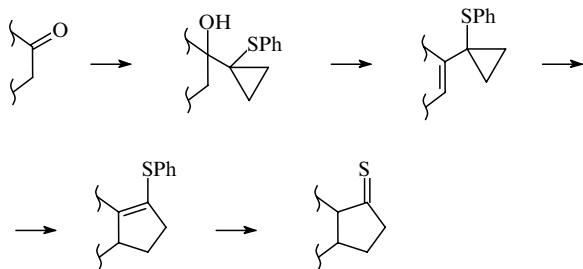
пропанкарбальдегида **13** предложено использовать для синтеза замещенных винилциклопропановых систем по реакции Виттига или альдольной конденсацией.⁴⁷ Например, улавливание альдегидом **13** енолят-аниона **14**, полученного катализируемым иодидом меди присоединением метилмагнийиодида к 2-циклогексенону, приводит к соответствующему кетолу, после дегидратации которого с выходом 73% (в расчете на альдегид **13**) выделен силоксивинилциклопропан **15**. Последний через стадии триметилсилилирования и



винилциклопропан-циклопентеновой перегруппировки превращается в спироциклическое производное **16**.⁴⁷

Основные ограничения приведенных выше методов построения цикlopentanовых систем на базе 1-оксизамещенных винилциклопропанов обычно связаны с трудностями в получении последних. В этой связи представляет существенный интерес возможность использования для введения циклопропанового фрагмента в кетонные субстраты доступных 1-фенилтиоциклопропилитиевых реагентов.^{48–50} Для случая аннелирования цикlopentanового кольца последовательные стадии в общем виде отражены на следующей схеме:^{51, 52}

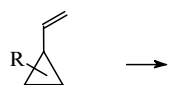
Выходы на каждой из стадий высоки и винилциклопропан-



циклопентеновая перегруппировка 1-фенилтиоциклопропильных производных протекает даже при более низких температурах, чем соответствующих оксианалогов.²⁷

Электронодонорные заместители в положении 2 винилциклопропанов облегчают термическую перегруппировку этих соединений в большей степени, чем те же заместители в положении 1.^{53–55}

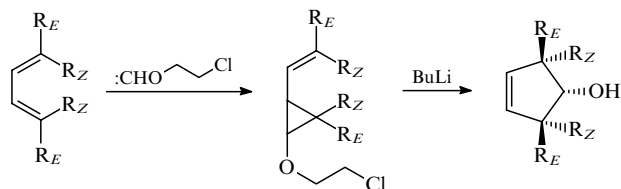
При наличии в цикле анионных заместителей винил-



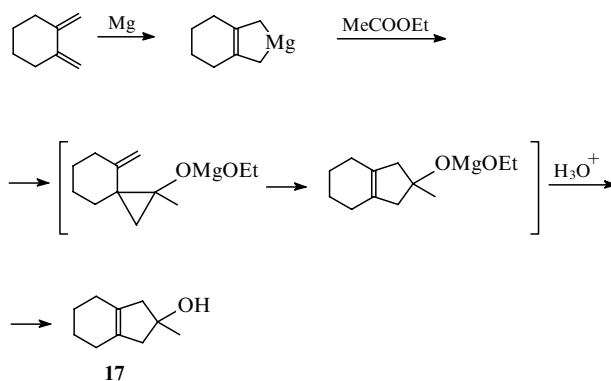
R	E_{01} , ккал/моль
H	49.7
1-OMe	44.7
2-OMe	38.7
2-NMe ₂	31.1

циклопропан-циклопентеновая перегруппировка осуществляется при комнатной и более низких температурах.^{56–57} В этом случае процесс в целом представляет высокоселективное [4+1]-циклообразование,⁵⁷ в то время как в обычных вариантах перегруппировка часто протекает лишь с умеренной стереоизбирательностью.⁵⁸

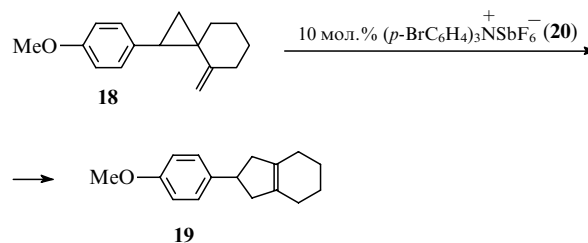
Альтернативный вариант превращения 1,3-диенов в соот-



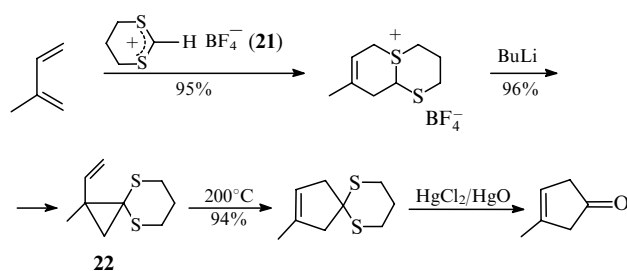
ветствующие 3-циклопентенолы предложен недавно в работе⁵⁹. Примером может служить получение бициклического производного **17** путем обработки магниевого комплекса 1,2-бис(метилден)циклогексана сложными эфирами и последующей перегруппировки образующихся магниевых алколюлятов винилциклопропанолов, также протекающей в исключительно мягких условиях.



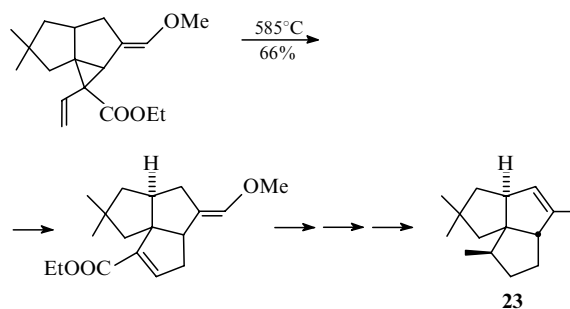
Расширение цикла в винилциклопропановых системах, содержащих электронодонорные заместители, может также ускоряться за счет предварительного одноэлектронного окисления гетероатома, что было показано на примере перегруппировки *n*-анизилзамещенных винилциклопропанов.⁶⁰ Так, соединение **18** при комнатной температуре с выходом 86% в течение 5 мин перегруппировывается в бициклическое производное **19** в присутствии каталитических количеств одноэлектронного окислителя **20**.



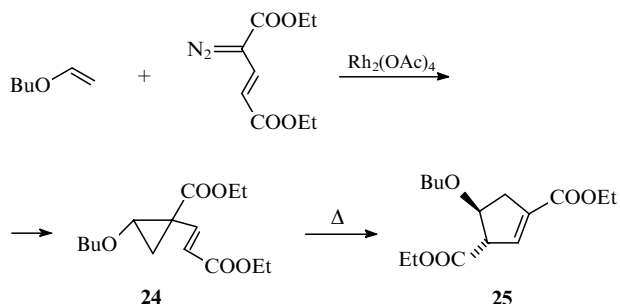
Тетрафторборат 1,3-дитиения **21** также может использоваться в качестве источника одноуглеродного компонента в процессах [4+1]-аннелирования через стадию образования соответствующих активированных винилциклопропанов **22**.⁶¹



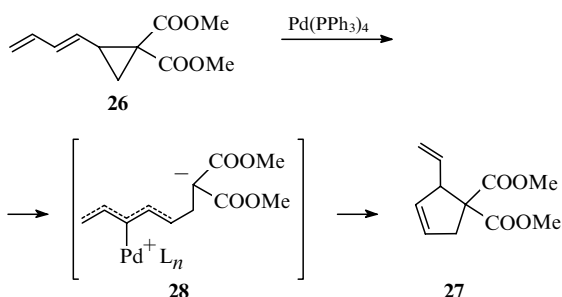
Имеются многочисленные примеры перегруппировок винилциклопропанов, содержащих акцепторные заместители в цикле, которые обычно осуществляются в более мягких условиях, чем перегруппировки соответствующих незамещенных соединений (см. обзоры^{26, 32}). Примером использования такого рода перегруппировок в синтезе природных соединений является ключевая стадия построения нелинейной трициклической системы пенталена **23**.⁶²



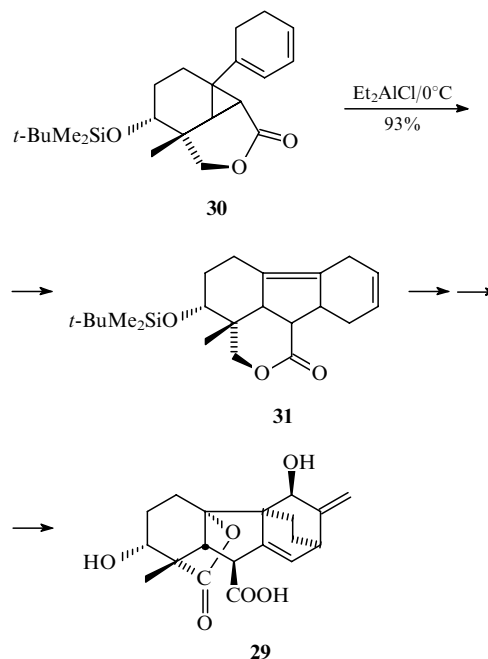
Особенно легко подвергаются винилциклопропан-циклопентеновой перегруппировке соединения, содержащие в циклопропановом кольце винильно расположенные *p*-электронодонорный и *π*-акцепторный заместители.^{26, 63} Так, бутоксивинилциклопропан **24**, в отличие от соединений сходной структуры, не содержащих алкоксидного заместителя, неустойчив в условиях хроматографии и при попытке его дистилляции гладко перегруппировывается в замещенный цикlopентен **25** (суммарный выход 61%).⁶³



Наличие сопряженных с циклопропановым кольцом карбонильных заместителей позволяет осуществлять каталитические варианты винилциклопропан-циклопентеновой перегруппировки.^{26, 64–70} Так, бутадиенилциклопропан **26**, содержащий две активирующие метоксикарбонильные группы, с выходом 87% перегруппировывается в соответствующий винилциклопентен **27** в присутствии каталитических количеств $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ при температуре 50°C. В случае других акцепторных заместителей перегруппировка может протекать и при более низких температурах.⁷¹ Авторы⁷¹ предполагают, что реакция осуществляется через нуклеофильную атаку $\text{Pd}(0)$ на диеновую группу с образованием цвиттер-иона **28**.

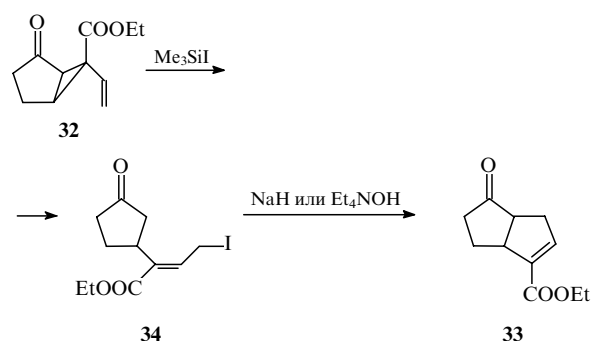


Весьма эффективным катализатором перегруппировки винилциклопропанов, содержащих сложноэфирную функцию, является диэтилалюминийхлорид.^{66–68} Благодаря его использованию удалось осуществить построение трициклической системы антеридовой кислоты **29** (см.^{67, 68}) через стадию перегруппировки лактона **30** в соединение **31**, в то время как попытка провести это превращение термически оказалась безуспешной.



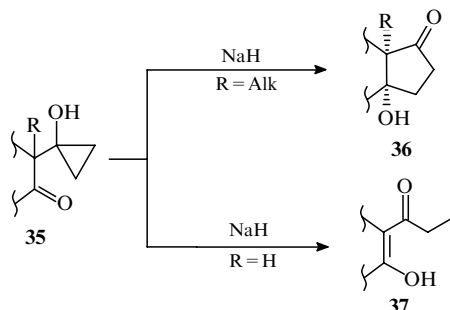
2. Другие реакции, сопровождающиеся внутримолекулярной циклизацией

Дополнением к рассмотренным выше одностадийным вариантам винилциклопропан-циклопентеновой перегруппировки являются подходы, в которых для обеспечения процесса расширения кольца активированных циклопропанов до соответствующих цикlopентановых производных часто используются последовательные гетеролитические реакции раскрытия и замыкания цикла, обычно осуществляемые в две или большее число стадий. Так, превращение винилциклопропанового производного **32** в бицикланон **33** осуществляется в исключительно мягких условиях путем раскрытия активированного акцепторными заместителями трехчленного цикла триметилиодсиланом и последующей циклизации образующегося иодкетона **34** под действием сильных оснований.^{72, 73}

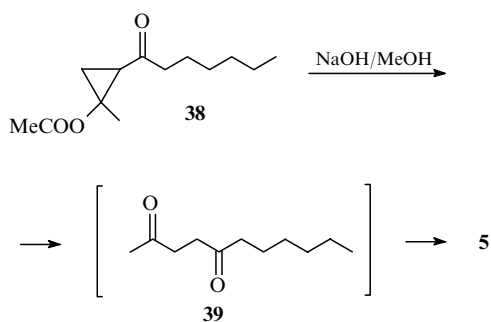


Следует отметить, что кетон **32**, как и ряд его аналогов, весьма доступны и легко образуются при взаимодействии соответствующих непредельных циклических кетонов с литиевыми диенолями эфиров α -бромкетоновой кислоты или ее производных. В целом, последовательность превращений циклоалкенонов в соответствующие бициклические производные является эффективным путем [3+2]-аннелирования, что было успешно использовано в синтезе ряда природных соединений.^{72–74} Разработанный недавно для синтеза стероидов новый вариант [3+2]-аннелирования⁷⁵ базируется на внутримолекулярном улавливании гомосенлят-аниона, генерируемого при раскрытии цикло-

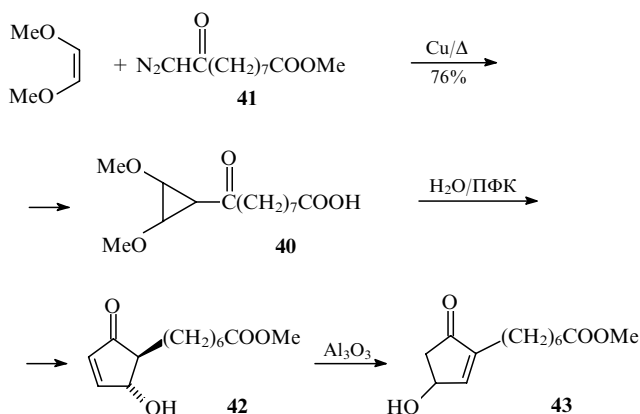
пропанового кольца 1-(2-кеталкил)циклопропанолов **35** под действием гидрида натрия,^{75–77} с образованием соответствующих цикlopентанолов **36** или продуктов их дальнейших превращений. Характерно, что при наличии атома водорода в α -положении к карбонильной группе и трехчленному циклу наблюдается обычная для замещенных циклопропанолов изомеризация в этилкетоны **37**.⁷⁶



Карбонильные производные циклопропана, содержащие в вицинальном положении электронодонорные заместители, подвергаются реакциям сольволитического раскрытия цикла в исключительно мягких условиях, приводя к соответствующим 1,4-дикарбонильным производным или их скрытым формам.^{7, 11, 25} Эти соединения, как известно, являются одним из наиболее эффективных источников получения замещенных цикlopентаненов путем внутримолекулярной циклизации,³⁵ что послужило основой для использования последовательности таких превращений при разработке эффективных методов синтеза ряда производных цикlopентана.^{78–81} Например, взаимодействие ацетоксциклопропилкетона **38** с гидроксидом натрия приводит с выходом 83% к дигидрожасмону **5** через промежуточное образование дикетона **39**.⁷⁸

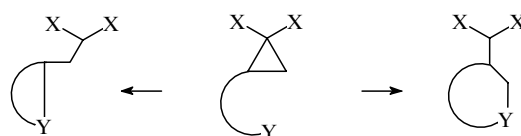


Диметоксциклопропилкетон **40**, полученный циклопропанированием *цис*-1,2-диметоксизилена диазокетонем **41**, при взаимодействии с полифосфорной кислотой в водном ацетоне в одну стадию дает гидроксциклопентенон **42** за



счет процессов сольволитического раскрытия циклопропанового кольца, внутримолекулярной альдолизации и отщепления метанола. Изомеризация соединения **42** на основном оксиде алюминия приводит к цикlopентенону **43** — известному ключевому интермедиату в синтезе PGF₁.⁷⁹

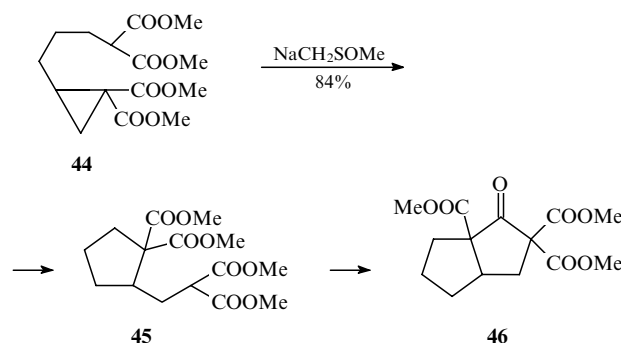
Методы построения цикlopентановых структур с включением в пятичленное кольцо одного или двух углеродных атомов исходного циклопропана разработаны в значительно меньшей степени, чем рассмотренные выше реакции расширения трехуглеродного цикла (см. обзоры^{9, 34, 35}). Из двух альтернативных вариантов нуклеофильного раскрытия активированного циклопропанового кольца, названных соответственно спироциклизацией и «сочлененной» циклизацией (fused), кинетически более предпочтительной оказывается спироциклизация.⁸²



спироциклизация

«сочлененная» циклизация

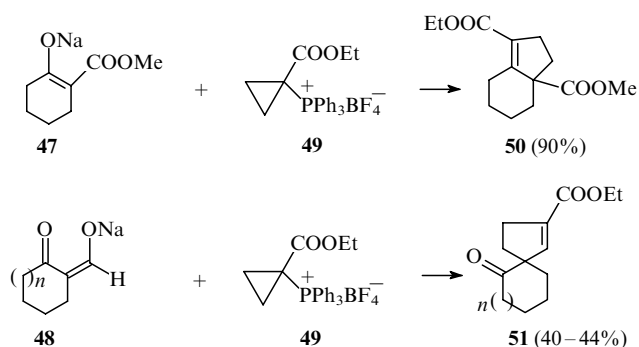
Так, при взаимодействии циклопропанового тетраэфира **44** с димилнатрием в диметилсульфоксиде при комнатной температуре образуется термодинамически более устойчивый цикlopентановый тетраэфир **45**, который при повышении температуры гладко циклизуется в производное бицикло[3.3.0]октанона **46**.⁸²



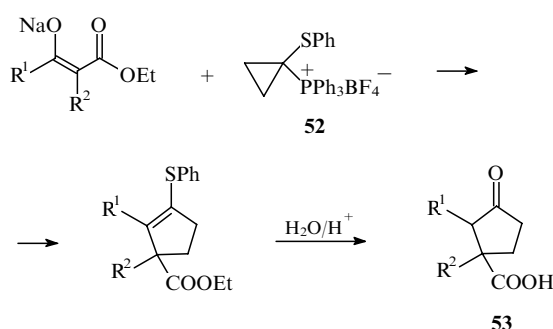
В этой же работе было установлено, что спироциклизация оказывается кинетически более предпочтительной при образовании четырехчленного цикла, однако в условиях термодинамического контроля удается получить также соответствующие цикlopентановые производные.

3. Реакции межмолекулярного циклообразования

Известные в настоящее время подходы к построению цикlopентановых структур на базе межмолекулярных реакций активированных циклопропанов основываются на стратегии [3 + 2]-циклообразования. Так, тетрацианоэтилен образует соответствующие цикlopентановые аддукты с донорными или донорно-акцепторными циклопропанами.²⁵ Однако этот метод не нашел существенного синтетического применения из-за его малой гибкости. В другом подходе используется последовательность реакций гомомиксазельского присоединения енолят-анионов к дважды активированному акцепторными заместителями циклопропановым производным и внутримолекулярной конденсации.^{83–91} Например, взаимодействие натриевых енолятов α -метоксикарбонил- **47** (данные⁸⁴) или α -формилциклоалканон **48** (данные⁸⁵) с тетрафторборатом 1-этоксикарбонилциклопропилтрифенилфосфония **49** приводит, соответственно, к конденсированному **50** и спировому **51** производным. Последний подход был успешно использован в синтезе ряда природных сесквитерпенов.⁸⁵

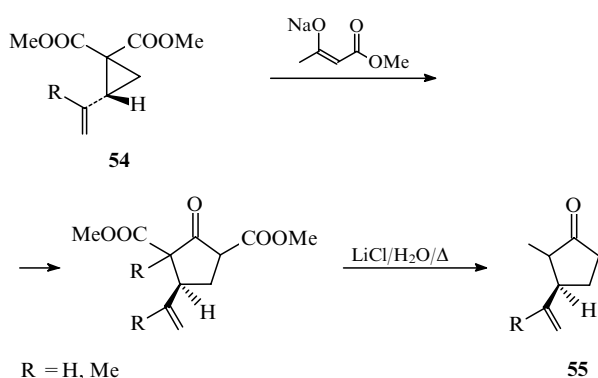


Применение в качестве акцептора Михаэля тетрафторбората [1-(фенилтио)циклопропил]трифенилфосфония (**52**) открывает простой путь к замещенным 2-оксикарбонилциклопентанонам **53**.^{86, 87}



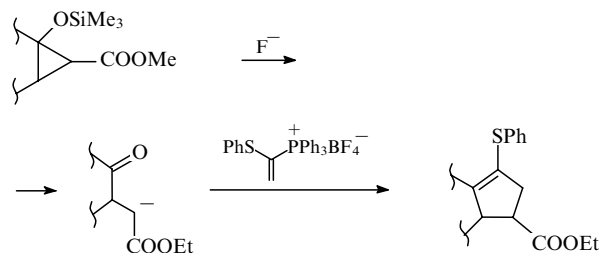
R¹, R² = H, Me, Ph, CH₂Ph

На основе аналогичных превращений *R*-диметил-2-винил-1,1-циклопропандикарбоксилата **54** удалось разработать эффективные подходы к полному асимметрическому синтезу некоторых стероидов^{88, 89} и простагландинов.⁹⁰ Ключевой стадией в построении циклопентанового кольца в этих схемах является стереоспецифическое раскрытие цикла в соединении **54** енолятами на основе производных малонового или ацетоуксусного эфира, как, например, в случае получения энантимерно чистых винилциклопентанонов **55**.⁹¹

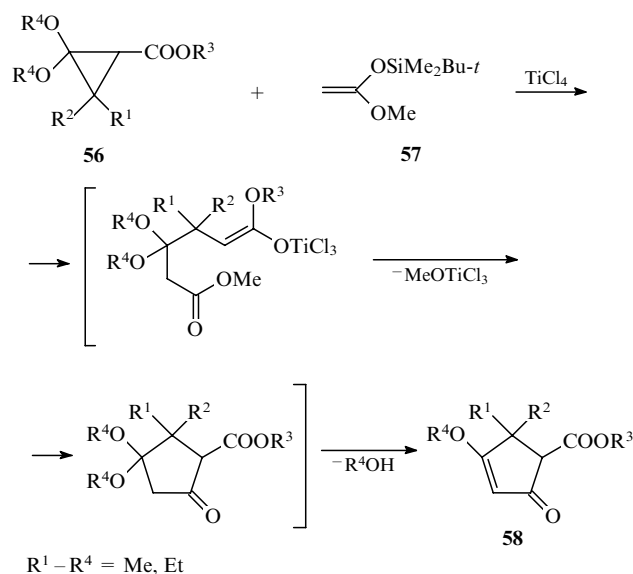


R = H, Me

Возможность одновременной генерации карбанионного центра и карбонильной функции действием фторид-ионов на аддукты этосикарбонилкарбена с силиловыми эфирами енолов²⁵ послужила основой для разработки альтернативной стратегии [3 + 2]-аннелирования.^{92–94}



[3 + 2]-Циклоприсоединение донорно-акцепторных циклопропанов **56** к *tert*-бутилдиметилсилацеталью кетена **57** катализируется тетрахлоридом титана, в результате образуются производные 3-алкоксикопентенона **58** с выходом 28–75%.⁹⁵



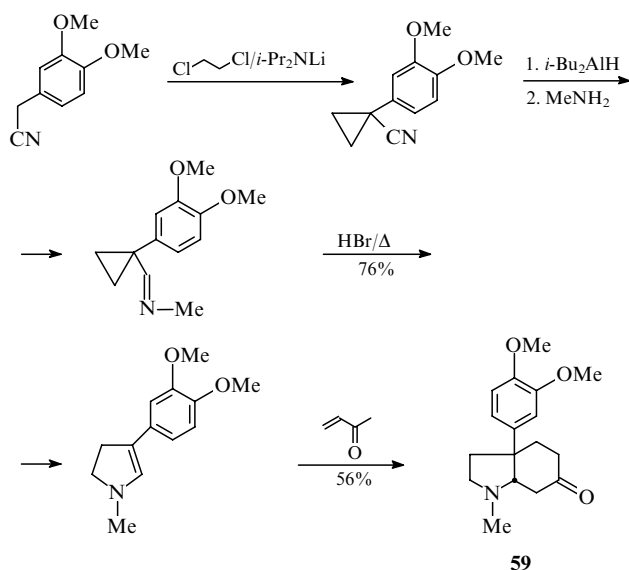
R¹–R⁴ = Me, Et

III. Синтез пятичленных гетероциклов

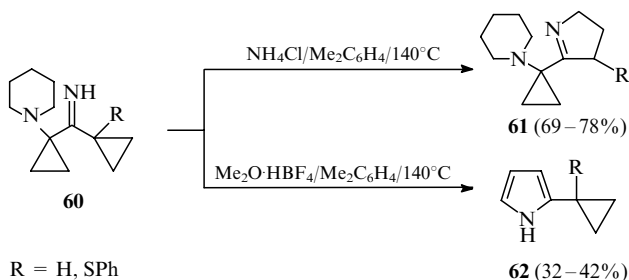
Преобразованию активированных циклопропановых соединений в пятичленные гетероциклы посвящено значительно большее число работ, чем получению на их основе циклопентановых производных. Однако работы, в которых специально систематизируются данные об использовании активированных циклопропанов в синтезе гетероциклов, по нашим сведениям, отсутствуют, хотя различным частным аспектам этого вопроса посвящен ряд обзоров.^{6, 7, 9, 11, 96}

1. Реакции расширения цикла гетероаналогов винилциклопропанов

Наиболее широко изучены реакции расширения цикла в карбонильных и гетерокарбонильных циклопропановых производных, и на их основе разработан ряд эффективных препаративных методов синтеза пятичленных гетероциклов. Так, кислотно-катализируемая перегруппировка циклопропилкетиминов является одним из наиболее гибких методов получения 2-пирролинов различной степени замещения (см. обзор⁹⁶). Использование этой реакции в синтезе алкалоидов иллюстрируется простой схемой получения (±)-месембрина **59**.^{97–99}

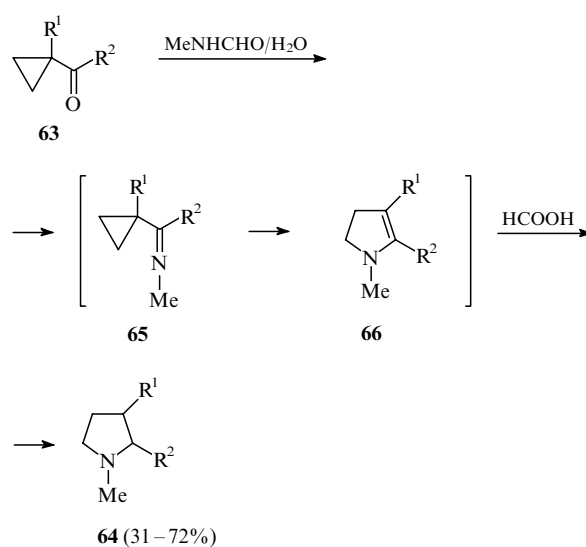


Гетерозаместители в циклопропановом кольце оказывают существенное влияние на ход реакции, которое, однако, не всегда согласуется с их влиянием на термическую винилциклопропан-циклопентеновую перегруппировку.^{100–103} Так, термолит дициклопропилкетиминов **60** в кипящем ксилоле в присутствии хлорида аммония приводит к пирролинам **61**, за счет раскрытия циклопропанового кольца, не несущего пиперидинового заместителя.¹⁰²



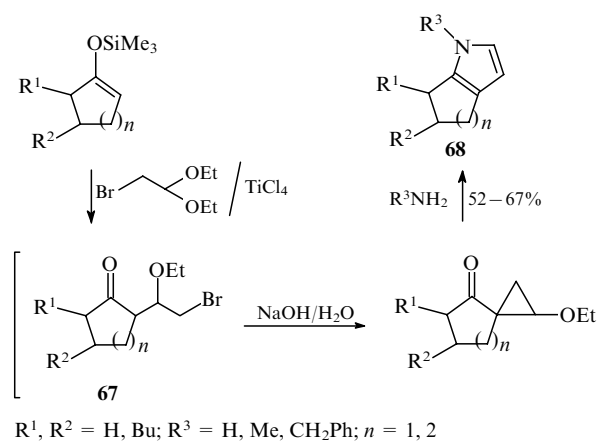
Использование в качестве кислотного катализатора диметилаэфира борфтористоводородной кислоты приводит к противоположному результату в отношении избирательности раскрытия трехчленного цикла. Дициклопропилкетимины **60** перегруппировываются в производные пиррола **62** за счет раскрытия трехуглеродного кольца с электронодонорным пиперидильным заместителем. Эти различия объясняются большей ролью в стабилизации положительного заряда в переходном состоянии со стороны атома азота пиперидильного радикала при использовании в качестве катализатора кислоты с малонуклеофильным тетрафторборатным противоионом.¹⁰³

Циклопропилимины часто выступают в качестве интермедиатов в реакциях расширения цикла циклопропановых карбонильных соединений при их взаимодействии с первичными аминами. Так, кипячение циклопропилкетон **63** в диметилформамиде в присутствии хлорида магния приводит к пирролидинам **64**.¹⁰⁴ Предполагается, что реакция протекает через образование промежуточных циклопропилиминов **65** и их перегруппировку в замещенные пирролины **66**, восстанавливающиеся *in situ* муравьиной кислотой в конечные продукты.

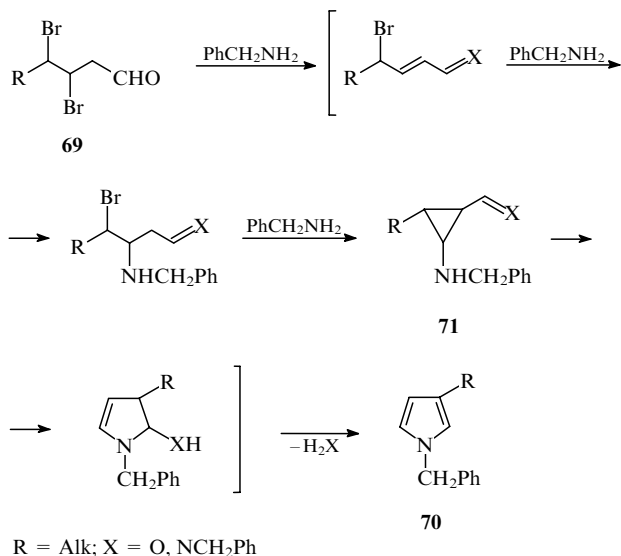


$R^1 = \text{H, Ph}; R^2 = \text{Alk, cyclo-Alk, Ar}$

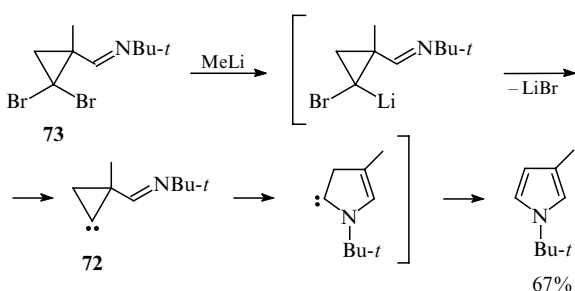
Циклопропилкарбонильные соединения, содержащие в β-положении к карбонильной группе электронодонорные заместители, взаимодействуют с первичными аминами в мягких условиях, приводя к соответствующим производным пиррола.^{105–108} Удобным в препаративном отношении подходом к получению такого рода активированных циклопропанов является 1,3-дегидрогалогенирование доступных 3-бром-2-алкоксипропилкетон.^{105, 106} Использование в этой схеме в качестве исходных субстратов циклических кетон **67** позволяет синтезировать производные пиррола **68**, конденсированные с цикlopentanовыми и циклогексановыми кольцами.¹⁰⁶



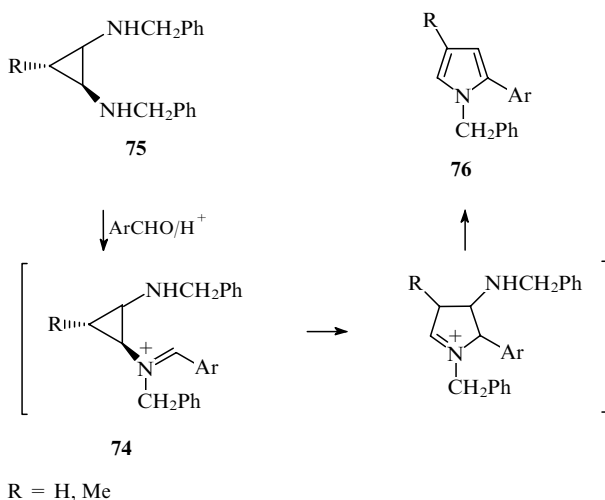
Аналогичный подход был использован в удобной схеме превращения β,γ-дибромальдегидов **69** в малодоступные 3-алкил-β-бензилпирролы **70**.^{108, 109} Перестройка линейного углерод-углеродного скелета исходного ацеталь **69** в разветвленную структуру 3-алкилпиррола **70** осуществляется через промежуточное образование донорно-акцепторных циклопропанов **71** по схеме инициированного михаэлевским присоединением замыкания трехчленного цикла.



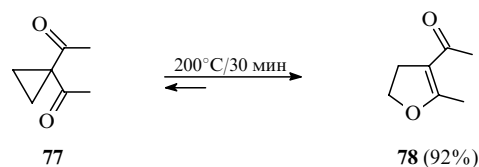
Роль активирующего электронодонорного заместителя в β-положении к иминной функции, по крайней мере формально, может выполнять неподеленная пара электронов карбенового центра в интермедиате **72**, образующемся при превращении дибромциклопропилимина **73** в 1-(*мрет*-бутил)-3-метилпиррол под действием метиллития.^{110, 111}



Аза-аналоги винилциклопропанов, в которых атом азота непосредственно связан с трехчленным циклом, также способны подвергаться перегруппировке в производные пиррола.^{112, 113} В случае активированных циклопропанов **74** – промежуточных продуктов реакции 1,2-диаминоциклопропанов **75** с ароматическими альдегидами – перегруппировка гладко протекает при комнатной температуре с образованием в качестве конечных продуктов 2-арилпирролов **76**.¹¹³

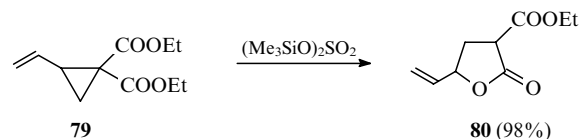


Перегруппировки циклопропилкарбонильных соединений в производные фурана изучены более подробно, и имеется множество примеров их синтетического использования (см. обзоры ^{7, 11, 23, 114}). Формил-¹¹⁵ и ацетилциклопропаны¹¹⁶ в газовой фазе при температуре 400–500°C обратимо перегруппировываются соответственно в 2,3-дигидрофуран и 5-метил-2,3-дигидрофуран. Реакция сопровождается необратимым образованием ряда побочных продуктов и препаративного значения не имеет. Напротив, 1,1-диацетилциклопропан **77** при температуре 200°C изомеризуется в дигидрофуран **78** с высоким выходом.^{117, 118}

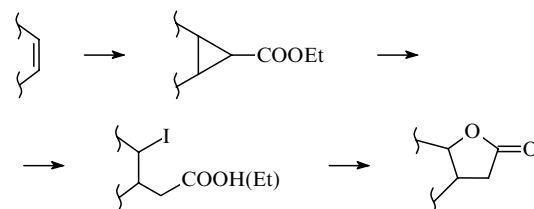


В аналогичную изомеризацию вступают и другие 1-ацилциклопропаны с электроакцепторными заместителями в α-положении к ацильной группе.^{118, 119}

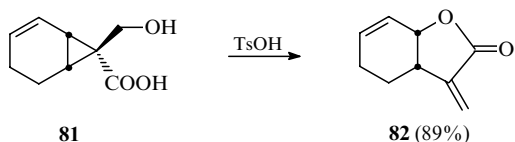
Циклопропанкарбоновая кислота¹²⁰ и ее производные^{121–124} в присутствии различных кислотных катализаторов изомеризуются в соответствующие γ-бутиролактоны. Лучшие выходы конечных продуктов достигаются при использовании для раскрытия трехуглеродного кольца карбонилзамещенных циклопропанов кремнийорганических реагентов, таких как триметилиодсилан или бис(триметилсилил)сульфат.¹²⁵ Так, обработка бис(триметилсилил)сульфатом диэтил-2-винил-1,1-циклопропандикарбоксилата (**79**) в 1,2-дихлорэтано с прекрасным выходом приводит к бутиролактону **80**.¹²⁶



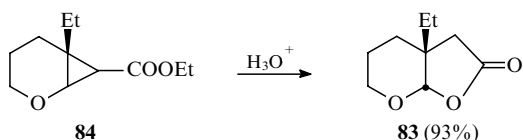
В реакцию вовлекаются и другие 1-карбонилзамещенные циклопропанкарбоксилаты, при этом образуются термодинамически более устойчивые бутиролактоны с преимущественным обращением конфигурации реакционного центра.¹²⁶ Двухстадийная последовательность реакций — раскрытие кольца эфиров циклопропанкарбоновых кислот триметилиодсиланом и замыкание лактонового цикла — представляет собой эффективный метод превращения олефинов в γ-бутиролактоны.¹²⁷



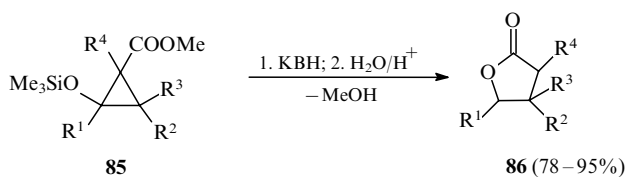
Использование 1-оксиметил-,^{128, 129} 1-галогенометил-¹²⁹ и 1-диалкиламинометилзамещенных эфиров циклопропанкарбоновых кислот¹³⁰ позволяет получать α-метил-γ-бутиролактоны. При этом регионаправленность реакции определяется природой заместителей в положениях 2 и 3 трехчленного цикла.^{128, 129} Так, перегруппировка циклопропилкарбинольного субстрата **81** в лактон **82** протекает за счет разрыва углерод-углеродной связи циклопропанового кольца, близлежащей к двойной связи,¹²⁸ тогда как для соответствующего метоксильного аналога наблюдается обратная селективность.¹²⁹



Особенно легко циклопропилкарбонильные соединения подвергаются перегруппировке в производные фурана при наличии в β -положении циклопропанового кольца электронодонорных заместителей.²⁵ Один из наиболее эффективных подходов к синтезу такого рода субстратов заключается в циклопропанировании эфиров енолов диазкарбонильными соединениями.^{11, 14, 25, 130} В некоторых случаях в этих реакциях помимо карбонилциклопропанов образуются также соответствующие дигидрофураны. При этом последние могут получаться путем 1,3-диполярного циклоприсоединения кетокарбенов к олефинам или изомеризации первоначально образующихся циклопропановых производных.^{131–136} Типичным примером такого рода трансформаций служит синтез бициклического лактона **83**, использованного в качестве ключевого промежуточного продукта в синтезе некоторых индольных алкалоидов.¹³⁴ Циклопропановый предшественник **84**, полученный циклопропанированием β -этилдигидропирана, гладко перегруппировывается в лактон **83** при нагревании с разбавленной серной кислотой.

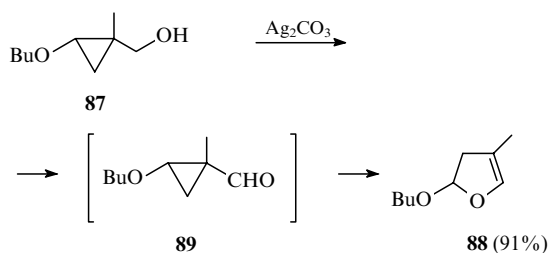


В некоторых случаях первоначально образующиеся оксилактоны в условиях реакции подвергаются дегидратации, приводящей к соответствующим ненасыщенным лактонам.¹³⁷ Напротив, реакция метил-2-силоксициклопропанкарбоксилатов **85** с боргидридом калия в метаноле позволяет в одну стадию с высоким выходом осуществлять синтез различным образом замещенных насыщенных γ -бутиролактонов **86**. Эта многостадийная реакция, по-видимому, включает первоначальное десилилирование соединения **85** метилатом калия (генерированного *in situ* из боргидрида калия и метанола), раскрытие активированного циклопропанового кольца с образованием соответствующих 4-оксоалканоатов, их восстановление и лактонизацию.¹³⁸



$R^1 - R^4 = \text{Alk, cyclo-Alk, Alkenyl}$

2-Оксизамещенные циклопропилкетоны и альдегиды значительно менее устойчивы и гладко перегруппировываются в соответствующие дигидрофураны в присутствии кислотных катализаторов или *in situ*.^{131, 133, 139–141} Например, окисление бутоксициклопропилкарбинола **87** карбонатом серебра на



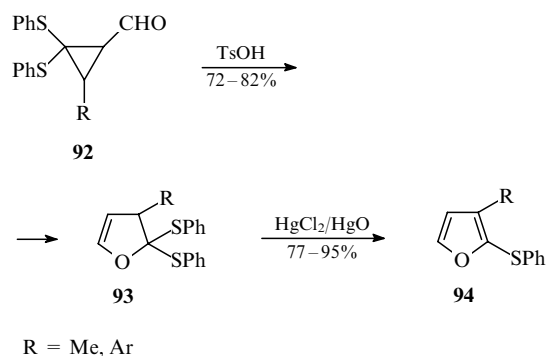
цеолите с высоким выходом приводит к дигидрофурану **88**, вероятно, через промежуточное образование соответствующего альдегида **89**.^{139, 140} Реакция носит общий характер, и в некоторых случаях соответствующие активированные циклопропанкарбальдегиды и циклопропилкетоны удается идентифицировать.^{139–141}

В очень мягких условиях подвергаются перегруппировке в дигидрофурановые производные циклопропаны, содержащие два геминально расположенных в трехчленном цикле акцепторных^{132, 135} или донорных заместителей, а в третьем положении – заместитель противоположного характера.^{142, 143}

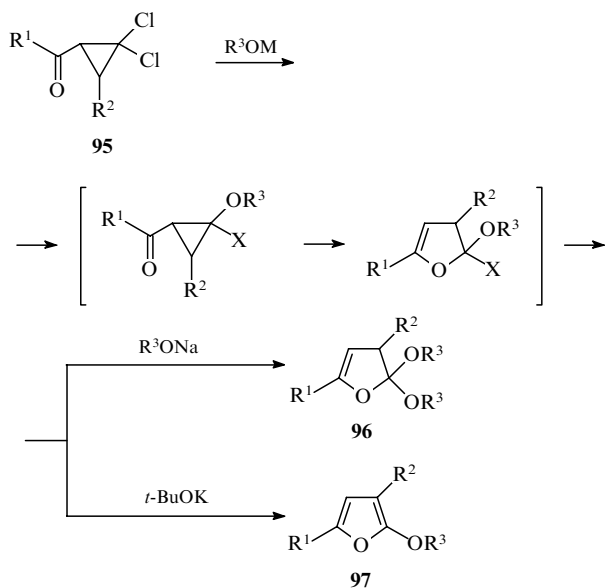
Так, в растворах производных 2-метоксициклопропанкарбоновых кислот **90** в диметилсульфоксиде уже при комнатной температуре быстро устанавливается равновесие с соответствующими дигидрофуранами **91**. При этом характерно, что перегруппировка протекает с сохранением стереохимической конфигурации реакционного центра¹³² (см. также¹³⁶).



gem-Дифенилтиоциклопропанкарбальдегиды **92** в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты при комнатной температуре быстро изомеризуются в 3-замещенные 2,2-дифенилтио-2,3-дигидрофураны **93**, способные легко отщеплять тиофенол с образованием фенилтиофуранов **94**.^{144, 145} Интересно, что имеющие аналогичное строение *gem*-дифенилтиоциклопропилкетоны в тех же условиях гладко изомеризуются в ациклические продукты.¹⁴⁶



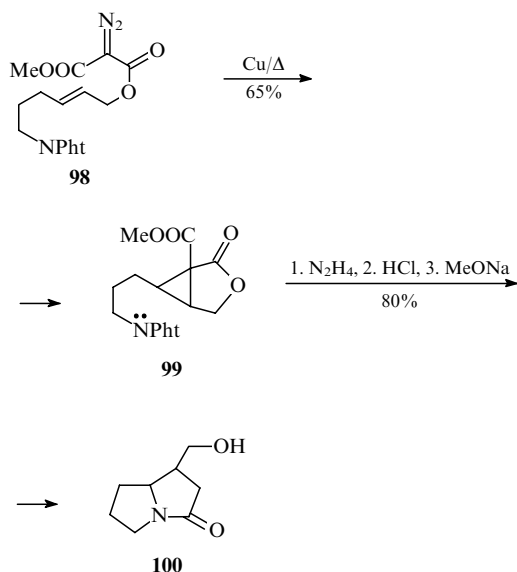
Нуклеофильное замещение атомов галогена под действием алколюлятов щелочных металлов в 1-ацил-2,2-дихлорциклопропанах **95** в зависимости от природы алколюлята и условий проведения реакции непосредственно приводит к 5-диалкокси-2,3-дигидрофуранам **96**^{147–150} или замещенным 2-алкоксифуранам **97**.¹⁵¹ По аналогичной схеме могут быть получены 2-диалкиламинофураны.¹⁵²



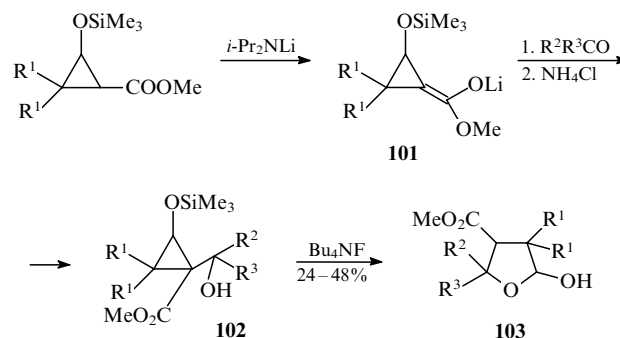
$R^1, R^2 = \text{Alk, Alkenyl, Ar; } R^3 = \text{Alk; M = Na, K; X = Cl, OR}^3$

2. Другие реакции внутримолекулярной циклизации

Эффективным подходом к получению пятичленных гетероциклов являются также реакции внутримолекулярного нуклеофильного раскрытия кольца активированных циклопропанов.^{7,9,11,15,25} При этом фактор внутримолекулярности оказывает дополнительное активирующее влияние на раскрытие трехчленного цикла,⁹ и основные трудности использования этого подхода в направленном синтезе связаны с получением соответствующих циклопропановых производных, содержащих в заместителях подходящие нуклеофильные центры. Данный подход успешно применялся в синтезе природных соединений,⁹ в частности, стереоспецифическом синтезе некоторых алкалоидов, где одной из стадий является внутримолекулярное циклопропанирование кратной связи в соединении **98**. Снятие гидразингидратом защитной фталимидной (NPhт) группы в полученном таким путем производном циклопропана **99** приводит к образованию ключевого бициклического продукта **100** за счет спирораскрытия циклопропанового кольца с обращением конфигурации реакционного центра.¹⁵³

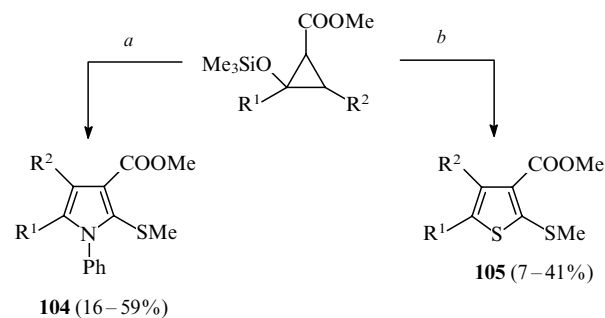


Альтернативный путь введения нуклеофильных заместителей в активированные циклопропаны заключается в алкилировании подходящими субстратами депротонированных производных циклопропанкарбоновой кислоты.^{154–158} Так, взаимодействие сложноэфирных енолятов **101**, легко генерируемых из метил-2-силоксиколопропанкарбоксилатов действием диизопропиламида лития, с карбонильными соединениями приводит к трифункциональным производным **102**. Последние неустойчивы и самопроизвольно или под действием десилилирующих агентов превращаются в лактолы **103**, легко переводимые в соответствующие производные тетрагидрофурана или γ-бутиролактонона.¹⁵⁵



$R^1_2 = \text{Me}_2, -(\text{CH}_2)_5-; R^2, R^3 = \text{H, Me, Ph, } -(\text{CH}_2)_5-$

Использование в качестве электрофилов гетероаналогов карбонильных соединений, таких как фенилтиоизоцианат и сероуглерод, открывает путь к соответствующим производным пиррола **104** (см.¹⁵⁸) и тиафена **105**.^{156, 157}



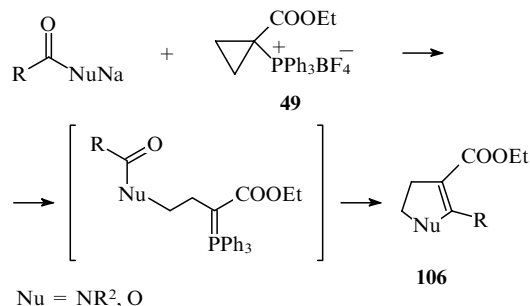
a. – 1. $i\text{-Pr}_2\text{NLi}$, 2. PhNCS , 3. MeI , 4. CF_3COOH ;

b. – 1. $i\text{-Pr}_2\text{NLi}$, 2. CS_2 , 3. MeI , 4. CF_3COOH

$R^1, R^2 = \text{Alk, cyclo-Alk}$

3. Реакции межмолекулярной гетероциклизации

Синтез пятичленных гетероциклов в результате межмолекулярной гетероциклизации, как и в случае циклопентановых производных (см. выше), базируется на процессах [3 + 2]-циклообразования. Тетрафторборат 1-этоксикарбонилциклопропилтрифенилфосфония **49** при взаимодействии с α-карбонилсодержащими нуклеофилами дает соответствующий

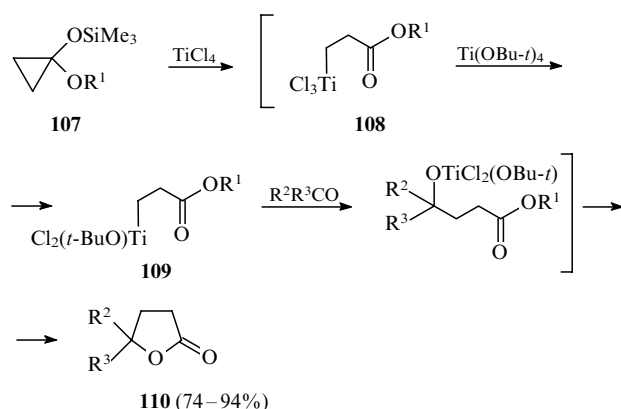


$\text{Nu} = \text{NR}^2, \text{O}$

щие пятичленные гетероциклические соединения **106**. Реакция протекает через стадии нуклеофильного раскрытия дважды активированного электроноакцепторными заместителями трехуглеродного цикла и последующего олефинирования карбонильной группы.^{159–163}

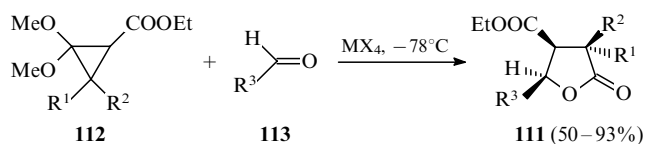
Реакция анионов циклических имидов с солью фосфония **49** открывает путь к получению бициклических лактамов с атомом азота в голове моста.^{159, 160, 162}

Дважды активированные электронодонорными заместителями ацетали циклопропанона **107** являются удобными предшественниками гомоенолят-анионов,^{40, 164, 165} взаимодействие которых с карбонильными соединениями приводит к производным γ -гидроксикарбоновых кислот или γ -бутиролактонам.^{166, 167} Вследствие того, что в гомоенолят-анионах обратной внутримолекулярной реакции с карбонильной группой в значительной степени способствует энтропийный фактор, для протекания реакции с внешним электрофилом требуется существенный выигрыш в энтальпии. Известно, что титановые и цинковые гомоеноляты сложных эфиров в реакциях с карбонильными соединениями удовлетворяют этим условиям.^{164, 167} Добавление 0.5 эквивалента тетра(*mpem*-бутокси)титана к трихлортитановому гомоеноляту **108**, полученному в результате взаимодействия силилацетала циклопропанона **107** с четыреххлористым титаном, дает более реакционноспособное, чем исходный енолят **108**, алкоксидное производное **109**. Взаимодействие последнего с кетонами не останавливается на стадии образования соответствующих γ -оксизэфиров, а приводит к их циклизации *in situ* в γ -лактоны **110**.^{167–170}

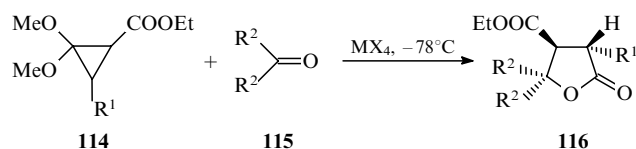


$\text{R}^1 = \text{Alk}; \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alk, cyclo-Alk, Ar}$

Циклопропаны, несущие одновременно донорные и акцепторные заместители, способны вступать в аналогичную конденсацию с альдегидами и кетонами в присутствии тетрахлорида титана, давая соответственно γ -гидроксикетоны и дигидрофураны.^{168–170} Сообщалось также о диастереоселективном синтезе *cis*-3,4-дизамещенных- γ -лактонов **111**^{171, 172} и *cis*-3,4-дизамещенных γ -лактамов¹⁷² с помощью катализируемой льюисовыми кислотами реакции эфиров 2,2-диалкокси-3,3-диалкилциклопропанкарбоновых кислот **112** соответственно с альдегидами **113** и N-тозилальдимидами. Взаимодействие в этих условиях эфиров 2,2-диалкокси-3-алкилциклопропанкарбоновых кислот **114** с симметричными кетонами **115** также с высокой селективностью приводит к *cis*-2,3-дизамещенным лактонам **116**.¹⁷³



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alk, MX}_4 = \text{TiCl}_4, \text{TiBr}_4 \text{ или } \text{SnBr}_4$



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alk}$

* * *

Из представленного в обзоре материала следует, что подходы к синтезу пятичленных карбо- и гетероциклов с использованием в качестве интермедиатов активированных циклопропанов во многих случаях характеризуются высокой гибкостью и стереоселективностью. Учитывая существование простых и эффективных методов получения циклопропановых соединений различного строения, в том числе индивидуальных оптических изомеров,¹⁷⁴ можно с уверенностью утверждать, что эти подходы имеют несомненную препаративную ценность. Наряду с широким использованием для получения пятичленных циклов реакций расширения кольца винилциклопропанов, их окса- и азааналогов, а также других типов внутримолекулярных циклизаций, которым посвящено основное количество публикаций, не менее перспективным представляется применение реакций, обеспечивающих межмолекулярное [3+2]- и [4+1]-циклообразование.

Литература

- W.H.Perkin. *Chem. Ber.*, **17**, 54 (1884)
- О.М.Нефедов, А.И.Иоффе, Л.Г.Менчиков. *Химия карбенов*. Химия, Москва, 1990
- В.Кирмсе. *Химия карбенов* (Пер. с англ. под ред. Д.Н.Курсанова). Мир, Москва, 1966
- W.Kirmse. *Carbene Chemistry* (2-nd Ed.). Acad. Press, New York, 1974
- Н.С.Зефиров, И.В.Казимирчик, К.А.Лукин. *Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам*. Наука, Москва, 1985
- D.Wendisch. In *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*. Bd IV/III. Georg Thime Verlag, Stuttgart, 1971
- Л.А.Яновская, В.А.Домбровский, А.Х.Хусид. *Циклопропаны с функциональными группами*. Наука, Москва, 1980
- Ж.М.Кони, Л.Бланко. *Современные направления в органическом синтезе* (Пер. с англ. под ред. И.П.Белецкой). Мир, Москва, 1986
- S.Danishefsky. *Acc. Chem. Res.*, **12**, 66 (1979)
- В.С.Аксенов, В.А.Терентьева, Ю.В.Савиных. *Успехи химии*, **49**, 1039 (1980)
- E.Wenkert. *Acc. Chem. Res.*, **13**, 27 (1980)
- J.Salaun. *Chem. Rev.*, **83**, 619 (1983)
- L.A.Paquette. *Chem. Rev.*, **86**, 733 (1986)
- О.Г.Кулинкович. *Успехи химии*, **58**, 1233 (1989)
- H.N.C.Wong, M.-Y.Hon, C.W.Tse. *Chem. Rev.*, **89**, 165 (1989)
- А.И.Иоффе, В.А.Святкин, О.М.Нефедов. *Строение производных циклопропана*. Наука, Москва, 1986
- F.H.Allen. *Acta Crystallogr.*, **31B**, 81 (1980)
- C.A.Deakne, L.C.Allen, N.C.Craig. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3895 (1977)
- S.Durmaz, H.Kollmar. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6942 (1980)
- T.Clark, C.W.Spitznagel, R.Klose, P.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4412 (1984)
- A.Meijere. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **18**, 809 (1979)
- D.J.Dill, A.Greenberg, J.C.Liebman. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6814 (1979)
- C.J.M.Stirling. *Chem. Rev.*, **78**, 517 (1978)
- K.B.Wiberg. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **25**, 312 (1986)
- H.U.Reissing. In *Topics in Current Chemistry. V.144*. Springer-Verlag, Berlin, 1988. P.73
- T.Hudlicky, T.M.Kutchan, S.M.Naqvi. *Org. React.*, **33**, 247 (1985)

27. Е.М.Мильвицкая, А.В.Тараканова, А.Ф.Платэ. *Успехи химии*, **45**, 938 (1976)
28. H.M.Frey, R.Walsh. *Chem. Rev.*, **69**, 103 (1969)
29. P.H.Mazzochi, H.J.Tamburin. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7220 (1970)
30. J.J.Quirante, F.Enriquez, J.M.Hernando. *THEOCHEM*, **63**, 193 (1990)
31. J.J.Gajewsky, M.P.Sguicciarini. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6717 (1989)
32. B.M.Trost. *Chem. Soc. Rev.*, **11**, 141 (1982)
33. B.M.Trost. In *Topics in Current Chemistry. V.133*. Springer-Verlag, Berlin, 1986. P.3
34. M.Ramaiah. *Synthesis*, 529 (1984).
35. T.Hudlicky, J.D.Price. *Chem. Rev.*, **89**, 1467 (1989)
36. J.Salaun, J.Ollivier. *Nouv. J. Chem.*, **5**, 587 (1981)
37. S.A.Monti, F.G.Cowherd, Me Anich. *J. Org. Chem.*, **40**, 858 (1975)
38. C.Girard, P.Amice, J.P.Barnier, J.M.Gonia. *Tetrahedron Lett.*, 3329 (1974)
39. J.Salaun, Y.Almirantis. *Tetrahedron*, **39**, 2421 (1983)
40. J.R.Y.Salaun. In *Topics in Current Chemistry. V.144*. Springer-Verlag, Berlin, 1988. P.1
41. J.Olliver, J.Salaun. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1269 (1985)
42. Y.Nishimura, K.Yamamoto, S.S. Me Elvain. *J. Am. Chem. Soc.*, **25**, 1273 (1979)
43. J.Salaun. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1273 (1984)
44. B.M.Trost, S.Kurozumi. *Tetrahedron Lett.*, 1929 (1974)
45. А.Майере. *Современные проблемы органической химии*. (Под ред. К.А.Оглобина). Изд-во Ленинград. ун-та, Ленинград, 1987. С.5
46. S.Keyaniyan, M.Apel, P.Richmond, A.Meijere. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **24**, 770 (1985)
47. J.P.Barnier, J.Salaun. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1273 (1984)
48. B.M.Trost, D.E.Keeley, M.J.Bogdanowich. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3058 (1973)
49. B.M.Trost, D.E.Keeley. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1252 (1974)
50. J.H.Byers, T.A.Spencer. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 717 (1985)
51. B.M.Trost, D.E.Keeley. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 248 (1976)
52. R.D.Miller. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 277 (1976)
53. B.M.Trost, P.H.Sendder. *J. Org. Chem.*, **46**, 506 (1981)
54. H.G.Richey, D.M.Shull. *Tetrahedron Lett.*, 575 (1976)
55. D.F.Harvey, K.P.Lund. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8916 (1991)
56. R.J.Anchus, J.T.Kadonaga. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2443 (1981)
57. R.L.Danheiser, R.L.Bronson, J.J.Okano, K.Okano. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4579 (1985)
58. J.E.Baldwin, G.D.Andrews. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6705 (1976)
59. H.Xoing, R.D.Rieke. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4415 (1992)
60. J.P.Dinnocenzo, D.A.Conlon. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2324 (1988)
61. E.J.Corey, S.W.Walinsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8932 (1972)
62. T.Hudlicky, M.S.Natchus, G.Sinai-Zingde. *J. Org. Chem.*, **52**, 4641 (1987)
63. H.M.L.Davies, T.J.Clark, L.A.Church. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5057 (1989)
64. Y.Morizava. *Tetrahedron Lett.*, 2871 (1982)
65. T.Hudlicky, F.J.Koszyd, T.M.Kutchan, J.P.Sheth. *J. Org. Chem.*, **45**, 5020 (1980)
66. D.F.Harvey, M.E.Brown. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 2871 (1991)
67. E.J.Corey, A.G.Myers. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5574 (1985)
68. E.J.Corey, H.Kigoshi. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 5025 (1991)
69. M.Doyle, D.Vanheusen. *J. Org. Chem.*, **47**, 5325 (1982)
70. K.Muria, K.Fugami, K.Oshima, K.Utimoto. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 1543 (1988)
71. Y.Morizava, K.Oshima, H.Nozaiki. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2871 (1982)
72. A.Fleming, G.Sinai-Zingde, M.Natohus, T.Hudlicky. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 167 (1987)
73. T.Hudlicky, A.Fleming, L.Radesca. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6691 (1989)
74. T.Hudlicky, N.E.Heard, A.Fleming. *J. Org. Chem.*, **55**, 2570 (1990)
75. N.S.Narasimhan, N.M.Sunder. *J. Org. Chem.*, **29**, 2985 (1988)
76. J.T.Carey, P.Halguist. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 1243 (1988)
77. V.Reydellet, P.Helguist. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6837 (1989)
78. E.Wenkert, B.L.Buckwalter, A.A.Carverio. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1267 (1978)
79. E.Wenkert, R.S.Greenberg, M.S.Raju. *J. Org. Chem.*, **50**, 4681 (1985)
80. Y.Morizawa, A.Kanakura, H.Yamamoto, T.Hiyama, H.Nozaiki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1935 (1984)
81. S.W.Baldwin, H.R.Blomguist. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3883 (1982)
82. S.Danishefsky, J.Dynak, E.Hatch, M.Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1259 (1974)
83. N.A.Abraham. *Tetrahedron Lett.*, 451 (1973)
84. P.L.Fuchs. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1607 (1974)
85. W.G.Dauben, D.J.Hart. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7307 (1977)
86. J.P.Marino, R.C.Ladnick. *Tetrahedron Lett.*, 4531 (1975)
87. J.P.Marino, M.P.Ferro. *J. Org. Chem.*, **46**, 1828 (1981)
88. G.Quinkert, H.Stark. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **22**, 637 (1983)
89. G.Quinkert, U.Schwartz, H.Stark, W.D.Weber, H.F.Adam, H.Baier, G.Frank, G.Durner. *Liebigs Ann. Chem.*, 1999 (1982)
90. G.Quinkert, F.Adam, G.Durner. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **21**, 856 (1982)
91. G.Quinkert, H.G.Schmalz, E.Walzer, S.Grob, G.Durner, J.W.Bats. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **25**, 732 (1986)
92. J.P.Marino, E.Laborde. *J. Org. Chem.*, **52**, 1 (1987)
93. J.P.Marino, E.Laborde. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 734 (1985)
94. J.P.Marino, C.Silveria, J.Comasseto, N.Petragnani. *J. Org. Chem.*, **52**, 4139 (1987)
95. K.Saigo, S.Shimada, T.Shibasaki, M.Hasegawa. *Chem. Lett.*, 1093 (1990)
96. R.V.Stevens. *Acc. Chem. Res.*, **10**, 193 (1977)
97. R.V.Stevens, P.M.Lesko, R.Lapalme. *J. Org. Chem.*, **40**, 3495 (1975)
98. R.V.Stevens, M.P.Wehtland. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5580 (1968)
99. R.V.Stevens, J.T.Lai. *J. Org. Chem.*, **37**, 2138 (1972)
100. H.H.Wasserman, R.P.Dion. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1413 (1982)
101. H.H.Wasserman, R.P.Dion. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3409 (1983)
102. H.H.Wasserman, R.P.Dion, J.Fukuyama. *Tetrahedron*, **45**, 3203 (1989)
103. H.W.Pinnick, Y.H.Chang. *Tetrahedron Lett.*, 837 (1979)
104. K.W.Blake, I.Gills, R.C.Denney. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 700 (1981)
105. В.Л.Сорокин, А.Аззуз, О.Г.Куликович. *Химия гетероцикл. соединений*, 334 (1991)
106. А.Аззуз, В.Л.Сорокин, О.Г.Куликович. *Химия гетероцикл. соединений*, 37 (1992)
107. А.М.Надим, Ю.Н.Ромашин, О.Г.Куликович. *Журн. орг. химии*, **27**, 1621 (1991)
108. О.Г.Куликович, V.L.Sorokin, A.Azzuz, S.V.Sviridow, N.V.Maslov. *Synthesis*, 1993 (in press).
109. О.Г.Куликович, А.Аззуз, В.Л.Сорокин. *Журн. орг. химии*, **29**, в печати (1993)
110. J.Arct, L.Skattebol. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 113 (1982)
111. C.Santelli. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2893 (1980)
112. H.Quast, J.Stawitz. *Tetrahedron Lett.*, 3803 (1976)
113. H.Quast, W.Saal, J.Stawitz. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **20**, 5889 (1981)
114. Д.Л.Рахманкулов, Р.Т.Ахматдинов, Е.А.Кантор. *Успехи химии*, **53**, 1523 (1984)
115. C.L.Wilson. *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 3002 (1947)
116. A.T.Coocks, K.W.Egger. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 197; 199 (1973)
117. Н.С.Зефилов, С.И.Кожушков, Т.С.Кузнецова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1285 (1981)
118. Н.С.Зефилов, Т.С.Кузнецова, С.И.Кожушков, Л.С.Сурмина, З.А.Расщупкина. *Журн. орг. химии*, **19**, 541 (1983)
119. E.G.E.Jahangen, D.Phillips, R.J.Kobelsky, D.M.Demko. *J. Org. Chem.*, **48**, 2472 (1983)
120. N.C.Deno, W.E.Billups, D. La Vietes, F.C.Scholl, S.Schneider. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3700 (1970)
121. C.S.Handro, G.L.Humpherg. *J. Org. Chem.*, **44**, 2146 (1979)
122. Т.В.Мандельштам, С.В.Колесова, Т.В.Полина. *Журн. орг. химии*, **14**, 1186 (1980)
123. B.G.Mahmulkar, G.H.Kulkarn, R.B.Mitra. *Ind. J. Chem.*, **22B**, 910 (1983)
124. Л.Д.Сычкова, О.В.Харитонова, Ю.С.Шабаров. *Журн. орг. химии*, **19**, 1445 (1983)
125. Y.Morizawa, T.Hiyama, H.Nozaiki. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2297 (1981)
126. Y.Morizawa, T.Hiyama, K.Oshima, H.Nozaiki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1123 (1984)

127. S.P.Brown, S.B.Balkrishna, H.W.Pinnick. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4891 (1981)
128. P.F.Hudrlik, J.M.Takaes, D.T.W.Chon, L.R.Rudnick. *J. Org. Chem.*, **44**, 786 (1979)
129. P.F.Hudrlik, D.T.W.Chon, M.A.Stephenson. *J. Org. Chem.*, **47**, 2987 (1982)
130. T.Hiyama, H.Saimoto, K.Nishio. *Tetrahedron Lett.*, 2043 (1979)
131. E.Wenkert, M.E.Alonso, B.L.Buckwalter, E.L.Sanchez. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2021 (1983)
132. H.Abdallah, R.Gree, R.Carric. *Tetrahedron*, **41**, 4339 (1985)
133. E.Wenkert, M.E.Alonso, B.L.Buckwalter, K.J.Chon. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4778 (1977)
134. E.Wenkert, T.D.J.Halls, L.D.Kwart, G.Magnusson, H.D.H.Showalter. *Tetrahedron*, **37**, 4017 (1981)
135. M.E.Alonso, A.Morales. *J. Org. Chem.*, **45**, 4530 (1980)
136. A.P.Marchand, N.M.Brockway. *Chem. Rev.*, **74**, 431 (1974)
137. E.Kunkel, I.Reichelt, H.U.Reissig. *Liebigs Ann. Chem.*, 802 (1984)
138. E.L.Grimm, H.U.Reissig. *J. Org. Chem.*, **50**, 242 (1985)
139. R.Menicagli, C.Malanga, L.Lardicci. *J. Chem. Res. Synop.*, 20 (1985)
140. M.P.Cooke. *J. Org. Chem.*, **44**, 2461 (1979)
141. О.Г.Куликович, И.Г.Тищенко, С.В.Свиридов. *Журн. орг. химии*, **22**, 1416 (1986)
142. A. De Mesmacker, L.Vertommen, R.Merenyi, H.C.Viehe. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 69 (1982)
143. A. De Mesmacker, H.G.Viehe. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2765 (1983)
144. О.Г.Куликович, И.Г.Тищенко, Н.А.Рослик. *Химия гетероцикл. соединений*, 132 (1984)
145. О.Г.Куликович, И.Г.Тищенко, Н.А.Рослик. *Журн. орг. химии*, **20**, 532 (1984)
146. О.Г.Куликович, И.Г.Тищенко, Н.А.Рослик. *Журн. орг. химии*, **18**, 1654 (1982)
147. O.G.Kulinkovich, I.G.Tishchenko, N.V.Masalov. *Synthesis*, 886 (1984)
148. О.Г.Куликович, И.Г.Тищенко, Ю.Н.Ромашин. *Химия гетероцикл. соединений*, 163 (1988)
149. И.Г.Тищенко, О.Г.Куликович, Ю.В.Глазков. *Журн. орг. химии*, **11**, 587 (1975)
150. И.Г.Тищенко, О.Г.Куликович, Ю.В.Глазков, М.К.Пирштук. *Журн. орг. химии*, **11**, 576 (1975)
151. О.Г.Куликович, И.Г.Тищенко, Н.В.Масалов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1603 (1984)
152. О.Г.Куликович, И.Г.Тищенко, Н.В.Масалов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1028 (1983)
153. S.Danishefsky, R.Mekee, R.K.Singh. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4783 (1977)
154. L.A.Paguette, C.Blankenship, C.J.Wells. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6442 (1984)
155. C.Bruckner, H.U.Reissig. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1512 (1985)
156. C.Bruckner, H.U.Reissig. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **24**, 588 (1985)
157. C.Bruckner, H.U.Reissig. *Liebigs Ann. Chem.*, 465 (1988)
158. C.Bruckner, B.Suchland, H.U.Reissig. *Liebigs Ann. Chem.*, 471 (1988)
159. W.Flitsch, P.Wernsmann. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 719 (1981)
160. W.Flitsch, P.Russkamp. *Liebigs Ann. Chem.*, 521 (1983)
161. W.Flitsch, K.Pandl, P.Russkamp. *Liebigs Ann. Chem.*, 529 (1983)
162. J.M.Muchowski, P.H.Nelson. *Tetrahedron Lett.*, 4585 (1980)
163. W.G.Dauben, D.J.Hart. *Tetrahedron Lett.*, 4553 (1975)
164. I.Kuwajima, E.Nakamura. In *Topics in Current Chemistry. V.155*. Springer-Verlag, Berlin, 1990. P.3
165. N.H.Werstiuk. *Tetrahedron*, **39**, 205 (1983)
166. E.Nakamura, I.Kumajima. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3760 (1983)
167. E.Nakamura, H.Oshino, T.Kumajima. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3745 (1986)
168. H.U.Reissig. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2981 (1981)
169. H.U.Reissig, I.Reichelt, H.Lorey. *Liebigs Ann. Chem.*, 1924 (1986)
170. H.U.Reissig, H.Holzinger, G.Glomsda. *Tetrahedron*, **45**, 3439 (1989)
171. K.Saigo, S.Shimada, Y.Hashimoto, M.Nasegawa. *Chem. Lett.*, 1293 (1989)
172. K.Saigo, S.Shimada, M.Hasegawa. *Chem. Lett.*, 905 (1990)
173. K.Saigo, S.Shimada, Y.Hashimoto, T.Nagashima, M.Hasegawa. *Chem. Lett.*, 1101 (1990)
174. J.Salaun. *Chem. Rev.*, **89**, 1247 (1989)

ACTIVATED CYCLOPROPANES IN SYNTHESIS OF FIVE-MEMBERED CARBO- AND HETEROCYCLES

O.G.Kulinkovich

Chemistry Department, Belarussian State University

4, Fr. Skorina Prospekt, 220050 Minsk, Belarus, Fax (017-2)20-8272

Transformations of functionalized cyclopropanes into cyclopentane derivatives and five-membered heterocycles have been reviewed. The influence of substituent effects on the regio- and stereoselectivity of appropriate reactions and main approaches to preparation starting cyclopropanes have been considered.

Bibliography — 174 references.

Received 28th May 1993