

Спиро[2.4]гепта-4,6-диены: синтез и химические превращения

Л.Г.Менчиков, О.М.Нефедов

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095) 135 – 5328

Обобщены и систематизированы данные в области химии соединений ряда спиро[2.4]гепта-4,6-диена. Рассмотрены методы их синтеза, особенности реакционной способности и основные химические превращения; отмечены области применения спиро[2.4]гепта-4,6-диенов в направленном органическом синтезе.

Библиография — 230 ссылок.

Оглавление

I. Введение	471
II. Методы синтеза спиро[2.4]гепта-4,6-диенов	471
III. Химические превращения спиро[2.4]гепта-4,6-диенов	481
IV. Заключение	489

I. Введение

Соединения ряда спиро[2.4]гепта-4,6-диена (СГД), первые представители которых были синтезированы лишь 40 лет назад, к настоящему времени превратились в класс химических веществ, интерес к которому проявляется с самых разнообразных сторон. На основе этих соединений созданы высокоэффективные инсектициды пиретроидного ряда^{1–10} и новые лекарственные препараты,^{11,12} предложены методы синтеза ряда природных и биологически активных соединений, в частности простагландинов,¹³ получены практически ценные полимерные материалы.^{14–24} Кроме того, спиро[2.4]гепта-4,6-диены являются интересными объектами для изучения таких важных вопросов современной органической химии, как спиросопряжение и комплексообразование.

Молекула спиро[2.4]гепта-4,6-диена имеет высокую степень симметрии, что наряду со спиросопряжением обуславливает ряд необычных химических и физических свойств исследовавшихся с помощью разнообразных инструментальных^{25–32} и квантовохимических методов.^{33–36}

К настоящему времени в литературе накоплен обширный материал как по синтезу спиро[2.4]гепта-4,6-диенов, так и по их химическим превращениям и использованию в направленном органическом синтезе. Однако обзорные работы в этой области отсутствуют. Ниже систематизированы и рассмотрены основные методы синтеза спиро[2.4]гепта-4,6-диена и его производных, а также некоторые их химические превращения, представляющие наибольший синтетический интерес.

Л.Г.Менчиков. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химии карбенов и малых циклов ИОХ РАН. Телефон 137 – 7071. Область научных интересов: химия карбенов и их аналогов; химия малых циклов; межфазный катализ.

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

II. Методы синтеза спиро[2.4]гепта-4,6-диенов

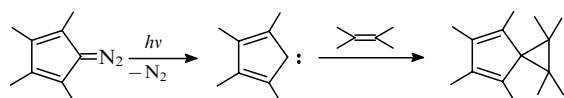
Спиро[2.4]гепта-4,6-диен был синтезирован Левиной с сотр.³⁷ еще в 1955 г. взаимодействием цикlopentadiена с 1,2-дибромэтаном под действием натрия в жидком аммиаке, однако его первые производные были получены лишь в 1965 г. Моссом,³⁸ который разработал первый метод синтеза соединений ряда СГД. Благодаря методу Мосса, в основе которого лежит реакция диазоциклопентадиена (ДАЦПД) с непредельными соединениями, появилась возможность синтезировать разнообразные производные СГД, что послужило началом бурного изучения этих соединений. С тех пор были получены многочисленные производные СГД и разработаны новые методы их синтеза.

Описанные в литературе к настоящему времени методы получения соединений ряда СГД можно разделить условно на две группы. К первой относятся методы создания скелета СГД циклометилированием двойных связей (реакция ДАЦПД и его производных с олефинами), а также циклометилированием экзоциклической двойной связи фульвенов. Ко второй группе относятся методы, в основе которых лежат реакции нуклеофильного замещения (в частности, алкилирование и циклиалкилирование[†]) и нуклеофильного присоединения (присоединение карбанионов к акцепторам Михаэля) промежуточно генерируемого цикlopentadiенильного аниона. Кроме того, образование соединений ряда СГД, обычно в виде минорных продуктов, наблюдалось в некоторых фотохимических и карбеновых превращениях.

1. Взаимодействие диазоциклопентадиенов с непредельными соединениями

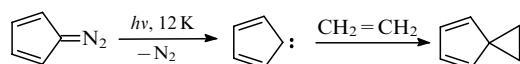
Диазоциклопентадиен (ДАЦПД) и его производные представляют собой высокореакционноспособные соединения, разлагающиеся фотохимически с образованием свободного цикlopentadiенилидена (ЦПДИ).^{39–41}

[†] Циклиалкилирование — алкилирование с образованием нового цикла (см. Г.Л.Мищенко, К.В.Вацуро. *Синтетические методы органической химии*. Химия, Москва, 1982. С.400, 404)

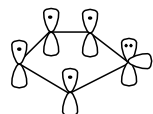


Известен также пример каталитического разложения замещенного ДАЦПД.⁴² Образующиеся ЦПДИ и его производные вступают в характерные для карбенов реакции, в частности, присоединяются к двойным С=С-связям непредельных соединений, давая соединения ряда СГД с выходами 10–60%.

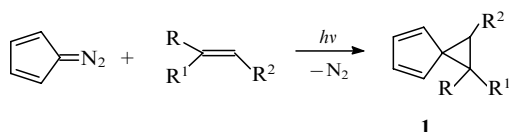
Реакция свободного ЦПДИ с этиленом, приводящая к СГД, зафиксирована в матрице Ag–N₂O при низких температурах (от 12 до 45 К).^{43, 44}



Поскольку ЦПДИ является электрофильным карбеном,^{40, 41, 45–47} скорость присоединения его, как и других электрофильных карбенов,^{40, 41} к кратным связям замедляется при наличии электроноакцепторных заместителей у кратных связей и облегчается в присутствии электронодонорных заместителей.^{45, 46} Следует отметить также, что, хотя основное состояние ЦПДИ — триплетное,^{40, 41} тем не менее в реакцию он вступает в возбужденном синглетном состоянии,⁴⁸ особенно при фотохимическом генерировании, что также объясняет стереоселективность реакций его присоединения к кратным связям.^{40, 41, 49}



Доступность ДАЦПД, легко получаемого⁵⁰ с выходами 70–80% из циклопентадиена (ЦПД) и *n*-толуолсульфонил-азида в присутствии диэтиламина при 0°C, а также простота его карбенового разложения способствовали тому, что значительная часть производных СГД, известных в настоящее время, получена именно этим методом (табл. 1). При этом реакцию обычно проводят при 30–40-кратном мольном избытке исходного непредельного соединения, облучая смесь его с ДАЦПД при 0–30°C в течение нескольких часов.



Следует отметить, что в этих превращениях имеет место побочное внедрение промежуточно образующегося ЦПДИ в различные одинарные связи исходного непредельного акцептора.^{55, 59} Так, например, внедрение ЦПДИ в связи С–Н исходных олефинов приводит к замещенным циклопентадиенам.⁵⁹

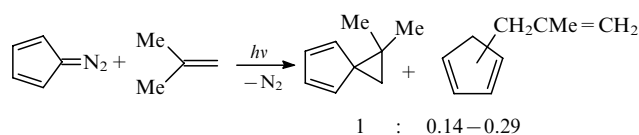


Таблица 1. Выходы производных СГД 1 в реакции ДАЦПД с олефинами

R	R ¹	R ²	Выход 1, %	Ссылки
Me	Me	Me ^a	33	38, 51
<i>t</i> -Bu	H	H	46	38, 51
Bu	H	H	30	38, 51
Ph	H	H	18–20	45, 51
Me	H	Me	40	52, 53
Et	H	Et	50	52, 53
Me	H	Cl	см. ^b	54
4-MeOC ₆ H ₄	H	H	17	45
4-MeC ₆ H ₄	H	H	12	45
4-ClC ₆ H ₄	H	H	12	45
3-BrC ₆ H ₄	H	H	7	45
MeSiCH ₂	H	H	см. ^b	46
MeOCH ₂	H	H	см. ^b	46
ClCH ₂	H	H	см. ^b	46
NCCCH ₂	H	H	см. ^b	46
Me	H	<i>i</i> -Pr	70	49
H	Me	<i>i</i> -Pr	70	49
EtOCH ₂	H	H	35	55
Me	Me	H	15	56–59
CH ₂ =CH	H	H	59–68	60, 61
CH ₂ =CH	H	Me	см. ^b	61
H	—(CH ₂) ₂ —		см. ^b	62
H	—(CH ₂) ₄ —		23	38, 51
H	—(CH=CH) ₃ —		40–50	60, 63
H	—(CH=CH) ₂ —		25–35	60, 63
	CH ₂ =	H	см. ^b	64

^a В реакции с тетраметилэтиленом выход СГД составляет 35%.^{38, 51}

^b Выход производных СГД не указан.

Однако при взаимодействии ДАЦПД с аллилсульфидами в аналогичных условиях кроме обычного присоединения ЦПДИ по кратным связям происходит образование нестабильных S-илидов, превращающихся далее в дизамещенные циклопентадиены (табл. 2).⁵⁵

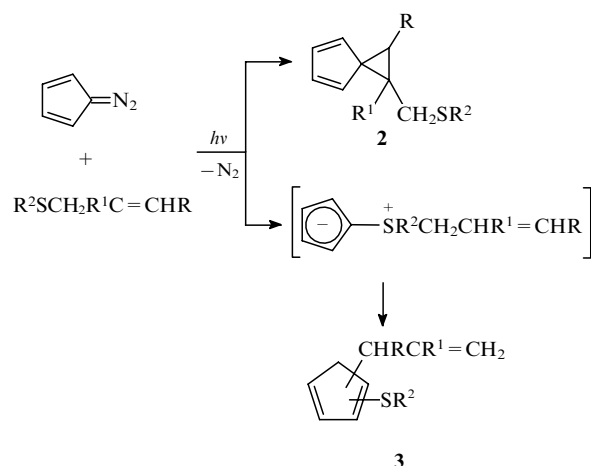
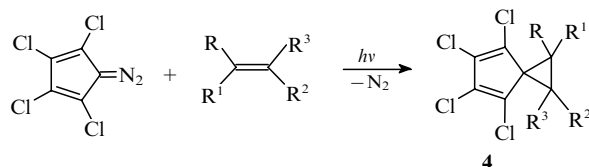


Таблица 2. Выходы производных СГД 2 и дизамещенных циклопентадиенов 3 в реакции ДАЦПД с аллилсульфидами

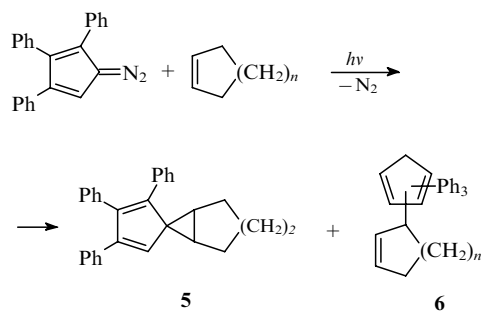
R	R ¹	R ²	Выход, %	
			2	3
H	H	Et	13	31
H	H	<i>t</i> -Bu	24	37
Me	H	Et	8	35
H	Me	Et	17	40
H	Me	Me	18	28

Реакции замещенных ДАЦПД с непредельными соединениями, приводящие к производным СГД, изучались лишь эпизодически. Так, при фотолизе тетрахлордiazоциклопентадиена в 30–40-кратном избытке непредельного соединения был получен ряд 4,5,6,7-тетрахлорспиро[2.4]гепта-4,6-диенов (табл. 3).^{53, 65, 66}

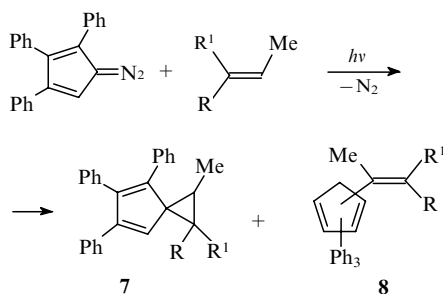


В целом для тетрахлордiazоциклопентадиена наблюдаются те же закономерности, что и для незамещенного ДАЦПД: во-первых, наличие электроноакцепторных групп (например, COOMe) при двойной связи непредельного акцептора существенно снижает выходы производных СГД и, во-вторых, присоединение тетрахлорзамещенного ДАЦПД проходит стереоселективно (см. табл. 3).

Описаны также реакции 2,3,4-трифенилзамещенного ДАЦПД с циклическими и ациклическими олефинами,⁴² в результате которых наряду с соединениями ряда СГД образуются продукты внедрения соответствующего карбена в связи С–Н исходных олефинов.



<i>n</i>	Выход 5 + 6, %	Соотношение 5 : 6
1	71	1.85
2	73	1.70
3	63	1.15
4	62	1.22

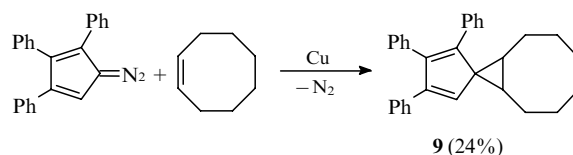


R	R ¹	Выход 7 + 8, %	Соотношение 7 : 8
Me	Me	49	4 : 1
H	<i>i</i> -Pr	85	19 : 1
<i>i</i> -Pr	H	58	2.8 : 1

Таблица 3. Выходы 4,5,6,7-тетрахлорспиро[2.4]гепта-4,6-диенов (4) в реакции тетрахлордiazоциклопентадиена с олефинами

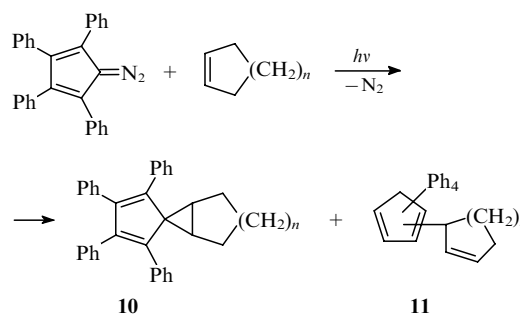
R	R ¹	R ²	R ³	Выход 4, % (соотношение <i>цис/транс</i>)	Ссылки
COOMe	H	COOMe	H	11	53, 65
COOMe	H	H	COOMe	8	53, 65
COOMe	H	H	H	42	65
H	—(CH ₂) ₄ —	H	H	89	66
Bu	H	H	H	54	66
Me	Me	Me	H	87	66
Me	Me	Me	Me	80	66
Me	H	Me	H	63	66
Me	H	H	Pr	87 (77/23)	66
Me	H	H	Et	81 (78/22)	66
Me	H	H	Me	83.5 (79/21)	66

При каталитическом разложении 2,3,4-трифенилзамещенного ДАЦПД в присутствии циклооктена также получен соответствующий замещенный СГД 9.⁴²

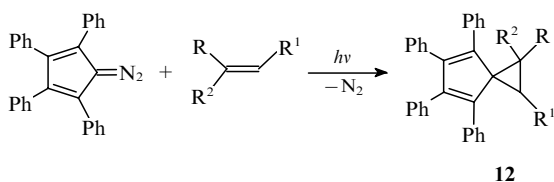


Хотя в случае каталитического разложения трифенилзамещенного ДАЦПД выход производных СГД ниже, чем при фотолизе, тем не менее этот пример говорит о возможности использования более удобных и простых по сравнению с фотолитическими, каталитических методов для генерирования соответствующих карбенов из ДАЦПД и его производных.

Тетрафенилзамещенный ДАЦПД в условиях фотолитического разложения (20–30-кратный избыток исходного непредельного соединения) взаимодействует с циклическими и ациклическими олефинами, приводя к соответствующим производным СГД 10 и 11.^{65, 67, 68}

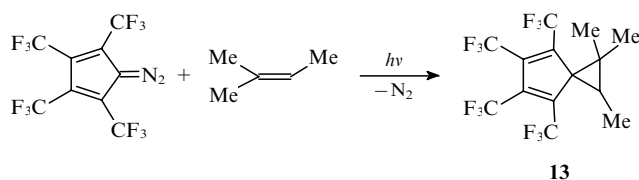


<i>n</i>	Выход 10 + 11, %	Соотношение 10 : 11
1	47–55	9 : 1
2	60	2 : 1
3	74	1 : 1



R	R ¹	R ²	Выход 12 , %	Ссылки
Et	H	Me	48	67
<i>i</i> -Pr	Me	H	47–50	67
H	<i>i</i> -Pr	Me	60	67
Me	Me	Me	45–52	67
COOMe	H	H	—	65
COOMe	COOMe	H	—	65
		H	16	68

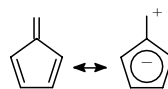
Наконец, известен пример образования соответствующего производного **13** из тетраис(трифторметил)дiazоциклопентадиена в условиях фотолитического разложения.⁶⁹



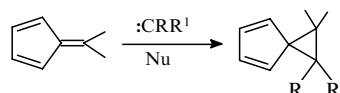
Из приведенного выше материала следует, что метод синтеза соединений ряда СГД на основе присоединения циклопентаденилиденов, фотолитически генерированных из ДАЦПД и его производных, к двойным связям непредельных соединений является достаточно универсальным. Вместе с тем он имеет ряд существенных ограничений. Прежде всего, это низкие выходы продуктов циклоприсоединения, а также значительное число побочных процессов, в частности, внедрение промежуточно образующегося ЦПДИ и его производных в одинарные связи исходных непредельных соединений, особенно при наличии в них гетероатомов (например, серы и кислорода). Кроме того, в силу электрофильного характера циклопентаденилиденов электроноакцепторные функциональные группы в исходных непредельных соединениях существенно снижают скорость его присоединения к двойным связям, что приводит к увеличению количества побочных продуктов, в частности, продуктов внедрения в одинарные связи, а поскольку большинство из известных функциональных групп являются электроноакцепторными, то этот метод будет малоприменим для синтеза таких функциональнозамещенных СГД. Наконец, этот метод сложен в экспериментальном плане и не имеет препаративного значения в силу чрезвычайно высокой взрывоопасности ДАЦПД и его производных, следствием чего является необходимость работы только с малыми количествами веществ (обычно в опытах используется всего 50–200 мг ДАЦПД). Тем не менее этот метод удобен для синтеза ряда сложных производных СГД.

2. Циклометилирование экзоциклической двойной связи фульвенов

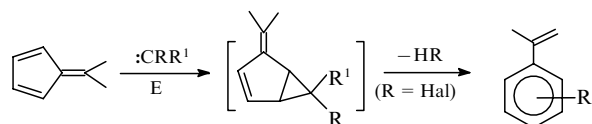
Общезвестна высокая полярность фульвена,^{70–72} обуславливающая различие в химических свойствах его двойных связей.



Экзоциклическая двойная связь в фульвене является электрофильной, тогда как эндоциклическая — нуклеофильна. Поэтому электрофильные и нуклеофильные карбены, как было показано в работе,⁷³ реагируют с фульвенами по-разному. Нуклеофильные карбены Nu присоединяются по экзоциклической двойной связи фульвена, давая производные СГД, однако круг таких карбенов весьма мал, так как он ограничен небольшим числом электронодонорных заместителей при карбеновом центре ($R = \text{OAlk}, \text{OCOAlk}$)



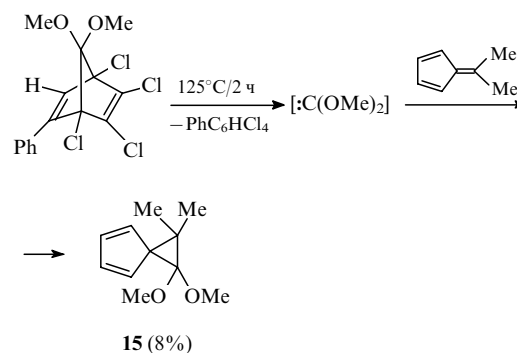
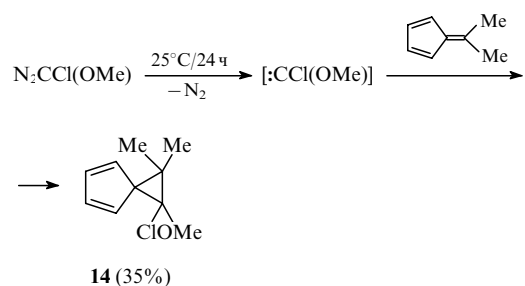
Напротив, электрофильные карбены, составляющие подавляющее большинство известных карбенов, присоединяются по эндоциклическим нуклеофильным двойным связям, причем продукты такого присоединения обычно нестабильны и уже в условиях реакции изомеризуются, давая ароматические производные.^{73, 74}



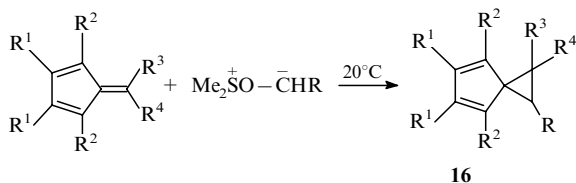
$R, R^1 = \text{Hal}, \text{COOMe}, \text{COMe}, \text{CN}$ и др.

Таким образом, присоединение нуклеофильных карбенов к экзоциклической двойной связи фульвенов может использоваться для синтеза соединений ряда СГД, содержащих электронодонорные группировки в циклопропановом кольце.

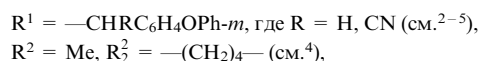
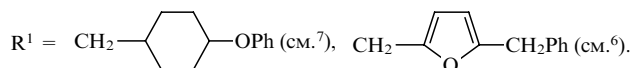
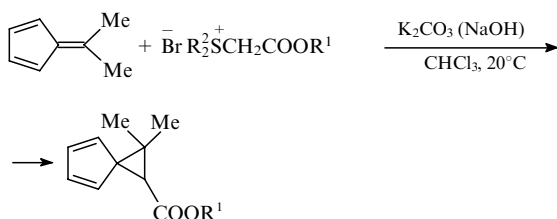
Например, такие нуклеофильные карбены, как метоксикарбен и диметоксикарбен, генерированные разложением хлорметоксиазирин и 1,2,3,4-тетрахлор-5-фенил-7,7-диметоксибицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена,⁷³ в реакции с фульвеном дают соответственно производные **14** и **15**.



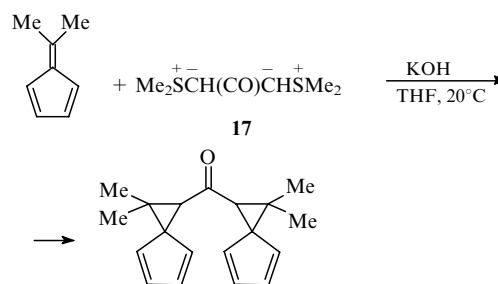
Илиды серы, в которых реакционный центр (атом углерода, связанный с серой) имеет отрицательный заряд, подобно нуклеофильным карбенам циклопропанируют экзоциклическую двойную связь фульвенов^{75,76}. Таким путем был получен ряд производных **16** (табл. 4).^{77,78}



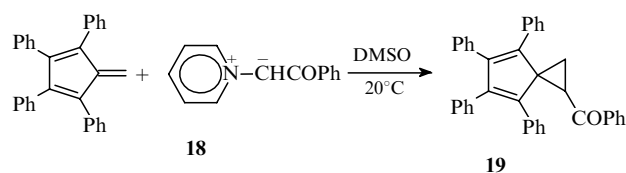
Особо следует отметить применение илидного метода для синтеза ряда высокоэффективных инсектицидов пиретроидного ряда (выход 40–80%), малотоксичных для теплокровных животных.^{1–8}



Использование в этой реакции диилида **17** позволило получить соединение с двумя СГД-системами с выходом 50% (см.⁷⁹)



Илиды азота и фосфора (X⁺—C⁻, X = P, N) циклопропанируют экзоциклическую двойную связь фульвенов аналогично илидам серы. Так, на основе N-илида **18** получен замещенный СГД **19** с выходом 75% (см.⁷⁷)



При использовании илида фосфора **20** из циклопентадиенонов реакцией Виттига с последующим вторичным циклопропанированием образующихся фульвенов тем же фосфораном получены соответствующие замещенные СГД **21** с выходами 15–30%.⁸⁰

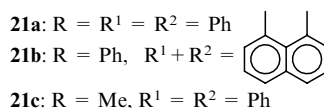
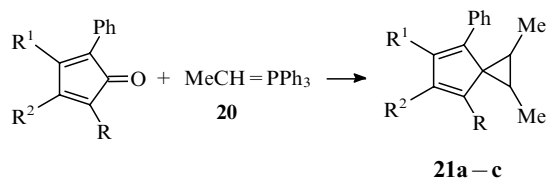
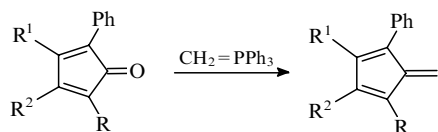


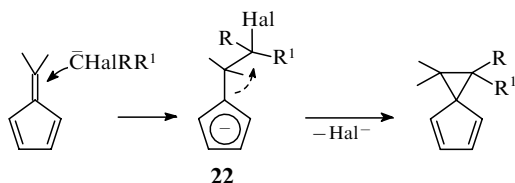
Таблица 4. Выходы производных СГД **16** в реакции фульвенов с илидами серы

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R	Растворитель	Выход, %
H	H	Me	Me	H	ДМСО	80
H	H	H	4-MeOC ₆ H ₄	H	ДМСО	79
H	H	Me	4-MeOC ₆ H ₄	H	ДМСО	76
Ph	Ph	H	H	H	ДМСО	70
4-MeC ₆ H ₄	Ph	H	H	H	ДМСО	64
4-MeOC ₆ H ₄	Ph	H	H	H	ДМСО	84
H	H	Me	Me	PhCO	CHCl ₃	76
Ph	Ph	H	H	PhCO	CHCl ₃	86
H	H	Me	Me	COOEt	ТГФ	90
H	H	Et	Me	COOEt	ТГФ	90
H	H	Me	<i>cyclo</i> -C ₃ H ₅	COOEt	ТГФ	60
H	H	Me	(CH ₂) ₃ OAc	COOEt	ТГФ	70
H	H	—(CH ₂) ₄ —		COOEt	ТГФ	40
H	H	H	α-C ₄ H ₃ O	COOEt	ТГФ	35
H	H	Me	Ph	COOEt	ТГФ	10
H	H	SMe	SMe	COOEt	ТГФ	60
H	H	SEt	SEt	COOEt	ТГФ	54
H	H	—S(CH ₂) ₂ S—		COOEt	ТГФ	30
Cl	Cl	H	α-C ₄ H ₃ O	COOEt	ТГФ	30
Cl	Cl	H	Ph	COOEt	ТГФ	90

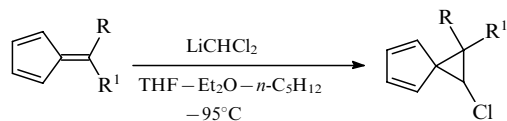
Однако попытка синтезировать незамещенные в трехуглеродном цикле производные СГД исходя из трифенилметиленилфосфорана оказалась безуспешной — реакция останавливалась на стадии образования фульвена.⁸⁰



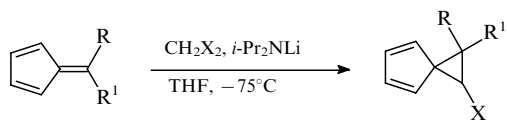
Известен ряд реакций, в которых карбанионы, генерированные с помощью сильноосновных агентов и содержащие атом галогена при карбанионном центре (C^-HalRR^1), присоединяются к электрофильной экзоциклической связи фульвенов, образуя анион **22**, внутримолекулярная циклизация (S_N) которого приводит к соединениям ряда СГД



Взаимодействие фульвенов с эквимольным количеством генерируемого различным образом литийорганического производного ($\text{Li}^+\text{CHX}_2^-$) также приводит к соединениям ряда СГД.⁵⁴

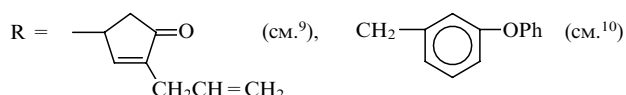
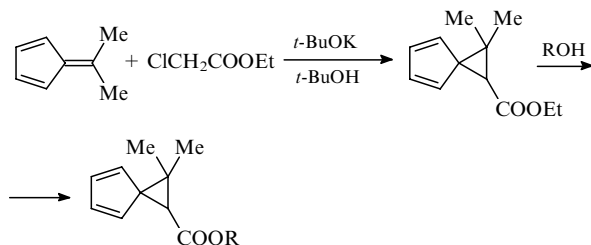


R	R ¹	Выход, %
H	H	56
Me	H	75
Ph	H	65
<i>i</i> -Pr	H	37
<i>t</i> -Bu	H	90
Me	Me	56
Ph	Ph	0

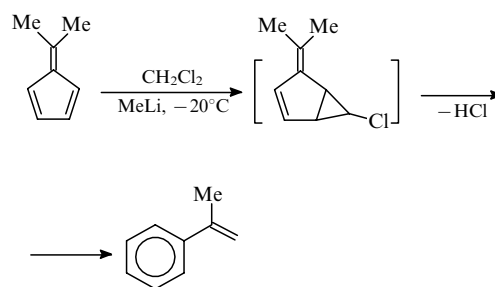


R	R ¹	Выход, %	
		X = Cl	X = Br
H	H	37	—
Me	H	63	72
Ph	H	63	—
<i>i</i> -Pr	H	33	30
<i>t</i> -Bu	H	90	72
Me	Me	80	92
Ph	Ph	0	0

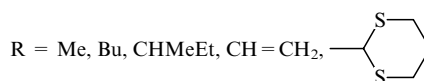
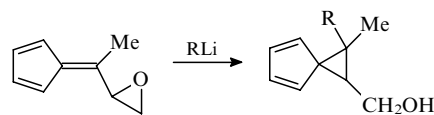
Аналогичным образом реагирует с диметилфульвеном карбанион, генерированный из этилового эфира хлоруксусной кислоты, приводя с выходом 13% к соответствующему производному СГД.^{9,10} Таким путем был получен ряд пиретроидов.



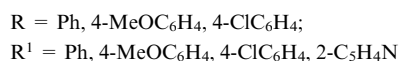
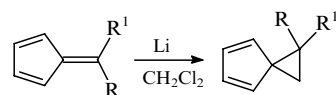
Альтернативный механизм получения соединений ряда СГД, связанный с образованием моногалогенкарбенов или алкоксикарбонилкарбена, маловероятен, поскольку в этом случае в силу электрофильного характера этих карбенов^{40,41,46} должна была бы циклопропанироваться эндоциклическая нуклеофильная двойная связь фульвенов. Так, было показано,⁵⁴ что генерируемый при -20°C из CH_2Cl_2 под действием MeLi монохлоркарбен действительно присоединяется к эндоциклической двойной связи фульвена, причем продукт такого присоединения нестабилен и уже в условиях реакции изомеризуется в метилстирол.



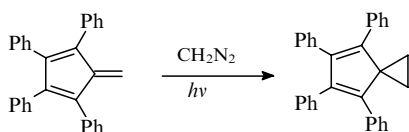
Перегруппировки циклопентадиенильного аниона, генерируемого из алкиллития и фульвена, лежат в основе получения оксиметилзамещенных СГД (выход 31–55%).^{81,82}



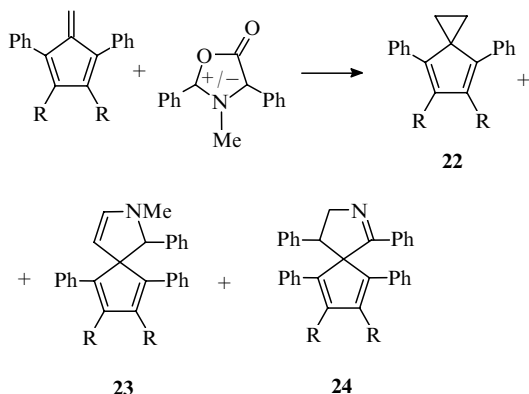
Наконец, анион 6,6-диарилфульвенов вступает в реакцию нуклеофильного замещения с CH_2Cl_2 , давая 1,1-диарилзамещенные СГД.⁸³



Из других реакций фульвенов следует отметить получение тетрафенилпроизводного СГД с количественным выходом (99%) фотолизом пиразолина, образующегося в результате 1,3-диполярного присоединения 4-кратного избытка диазометана к тетрафенилзамещенному фульвену.⁷⁷



Наконец, описан синтез производных СГД (выход 17–27%) из фульвенов и 3-метил-2,4-дифенил-1,3-оксазолиний-5-олата.⁸⁴



R	Выход, %		
	22	23	24
Ph	27	30	11
4-MeC ₆ H ₄	24	22	19
4-MeOC ₆ H ₄	17	30	17

Таким образом, рассмотренные выше методы синтеза соединений ряда СГД циклометилированием экзоциклической двойной связи фульвенов имеют ряд особенностей. Говоря о карбеновых методах, следует подчеркнуть, что образование производных СГД характерно лишь для нуклеофильных карбенов, круг которых весьма ограничен, а методы их генерирования достаточно сложны для широкого использования в синтезе производных СГД. Однако именно такие методы позволяют наиболее эффективно получать производные СГД с электронодонорными группами. Что касается илидов серы, для которых также характерны подобные реакции, то их количество также невелико,^{75, 76} причем синтезы соединений ряда СГД на их основе многостадийны. Кроме того, необходимо помнить, что реакционноспособные илиды легко вступают и в побочные реакции. Например, при наличии в исходных или получающихся соединениях карбонильных групп существенны побочные реакции эпексидирования.^{75, 76} Тем не менее, илиды успешно используются в синтезе арил- и карбоксизамещенных СГД.

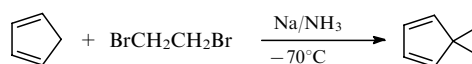
3. Циклиалкилирование цикlopentadiена 1,2-дигалогенидами и подобными им 1,2-дифункциональными соединениями

Спиро[2.4]гепта-4,6-диен, как было отмечено выше, впервые был получен³⁷ циклиалкилированием цикlopentadiена (ЦПД) 1,2-дибромэтаном под действием натрия в жидком аммиаке с выходом 25%.

Таблица 5. Условия циклиалкилирования ЦПД 1,2-дибромэтаном и выход СГД

Основание	T, °C	t, ч	Выход СГД, %	Ссылки
Na/NH ₃	-70 ÷ 35	3–5	18–75	37, 85–88
Na/ТГФ	0	—	(см.°)	89
NaNH ₂ /NH ₃	—	—	69	90
NaNH ₂ /ТГФ	20	3	54	91, 92
NaN/MeO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ H	—	—	78	93
NaN/диглим	0	4	38	94
NaOH (50%), ТЕВА ^a	30–50	4	76–85	95–97
NaOH, PEG ^b	20	—	—	98
KOH(тв.), ТЕВА	0–20	3	80	97
K ₂ CO ₃ /DMCO	20	8	70	99

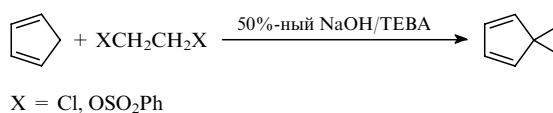
^a ТЕВА — триэтилбензиламмонийхлорид; ^b PEG — полиэтиленгликоль; ^c выход СГД не указан.



И до настоящего времени этот способ получения СГД является наиболее удобным препаративным методом, причем совершенствование его, в основном, было связано с упрощением методики и увеличением выхода СГД (табл. 5).

Появление нового метода в органическом синтезе — межфазного катализа (МФК)^{100, 101} позволило существенно упростить и реакцию циклиалкилирования ЦПД, приводящую к образованию СГД и его производных.^{95–99, 102, 103} Достоинствами метода МФК являются не только простота методики и высокий выход СГД, но и возможность использования вместо дорогих оснований обычного NaOH и проведения реакции в отсутствие растворителя, что, в свою очередь, облегчает задачу выделения СГД.

В условиях межфазного катализа СГД может быть получен взаимодействием ЦПД с 1,2-дихлорэтаном или дибензолсульфонатом этиленгликоля.^{102–104}

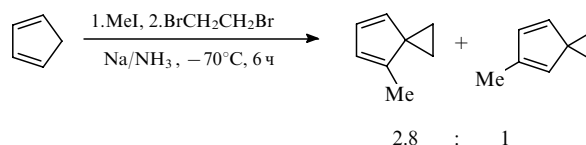


X = Cl, OSO₂Ph

Реакцию с дихлорэтаном можно проводить и под действием NaN в качестве основания (ТГФ, 20°C, выход 83%).¹⁰⁵

Использование более доступного и дешевого 1,2-дихлорэтана вместо 1,2-дибромэтана, открывает перед исследователями новые перспективы. В свою очередь, возможность применения в этой реакции дибензолсульфоната представляет особый интерес, поскольку дибензолсульфонаты (наряду с дитозилатами) часто являются промежуточными соединениями в синтезе соответствующих диалогенидов.

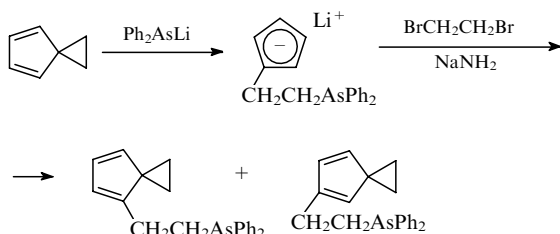
Использование в реакции с 1,2-дибромэтаном замещенных ЦПД позволяет получать соответствующие производные СГД. Так, при последовательном алкилировании ЦПД иодистым метилом и 1,2-дибромэтаном образуется смесь 4- и 5-метилзамещенных СГД с общим выходом 30–55% (см.^{87, 106}).



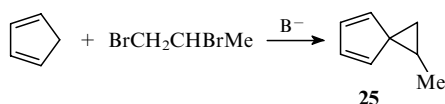
2.8 : 1

При этом первоначально, очевидно, образуется смесь изомерных метилциклопентадиенов с преимущественным содержанием наиболее термодинамически стабильных 1- и 2-метилзамещенных,¹⁰⁷ которые далее циклизируются 1,2-дибромэтаном.

Подобного рода циклирование 1,2-дибромэтаном As-содержащего производного ЦПД описано в работе¹⁰⁸. В этом случае также образуется смесь 4- и 5-замещенных СГД.

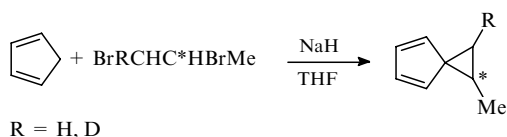


Помимо 1,2-дибромэтана в реакции циклирования ЦПД используют его ближайший гомолог — 1,2-дибромпропан.

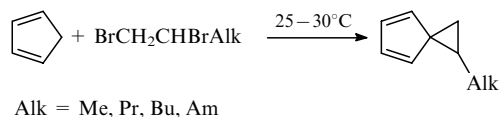


Основание	Выход 25 , %	Ссылки
Na/NH ₃ , -35°C	54	57, 109
NaNH ₂ /NH ₃	—	110
NaH/ТГФ	—	111
NaOH (50%), ТЕВА	76–85	96, 97

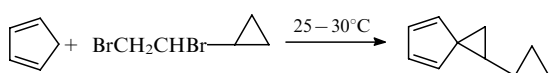
Использование в этой реакции оптически активного 1,2-дибромпропана позволяет получить оптически активный 1-метилзамещенный СГД.¹¹¹



В условиях МФК циклирование ЦПД 1,2-дибромзамещенными *n*-алканами, в которых один атом брома находится при первичном, а второй при вторичном угледе, проходит так же гладко, как и самим 1,2-дибромэтаном, приводя к соответствующим 1-алкилспиро[2.4]гепта-4,6-диенам (выход 65–75%).^{96, 97, 102, 103}

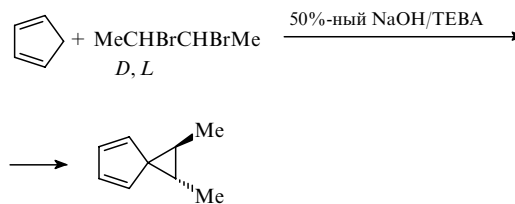


В аналогичных условиях из 1,2-дибром-1-циклопропилэтана получен 1-циклопропилспиро[2.4]гепта-4,6-диен с выходом 80%.⁹⁶

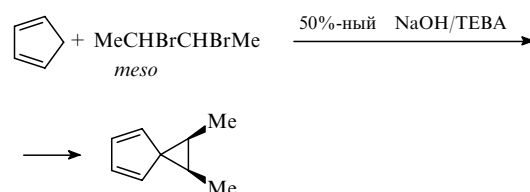


Показана также возможность использования в этой реакции в условиях МФК 1,2-дибромидов с двумя атомами брома при вторичных атомах углерода. Так, при взаимо-

действии циклопентадиена с *D,L*-2,3-дибромбутаном легко образуется *транс*-1,2-диметилспиро[2.4]гепта-4,6-диен с выходом 70%.^{96, 102, 103}

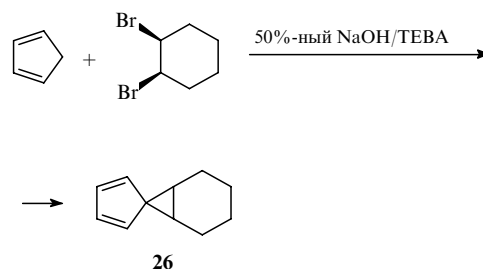


Реакция же ЦПД с *мезо*-2,3-дибромбутаном приводит к соответствующему *цис*-изомеру с выходом 60%.^{96, 102, 103}



Образование только одного изомера 1,2-диметил-СГД при взаимодействии ЦПД с *мезо*- или *D,L*-2,3-дибромбутаном свидетельствует в пользу *S_N2*-механизма циклирования ЦПД в условиях МФК и открывает возможность получения таким путем оптически активных производных СГД.^{102, 103}

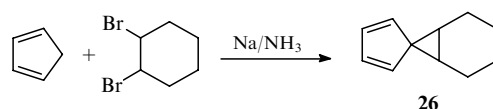
Аналогично взаимодействует с ЦПД в тех же условиях другой вторичный дибромид — *цис*-1,2-дибромциклогексан, — приводя к спиро(бицикло[4.1.0]гептан-7,5'-циклопентадиену) (**26**).^{102, 103}



Напротив, в реакции ЦПД с *транс*-1,2-дибромциклогексаном вместо соответствующего производного СГД получаются изомерные бромциклогексилциклопентадиены (продукты моноалкилирования ЦПД), а также продукты дегидробромирования последних и исходного дибромциклогексана.⁹⁷

Такое различие реакционной способности *цис*- и *транс*-1,2-дибромциклогексанов подтверждает *S_N2*-механизм реакции циклирования.^{102, 103}

Циклирование ЦПД 1,2-дибромциклогексаном происходит и при использовании системы Na/NH₃ в качестве основания, в результате образуется соответствующее трициклическое производное СГД **26** с выходом 10%.⁸⁶



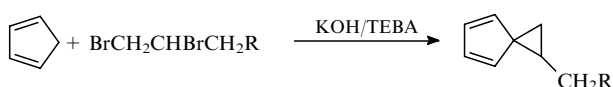
Дибромалканы, содержащие хотя бы один атом брома при третичном угледе, в отличие от первичных и вторичных дибромидов, в условиях МФК не образуют производных СГД в силу легкости их дегидробромирования.^{96, 102, 103}

Циклиалкилирование ЦПД в условиях МФК функциональнозамещенными 1,2-дибромэтанами позволяет получать различные производные СГД.^{102, 103, 112} При этом использование порошкообразного КОН в среде CH_2Cl_2 в присутствии ТЭБА полностью исключает побочные реакции с участием функциональных групп, например гидролиз. Выходы производных СГД существенным образом зависят от электронных свойств функциональной группы R в исходном 1,2-дибромэтаноле. Так, если группа R, непосредственно связанная с реакционным центром, является арильным заместителем или обладает электроноакцепторными свойствами (COOMe , COMe , CN , Ph , $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, Cl), то соответствующие производные СГД образуются с высокими выходами (70–95%).¹¹²

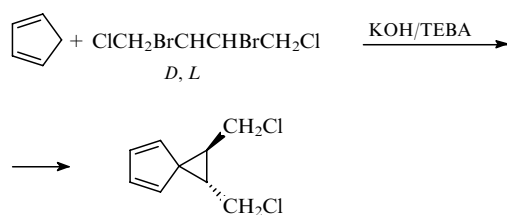


Если же функциональная группа в исходном 1,2-дибромэтаноле имеет выраженный электронодонорный характер ($\text{R} = \text{OAc}$, OEt), то выходы СГД производных существенно ниже (25–50%).¹¹²

Однако, если функциональная группа отделена от реакционного центра метиленовым звеном, ее электронные свойства практически не влияют на выходы производных СГД, которые в этом случае составляют 60–80% для 3-функциональнозамещенных 1,2-дибромпропанов как с электроноакцепторными ($\text{R} = \text{CN}$, Cl), так и с электронодонорными ($\text{R} = \text{OMe}$, OAc) группами.¹¹²

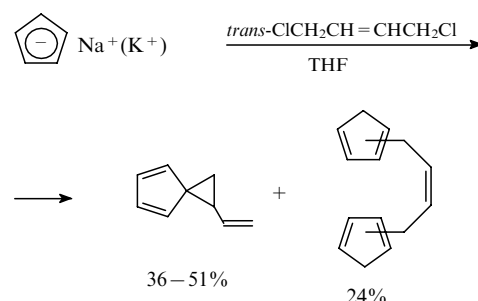
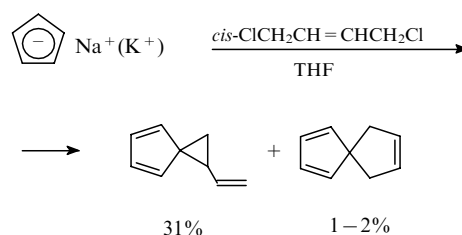
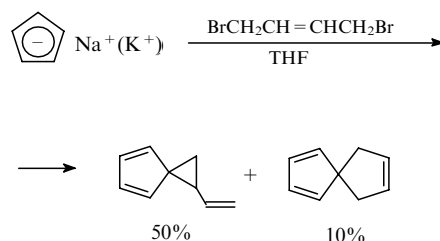


На примере реакции ЦПД с *D,L*-1,4-дихлор-2,3-дибромбутаном показана возможность получения 1,2-дифункциональнозамещенных СГД. При этом в качестве основного продукта с выходом 55% был получен *транс*-1,2-ди(хлорметил)спиро[2.4]гепта-4,6-диен.¹¹²

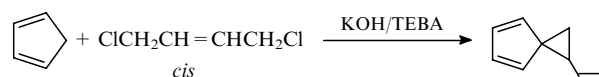


Образование исключительно *транс*-1,2-бис(хлорметил)-СГД полностью согласуется с S_N2 -механизмом циклиалкилирования ЦПД в условиях МФК и одновременно свидетельствует о большей реакционной способности бромидов по сравнению с хлоридами, хотя бром и находится при вторичном атоме углерода, а хлор — при первичном.^{102, 103, 112}

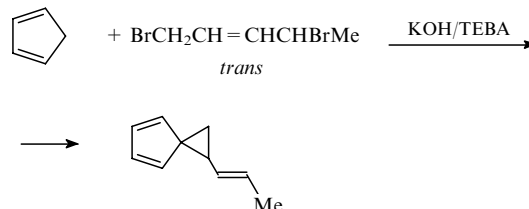
Из других алкилирующих агентов, используемых для получения производных СГД реакцией циклиалкилирования ЦПД, следует отметить 1,4-дигалогенбут-2-ены и эпихлоргидрин. Так, взаимодействие ЦПД с 1,4-дигалогенбут-2-енами сопровождается аллильной перегруппировкой и приводит в основном к 1-винилзамещенному СГД.^{60, 113, 114}



В условиях МФК взаимодействие ЦПД с *цис*-1,4-дихлорбут-2-еном под действием твердого КОН в CH_2Cl_2 протекает аналогично и приводит к 1-винилспиро[2.4]гепта-4,6-диену с выходом 60%.¹¹⁵

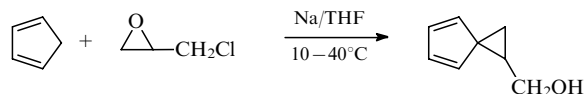


Аналогично протекает циклиалкилирование ЦПД *транс*-1,4-дибромпент-2-еном, при этом с выходом 55% образуется пропен-1-илспиро[2.4]гепта-4,6-диен.¹¹⁵



Образование в этих превращениях винилзамещенных СГД свидетельствует о возможности использования производных 1,4-дигалогеналк-2-енов для синтеза алкен-1-илспиро[2.4]гепта-4,6-диенов.^{102, 103}

Наконец, циклиалкилирование цикlopentadiена эпихлоргидрином приводит с выходами 64–77% к 1-оксиметилспиро[2.4]гепта-4,6-диену.^{116–118}

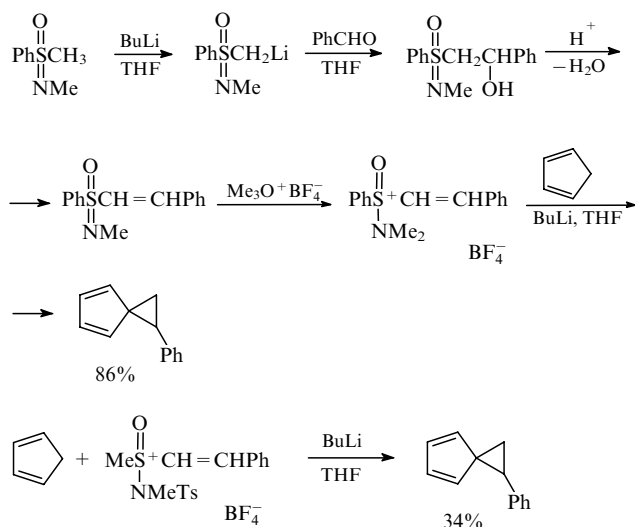


Таким образом, метод циклиалкилирования ЦПД имеет универсальный характер и позволяет легко и с высокими выходами получать производные СГД с различными функциональными группами, что делает эти соединения доступными синтонами для широкого использования в направленном органическом синтезе. Этот метод получения СГД и его производных, по сравнению с рассмотренными в предыдущих разделах обзора, является наиболее простым и эффективным. Циклиалкилирование ЦПД в условиях МФК с образованием соединений ряда СГД протекает по S_N2 -механизму,^{102, 103} что может быть использовано в синтезе оптически активных производных СГД. Данный метод не эффективен в синтезе СГД с электронодонорными заместителями и *gem*-дизамещенных СГД.

4. Другие методы синтеза спиро[2.4]гепта-4,6-диенов

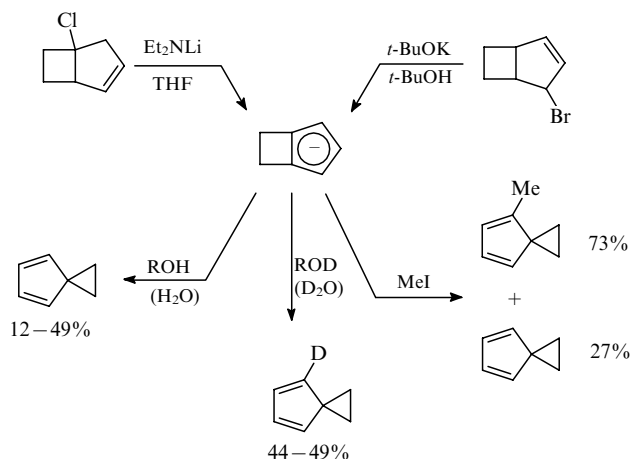
Ниже рассмотрены еще некоторые примеры построения системы СГД. Они носят зачастую случайный характер и, как правило, не имеют препаративного значения.

Так, описано получение 1-фенилпроизводного СГД реакцией ЦПД с производными винилсульфоксииминов под действием бутиллития.¹¹⁹

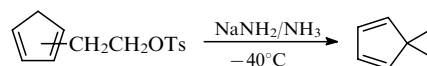


По-видимому, механизм данной реакции аналогичен присоединению нуклеофила к акцептору Михаэля,¹¹⁹ причем в роли нуклеофила выступает промежуточно образующийся из ЦПД под действием BuLi цикlopentadiенильный анион.

Описано несколько примеров получения СГД и его производных в результате внутримолекулярных превращений. Так, галогенпроизводные бицикло[3.2.0]гепт-2-ена под действием сильных оснований легко отдают молекулу галогеноводорода, давая соответствующий бицикло[3.2.0]гепта-1,3-диенильный карбанион, который, присоединяя протон или метильную группу, перегруппировывается в СГД и его производные.^{120, 121}

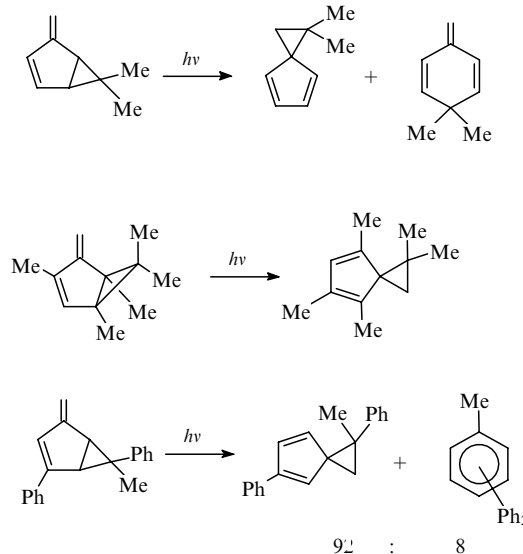


Кроме того, при внутримолекулярном алкилировании β -тозилэтильного производного ЦПД также образуется СГД.¹²²

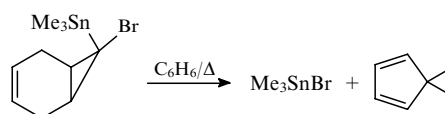


Это превращение весьма близко к описанным в предыдущем разделе.

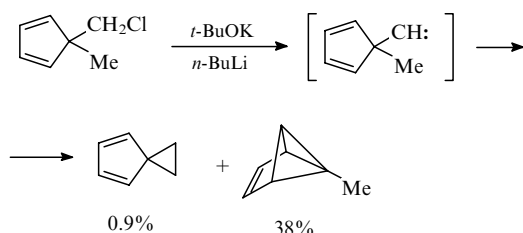
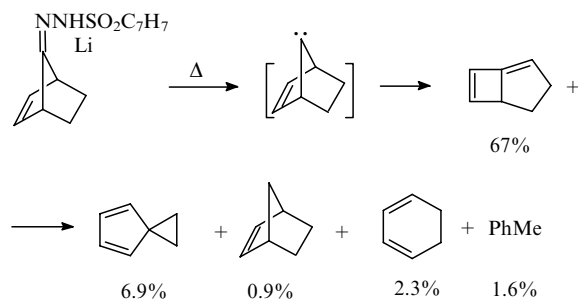
Имеются также примеры образования соединений ряда СГД в результате фотохимической изомеризации производных 4-метиленибицикло[3.1.0]гекс-2-ена.^{56, 58, 123–126}



Спиро[2.4]гепта-4,6-диен синтезирован с выходом 76–86% термоллизом (101–162°C) производного норкарена¹²⁷ (конверсия 75–85%). Предполагают, что реакция протекает через промежуточное образование карбена.



Наконец, образование СГД, хотя и в качестве побочного продукта, наблюдалось в следующих карбеновых превращениях:^{128–131}



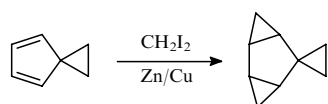
При этом, если в первом случае^{128–130} механизм образования СГД не совсем ясен, то в последней¹³¹ реакции СГД, по-видимому, получается в результате внедрения промежуточно образующегося карбена в связь С–Н метильной группы.^{128, 129, 131}

III. Химические превращения спиро[2.4]гепта-4,6-диенов

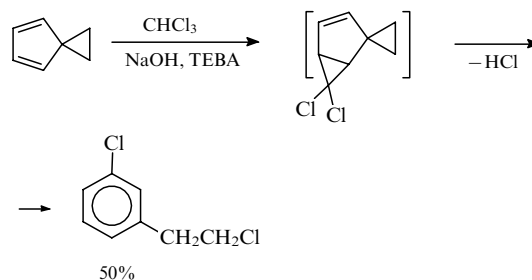
В этом разделе нами будут рассмотрены реакции [2+1]-, [2+2]-, [2+3]- и [2+4]-циклоприсоединения с участием соединений ряда СГД, а также реакции окисления, восстановления и термической изомеризации.

В данный обзор не включены многочисленные, хорошо изученные реакции комплексообразования^{132–151, 92} (приведены лишь работы вышедшие за последние 10 лет), полимеризации,^{14–24} дегидрохлорирования¹⁵² и реакции СГД и его производных с литийорганическими соединениями мышьяка и других элементов.¹⁵³

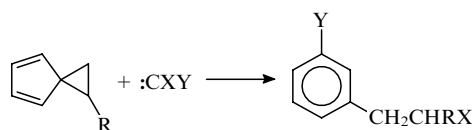
В реакциях [2+1]-циклоприсоединения, т. е. в реакциях с карбенами, СГД дает продукты моно- или дициклопропанирования. Так, в условиях реакции Симмонса–Смита из СГД образуется с выходом 50% продукт циклопропанирования обеих его кратных связей.¹⁵⁴



В реакции СГД с дихлоркарбеном, генерированным в условиях межфазного катализа, промежуточно образующийся продукт дихлорциклометилирования одной двойной связи СГД, как и аналогичный моноаддукт дихлоркарбена с ЦПД, оказывается неустойчивым и уже в условиях реакции перегруппировывается в мета-производного бензола.^{155, 156}



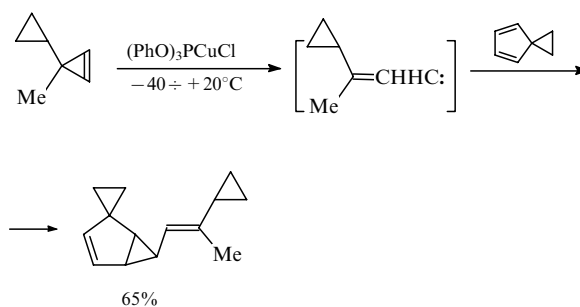
Аналогично реагируют СГД и его замещенные с другими галогенкарбенами, генерированными в условиях МФК.^{157, 158}



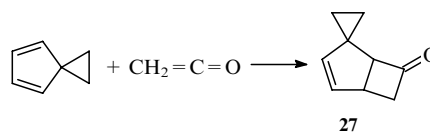
$\text{X} = \text{Y} = \text{Cl, Br}; \text{X} = \text{Cl, Br}, \text{Y} = \text{F};$
 $\text{R} = \text{H, Ph, 3-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$

Образование исключительно мета-замещенных бензолов в этих реакциях представляется очень важным, так как открывается перспектива создания нового удобного метода синтеза мета-замещенных бензолов, представляющих большую практическую ценность, исходя из производных СГД (обычно мета-замещенные бензолы получают в результате многостадийного синтеза). Это свидетельствует о перспективности соединений ряда СГД в качестве синтонов в органическом синтезе.

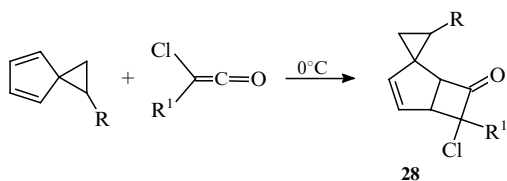
В реакции СГД с винилкарбеном, генерированным из метилциклопропилциклопропена, образуется стабильный продукт циклопропанирования одной кратной связи СГД.¹⁵⁹



В реакции [2+2]-циклоприсоединения СГД с кетеном получается соответствующий циклобутанон **27**, который может служить удобным полупродуктом в синтезе ряда аналогов природных икосаноидов, например тромбоксана A_2 и простагландина D_2 .¹⁶⁰

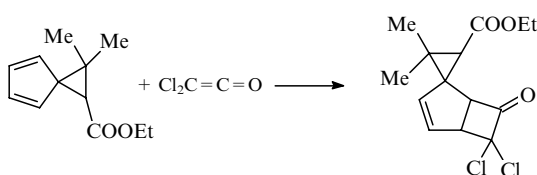


Аналогично протекают реакции СГД и 1-метил-СГД с хлоркетенами, получающимися из хлорангидрида дихлоруксусной кислоты под действием 3–5-кратного избытка триэтиламина.^{161–163}

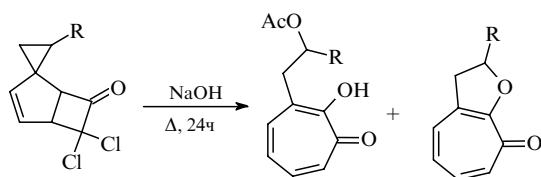


R	R ¹	Выход 28 , %
H	Me	88
H	<i>i</i> -Pr	82
H	Ph	95
H	Cl	85
Me	Cl	92.5

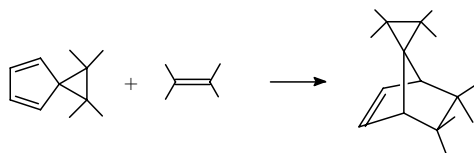
Так же происходит присоединение дихлоркетена и к тризамещенным СГД.¹⁶⁴



Полученные в реакции [2+2]-циклоприсоединения производные циклобутанов под действием щелочи претерпевают изомеризацию с раскрытием четырехчленного углеродного цикла. Образующиеся с выходом 35–40% трополоны являются удобными полупродуктами в синтезе ряда важных биологически активных и природных соединений.¹⁶²



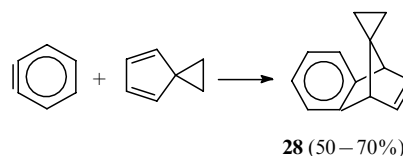
Большинство изученных реакций, протекающих с участием соединений ряда СГД, являются реакциями [2+4]-циклоприсоединения, в которых СГД и его производные обычно реагируют в качестве диеновой компоненты, давая производные спиро(бицикло[2.2.1]гепт-2-ен-7,1'-циклопропана).



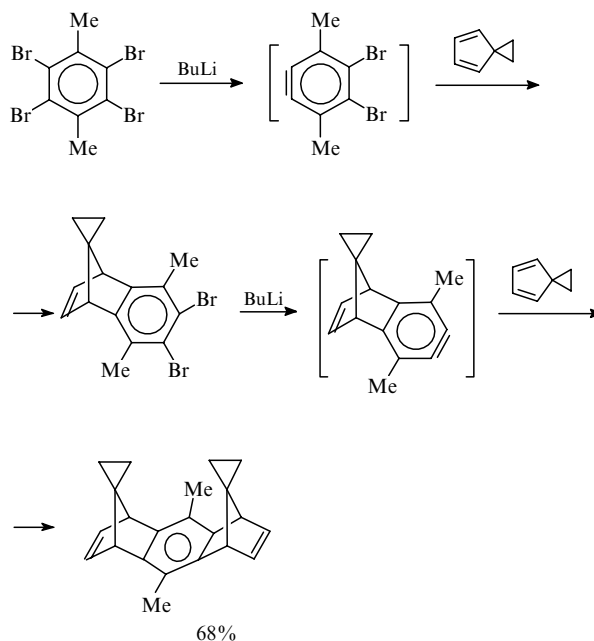
Подавляющее большинство превращений такого типа осуществлено на примере самого СГД и его 1-оксиметилпроизводного. Известны также реакции с участием 1-винилзамещенного СГД и некоторых других производных СГД. Имеющиеся в литературе данные об участии в реакции [2+4]-циклоприсоединения самого СГД, суммированные в табл. 6, свидетельствуют о его высокой активности. Это открывает широкие перспективы для использования СГД в синтезе каркасных структур.

Реакция Дильса–Альдера с участием СГД может протекать как обычным термическим путем, так и каталитическим. Так, например, СГД и 1-метил-СГД образуют исключительно *эндо*-[2+4]-циклоаддукты (выход 70–75%) с 1,4-бензо- и 1,4-нафтохиноном в условиях мицеллярного катализа (аналог МФК) в водной среде в присутствии цетилтриметиламмонийбромид в качестве мицеллообразователя.^{175–177} Димеризация СГД может протекать в присутствии кислот Льюиса¹⁶⁵ и при фотоиндуцированном переносе электрона^{31, 32}

Спиро[2.4]гепта-4,6-диен легко образует [2+4]-циклоаддукты **28** с дегидробензолом и его производными.^{88, 164, 187}



Аналогично взаимодействует СГД с 1,2,4,5-тетрабром-3,6-диметилбензолом, приводя к соответствующему двойному [2+4]-циклоаддукту с выходом 68%.¹⁹⁰



Так же протекают реакции СГД с 1,2,4,5-тетрабромбензолом и 2,3,6,7-тетрабромнафталином, в результате которых образуются как моно- так и бисаддукты производных дегидробензола.¹⁹¹

Спиро[2.4]гепта-4,6-диен является хорошей «ловушкой» высокореакционноспособных нестабильных непредельных молекул, например циклопропенов. В этом случае промежуточно образующиеся нестабильные напряженные молекулы, содержащие двойную связь, легко дают [2+4]-циклоаддукты с СГД. Аналогичные продукты образуются и при реакции со стабильными циклопропенами. Сказанное иллюстрируется следующими примерами.^{192, 193}

Таблица 6. Выходы продуктов реакции [2 + 4]-циклоприсоединения (реакция Дильса – Альдера) диенофилов с СГД

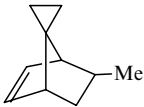
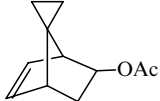
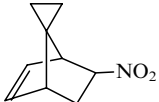
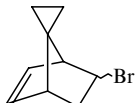
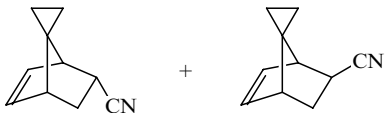
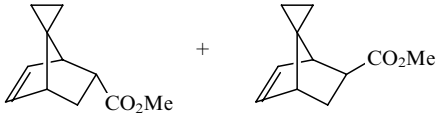
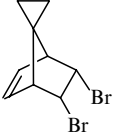
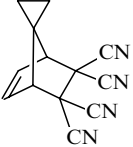
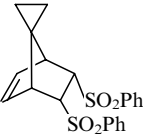
Диенофил	Конечный продукт	Выход, ^a %	Ссылки
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$		76	165
$\text{CH}_2=\text{CHOAc}$		60	87
$\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$		89	166
$\text{CH}_2=\text{CHBr}$		62	167
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$		71 (65 : 35)	168
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{Me}$		77 (95.8 : 4.2)	168
$\text{CH}_2=\text{CClMe}$		– (90 : 10)	168
$\text{CH}_2=\text{CClCN}$		– (94 : 6)	168
$\text{BrCH}=\text{CHBr}$		38	87, 105
$(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$		90	130
$\text{PhSO}_2\text{CH}=\text{CHSO}_2\text{Ph}$		85	169
		29	170

Таблица 6 (продолжение)

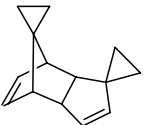
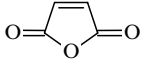
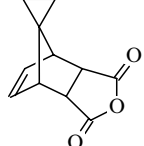
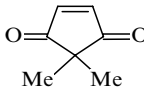
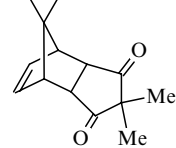
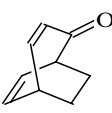
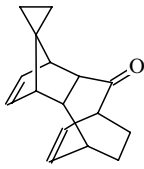
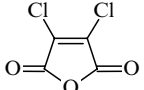
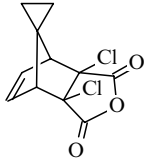
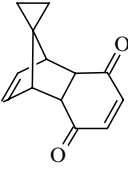
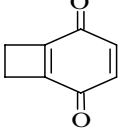
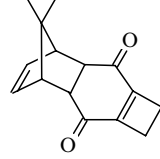
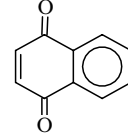
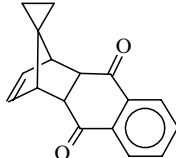
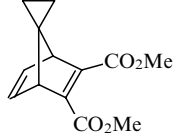
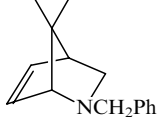
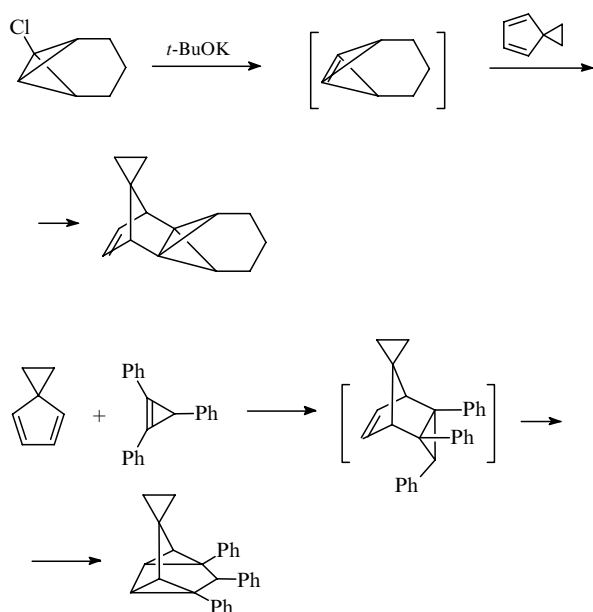
Диенофил	Конечный продукт	Выход, ^a %	Ссылки
		—	87, 165
		74—90	37, 87, 91
		73	171
		58	172
		—	109, 173, 174
		—	94, 175—177
		89	178
		100	179, 175—177
MeO ₂ CC≡CCO ₂ Me		64	180, 181
PhCH ₂ N=CH ₂		62	182

Таблица 6 (окончание)

Диенофил	Конечный продукт	Выход, ^a %	Ссылки
		50–60	183, 184
		—	185
$S=CCl_2$		74	186
$S=C=C(CF_3)_2$		91	186

^a Прочерк означает, что выход не указан, в скобках дано соотношение изомеров *эндо* : *экзо*.

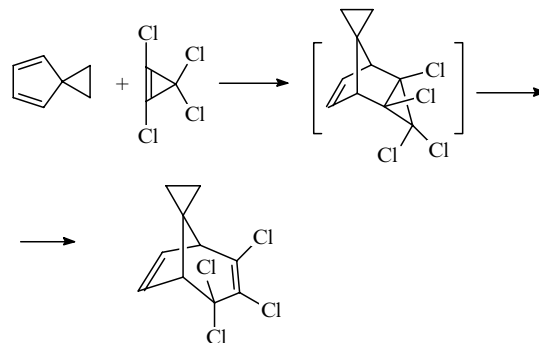


На основе СГД и его димера был получен ряд высоко-напряженных полициклических углеводородов (см., например,^{165, 194}).



В ряде случаев образующиеся первичные аддукты лабильны и уже в условиях реакции перегруппировываются в термодинамически стабильные продукты. Так, реакция СГД

с тетрахлорциклопропеном приводит к продукту раскрытия трехуглеродного цикла промежуточного хлорциклопропана.¹⁹⁵



Подобно самому СГД в реакцию Дильса – Альдера легко вступают и его производные (табл. 7).

Интересно отметить, что аддукт реакции Дильса – Альдера тетрацианэтилена с дициклопропилзамещенным СГД в отличие от самого СГД и других его алкилзамещенных (метил- и пропил-) в условиях его образования претерпевает необычную изомеризацию.^{197, 198}

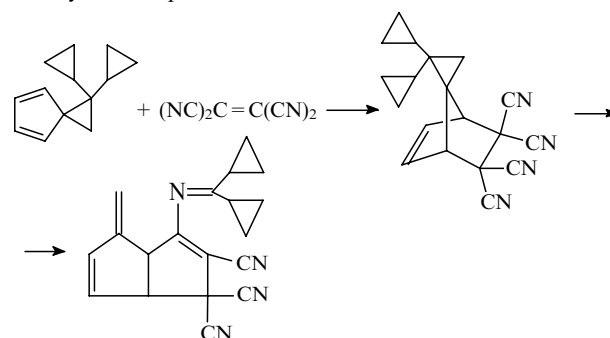


Таблица 7. Выходы продуктов реакции Дильса – Альдера с замещенными СГД

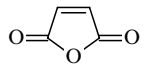
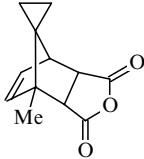
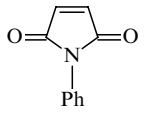
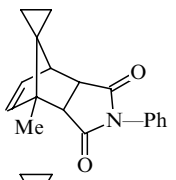
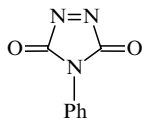
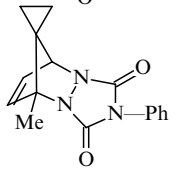
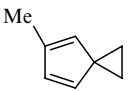
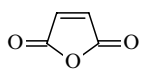
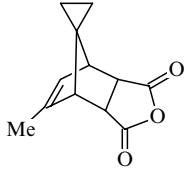
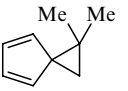
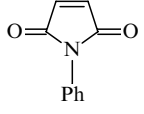
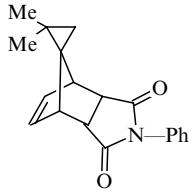
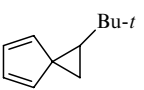
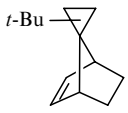
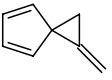
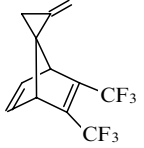
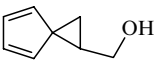
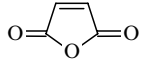
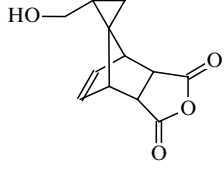
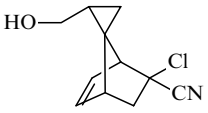
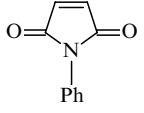
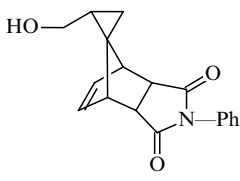
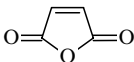
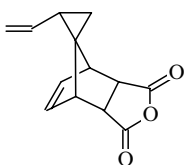
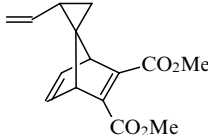
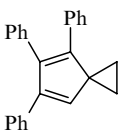
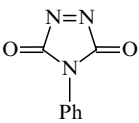
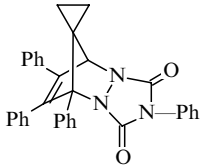
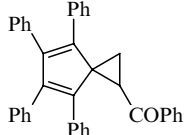
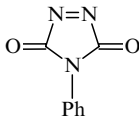
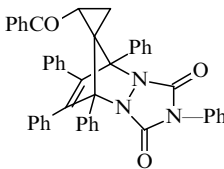
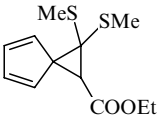
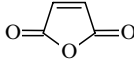
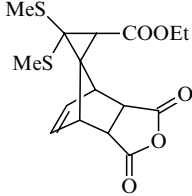
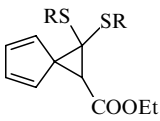
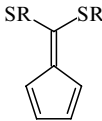
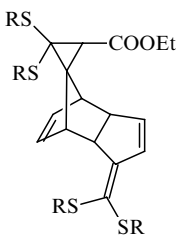
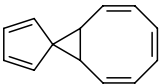
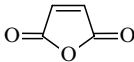
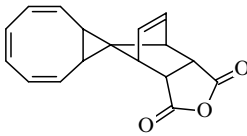
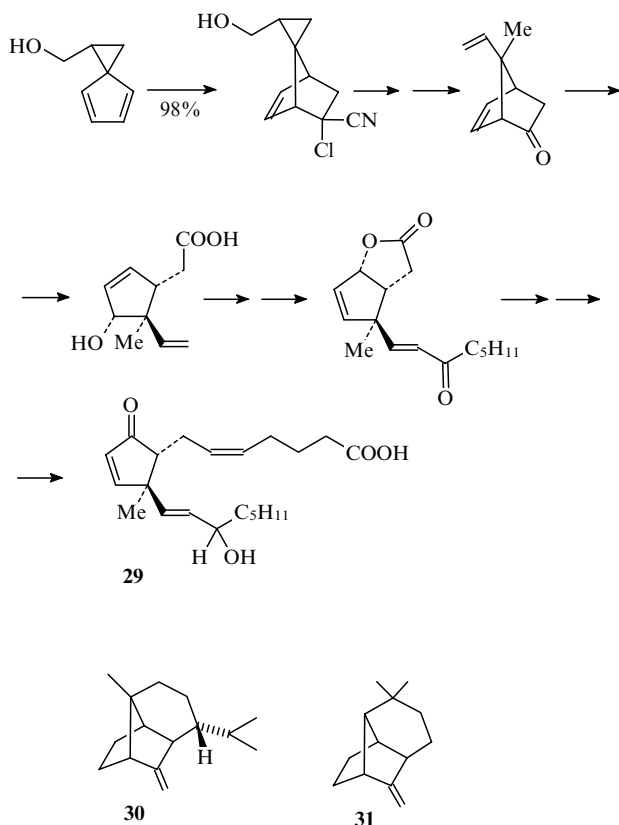
Диен	Диенофил	Продукт	Выход, ^a %	Ссылки
			80	106
			—	106
			50–60	121
			—	106
			—	124
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$		70	196
	$\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$		—	64
			—	22
	$\text{CH}_2=\text{CClCN}$		98	13
			—	116

Таблица 7 (окончание)

Диен	Диенофил	Продукт	Выход, ^a %	Ссылки
			69	60
	$\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$		—	60
			94	77
			40–57	77
			94	78
			40	78
			76	60

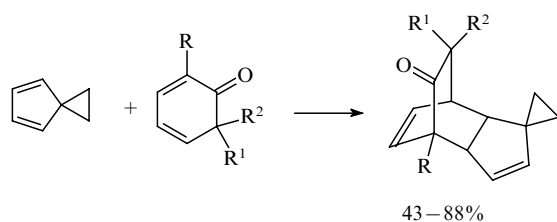
^a Прочерк означает, что выход не указан.

Говоря о практически полезных свойствах соединений ряда СГД, следует отметить, что некоторые из аддуктов Дильса–Альдера с СГД обладают физиологической активностью,^{11, 12} в том числе инсектицидными свойствами.¹⁸³ На основе аддуктов СГД с фторолефинами получены интересные полимеры.^{16, 17} В качестве химических полупродуктов большой интерес представляют диеновые аддукты 1-оксиметилзамещенного СГД. Основываясь на химических превращениях таких аддуктов, были предложены наиболее простые и эффективные методы синтеза простагландинов, например простангладина А₂ (**29**) (общий выход 9%)¹³ и их аналогов,¹⁹⁹ а также некоторых природных веществ, таких как синуларен (**30**),^{118, 200–202} лонгифолен (**31**).^{118, 202–204}



Такие аддукты являются также удобными полупродуктами в синтезе 7,7-дифункциональнозамещенных норборненов.²⁰⁵

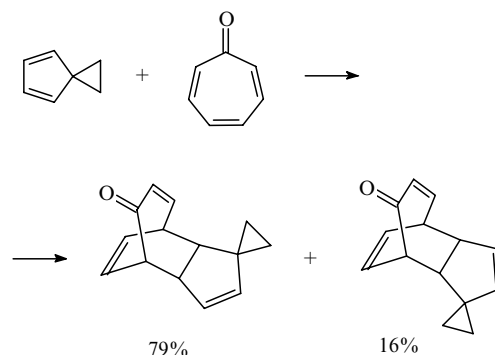
В реакциях [2+4]-циклоприсоединения СГД и его производные могут также выступать и в качестве диенофила, особенно с высокореакционными диенами, такими как генерированные *in situ* 2,4-циклогексадиеноны.^{206–210}



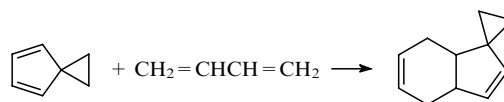
R = H, Me; R¹ = OH, OAc; R² = Me, CH₂Cl; R¹ + R² = CH₂O

Аддукты СГД с 6-метиленоксициклогекса-2,4-диеноном являются удобными полупродуктами в стереоселективном синтезе природных полихидриновых продуктов,²¹⁰ и соединений сесквитерпенового ряда.²⁰⁹

Также в качестве диенофила СГД вступает в реакции с тропеном.²¹¹

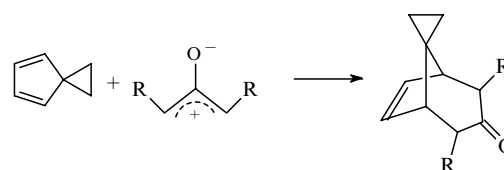


В роли диенофила выступает СГД и в ряде реакций с простыми диенами. Так, в реакции с бутadiеном образуется исключительно спиро(бицикло[4.3.0]нона-3,7-диен-9,1'-циклопропан) (выход 40%).¹⁶⁵



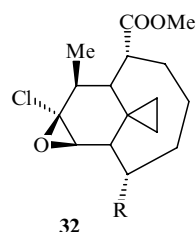
Аналогично протекает и реакция с цикlopentadiеном.¹⁶⁵

Известны также реакции дипольного [3+4]-циклоприсоединения к СГД генерированных *in situ* пропен-2-олатов, например^{212–214}

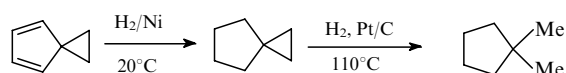


R = Cl, Me; R + R = CH₂CH₂.

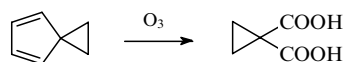
Полученные таким образом аддукты служат удобными полупродуктами в синтезе различных природных соединений, например таксановых дитерпенов **32**.²¹⁵



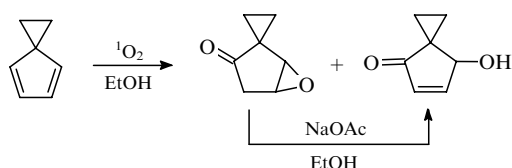
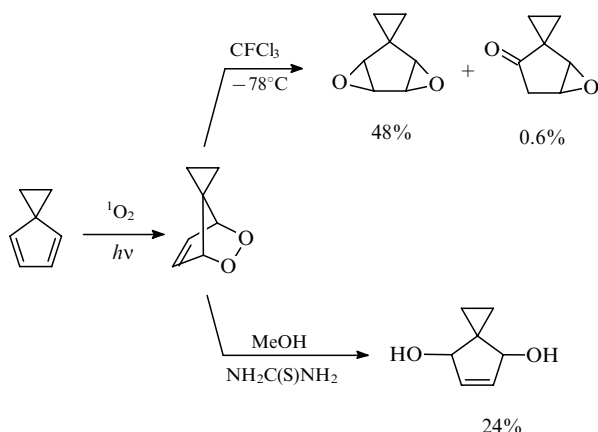
Из других реакций с участием СГД следует отметить его каталитическое гидрирование, которое при 20°C в присутствии никеля Ренея приводит к продуктам восстановления только двойных связей, тогда как при более высокой температуре происходит также гидрогенолиз трехуглеродного цикла.^{86, 216}



Озонолиз СГД затрагивает обе кратные связи циклопентадиенового кольца и приводит к образованию циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты.⁸⁵

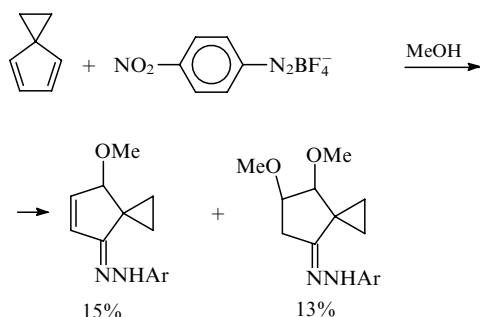


В то же время окисление СГД синглетным кислородом приводит первоначально к продукту 1,4-присоединения кислорода к диеновой системе СГД, который в условиях реакции претерпевает дальнейшие превращения.^{217, 218, 219}

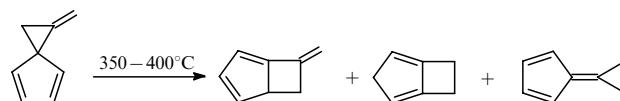
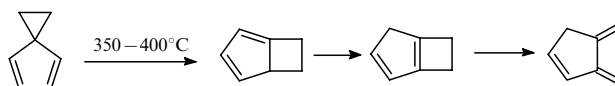


Эти превращения лежат в основе синтеза природного педерола.²¹⁹

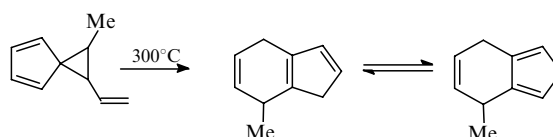
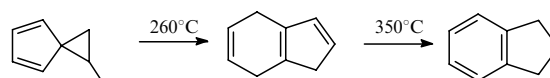
Реакция СГД с 4-нитробензолдиазонийфторборатом в среде MeOH также приводит к продуктам 1,4-присоединения.²²⁰



Наконец, изучены некоторые термические превращения соединений ряда СГД. При температурах 300–400°C СГД и его производные аналогично 5,5-замещенным ЦПД претерпевают необратимую изомеризацию в результате 1,2-сдвига метиленового звена трехуглеродного цикла, сопровождающегося 1,2-гидридным переносом. Изомеризация приводит к термодинамически более стабильным изомерным бицикло[3.2.0]гепта-1,3-диенам, которые далее могут перехватываться в реакции Дильса–Альдера активными диенофилами.^{64, 151, 220–225}



В то же время термические превращения винилзамещенных СГД сопровождаются аллильной перегруппировкой, в результате которой образуются производные бицикло[4.3.0]нонтриена.⁶¹



Образующиеся при термических превращениях СГД бицикло[3.2.0]гептадиены могут далее участвовать в различных реакциях [2 + 4]-циклоприсоединения.^{224, 225}

При термоллизе 1- и 1,2-дизамещенных СГД при температурах выше 200°C может происходить также и их эимеризация.¹¹¹

IV. Заключение

Как видно из рассмотренных в настоящем обзоре литературных данных, соединения ряда СГД представляют собой чрезвычайно интересный класс химических веществ, имеющих большие потенциальные синтетические возможности как сами по себе, так и в качестве полупродуктов в синтезе физиологически активных и других веществ, представляющих практическую ценность. Производные СГД находят применение в синтезе полифункциональных соединений^{226, 227} и каркасных структур. Кроме того соединения ряда СГД также вызывают и неослабевающий интерес в связи с проблемой спиросопрежения^{228–230} и комплексообразования.

Развитие химии соединений ряда СГД в большой степени зависит от наличия эффективных методов их синтеза. Разработанные к настоящему времени методы синтеза СГД и его производных, в первую очередь цикликирование циклопентадиена в условиях межфазного катализа, сделали доступными моно- и 1,2-дизамещенные производные СГД. Можно ожидать, что дальнейшие работы в этой области будут направлены на разработку новых препаративных методов синтеза таких соединений на основе реакций циклометилирования экзоциклической двойной связи фульвенов.

Наконец, как следует из приведенного литературного обзора, исследование химических превращений СГД и его производных проведено в основном на примере самых доступных соединений. Очевидно, что большая доступность этих интересных соединений будет стимулировать и всестороннее изучение их свойств, в том числе химических.

Литература

- Пат. 2727909 Германия; *Chem. Abstr.*, **89**, 6015f (1978)
- Пат. 4087523 США; *Chem. Abstr.*, **89**, 108818z (1978)
- Пат. 2723236 Германия; *Chem. Abstr.*, **88**, 89403w (1978)
- Пат. 2724734 Германия; *Chem. Abstr.*, **88**, 74129n (1978)
- Пат. 2713651 Германия; *Chem. Abstr.*, **88**, 74221m (1978)
- Пат. 76148024 Япония; *Chem. Abstr.*, **86**, 166407p (1977)
- Пат. 3966959 США; *Chem. Abstr.*, **85**, 123660c (1976)
- Пат. 3962458 США; *Chem. Abstr.*, **85**, 105432a (1976)
- Пат. 4045469 США; *Chem. Abstr.*, **88**, 190463r (1978)
- Пат. 3823177 США; *Chem. Abstr.*, **81**, 77562q (1974)
- Пат. 486280 Европа; *Chem. Abstr.*, **117**, 111477q (1992)
- Пат. 2939660 Германия; *Chem. Abstr.*, **95**, 114914t (1981)
- E.J.Corey, C.S.Shiner, R.P.Volante, C.R.Cyr. *Tetrahedron Lett.*, 1161 (1975)
- V.K.Singh, P.T.Deota, A.V.Bedekar. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 903 (1992)
- T.Kunitake, T.Ochiai. *Macromol. Synth.*, **9**, 61 (1985)
- N.Seehof, S.Grutke, W.Risse. *Macromolecules*, **26**, 695 (1993)
- N.Seehof, C.Mehler, S.Breunig, W.Risse. *J. Mol. Catal.*, **76**, 53 (1992)
- T.Kunitake, T.Ochiai, O.Ohara. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 2581 (1975)
- H.Sugimoto, M.Takayanagi, T.Kunitake. *Polym. J.*, **9**, 95 (1977)
- T.Kunitake, K.Takarabek. *Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku*, **29**, 289 (1976)
- M.Takayanagi, T.Maijyama. *Henkyu Hokoku-Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai*, **37**, 355 (1980); *Chem. Abstr.*, **94**, 175756u (1981)
- Пат. 7411867 Япония; *Chem. Abstr.*, **81**, 49338c (1974)
- Пат. 7367391 Япония; *Chem. Abstr.*, **81**, 26439x (1974)
- Пат. 7347980 Япония; *Chem. Abstr.*, **80**, 4073a (1974)
- В.К.Маврозов, И.И.Фурлей, Е.А.Бурмистров, Ф.З.Галин, С.Н.Лакеев, В.К.Игнатюк, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 576 (1989)
- И.И.Фурлей, Е.А.Бурмистров, Ф.З.Галин, В.Н.Искандарова, В.К.Маврозов, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1783 (1986)
- И.И.Фурлей, А.Ш.Султанов, Р.И.Хуснутдинов, В.А.Докичев, Г.А.Толстиков, У.М.Джемилев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 73 (1985)
- R.Benn, H.Butenschoen, R.Mynott, W.Wisniewski. *Magn. Reson. Chem.*, **25**, 653 (1987)
- A.J.Ragauskas, J.B.Stothers. *Can. J. Chem.*, **63**, 2961 (1985)
- J.Salazar, M.Marques, A.Barriola. *Acta. Cient. Venez.*, **38**, 505 (1987)
- H.D.Roth, M.L.M.Schilling, C.J.Abelt. *Tetrahedron*, **42**, 6157 (1986)
- H.D.Roth, M.L.M.Schilling, C.J.Abelt. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6098 (1986)
- S.W.Staley, J.T.Strnad. *J. Phys. Chem.*, **98**, 116 (1994)
- K.K.Irikura, W.A.Goddard III, J.L.Beauchamp. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 48 (1992)
- W.R.Roth, O.Adamczak, R.Breuckmann, H.W.Lennartz, R.Boese. *Chem. Ber.*, **124**, 2499 (1991)
- E.Gey, V.Ondruschka, H.Boegel. *J. Prakt. Chem.*, **332**, 519 (1990)
- Р.Я.Левина, Н.Н.Мезенцова, О.В.Лебедев. *Журн. общ. химии*, **25**, 1097 (1955)
- R.A.Moss. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 622 (1965)
- M.S.Baird, I.R.Dunkin, N.Hacker, M.Poliakoff, J.J.Turner. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5190 (1981)
- О.М.Нефедов, А.И.Иоффе, Л.Г.Менчиков. *Химия карбенов*. Химия, Москва, 1990
- M.Jones, R.A.Moss. *Carbenes. V.I*. Wiley, New York; London, 1973
- H.Durr, L.Schrader. *Chem. Ber.*, **102**, 2026 (1969)
- О.М.Нефедов, П.С.Зуев, А.К.Малтсев, Ю.В.Томилов. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 763 (1989)
- А.К.Мальцев, П.С.Зуев, Ю.В.Томилов, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2202 (1987)
- H.Durr, F.Merndorff. *Angew. Chem.*, **86**, 413 (1974)
- T.Migita, K.Kurino, W.Ando. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1094 (1977)
- R.Gleiter, R.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5457 (1968)
- E.Wasserman, L.Barash, A.M.Trozzolo, R.W.Murrau, W.Yager. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2304 (1964)
- R.A.Moss, J.R.Przybyla. *J. Org. Chem.*, **33**, 3816 (1968)
- T.Weil, M.Cais. *J. Org. Chem.*, **28**, 2472 (1963)
- R.A.Moss. *J. Org. Chem.*, **31**, 3296 (1966)
- P.Bischof, R.Gleiter. *Chem. Ber.*, **109**, 1412 (1976)
- H.Durr, K.-H.Albert, M.Kausch. *Tetrahedron*, **35**, 1285 (1979)
- A.Amaro, K.Grohmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3830 (1975)
- W.Ando, Y.Saiki, T.Migita. *Tetrahedron*, **29**, 3511 (1973)
- H.E.Zimmerman, D.F.Juers, J.M.McCall, B.Schroeder. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3662 (1971)
- S.W.Staley, J.J.Rocchio. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1565 (1969)
- H.E.Zimmerman, D.F.Juers, J.M.McCall, B.Schroeder. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3474 (1970)
- R.A.Moss, C.M.Young. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5859 (1983)
- D.Schonleber. *Chem. Ber.*, **102**, 1789 (1969)
- M.Jones, Jr., R.N.Hochman, J.D.Walton. *Tetrahedron Lett.*, 2617 (1970)
- L.McElwee-White, D.A.Doudherty. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4722 (1982)
- D.Schonleber. *Angew. Chem.*, **81**, 83 (1969)
- R.D.Miller, D.Kaufmann, J.J.Mayerle. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8511 (1977)
- H.Durr, B.Ruge, T.Ehrhardt. *Liebigs Ann. Chem.*, 214 (1973)
- E.T.McBee, J.A.Bosoms, C.J.Morton. *J. Org. Chem.*, **31**, 768 (1966)
- H.Durr, G.Scheppers. *Chem. Ber.*, **100**, 3236 (1967)
- H.Durr, G.Scheppers, L.Schrader. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 257 (1969)
- E.P.Janulis, Jr., A.J.Arduengo. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3563 (1983)
- J.Thiec, J.Wiemann. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 177 (1956)
- Н.Н.Тютюлков, Г.Д.Нейков, И.Н.Кънев. *Изв. Бълг. АН. Отд. хим. наук*, **10**, 102 (1977)
- S.W.Staley, M.D.Bjork, J.C.Giordane, M.R.McMillan, J.H.Moore. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7057 (1981)
- R.A.Moss, C.M.Young, L.A.Perez, K.Krogh-Jespersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2413 (1981)
- H.Hart, R.L.Holloway, C.Landry, T.Tabate. *Tetrahedron Lett.*, 4933 (1969)
- B.M.Trost, L.S.Melvin, Jr. *Sulfur Ylides. Emerging Synthetic Intermediates*. Academic Press., New York; London, 1975
- А.Джонсон. *Химия илюдов*. Мир, Москва, 1969
- W.D.Schroer, W.Friedrichen. *Liebigs Ann. Chem.*, 1648 (1978)
- Г.А.Толстиков, Ф.З.Галин, В.Н.Искандарова, С.Н.Лакеев, Л.В.Спирихин, Л.М.Халилов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1373 (1990)
- Г.А.Толстиков, Ф.З.Галин, Р.К.Шарипов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1924 (1983)
- W.Ried, H.Knorr, H.Gurcan. *Liebigs Ann. Chem.*, 1415 (1976)
- K.Antczak, J.F.Kingston, A.G.Fallis. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2077 (1984)
- K.Antczak, J.F.Kingston, A.G.Fallis. *Can. J. Chem.*, **62**, 2451 (1984)
- T.Kawase, H.Kurata, Sh.Fujino, T.Ekinaka, M.Oda. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 7201 (1992)
- T.Debaerdemaeker, W.D.Schroer, W.Friedrichsen. *Liebigs Ann. Chem.*, 502 (1981)
- B.F.Hallam, P.L.Pauson. *J. Chem. Soc.*, 646 (1958)
- G.Chiurdoglu, B.Tursch. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **66**, 600 (1957)
- K.Alder, H.-J.Ache, F.H.Flock. *Chem. Ber.*, **93**, 1888 (1960)
- J.Ipaktshi. *Chem. Ber.*, **105**, 1989 (1972)
- E.L.Lentzner, W.E.Watts. *Tetrahedron*, **27**, 4343 (1971)
- В.А.Миронов, А.П.Иванов, Я.М.Кимельфельд. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2571 (1970)
- C.F.Wilcox, Jr., R.R.Craig. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3866 (1961)
- T.Kauffmann, K.Berghus, A.Rensing. *Chem. Ber.*, **118**, 3737 (1985)
- S.Takeshita, A.Mori, S.Hidaka. *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, **32**, 658 (1974); *Chem. Abstr.*, **82**, 31001y (1975)
- D.Kosman, J.M.Stock. *J. Org. Chem.*, **40**, 2255 (1975)
- Пат. 55 571 Польша; *РЖХим*, 20Н134П (1969)
- А.И.Дьяченко, Л.Г.Менчиков, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1664 (1984)

97. Л.Г.Менчиков. Дис. ... канд. хим. наук, ИОХ АН СССР, Москва, 1984
98. G.Rong, F.Tao, L.Xu. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **4**, 576 (1983); *Chem. Abstr.*, **100**, 209196w (1984)
99. Н.С.Зефилов, Т.С.Кузнецова, С.И.Кожушков, З.А.Рашупкина. *Журн. орг. химии*, **19**, 541 (1983)
100. E.V.Dehmlow, S.S.Dehmlow. *Phase Transfer Catalysis*. Verlag Chemie, Berlin, 1980
101. В.Вебер, Г.Гокель. *Межфазный катализ в органической химии*. Мир, Москва, 1980
102. О.М.Нефедов, Л.Г.Менчиков, А.И.Дьяченко, С.А.Агрэ. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **31**, 182 (1986)
103. Menchikov L.G., Nefedov O.M. In *Chemistry of Carbenes and Small-Sized Cyclic Compounds*. Mir, Moscow, 1989. P.225
104. А.И.Дьяченко, Л.Г.Менчиков, О.М.Нефедов. *Изв.АН СССР, Сер.хим.*, 1671 (1984)
105. R.A.Bartsch, J.G.Lee. *J. Org. Chem.*, **56**, 2579 (1991)
106. S.McLean, P.Haynes. *Tetrahedron*, **21**, 2333 (1965)
107. J.M.Jasinski, J.K.Frisoll, C.B.Moore. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2209 (1983)
108. K.Berghus, A.Hamsen, A.Rensing, A.Wolterman, T.Kauffmann. *Angew. Chem.*, **93**, 116 (1981)
109. S.F.Nelsen, E.F.Travedo, E.D.Seppanen. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2913 (1971)
110. F.Meyer, P.Haynes, S.McLean, A.G.Harrison. *Can. J. Chem.*, **43**, 211 (1965)
111. K.E.Gilbert, J.E.Baldwin. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1593 (1976)
112. А.И.Дьяченко, Л.Г.Менчиков, О.М.Нефедов. *Изв.АН СССР, Сер.хим.*, 709 (1984)
113. M.F.Semmelhack, J.S.Foos, S.Katz. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7325 (1973)
114. T.J.Katz, N.Acton, G.Martin. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2934 (1973)
115. Л.Г.Менчиков, А.И.Дьяченко, О.М.Нефедов. *Изв.АН СССР, Сер.хим.*, 949 (1984)
116. K.Bangert, V.Boekelheide. *Tetrahedron Lett.*, 1119 (1963)
117. H.Schaltegger. *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1368 (1962)
118. S.K.Attah-Poku, G.Gallacher, Ang Ser Ng, L.E.B.Taylor, S.J.Alward, A.G.Fallis. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 677 (1983)
119. C.R.Johnson, J.P.Lockard, E.R.Kennedy. *J. Org. Chem.*, **45**, 264 (1980)
120. N.K.Hamer, M.E.Stubbs. *Tetrahedron Lett.*, 3431 (1972)
121. M.Oda, R.Breslow. *Tetrahedron Lett.*, 2537 (1973)
122. M.Muhlstadt, R.Schroder, G.Zimmermann. *Z. Chem.*, **11**, 67 (1971)
123. H.E.Zimmermann, T.P.Cutler. *J. Org. Chem.*, **43**, 3283 (1978)
124. T.Tabata, H.Hart. *Tetrahedron Lett.*, 4929 (1969)
125. H.E.Zimmermann, T.P.Cutler. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 232 (1978)
126. N.K.Hamer, M.Stubbs. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1013 (1970)
127. P.M.Warner, R.D.Herold. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4897 (1984)
128. R.A.Moss, U-H.Dolling, J.R.Whittle. *Tetrahedron Lett.*, 931 (1971)
129. R.A.Moss, H.Chi-Tang. *Tetrahedron Lett.*, 3397 (1976)
130. S-I.Murashashi, O.Kumura, Y.Maeda, A.Sonoda, I.Moritani. *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **47**, 2420 (1974)
131. U.Burger, G.Gandillon, J.Mareda. *Helv. Chim. Acta*, **64**, 844 (1981)
132. R.T.Kettenbach, W.Bonrath, H.Butenschoen. *Chem. Ber.*, **126**, 1657 (1993)
133. M.D.Butts, R.G.Bergman. *Organometallics*, **12**, 4269 (1993)
134. H.Lehmkuhl, J.Naers, G.Mehler, T.Keil, F.Danowski, R.Benn, R.Mynott, G.Schroth, B.Gabor, C.Krueger, P.Betz. *Chem. Ber.*, **124**, 441 (1991)
135. R.T.Kettenbach, H.Butenschoen. *New J. Chem.*, **14**, 599 (1990)
136. C.G.Kreiter, M.Wenz, W.Michels. *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.*, **44**, 1247 (1989)
137. A.M.Z.Slawin, D.J.Williams, J.Crosby, J.A.Ramsden, C.White. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2491 (1988)
138. M.L.H.Green, L.L.Wong. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 411 (1987)
139. C.G.Kreiter, W.Michels, M.Wenz. *Chem. Ber.*, **119**, 1994 (1986)
140. V.C.Gibson, C.E.Graimann, P.M.Hare, M.L.H.Green, J.A.Bandy, P.D.Grebenik, K.Prout. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2025 (1985)
141. T.Kauffmann, M.Bisling. *Chem. Ber.*, **118**, 4517 (1985)
142. T.Kauffmann, K.Berghus, J.Ennen. *Chem. Ber.*, **118**, 3724 (1985)
143. P.Eilbracht, W.Fassmann, W.Diehl. *Chem. Ber.*, **118**, 2314 (1985)
144. T.Kauffmann, E.Antfang, J.Olbrich. *Chem. Ber.*, **118**, 1022 (1985)
145. T.Kauffmann, A.Rensing. *Chem. Ber.*, **118**, 380 (1985)
146. T.Kauffmann, R.Kriegesmann, A.Rensing. *Chem. Ber.*, **118**, 370 (1985)
147. T.Kauffmann, J.Ennen, K.Berghus. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1971 (1984)
148. T.Kauffmann, E.Antfang, J.Olbrich. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1963 (1984)
149. M.L.Green, L.L.Wong. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1442 (1984)
150. M.L.H.Green. *Chem. Uses Molybdenum (Proc. 4th. Int. Conf.)*, 1982. P.74; *Chem. Abstr.*, **100**, 85862p (1984)
151. K.P.Angermund, P.Betz, H.Butenschoen. *Chem. Ber.*, **126**, 713 (1993)
152. A.H.Amaro, K.Grohmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5946 (1975)
153. T.Kauffmann, J.Ennen, H.Lhotak, A.Rensing, F.Steinseifer, A.Woltermann. *Angew. Chem.*, **92**, 321 (1980)
154. А.М.Магеррамов, Ш.Т.Ахмедов, Л.А.Дадашева, Н.С.Садыхов, С.Г.Бекташи. *Науч. тр. Азерб. ун-та. Сер. хим.*, 35 (1979)
155. M.Makosza, I.Gajos. *Rocz. Chem.*, **48**, 1883 (1974)
156. А.П.Молчанов, И.С.Воробьева, Л.В.Королева, Р.Р.Костиков. *Журн. орг. химии*, **26**, 2523 (1990)
157. А.П.Молчанов, Р.Р.Костиков. *Журн. орг. химии*, **28**, 1197 (1992)
158. Н.В.Волчков, А.В.Заболоцких, М.Б.Липкинд, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1935 (1989)
159. Ю.В.Томилов, В.Г.Бордаков, Н.М.Цветкова, А.Я.Штейнштейндер, И.Е.Долгий, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 336 (1983)
160. S.W.Jones, D.Middlemiss, R.F.Newton, F.Scheinmann, B.J.Wakefield. *J. Chem. Res.*, (S), 392 (1988)
161. P.R.Brook, J.M.Harrison. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 778 (1974)
162. J.Tsunetsugu, M.Asai, S.Hiruma, Y.Kurata, A.Mori, K.Ono, H.Uchiyama, M.Sato, S.Ebine. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 285 (1983)
163. A.Hassner, R.M.Cory, N.Sartoris. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7698 (1976)
164. Г.А.Толстиков, Л.М.Халилов, Н.В.Назимова, О.А.Колчин, Е.В.Васильева, Р.Р.Ахметвалеев, Ф.А.Валеев, М.С.Мифтахова, А.А.Панасенко. *Журн. орг. химии*, **25**, 2105 (1989)
165. Р.И.Хуснутдинов, В.А.Докичев, Д.К.Галеев, Н.Ф.Асылджина, С.З.Султанов, У.М.Джемилев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2152 (1988)
166. D.Ranganatan, C.B.Rao, S.Ranganathan, A.K.Mehrotra, R.Iyengar. *J. Org. Chem.*, **45**, 1185 (1980)
167. P.Yates, G.F.Hambly. *Can. J. Chem.*, **57**, 1668 (1979)
168. B.C.C.Cantello, J.M.Mellor, C.F.Webb. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 22 (1974)
169. И.В.Казимирчик, К.А.Лукин, И.Л.Таранюк, Г.Ф.Бебих, Н.С.Зефилов. *Журн. орг. химии*, **21**, 313 (1985)
170. W.Adam, M.Doerr, K.Hill, E.M.Peters, K.Peters, H.G.von Schneering. *J. Org. Chem.*, **50**, 587 (1985)
171. L.A.Paquette, K.E.Green, R.Gleiter, W.Schaefer, J.C.Gallucci. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8232 (1984)
172. H.Takeshita, T.Hatsui, I.Shimooda, H.Memetsuka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2291 (1982)
173. R.L.Blankespoor, D.Gollehon. *J. Org. Chem.*, **42**, 63 (1977)
174. R.L.Blankespoor. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6196 (1974)
175. V.K.Singh, B.N.S.Raju, P.T.Deota. *Synth. Commun.*, **18**, 567 (1988)
176. V.K.Singh, B.N.S.Raju, P.T.Deota. *Synth. Commun.*, **17**, 1103 (1987)
177. V.K.Singh, B.N.S.Raju, P.T.Deota. *Synth. Commun.*, **16**, 1731 (1986)
178. M.Oda, Y.Kanao. *Chem. Lett.*, 1547 (1981)
179. R.G.F.Giles, I.R.Green. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 228 (1974)
180. H.Prinzbach, W.Eberbach, M.Klaus, G.von Veh. *Chem. Ber.*, **101**, 4066 (1968)
181. C.F.Wilcox, R.R.Craig. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4259 (1961)
182. S.M.Roberts, C.Smith, R.J.Thomas. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1493 (1990)
183. Пат. 2446900 Германия; *Chem. Abstr.*, **83**, 58835f (1975)

184. I.Agmon, M.Kaftory, S.F.Nelsen, S.C.Blackstock. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4477 (1986)
185. R.Jain, L.McElwee-White, D.A.Dougherty. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 552 (1988)
186. M.S.Raasch. *J. Org. Chem.*, **40**, 161 (1975)
187. R.Criegee, B.Bastani. *Chem. Ber.*, **103**, 3942 (1970)
188. J.Ipaktshi. *Chem. Ber.*, **103**, 3944 (1970)
189. B.M.Trost. *J. Org. Chem.*, **34**, 3644 (1969)
190. H.Hart, C.Lai, G.Nwokogu, S.Shamouilian, A.Teuerstein, C.Zlotogorski. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6649 (1980)
191. H.Hart, C.Y.Lai, G.C.Nwokogu, S.Shamouilian. *Tetrahedron*, **43**, 5203 (1987)
192. H-D.Martin. *Chem. Ber.*, **107**, 477 (1974)
193. U.Szeimies-Seebach, A.Schoffer, R.Romer, G.Szeimies. *Chem. Ber.*, **114**, 1767 (1981)
194. A.de Meijere, K.Michelsen, R.Gleiter, J.Spanget-Larsen. *Isr. J. Chem.*, **29**, 153 (1989)
195. А.П.Молчанов, Р.Р.Костиков. *Журн. орг. химии*, **28**, 278 (1992)
196. R.A.Moss, H.Chi-Tang. *Tetrahedron Lett.*, 1651 (1976)
197. Sh.Nishida, N.Asanuma, M.Murakami, T.Tsuji, T.Imai. *J. Org. Chem.*, **57**, 4658 (1992)
198. Sh.Nishida, N.Asanuma, T.Tsuji, T.Imai. *Chem. Lett.*, 495 (1991)
199. K.Jarowicki, T.Jaworski. *Monatsh. Chem.*, **115**, 605 (1984)
200. K.Antczak, J.F.Kingston, A.G.Fallis, A.W.Hanson. *Can. J. Chem.*, **65**, 114 (1987)
201. K.Antczak, J.F.Kingston, A.G.Fallis. *Can. J. Chem.*, **63**, 993 (1985)
202. G.Gallacher, A.S.Ng, S.K.Attah-Poku, K.Antczak, S.J.Alward, J.F.Kingston, A.G.Fallis. *Can. J. Chem.*, **62**, 1709 (1984)
203. Lei Bo, A.G.Fallis. *J. Org. Chem.*, **58**, 2186 (1993)
204. Lei Bo, A.G.Fallis. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4609 (1990)
205. A.G.Gonzalez, J.Darias, F.Diaz. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2697 (1984)
206. V.Singh, A.V.Bedekar. *Synth. Commun.*, **19**, 107 (1989)
207. V.Singh, B.N.S.Raju, P.T.Deota. *Indian J. Chem., Sect. B*, **26**, 301 (1987)
208. V.K.Singh, P.T.Deota, B.N.S.Raju. *Synth. Commun.*, **17**, 115 (1987)
209. V.Singh, M.Porinchu. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 134 (1993)
210. V.Singh, B.Thomas. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1211 (1992)
211. H.Tanida, T.Yano, M.Ueyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 946 (1972)
212. B.Foehlich, D.Krimmer, E.Gehrlach, D.Kaeshammer. *Chem. Ber.*, **121**, 1585 (1988)
213. B.Foehlich, R.Joachimi. *Chem. Ber.*, **120**, 1951 (1987)
214. B.Foehlich, E.Gehrlach, B.Geywitz. *Chem. Ber.*, **120**, 1815 (1987)
215. J.Oh, J.R.Choi, J.K.Cha. *J. Org. Chem.*, **57**, 6664 (1992)
216. Р.Я.Левина, Н.Н.Мезенцова, Е.Г.Трещова. *Докл. АН СССР*, **104**, 549 (1955)
217. W.Adam, I.Erder. *J. Org. Chem.*, **43**, 2737 (1978)
218. H.Takeshita, H.Kanamori, T.Natsui. *Tetrahedron Lett.*, 3130 (1973)
219. M.C.Pirung, P.M.Kenney. *J. Org. Chem.*, **52**, 2335 (1987)
220. R.Huisgen, F.Bronberger. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 61 (1984)
221. R.A.Clark, W.J.Hayles, D.S.Youngs. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1966 (1975)
222. J.M.E.Krekels, J.W.de Haan, H.Kloosterziel. *Tetrahedron Lett.*, 2751 (1970)
223. R.D.Miller, D.Kaufmann. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 486 (1978)
224. Ю.В.Томилов, А.Б.Костицын, Е.В.Шулишов, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 477 (1992)
225. Ю.В.Томилов, А.Б.Костицын, Е.В.Шулишов, О.М.Нефедов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 132 (1993)
226. L.Bo, A.G.Fallis. *Can. J. Chem.*, **69**, 1450 (1991)
227. L.Bo, A.G.Fallis. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5193 (1986)
228. H.E.Simmons, T.Fukunaga. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5208 (1967)
229. R.Hoffmann, A.Imamura, G.D.Zeiss. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5215 (1967)
230. M.J.Goldstein, R.Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, \zeta6193 (1971)

SPIRO[2.4]HEPTA-4,6-DIENES: SYNTHESIS AND CHEMICAL PROPERTIES

L.G.Menchikov, O.M.Nefedov

*N.D.Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
47, Leninskii Prosp., 117913 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5228*

The main data in chemistry of spiro[2.4]hepta-4,6-dienes are generalized and systemized. Methods of synthesis, reactivity and main chemical properties of spiro[2.4]hepta-4,6-dienes as well as fields of its using in organic synthesis are described.

Bibliography — 230 references.

Received 5th May, 1994