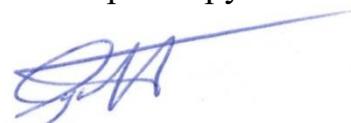


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр
Российской академии наук (УФИЦ РАН)
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)

На правах рукописи



ЯУБАСАРОВ НИЯЗ РАИСОВИЧ

**КАРБЕНОИДЫ АЛЮМИНИЯ В СИНТЕЗЕ ЦИКЛОПРОПАНОВЫХ И
ПОЛИЦИКЛОПРОПАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.03 – Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Рамазанов Ильфир Рифович

Уфа – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
 ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
Карбеноиды металлов в синтезе функционально замещенных циклопропанов и полициклических циклопропансодержащих углеводородов.....	11
1.1. Общие представления о карбеноидах.....	14
1.2. Основные методы синтеза карбеноидов металлов и характерные реакции.....	14
1.3. Синтез функционально замещенных циклопропанов с помощью карбеноидов металлов.....	16
1.3.1. Карбеноиды металлов в синтезе циклопропилзамещенных аминов.....	16
1.3.2. Карбеноиды металлов в синтезе циклопропилзамещенных спиртов.....	26
1.4. Карбеноиды металлов в синтезе циклопропансодержащих полициклических соединений.....	38
1.5. Заключение по литературному обзору.....	47
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	49
2.1. Два способа генерации карбеноидов алюминия.....	49
2.2. Взаимодействие реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlX}$ со стерически затрудненными олефинами.....	51
2.3. Взаимодействие реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlX}$ с замещенными кислород- и азотсодержащими непредельными соединениями.....	53
2.4. Циклопропанирование замещенных 1-алкенилалканов карбеноидами алюминия.....	56
2.5. Циклопропанирование циклопентадиеновых углеводородов	

карбеноидами алюминия.....	65
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	77
3.1. Очистка исходных реагентов и растворителей.....	77
3.2. Методика получения диазометана в хлористом метилена.....	78
3.3. Методика получения полициклических соединений взаимодействием реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlI}$ со стерически затрудненными олефинами.....	79
3.4. Методика получения функционально замещенных циклопропанов взаимодействием реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlCl}$ с замещенными азотсодержащими непредельными соединениями.....	81
3.5. Методика получения функционально замещенных циклопропанов взаимодействием реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlI}$ с замещенными кислородсодержащими непредельными соединениями.....	83
3.6. Методика получения соединения бицикло[4.1.0]гептан-1-ол взаимодействием реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlX}$ с 1-(триметилсилокси)циклогексеном.....	84
3.7. Методика получения функционально замещенных циклопропанов взаимодействием реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlI}$ с аллиловыми спиртами.....	85
3.8. Синтез тетразамещенных циклопропанов взаимодействием замещенных 1-алкенилаланов с CH_2I_2 и Et_3Al	86
3.9. Синтез ненасыщенных аминов взаимодействием замещенных азотсодержащих 1-алкенилаланов с CH_2I_2 и Et_3Al	88
3.10. Синтез циклопропанов взаимодействием замещенных 1-алкенилаланов с CH_2I_2 и Et_3Al	89

3.11.	Синтез (1-иод-2-метилгептан-2-ил)циклопропана взаимодействием замещенных 1-алкенилаланов с CH_2I_2 и Et_3Al	91
3.12.	Методика получения (1 <i>E</i>)-1-децен-1- <i>d</i>	92
3.13.	Методика получения полициклических циклопропанов взаимодействием циклопентадиеновых углеводородов с карбеноидами алюминия.....	93
3.14.	Методика получения 5- (дифенилметил)трицикло[4.1.0.0 ^{2,4}]гептана из 6,6- дифенилзамещенного фульвена с карбеноидами алюминия.....	100
3.15.	Методика получения полициклических циклопропанов взаимодействием циклопентадиеновых углеводородов с карбеноидами алюминия.....	102
3.16.	Методика получения полициклопропановых соединений (циклопропил-аллильная перегруппировка).....	104
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	108
	ВЫВОДЫ.....	110
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	112

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Ac–ацетил

АОС– алюминийорганическое соединение

ГЖХ – газожидкостная хроматография

ТГФ– тетрагидрофуран

ТСХ– тонкослойная хроматография

Bn – бензил

DIBAL-H – диизобутилалюминийгидрид

МOM – метокисметил

MPM – метоксифенилметил

Piv – пивалоил

SEM – [2-(триметилсилил)этокси]метил

TBDPS – трет-бутилдифенилсилил

TBS – трет-бутилдиметилсилил

TES – триэтилсилил

TMS – триметилсилил

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

m-CPBA – m-хлорнадбензойная кислота

РСА – рентгеноструктурный анализ

ИК – оптическая спектроскопия в инфракрасной области

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Реакция карбеноидов металлов с олефиновыми соединениями является одним из наиболее известных и широко используемых подходов к построению циклопропановых систем. Наиболее часто используемыми являются карбеноиды цинка на основе которых были созданы такие известные реагенты циклопропанирования, как реагент Симмонса-Смита, Фурукавы, Виттига, Ши, Чаретте. Недавно в лаборатории ИНК УФИЦ РАН под руководством чл.-корр. РАН Джемилева У.М. была продемонстрирована крайняя эффективность карбеноидов алюминия для циклопропанирования стерически затрудненных и азотсодержащих олефинов по сравнению с традиционно используемыми реагентами циклопропанирования на основе CH_2N_2 и карбеноидов цинка. Это обстоятельство определяет перспективность использования карбеноидов алюминия в синтезе циклопропановых и полициклопропановых соединений. Однако относительная дороговизна CH_2I_2 , используемого при генерации карбеноида алюминия с помощью триалкилаланов, в значительной степени преуменьшает практическое значение разработанных методов получения труднодоступных циклопропановых соединений. С другой стороны, известно, что карбеноиды алюминия можно получать также реакцией органических галогенидов алюминия с раствором диазометана. С практической точки зрения диазометановый способ более предпочтителен. В то время как реакционная активность карбеноида алюминия, полученного из диiodметана, была изучена с привлечением широкого круга ненасыщенных субстратов, для алюминийорганического реагента на основе диазометана такие исследования практически отсутствуют. В зависимости от способа генерации карбеноидов алюминия и используемого растворителя, состав реакционной смеси и реакционная способность карбеноидов алюминия может сильно различаться. В связи с актуальностью задачи по разработке рациональных методов синтеза полициклопропановых углеводородов и функционально замещенных циклопропанов, запланированные исследования по изучению влияния способа

генерации карбеноидов алюминия на их реакционную способность являются актуальными и важными.

Степень разработанности темы. Тематике циклопропанирования олефиновых соединений в отечественной и зарубежной литературы посвящено множество оригинальных статей и обзоров в самых высокоцитируемых научных журналах. Карбеноиды металлов являются наиболее известными и эффективными реагентами для получения циклопропановых соединений. Однако карбеноиды алюминия, в отличие от карбеноидов цинка, не получили должного распространения в качестве циклопропанирующих агентов. Имеются лишь единичные примеры использования карбеноидов алюминия для получения функционально замещенных циклопропанов и циклопропансодержащих полициклических соединений.

Цель исследования. Разработка эффективных методов синтеза функционально замещенных циклопропанов и полициклопропановых углеводородов, основанных на реакциях ненасыщенных соединений с карбеноидами алюминия.

Задачи исследования. В рамках научно-квалификационной работы определены следующие наиболее важные задачи:

-разработать новые методы синтеза функционально замещенных циклопропанов из функционально замещенных олефинов с использованием карбеноидов алюминия, генерируемым с помощью диазометана.

-разработать методы синтеза полициклических углеводородов, основанные на циклопропанировании пространственно затрудненных олефинов и полиенов с помощью карбеноидов алюминия.

Научная новизна. Разработанные в рамках данной научно-квалификационной работы эффективные методы синтеза циклопропановых соединений из функционально замещенных и полиненасыщенных олефинов с использованием карбеноидов алюминия основаны на реакциях, впервые осуществленных и реализованных в лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа РАН. Впервые осуществлено

циклопропанирование пространственно затрудненных олефинов, замещенных аллиловых спиртов и винилсилиловых эфиров с помощью диазометана в присутствии органических галогенидов алюминия без использования катализаторов на основе переходных металлов. Впервые разработан эффективный метод циклопропанирования спиро[2.4]гепта-4,6-диена, 6-моно- и 6,6-дизамещенных фульвенов с помощью карбеноидов алюминия, генерируемых из диодметана или диазометана, позволяющий получать полициклопропаны с высоким выходом. Впервые разработан метод получения замещенных циклопропансодержащих соединений алюминия реакцией 1-алкенилаланов с карбеноидами алюминия. Впервые описана циклопропил-аллильная перегруппировка неактивированных циклопропанов под действием солей алюминия, а также каскадная аллильная и 2-циклопропилэтильная перегруппировка алюминийорганических соединений.

Теоретическая и практическая значимость работы. Практическая значимость проведенных исследований заключается в разработке новых эффективных методов синтеза ранее труднодоступных циклопропановых и полициклопропановых соединений. Разработанные в научно-квалификационной работе методы и подходы к синтезу циклопропановых и полициклопропановых соединений перспективны не только в лабораторной практике, но и для создания на их основе современных химических технологий получения замещенных циклопропанов и полициклопропанов, биологически активных соединений и новых материалов.

Теоретическая значимость проведенных исследований заключается в описании впервые наблюдаемых перегруппировок в ряду циклопропановых соединений: а) циклопропил-аллильной перегруппировки неактивированных циклопропанов под действием солей алюминия; б) каскадной аллильной и 2-циклопропилэтильной перегруппировки ненасыщенных алюминийорганических соединений.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач использованы современные методы металлокомплексного катализа, классические

методы исследования и установления строения органических соединений (газожидкостная хроматография, одномерная (^1H и ^{13}C), гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерная (HSQC, HMBC) спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, монокристаллическая рентгеновская дифракция, высокоточное измерение температур плавления полученных соединений, элементный анализ).

Положения, выносимые на защиту.

1. Новые методы циклопропанирования пространственно затрудненных олефинов, замещенных аллиловых спиртов, аллиламинов и винилсилиловых эфиров с помощью диазометана в присутствии органических галогенидов алюминия без использования катализаторов на основе переходных металлов.
2. Новые методы получения труднодоступных циклопропансодержащих соединений алюминия реакцией 1-алкенилаланов с карбеноидами алюминия.
3. Новые эффективные методы циклопропанирования спиро[2.4]гепта-4,6-диена, 6-моно- и 6,6-дизамещенных фульвенов с помощью реагентов $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ или $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlI}$.

Степень достоверности и апробация результатов.

Высокая достоверность полученных результатов достигнута в результате применения для идентификации продуктов реакций и исходных веществ одномерной (^1H и ^{13}C), гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, масс-спектропии, ИК-спектроскопии, РСА анализа.

Материалы научно-квалификационной работы представлены на Всероссийской научной конференции с международным участием «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2017), XX Всероссийской молодежной школе конференции по органической химии (Казань, 2017), II Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2017), IV Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2018).

Личный вклад автора. Определение темы диссертационной работы, цели и задач исследования проводились автором совместно с научным руководителем д.х.н., проф. РАН Рамазановым И. Р. и д.х.н., чл.-корр. РАН Джемилевым У. М. Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, планировании и непосредственном проведении экспериментальных работ, обсуждении и оформлении результатов исследований, подготовки статей и апробации работы. В совместных публикациях автору принадлежат все результаты и выводы, посвященные циклопропанированию пространственно затрудненных олефинов, замещенных аллиловых спиртов, аллиламинов, винилсилиловых эфиров, 1-алкенилаланов, спиро[2.4]гепта-4,6-диена, 6-моно- и 6,6-дизамещенных фульвенов.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 9 научных трудов, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в WebofScience и Scopus, и тезисы 6 докладов на конференциях. Получен 1 патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 124 страницах машинописного текста, включает 89 схем, 5 рисунков и 4 таблицы. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (130 наименований).

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность члену-корреспонденту РАН У.М. Джемилеву за постановку задачи и выбор направления исследования, постоянную поддержку в ходе выполнения работы; к.х.н. Ярославовой А.В. за постоянную помощь при постановке экспериментов, обсуждении и интерпретации полученных результатов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. Карбеноиды металлов в синтезе функционально замещенных циклопропанов и полициклических циклопропансодержащих углеводородов

Удивительно, что циклопропановое кольцо - энергетически наиболее насыщенный и наиболее напряженный карбоцикл - широко представлено в природных соединениях от совсем простых структур, таких как 1-аминоциклопропанкарбоновая кислота, до полициклопропановых соединений - ингибитора белка-переносчика эфиров холестерина U-106305 **1** и противогрибкового FR-900848 **2** [1], [2] (рис. 1.1).

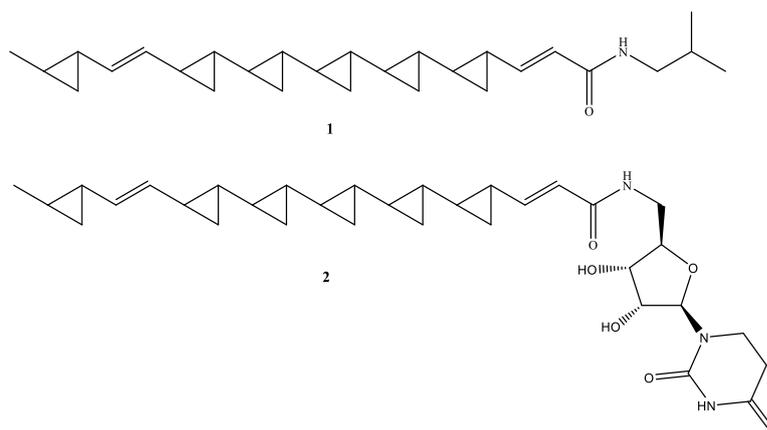


Рисунок 1.1. Структурная формула ингибитора белка-переносчика эфиров холестерина U-106305 и противогрибкового FR-900848.

Наличие циклопропанового кольца усиливает, а иной раз и обуславливает биологическую активность разных классов химических соединений: полиенов **3**, жирных кислот **4**, аминокислот **5**, антибиотиков **6**, терпенов **7**, стероидов **8**, алкалоидов **9** [3], [4] (рис.1.2).

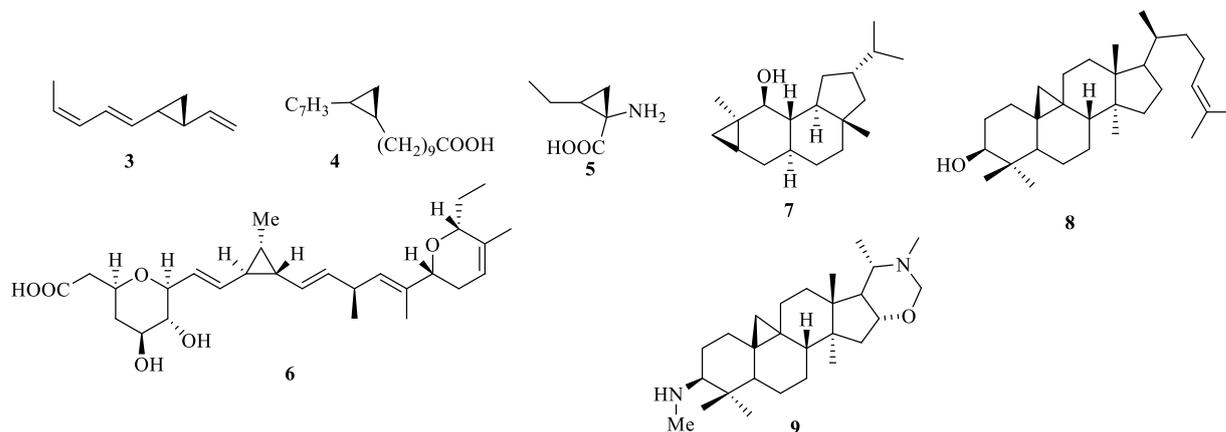


Рисунок 1.2. Органические соединения содержащие циклопропановые кольца.

Несмотря на то, что методология циклопропанового синтеза в настоящее время хорошо развита, в мире насчитывается немало исследовательских групп, которые развивают новые подходы к получению этих высоконапряженных соединений. Это обстоятельство обусловлено тем, что использование традиционных методов в ряде случаев оказалось не эффективным, что требует разработки новых условий проведения реакции, а то и новых реагентов циклопропанирования. Одной из таких фундаментальных проблем являются сложности, возникающие при циклопропанировании функционально замещенных олефинов и полиенов. Циклопропанирующие агенты, как правило, являются источником электрофильной метиленовой группы, поскольку сама двойная связь обладает высокой нуклеофильностью. Однако при наличии в молекуле субстрата другой нуклеофильной группы, она так же может подвергаться электрофильной атаке. Например, в аллиловых спиртах возникает ситуация, когда между нуклеофильным атомом кислорода и двойной связью начинается конкуренция за электрофильный метилен, но оксониевые соли нестабильны, поэтому циклопропанирование аллиловых спиртов не представляет проблемы. Однако при наличии в молекуле ненасыщенного субстрата атомов азота, фосфора, серы, легко проходит побочная реакция образования аммониевых, фосфониевых и сульфониевых солей, что ингибирует процесс циклопропанирования двойной связи, таким образом препятствует получению соответствующих функционально замещенных циклопропанов. К тому же, при использовании диазометана данное

обстоятельство осложняется побочными реакциями внедрения метиленовой группы по связям гетероатом-водород и гетероатом-углерод. Таким образом, ассортимент подходящих инструментов для синтеза функционально замещенных циклопропанов сильно ограничен.

Другая фундаментальная проблема в химии циклопропанов связана с получением полициклопропановых соединений из полиенов путем их циклопропанирования. Несмотря на очевидность и простоту решения, при использовании традиционных реагентов циклопропанирования выход полициклопропанов обычно неудовлетворителен для практических целей. Решающую роль играет как реакционная способность 1,2- и 1,3-сопряженных двойных связей, так и способность циклопропанирующего агента взаимодействовать с пространственно затрудненной двойной связью, находящейся рядом с образовавшейся циклопропановой группой.

Одним из основных подходов к синтезу циклопропановых соединений из олефиновых субстратов являются синтетические методы, основанные на использовании карбеноидов металлов. Наибольшее распространение получили реагенты на основе карбеноидов цинка (реагент Симмонса-Смита), нашедшие чрезвычайно широкое применение при синтезе циклопропановых соединений. Успешное внедрение цинкорганических соединений в органический синтез стимулировало работы по синтезу и изучению химических свойств карбеноидов других металлов. Большой вклад в изучение химии карбеноидов лития внес советский химик академик О. М. Нефедов. Среди относительно значительных исследований следует отметить цикл работ Моландера[5] и Лаутенса[6] в конце 80-х годов прошлого века по карбеноидам самария, которые проявили специфическую активность по отношению к аллиловым и алленовым спиртам. Кроме того, следует отметить работы Сато по карбеноидам магния[7], а также ряд публикаций по синтезу и химическим превращениям карбеноидов индия[8]. Кроме указанных работ в литературе известны эпизодические работы по карбеноидам кадмия, алюминия, диспрозия[9],[10],[11].

1.1. Общие представления о карбеноидах

Первоначально термин «карбеноиды» [12]–[14] был предложен для названия электронных и химических аналогов карбенов типа SiRR' , GeRR' и т.п., причем между терминами карбен и карбеноид подразумевалась такая же связь, как между понятиями металл и металлоид, лантан и лантаноид. Одновременно Клосс Г. Л. и Клосс Л. Е. ввели понятие «карбеноидные молекулы» [15] для обозначения лабильных предшественников карбенов типа α -галогенлитийорганических соединений, легко претерпевающих α -элиминирование молекулы галогенида лития с образованием слабого солевого комплекса карбена. Позднее, в 1964 году, Клосс Л. Е. и Мосс [16] уточнили понятие «карбеноиды», которое в дальнейшем вошло в «Глоссарий наименований классов соединений в органической химии», подготовленный Комиссией по номенклатуре в органической химии IUPAC, согласно которому под карбеноидами предполагается понимать «молекулы, которые непосредственно реагируют как карбены или проявляют себя источниками карбенов». Согласно академику Нефедову [17], такая широкая и нечеткая формулировка не позволяет установить отличия карбенов не только от их комплексов, но и даже от их предшественников (источников) и, во избежание путаницы и неоднозначного толкования, предлагается не употреблять термин «карбеноид», используя для обозначения подобных карбенам соединений других элементов термин «аналоги карбенов». В то же время, термин «карбеноиды» получил широкое распространение и в настоящее время употребляется наряду с названием « α -галогенметаллорганические соединения».

1.2. Основные методы синтеза карбеноидов металлов и характерные реакции

Обычно карбеноиды металлов получают либо взаимодействием полигалогенметанов с металлами или металлоорганическими соединениями, либо

реакцией солей металлов с диазометаном. Так, одним из наиболее распространенных методов прямого циклопропанирования является реакция Симмонса-Смита – взаимодействие непредельных соединений с диодметаном и активированной цинковой пылью (чаще всего с цинк-медной парой) [18]–[22]. Показана возможность использования в этой реакции также магния [23], самария, индия [24]–[26], лантана [27]. Взаимодействием алкильных производных металлов с *gem*-дигалогеналканами получены карбеноиды лития [28], реагент Фурукавы - карбеноид цинка, образующийся при взаимодействии диалкилцинка с 1,1-дигалогеналканом [29], карбеноиды кадмия [10] и алюминия [11], [30]. Реакцией солей металлов с диазометаном получены карбеноиды цинка [31]–[33] и алюминия [9].

Карбеноиды металлов являются важными интермедиатами в синтезе циклопропановых соединений [34]. После пионерской работы Симмонса и Смита [18] было проведено много исследований, которые привели к разработке высокоэффективных и стереоселективных способов образования циклопропанов из олефинов. Так, например, в 1964 году Клосс и Мосс [16] установили, что карбеноиды лития в присутствии олефинов при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ дают арилциклопропаны с хорошим выходом. Реакции циклопропанирования аллиловых и алленовых спиртов проведены с помощью карбеноидов цинка [35], [36], самария [5], [36], [37], алюминия [30], [38]. При взаимодействии карбеноидов самария с карбонильными соединениями образовались циклопропанола и галогенгидрины [39]–[42]. Характерной реакцией карбеноидов металлов является реакция 1,3-СН внедрения [43]. Известны реакции 1,3-СН внедрения карбеноидов магния. Так, можно упомянуть интересный метод синтеза бицикло[*n*.1.0.]алканов из циклических кетонов с помощью реакции 1,3-СН внедрения карбеноидов магния [7], [44], лития [45]. Но все же, карбеноиды металлов, в первую очередь, получили применение именно в реакциях циклопропанирования и в синтезе циклопропанов.

1.3. Синтез функционально замещенных циклопропанов с помощью карбеноидов металлов

1.3.1. Карбеноиды металлов в синтезе циклопропилзамещенных аминов

Актуальность проблемы получения циклопропиловых спиртов и аминов ясно демонстрируется большой популярностью реакций Кулинковича-ДеМайера и Кулинковича-Шимониака. Несмотря на перспективность разработки методов синтеза циклопропиламинов с помощью карбеноидов металлов, таких примеров пока мало, и обнадеживающие положительные результаты были получены лишь в последние годы в лаборатории чл.-корр. РАН Джемилева У.М. Исследования реакции циклопропанирования аллиламинов с помощью карбеноидов цинка не получило широкого развития, вследствие побочной реакции *N*-алкилирования. Реагенты Симмонса-Смита ($Zn/Cu - CH_2I_2$) [17], [46], Денмарка ($Et_2Zn - CH_2Cl_2$) [47], Фурукава-Кавабата ($Et_2Zn - CH_2I_2$) [29], [48] оказались не эффективными для циклопропанирования непредельных аминов, особенно енаминов.

Циклопропанирование аллиламина с Zn/Cu и дийодметаном дает циклопропан с выходом 65% [49] (схема 1.3.1.1).

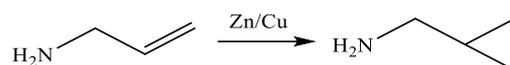
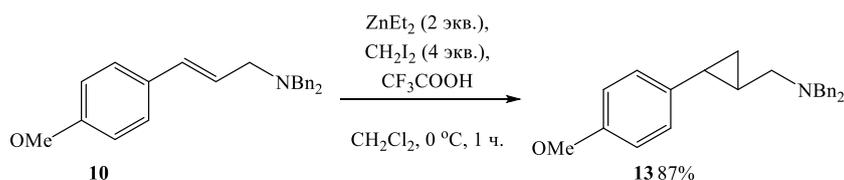


Схема 1.3.1.1. Циклопропанирование аллиламина с помощью Zn/Cu .

Взаимодействие $ZnEt_2/CH_2I_2$ с субстратами **10**, **11** и **12** идет с образованием циклопропанов **13**, **14** и **15** соответственно с хорошими выходами в течение 1 часа [50] (схема 1.3.1.2).



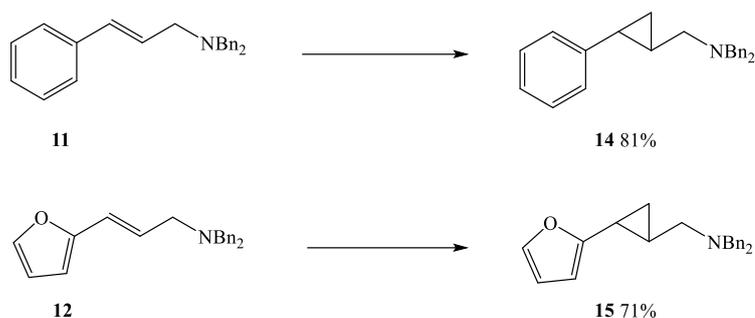


Схема 1.3.1.2. Циклопропанирование аллиламинов с помощью Et_2Zn и CH_2I_2 в присутствии трифторуксусной кислоты.

Другой подход заключается в использовании карбеноида Ши $[\text{CF}_3\text{CO}_2\text{ZnCH}_2\text{I}]$ для субстратов **16-19**. Реакция проходила в течение 1 часа в оптимизированных условиях с различными выходами. Было обнаружено, что *N,N*-дибензиловый субстрат **16** является оптимальным, причем циклопропан **17** получается с выходом 79%, что указывает на важность стерической защиты атома азота. Однако, тетраметилпиперидиновый субстрат **19** не реагировал, при этом исходное соединение **19** извлекалось с выходом 88% [51](схема 1.3.1.3).

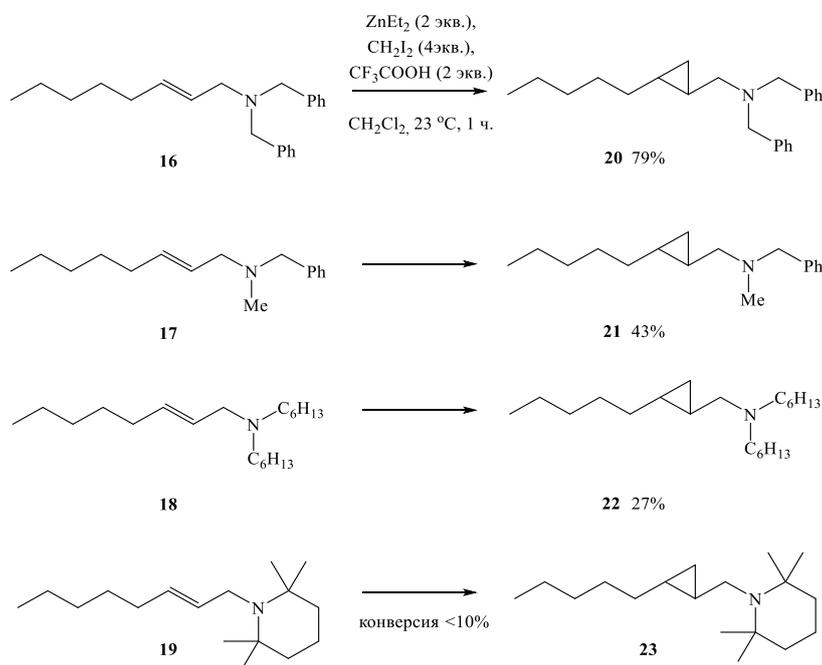


Схема 1.3.1.3. Циклопропанирование *N,N*-дизамещенных соединений под действием реагента Ши.

Показано, что циклопропанирование циклических аллиловых аминов проходит диастереоселективно с выходом 86% [52] (схема 1.3.1.4).

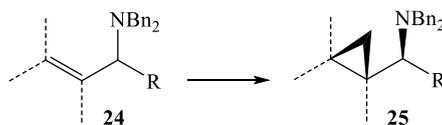


Схема 1.3.1.4. Хемо- и диастереоселективное циклопропанирование аллиламинов.

Впервые была показана в 1972 г Тарделлой и др. реакция этилкарбамата **26** в условиях Симмонса-Смита с образованием *син*-**27** в виде одного диастереоизомера с выходом 75-95% [53]. Авторы сообщили только о единственном примере циклопропанирования аллилового карбамата и не указали экспериментальных данных (схема 1.3.1.5).

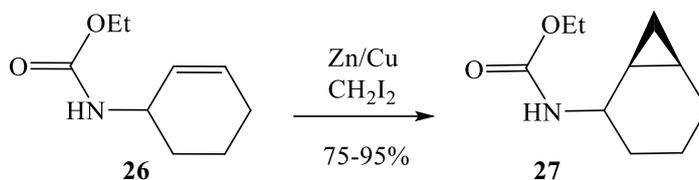


Схема 1.3.1.5. Реакция этилкарбамата с реагентом Симмонса-Смита.

Аггарвал и др. предположили, что недостаток примеров циклопропанирования аллиловых аминов был главным образом обусловлен конкурирующим *N*-метилированием. Действительно, авторы показали, что реакция аллиламинов, например **28** с реагентом Виттига-Фурукавы [$\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2$], не привела к образованию циклопропана **29**. Вместо этого идет *N*-метилирование, полученного из аммония **30**, который после обработки с *n*-BuLi образует соль аммония **31**. Затем его подвергали [2,3] - сигматическому сдвигу для получения гомоаллильного амина **32** с выходом 76% [54] (схема 1.3.1.6).

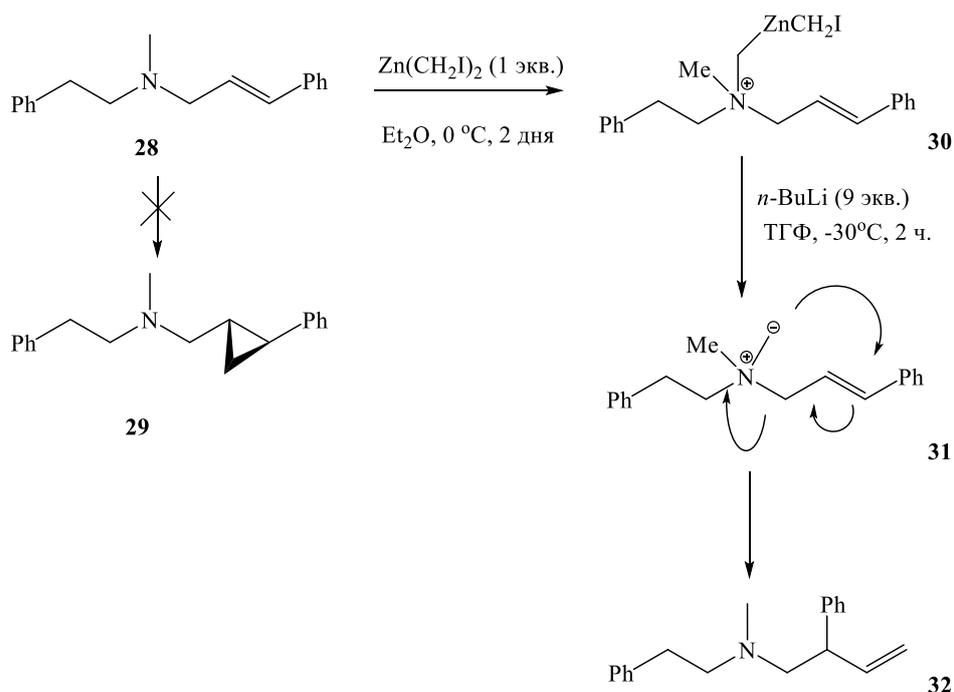


Схема 1.3.1.6. Образование продукта *N*-метилирования под действием реагента Виттига-Фурукавы.

Авторы работы [55] смогли препятствовать *N*-метилированию алиламинов, используя фрагмент псевдоэфедрина на амине. Так, обработка алиламина **33** $[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2]$ приводит к образованию циклопропана **34** с выходом 95% в виде одного диастереоизомера через 2 дня при $0\text{ }^\circ\text{C}$ (схема 1.3.1.7).

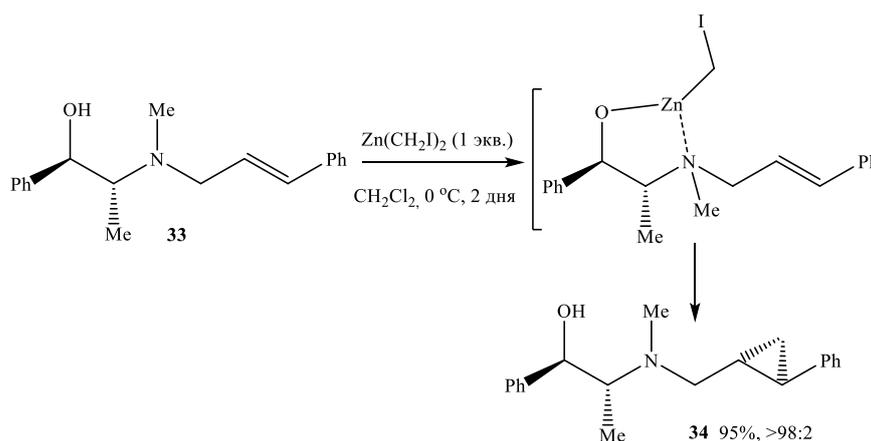


Схема 1.3.1.7. Высокодиастереоселективное циклопропанирование алиламинов.

Очевидно, что эта стратегия применима только в том случае, если диметиламин является исходным продуктом и если в молекуле не присутствуют другие нуклеофильные или основные функциональные группы.

Субстрат **35** подвергли циклопропанированию в стандартных условиях реагентом Виттига-Фурукавы $[Zn(CH_2I)_2]$. Карбеноид был предварительно получен реакцией $ZnEt_2$ с CH_2I_2 в CH_2Cl_2 при $0\text{ }^\circ\text{C}$. Последующее добавление субстрата **35** при перемешивании в течение 1 часа при комнатной температуре дает циклопропан **36** с выходом 11% в виде одного диастереоизомера [56] (схема 1.3.1.8).

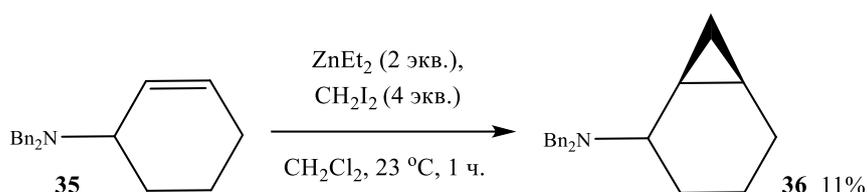


Схема 1.3.1.8. Циклопропанирование *N,N*-дибензилциклогекс-2-ен-1-амина под действием реагента Виттига-Фурукавы.

В случае олефина **37**, содержащий OH - и $NHAc$ - группы, обработкой $ZnEt_2$ и CH_2I_2 образует циклопропан, стереохимия которого определяется амидной группой [57] (схема 1.3.1.9).

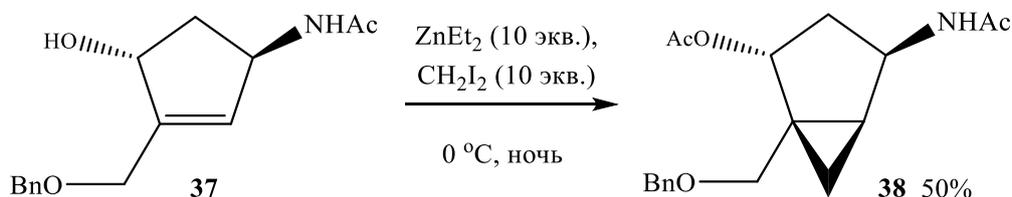


Схема 1.3.1.9. Наличие OH - и $NHAc$ - группы в алилламине облегчает протекание реакции циклопропанирование с реагентом Симмонса-Смита.

Кроме того, Маркуез (Marquez V.E.) и авторы показали еще, что полностью *N*-защищенный субстрат **39** был циклопропанирован на противоположной поверхности, что приводит к образованию **40**. Группа *N*-фталимидо, по-видимому, только способна слабо координировать карбеноид и, следовательно, действует как стерически блокирующая группа, таким образом, реакция протекает в направлении гидроксильной группы [58] (схема 1.3.1.10).

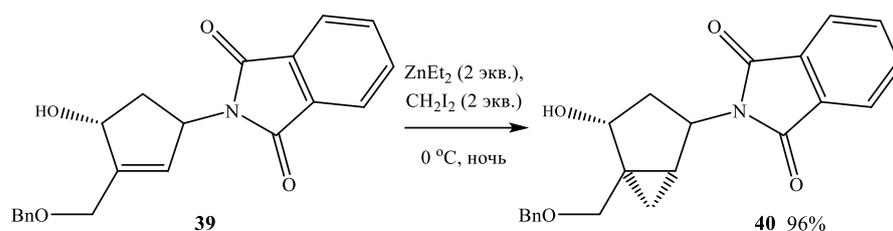


Схема 1.3.1.10. Получение (1R, 2S, 4S, 5S)-1-[(бензилокси) метил]-2-гидрокси-4-фталимида-бицикло[3.1.0]гексана в присутствии реагента Симмонса-Смита.

Циклопропанирование **41** было проведено как с реагентом Виттига-Фурукавы $[Zn(CH_2I)_2]$, так и с карбеноидом Ши $[CF_3CO_2ZnCH_2I]$. Таким образом, обработка **41** двумя эквивалентами $Zn(CH_2I)_2$ в течение 3 часов приводила к 27% конверсии в смеси 82:18 *анти*-**42**: *син*-**43** соответственно, тогда как реакция с $CF_3CO_2ZnCH_2I$ при тех же условиях протекала лучше – 62% полученных смесей *анти*-**42**: *син*-**43** 83:17, соответственно. Колоночной хроматографией выделили диастереоизомеры *анти*-**42** и *син*-**43** с выходом 33% и 8% соответственно [59] (схема 1.3.1.11)

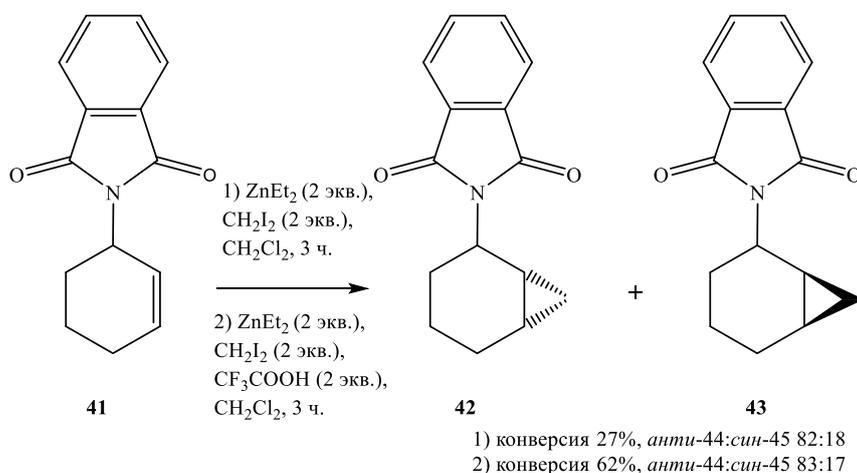


Схема 1.3.1.11. Диастереоселективное циклопропанирование карбаматов с помощью реагента Симмонса-Смита.

Было обнаружено, что реакции с 2 эквивалентами $Zn(CH_2I)_2$ давала полное превращение **44-46** в *син*-циклопропаны **47-49** в течение 1 часа. Хотя более 95% конверсии **46** было достигнуто с использованием 2 эквивалентов $CF_3CO_2ZnCH_2I$ за 1 час с получением продукта **50**, а обработка **45** и **46** в этих условиях давала только 34% и 51% конверсии (**51** и **52** соответственно) [60] (схема 1.3.1.12).

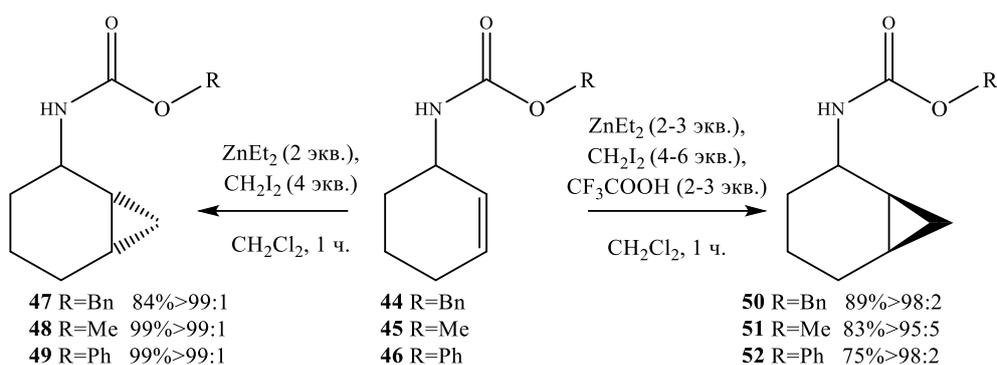


Схема 1.3.1.12. Диастереоселективное циклопропанирование карбаматов с помощью реагента Виттига-Фурукавы и реагента Ши.

Циклопропанирование **53** реагентом Виттига-Фурукава $[Zn(CH_2I)_2]$ давало *син*-**54** с количественным выходом 92:8, в то время как циклопропанирование карбеноидом Ши $[CF_3CO_2ZnCH_2I]$ давало *анти*-**55** с выходом 80% как один диастереоизомер[52] (схема 1.3.1.13).

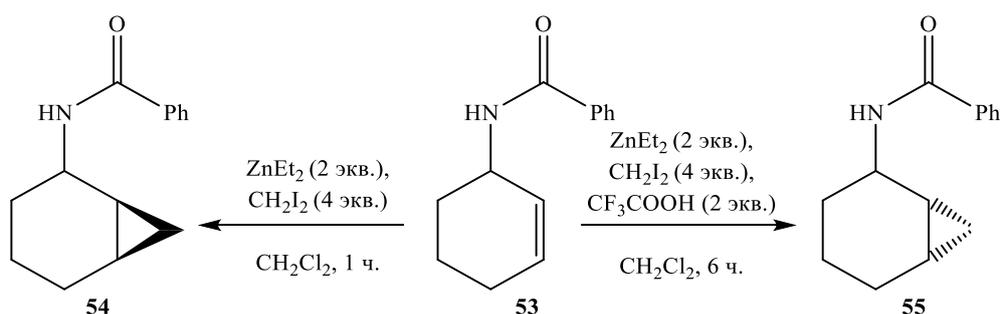


Схема 1.3.1.13. Хемо- и диастереоселективное циклопропанирование карбамата.

Аналогичным образом проходило циклопропанирование **56** с реагентом Виттига-Фурукавы $[Zn(CH_2I)_2]$ и карбеноидом Ши $(CF_3CO_2ZnCH_2I)$ с образованием соединений **57** и **59** [61]. (схема 1.3.1.14).

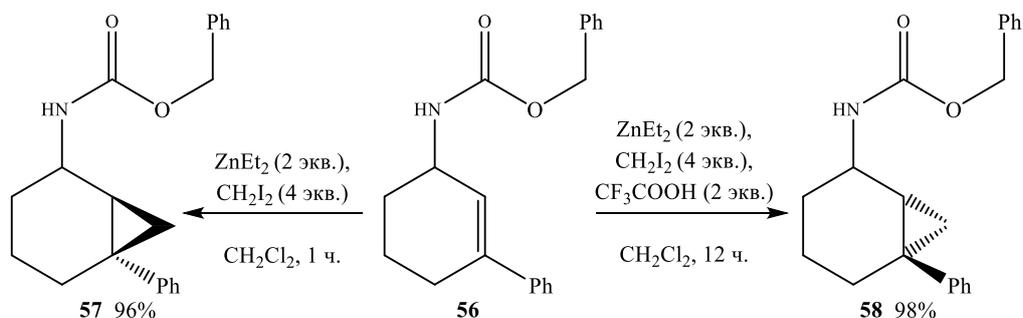


Схема 1.3.1.14. Различия в циклопропанировании карбаматов с помощью реагента Виттига-Фурукавы и реагента Ши.

Таким же образом, проходило превращение **59с** реагентом Виттига-Фурукава [Zn (CH₂I)₂] с получением желаемого циклопропана **60** с выходом 84% в виде одного диастереоизомера. Однако реакция с реагентом Ши [CF₃CO₂ZnCH₂I] в течение 6 часов дает только 43% превращения в 77:23 смесь **60:61**, соответственно [50] (схема 1.3.1.15).

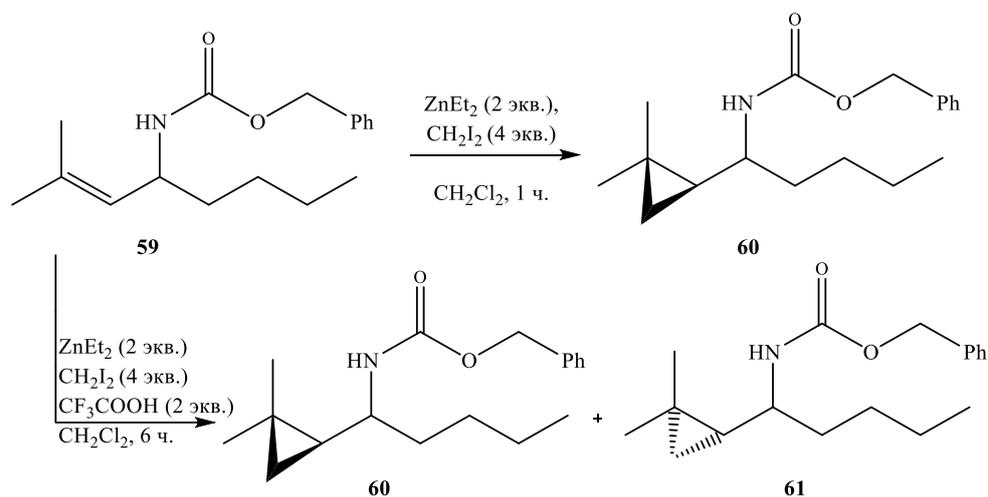


Схема 1.3.1.15. Циклопропанирование с помощью реагента Виттига-Фурукавы проходит с образованием только одного диастереоизомера.

Единственные попытки асимметричного циклопропанирования алилилового карбамата были описаны Чаретте (Charette, A. V.) и др., которые показали, что циклопропанирование этилкарбамата **62** в присутствии хирального диоксабороланового лиганда **63** дает циклопропан **64** с выходом 53% [61] (схема 1.3.1.16).

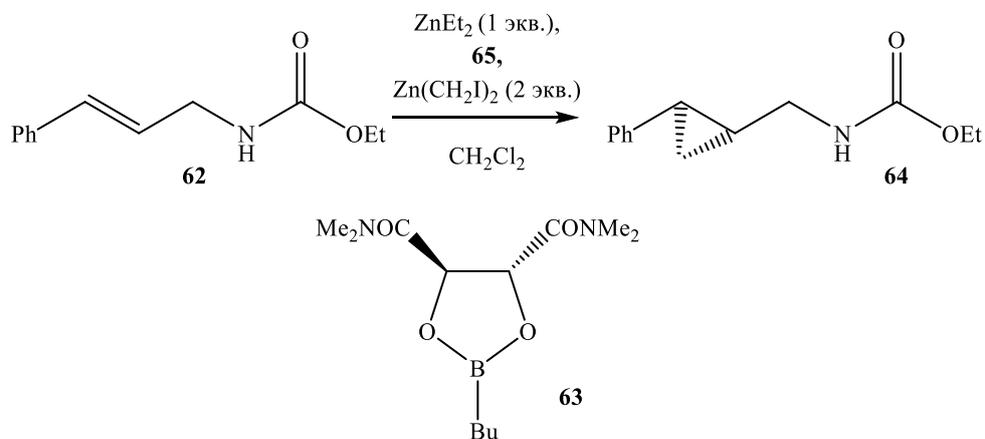


Схема 1.3.1.16. Асимметричное циклопропанирование алилилового карбамата в присутствии хирального диоксабороланового лиганда.

Известно, что карбеноиды алюминия являются эффективными циклопропанирующими агентами для получения циклопропиламинов из енаминов [62]. Аналогично, карбеноиды алюминия проявили высокую активность по отношению к аллиламинам. Алкилзамещенные аллиламины **65a-f** реагируют с 2-3 эквивалентами Et_3Al и CH_2I_2 при комнатной температуре в дихлорметане с образованием гомоциклопропиламинов **66a-f** с выходом 68-85%. (схема 1.3.1.17).

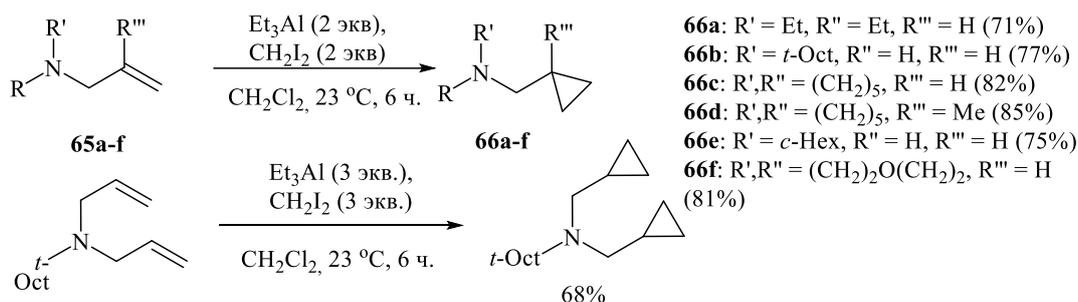


Схема 1.3.1.17. Циклопропанирование аллиламинов с помощью реагента $\text{Et}_3\text{Al}/\text{CH}_2\text{I}_2$.

В случае арилзамещенных аллиламинов **67** и **68** взаимодействие с $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ проходило неселективно, однако удалось получить продукт двойного циклопропанирования путем добавки 1 эквивалента I_2 (схема 1.3.1.18).

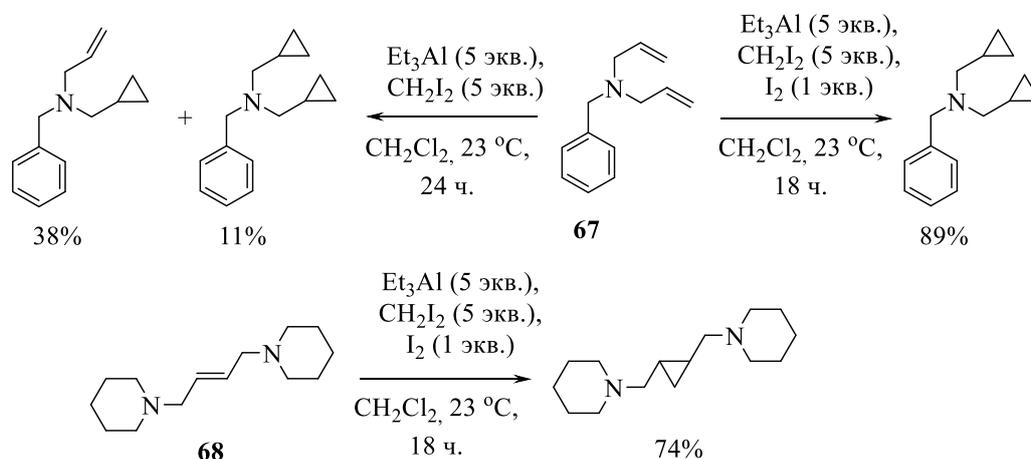


Схема 1.3.1.18. Циклопропанирование арилзамещенных аллиламинов под действием реагента $\text{Et}_3\text{Al}/\text{CH}_2\text{I}_2$.

Для оценки относительной реакционной способности дистальной и проксимальной двойной связи в аллиламинах было исследовано взаимодействие соединений **69-71** в реакции с Et_3Al и CH_2I_2 . Используя 1 эквивалент Et_3Al и

CH_2I_2 , амины давали смесь двух продуктов моноциклопропанирования вместе с дициклопропильными соединениями. При использовании 3 эквивалентов Et_3Al и CH_2I_2 все три дают хороший выход двойного циклопропанирования [63] (схема 1.3.1.19).

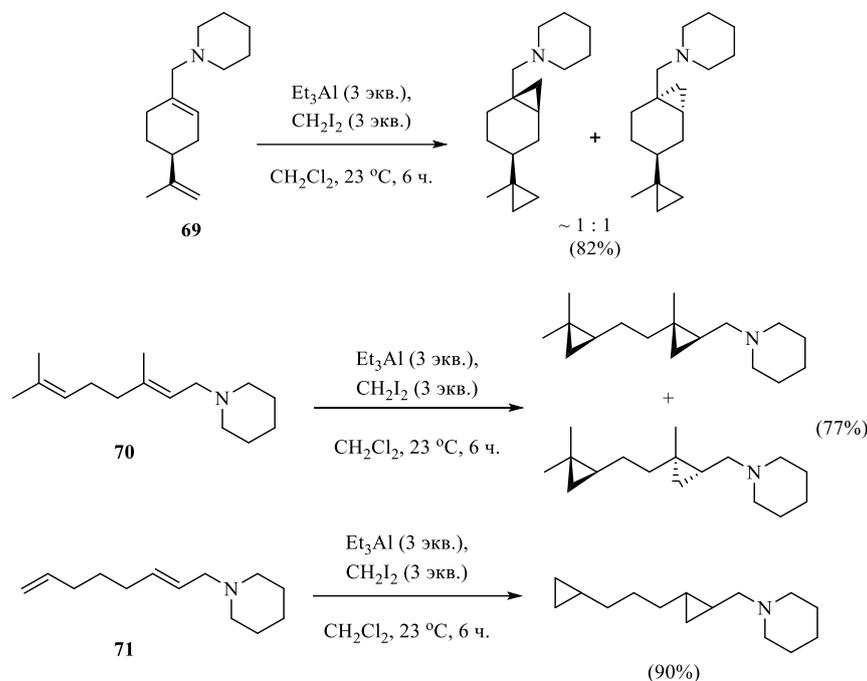


Схема 1.3.1.19. Реагент $\text{Et}_3\text{Al}/\text{CH}_2\text{I}_2$ в циклопропанировании аллиламинов с дистальной и проксимальной двойной связи.

Таким образом, только карбеноиды алюминия проявили активность по отношению к аллиаминам без побочной реакции *N*-алкилирования. Причина этого заключается в фундаментальном различии между соединениями цинка и алюминия на которое впервые указал Пирсон. Согласно его теории алюминий катион – жесткая кислота, а цинк-катион – мягкая. Именно поэтому карбеноиды алюминия формируют более стабильные аддукты с енаминами и аллиламинами, что препятствует побочной реакции *N*-алкилирования. Карбеноид цинка слабо взаимодействует с атомом азота енамина, что сдвигает равновесие в сторону *N*-алкилирования «свободного» енамина или аллиламина. Таким образом, высокая Льюисовская кислотность алюминийорганических соединений позволяет пресечь маршрут *N*-алкилирования, позволив карбеноиду алюминия реализоваться в качестве циклопропанирующего агента.

1.3.2. Карбеноиды металлов в синтезе циклопропилзамещенных спиртов

Как уже отмечалось, малая стабильность оксониевых солей, которые могут образоваться при присоединении электрофильного метилена к атому кислорода способствуют хемоселективному течению взаимодействия аллиловых спиртов и винилсилиловых эфиров с карбеноидами металлов. Стереоселективность циклопропанирования карбеноидами металлов определяется природой и характером заместителя при двойной связи и растворителя. Наиболее перспективными оказались карбеноиды цинка. Относительно успешной была демонстрация перспективности карбеноидов самария в циклопропанировании аллиловых и алленовых спиртов. Однако дороговизна металлического порошкообразного самария и необходимость использования 4-6 мольных эквивалентов металла [64] с учетом его атомного веса препятствуют широкому применению синтезов на его основе.

Циклопропанирование пяти-, шести- и семичленных 1-циклоалкен-3-олов **72** с помощью реагента Симмонса-Смита или Фурукавы приводило к образованию *син*-изомера **73** с очень высокой стереоселективностью (>99:1) с выходом более 70-80% [65], [66] (схема 1.3.2.20)

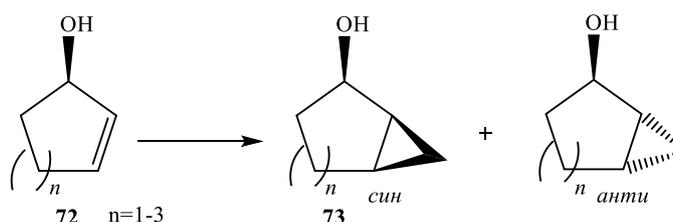


Схема 1.3.2.20. Циклопропанирование циклических аллиловых спиртов с помощью реагента Симмонса-Смита и реагента Фурукавы.

Напротив, в реакции 2-циклооктен-1-ола наблюдалась противоположная селективность, поскольку молекула находится в конформации кресло-лодка, в которой объемная гидроксильная группа занимает экваториальную ориентацию с выходом 66% [65] (схема 1.3.2.21).

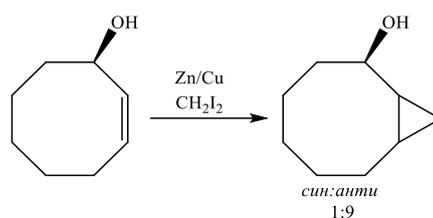


Схема 1.3.2.21. Циклопропанирование 2-циклооктен-1-ола реагентом Симмонса-Смита.

Перейре (Pereyre M.) в 1978 году сообщил о стереоселективном циклопропанировании хиральных ациклических аллиловых спиртов с использованием реагента Симмонса-Смита [67], отметив, что очень высокая *син*-селективность наблюдалась при вовлечении в реакцию (*Z*)-дизамещенных олефинов (>200:1). Аналогичная реакция с (*E*)-дизамещенными олефинами протекала с умеренной селективностью (<2:1). Природа карбеноида цинка, используемого в этих реакциях, существенно влияет на ее диастереоселективность, особенно при вовлечении в реакцию (*E*)-дизамещенных олефинов **74** [78]. Так, при использовании Перейром классических условий Симмонса-Смита (IZnCH_2I , полученного из Zn/Cu и CH_2I_2) или $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2$ диастереоселективность была невысокой 5:4 и 2:1, тогда как избыток (5 экв.) реагента Фурукавы EtZnCH_2I , полученного из 1:1 смеси Et_2Zn и CH_2I_2 в дихлорметане, приводил к селективному образованию *син*-изомера **75**. Соотношение *син*- и *анти*-изомеров **75** и **76** в этом случае составляло 6:1 (схема 1.3.2.22).

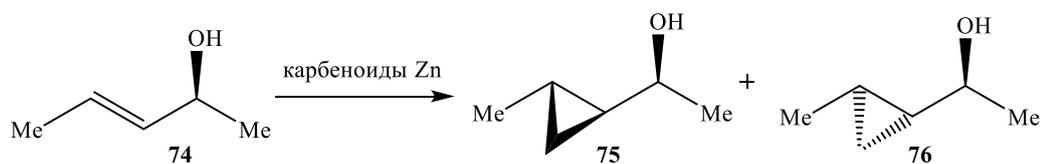


Схема 1.3.2.22. Влияние природы карбеноидов цинка на диастереоселективность реакции циклопропанирования.

На диастереоселективность циклопропанирования влияет и природа растворителя. При использовании реагента Фурукавы в эфире, соотношение *син*- и *анти*-изомеров было 2:1.

Циклопропанирование (*Z*)-дизамещенных аллиловых спиртов **77** приводит к высокому выходу *син*-изомера **78** (схема 1.3.2.23).

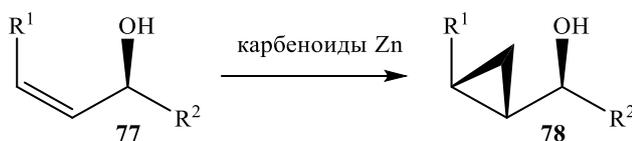


Схема 1.3.2.23. Циклопропанирование (*Z*)-дизамещенных аллиловых спиртов.

В случае тризамещенных алкенов **79**, имеющих (*Z*)-заместитель в R^2 положении, вне зависимости от условий реакции, образуется практически только один *син*-диастереомер **80** [68], [69] (схема 1.3.2.24).

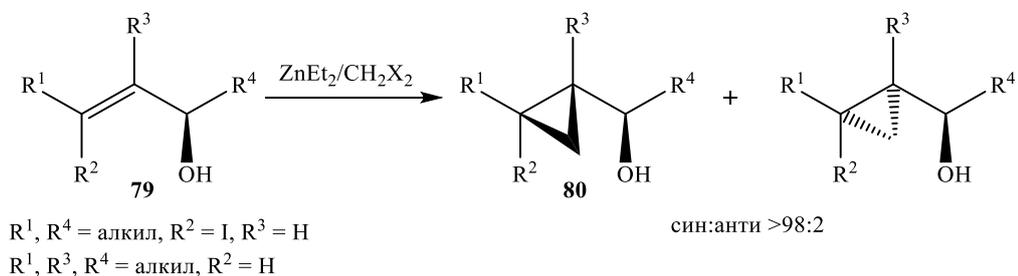


Схема 1.3.2.24. Циклопропанирование тризамещенных аллиловых спиртов.

Показано, что регио- и стереоселективно циклопропанируются аллиловые спирты **81** в присутствии эквивалентных количеств диодметана и диэтилцинка [70], [71] (схема 1.3.2.25).

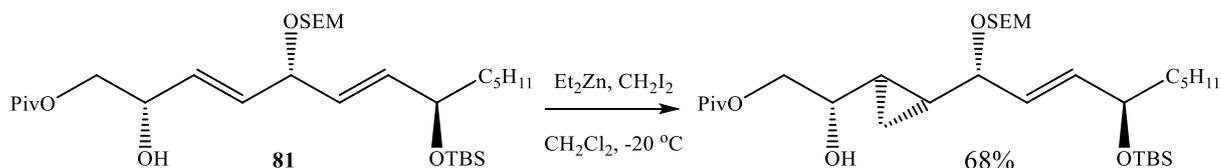


Схема 1.3.2.25. Регио- и стереоселективное циклопропанирование аллиловых спиртов в присутствии реагента Симмонса-Смита.

Чаретте и др. показали диастереоселективное циклопропанирование аллиловых эфиров **82** реагентом Фурукавы [72], [73]. На селективность реакции существенное влияние оказывают стерический фактор заместителей и природа защитной группы (схема 1.3.2.26).

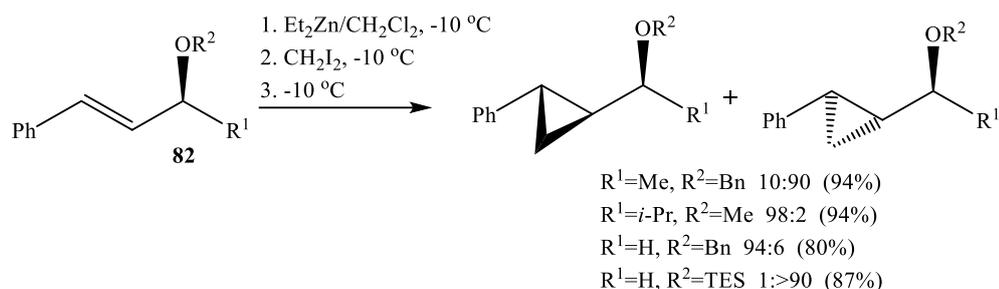


Схема 1.3.2.26. Диастереоселективное циклопропанирование алилиловых эфиров реагентом Фурукавы.

Таким образом, важную роль в этих реакциях играет и размер защитных групп. При замене бензилового эфира более объемным силильным эфиром наблюдается синтетически полезная *анти*-диастереоселективность [74].

Диастереоселективное циклопропанирование (*E*)- и (*Z*)-алилиловых спиртов **83** и **84** стало предметом исследований нескольких авторов [75]–[78], поскольку продукты **85** и **86** являются предшественниками карбоциклических циклопропановых нуклеозидов, которые являются потенциальными химиотерапевтическими агентами. Установлено, что для достижения высоких выходов и стереоселективности важна природа защитной группы. В случае реакции алилиловых спиртов с объемными заместителями R типа Bn, MOM, TBDPS, по сравнению с незамещенными спиртами, выход и *син*-селективность заметно увеличиваются (схема 1.3.2.27).

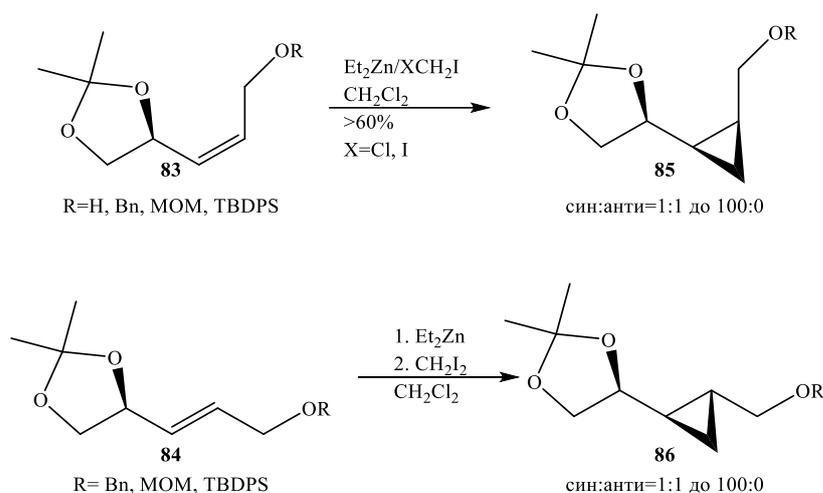


Схема 1.3.2.27. Диастереоселективное циклопропанирование (*E*)- и (*Z*)-алилиловых спиртов.

Аналогично, фторпроизводные **87** при проведении реакции с системой $\text{Et}_2\text{Zn}/\text{CH}_2\text{I}_2$ в дихлорметане могут быть превращены в соответствующие циклопропаны **88** с диастереоселективностью $>99:1$ и выходом 75%, но длительность реакции составляет 8 дней [79] (схема 1.3.2.28).

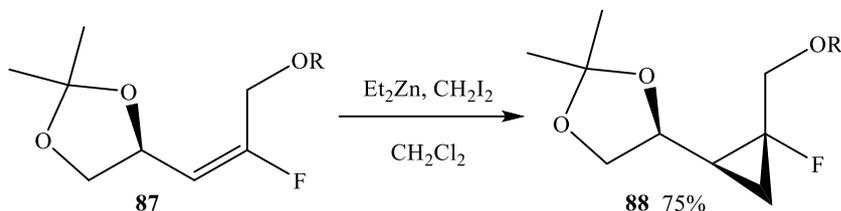


Схема 1.3.2.28. Фторозамещенные аллиловые спирты под действием реагента $\text{Et}_2\text{Zn}/\text{CH}_2\text{I}_2$.

Интересно, что Кодама независимо сообщил об общем синтезе (+)-бициклогумуленона, при котором реакция циклопропанирования производного аллилового спирта **89** протекает с противоположной диастереоселективностью [80] (схема 1.3.2.29).

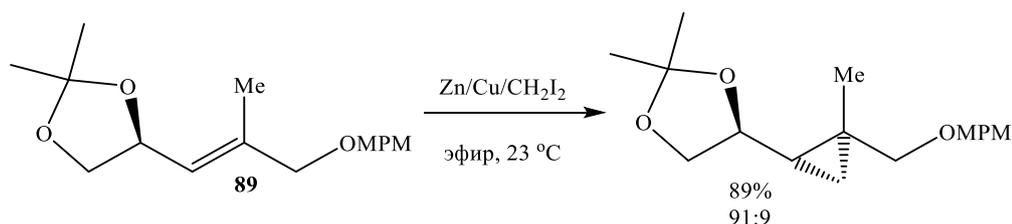


Схема 1.3.2.29. Анти-диастереоселективное циклопропанирование аллиловых спиртов в эфире.

Наблюдаемое различие в полученных результатах может быть объяснено использованием разных растворителей (эфира и хлористого метилена) и реагентов (IZnCH_2I и EtZnCH_2I).

Следует отметить, что взаимодействие карбеноида алюминия с гераниолом **90** и периллиловым спиртом **91** проходит региоселективно и протекает преимущественно по кратной связи, наиболее удаленной от гидроксильной группы [30] (схема 1.3.2.30).

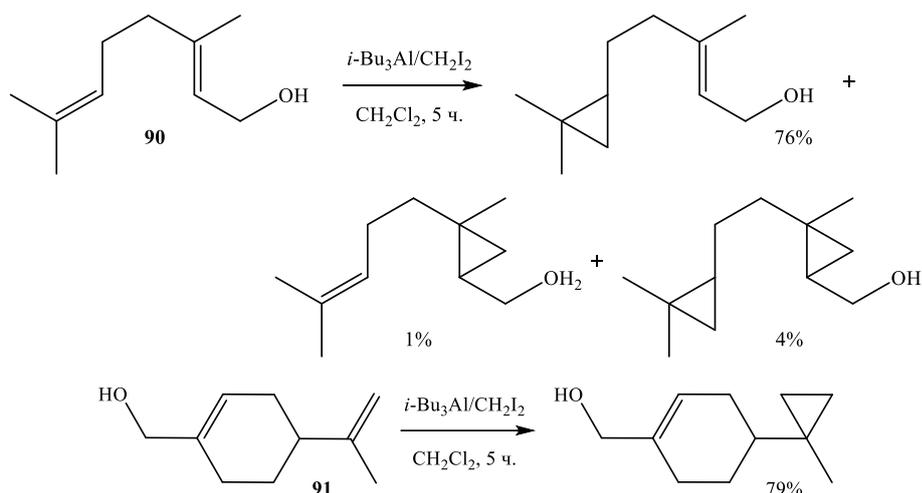


Схема 1.3.2.30. Циклопропанирование периллилового спирта и гераниола в присутствии $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{CH}_2\text{I}_2$.

Реакция карбеноидов алюминия, полученных взаимодействием 3 экв. охлажденного до $0\text{ }^\circ\text{C}$ триэтилалюминия с 3 экв. диодметана в среде дихлорметана при комнатной температуре, с γ -кремнийзамещенными аллиловыми спиртами **92** протекает с преимущественным образованием гомоаллиловых иодидов **93** вместо соответствующих циклопропанов **94** [81] (схема 1.3.2.31).

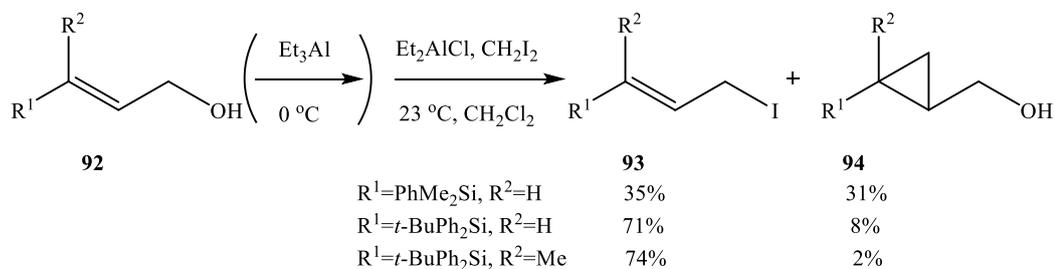


Схема 1.3.2.31. γ -Кремнийзамещенные аллиловые спирты под действием карбеноидов алюминия протекает с преимущественным образованием гомоаллиловых иодидов.

Использование триметилалюминия вместо диэтилалюминийхлорида приводило к увеличению выхода циклопропана **94** в сравнении с иодидом **93**. (*E*)-2-гептен-1-ол при взаимодействии с триметилалюминием и диодметаном превращался в соответствующий циклопропан (22%) и гомоаллиловый иодид (1%) [81].

Взаимодействие аллилового спирта **95** в среде дихлорметана при -70°C с *i*-PrMgCl и диодметаном в течение 48-60 часов приводило к смеси *син*- и *анти*-изомеров **96** и **97** (5:1-400:1) соответствующих циклопропанов с выходом 50% и выше [82] (схема 1.3.2.32).

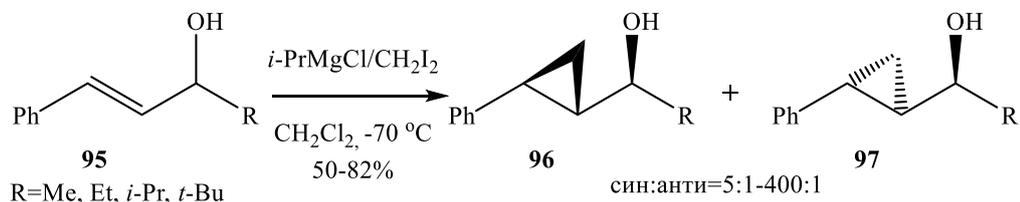


Схема 1.3.2.32. Диастереоселективное циклопропанирование аллилового спирта с помощью карбеноидов магния.

Алленовые спирты **98** реагируют с реагентом Симмонса-Смита с получением эквимольной смеси метиленциклопропанов **99**, **100** и спиропентанов **101**, **102** [83] (схема 1.3.2.33).

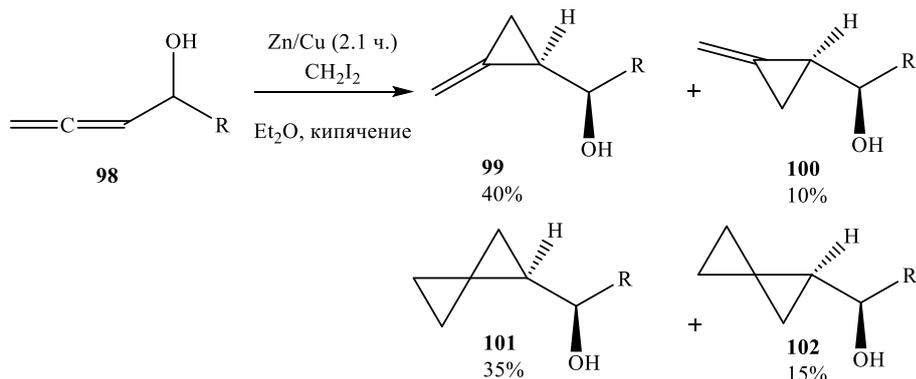


Схема 1.3.2.33. Алленовые спирты реагируют с реагентом Симмонса-Смита с получением эквимольной смеси метиленциклопропанов.

Лаутенс и Делонге сообщили о весьма региоселективном циклопропанировании α -алленовых спиртов **103** с использованием карбеноида самария с получением различных метилен- и алкилиденциклопропановых карбинолов **104** и **105** [83], [84] (схема 1.3.2.34).

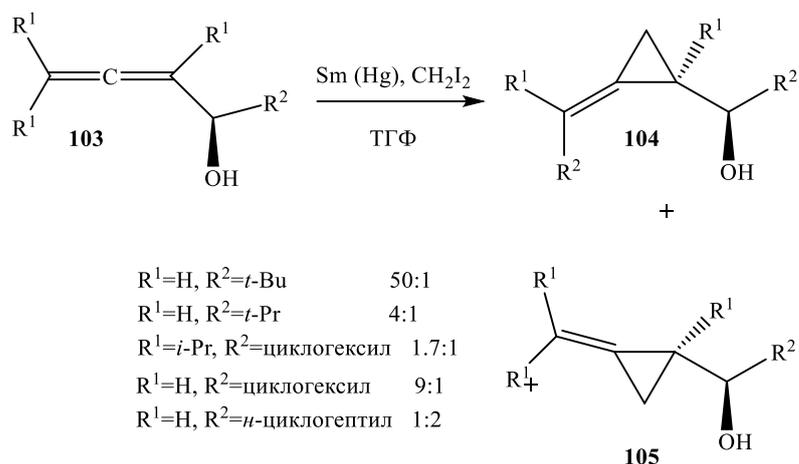


Схема 1.3.2.34. Региоселективное циклопропанирование α -алленовых спиртов с использованием карбеноида самария.

Диастереоселективность реакции циклопропанирования незамещенных и терминальных замещенных алленовых спиртов зависит от стерического объема заместителя при карбинольном атоме углерода и степени замещения аллена и колеблется от 1.7:1 до 50:1 [83]. Селективность увеличивается в следующем ряду для R²: *изо*-пропил (4:1) < циклогексил (9:1) < *трет*-бутил (50:1). При *n*-алкильных заместителях (R²=*n*-гептил) наблюдается низкая селективность реакции. При замещении терминальных атомов водорода на двеалкильные группы селективность падает с 9:1 до 1.7:1.

Следует отметить, что использование реагента Sm-CH₂X₂ (X=I, Br) имеет важное значение для оптимизации региоселективности процесса циклопропанирования α -алленовых спиртов и сводит к минимуму образование спиропентановых карбинолов, тогда как при применении реагента Симмонса–Смита наряду с алкилиденциклопропанами образуются спиропентаны.

В 1987 году Моландером и Этгером было обнаружено, что карбеноиды самария проявляют аналогичные с карбеноидами цинка [68] химические свойства - являются высокоэффективными циклопропанирующими агентами аллиловых спиртов [5].

Циклопропанирование аллиловых спиртов **106** карбеноидами самария проходит при перемешивании раствора олефина и 3-4 эквивалентами

дииодметана с 3-4 эквивалентами металлического самария или Sm(Hg) в ТГФ при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакция проходит не только с сохранением стереоконфигурации заместителей при двойной связи, но и с высокой диастереоселективностью по отношению к хиральному атому углерода при ОН-группе (схема 1.3.2.35).

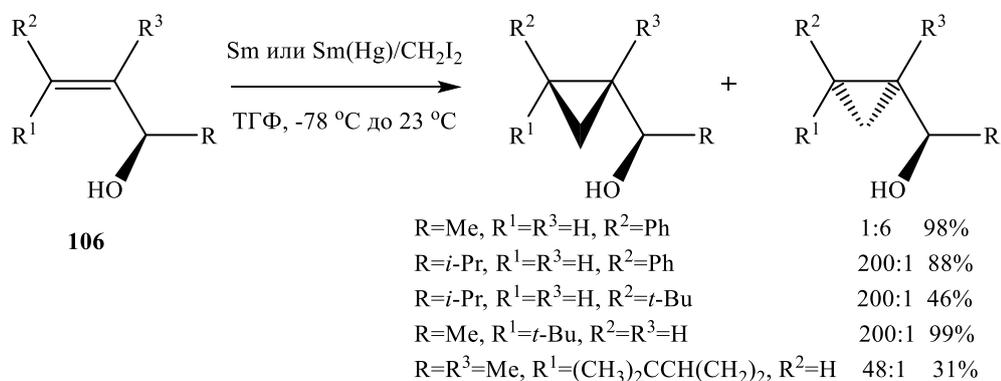


Схема 1.3.2.35. Циклопропанирование аллиловых спиртов карбеноидами самария проходит с высокой диастереоселективностью по отношению к хиральному атому углерода при ОН-группе.

Реакции циклопропанирования карбеноидами самария дизамещенных (*E*)- и (*Z*)-аллиловых спиртов, тризамещенных олефинов с объемными заместителями при карбинольном атоме углерода приводят к преимущественному образованию *син*-изомера. Выходы реакций со всеми субстратами высокие, кроме реакций с (*E*)-аллиловыми спиртами, имеющими два больших заместителя, и тризамещенными спиртами с объемными заместителями возле двойной связи.

Циклические аллиловые спирты **107** также подвергаются циклопропанированию (схема 1.3.2.36).

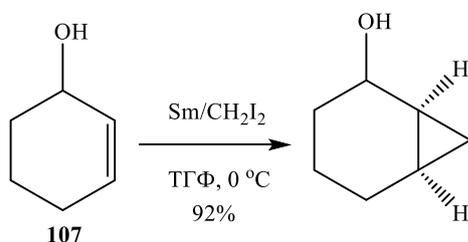


Схема 1.3.2.36. Циклические аллиловые спирты в системе Sm/CH₂I₂.

При использовании 1,1-диодэтана вместо CH_2I_2 с $\text{Sm}(\text{Hg})$, *экзо/эндо*-диастереоселективность была выше (5:1) по сравнению с результатами реакции в условиях Симмонса-Смита (1.7:1) (схема 1.3.2.37).

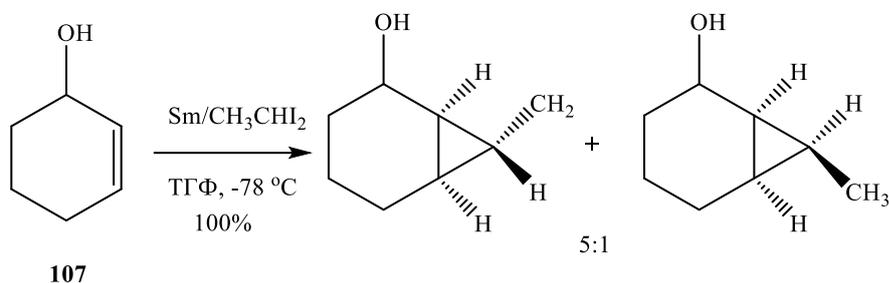


Схема 1.3.2.37. Повышение *экзо/эндо*-диастереоселективности при замене CH_2I_2 на 1,1-диодэтан.

Показано [68], [69], что соседняя гидроксильная группа имеет важное значение для реакций циклопропанирования карбеноидами самария. Так, в гераниоле **108** с высокой селективностью циклопропанировалась двойная связь, находящаяся в аллильном положении относительно OH -группы (схема 1.3.2.38).

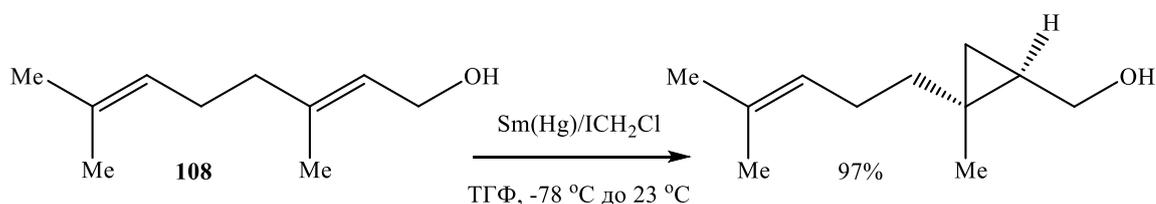


Схема 1.3.2.38. Циклопропанирование двойной связи, находящейся в аллильном положении относительно OH -группы.

С помощью карбеноидов самария проведена реакция циклопропанирования диенолов **109**[84] с получением винилциклопропилкарбинолов **110** (схема 1.3.2.39).

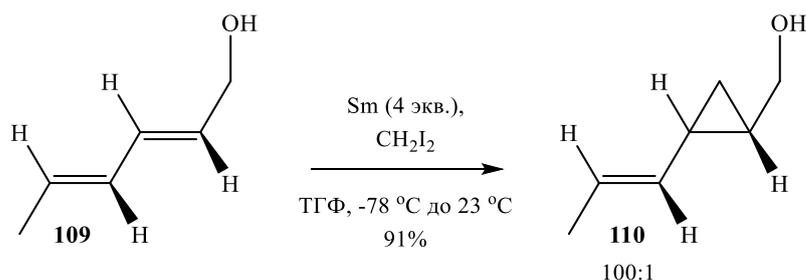


Схема 1.3.2.39. Карбеноиды самария в синтезе винилциклопропилкарбинола.

Реакция не проходит с аллилметилловыми эфирами, например, с (*E*)-1-циклогексил-3-(триметилсилил)проп-2-енилметилловым эфиром, что подчеркивает важную роль ОН-группы в этом превращении [69].

В то же время, с помощью карбеноидов самария было успешно проведено циклопропанирование винилметаллорганических соединений с ОН-группой в аллильном положении [85]. Диастереоселективность реакции винилсилилорганических соединений сильно зависит от размера алкильного заместителя при карбинольном атоме углерода. С *E*-олефином **111**, в случае объемного заместителя R (циклогексил), преимущественно образуется *анти*-изомер **112**. Селективность уменьшается с уменьшением размера заместителя R (схема 1.3.2.40).

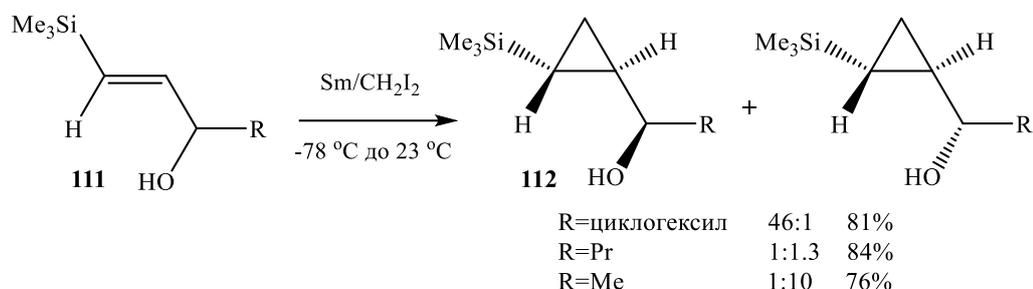


Схема 1.3.2.40. Циклопропанирование винилметаллорганических соединений с ОН-группой в аллильном положении в присутствии Sm/CH₂I₂.

Z-силилзамещенные олефины **113** реагируют с гораздо более высокой диастереоселективностью и селективность не зависит от размера заместителя R (схема 1.3.2.41).

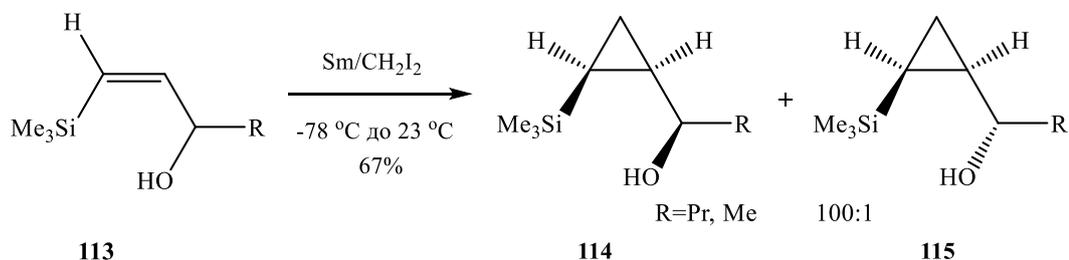


Схема 1.3.2.41. Высокая диастереоселективность *Z*-силилзамещенных олефинов в реакции циклопропанирования с помощью карбеноидов самария.

Тризамещенные винилоловоорганические соединения **116** и **118** дают только по одному стереоизомеру **117** и **119**, но выход зависит от положения оловоорганического заместителя по отношению к гидроксильной группе. В случае аллилового спирта с *транс*-расположенным оловоорганическим заместителем **116** выход циклопропана **117** несколько выше, чем при его *Z*-положении **118** (схема 1.3.2.42).

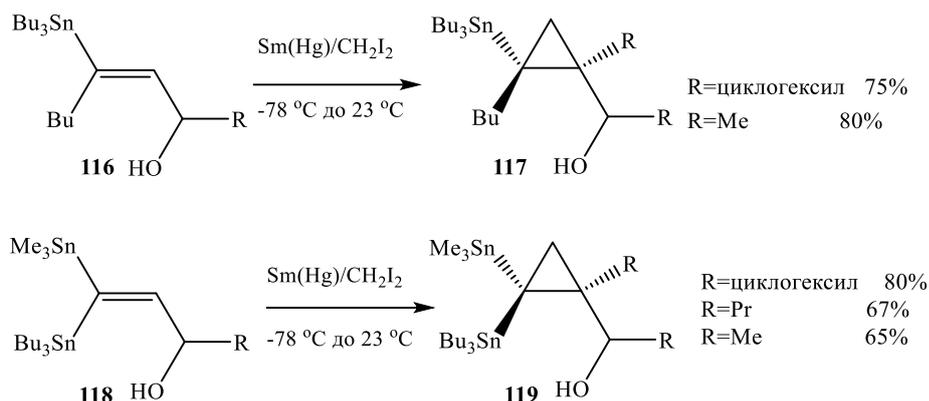


Схема 1.3.2.42. Циклопропанирование тризамещенных винилоловоорганических соединений с реагентом Sm/CH₂I₂.

Аналогично стереоспецифичной реакцией карбеноидов самария с *Z*-дистаннил- и силилстаннилолефинами **120** получены соответствующие циклопропаны [86] (схема 1.3.2.43).

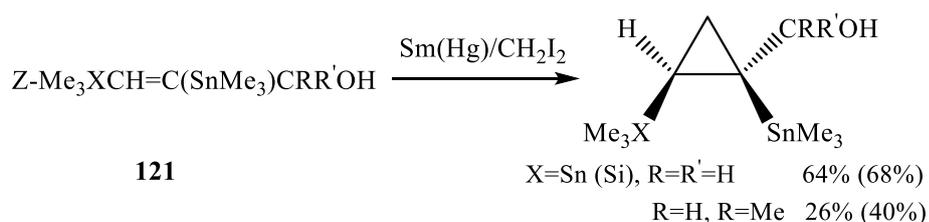


Схема 1.3.2.43. *Z*-Дистаннил- и силилстаннилолефины в реакции с карбеноидами самария.

α -Галокетоны **122** в реакции с Sm/CH₂I₂ при 50 °C в растворе ТГФ давали циклопропанола **123** и **124** с выходами 22% и 14% соответственно [64] (схема 1.3.2.44).

двойной связи, образуя продукт **130**. Арилзамещенные аллены в реакцию циклопропанирования не вступали [88], [89] (схема 1.4.45).

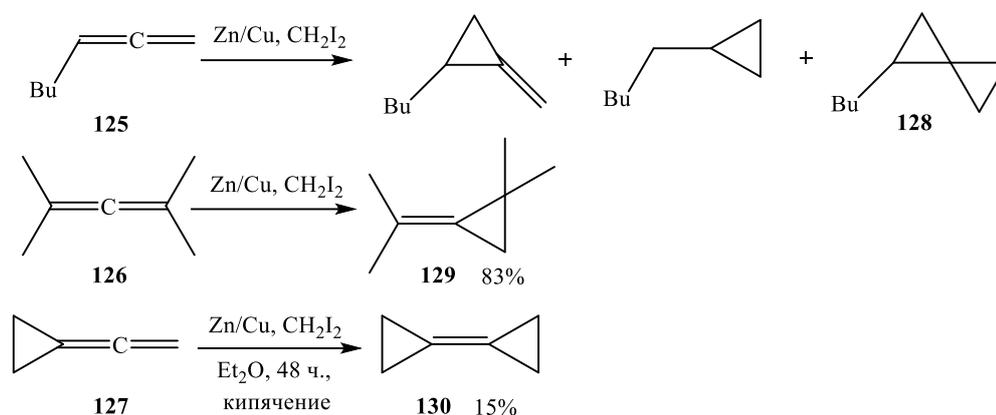


Схема 1.4.45. Аллены в присутствии реагента Симмонса-Смита.

При ультразвуковой активации циклопропанирование винилиденциклопропана **130** проходило с более высоким выходом и давало смесь бициклопропилидена **130** и триангулана **131** [90] (схема 1.4.46).

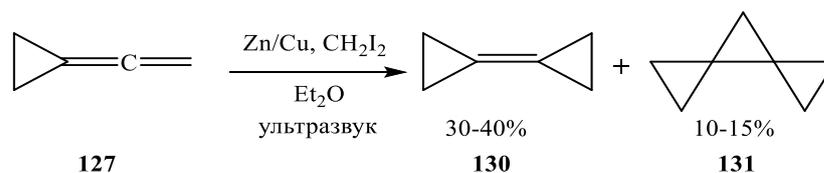


Схема 1.4.46. Циклопропанирование винилиденциклопропана с помощью реагента Симмонса-Смита при ультразвуковой активации.

Циклопропанирование триангуланзамещенного аллена **132** идет предпочтительно по двойной связи с более объемным заместителем с преимущественным образованием метиленициклопропана **133** (35%) и продукта двойного циклопропанирования **134** (46%) [91] (схема 1.4.47).

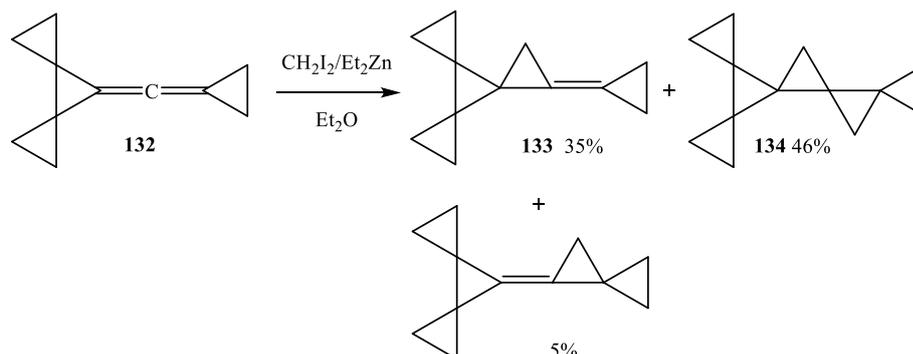


Схема 1.4.47. Циклопропанирование триангуланзамещенного аллена под действием реагента Фурукавы.

Было установлено, что монозамещенные аллены **135 а-с** (*n*-гексилаллен, бензилаллен, фенилаллен) реагируют с CH_2I_2 в присутствии Et_3Al (мольное соотношение реагентов 1:3:3) в растворе дихлорметана при комнатной температуре в течение 8 часов с образованием замещенных спиропентанов **136а-с** с высокими выходами. При использовании 1 эквивалента CH_2I_2 и Et_3Al образовывалась смесь продуктов моно- и дициклопропанирования. Аналогично проходит циклопропанирование циклических алленов (1,2-циклононадиен, 1,2-циклотридекадиен). В случае 1,2-циклононадиена **137** при эквимольном соотношении реагентов удалось селективно с высоким выходом получить продукт моноциклопропанирования - бицикло[7.1.0]дец-1-ен **138а**, что связано, по-видимому, со стерическими затруднениями при вторичном циклопропанировании (схема 1.4.48).

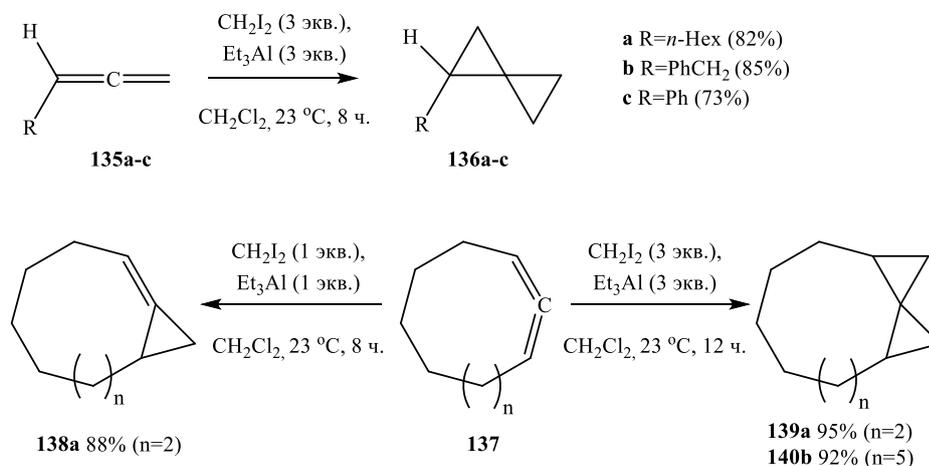


Схема 1.4.48. Монозамещенные и циклические аллены в присутствии 3 мольных эквивалентов CH_2I_2 и Et_3Al дают продукты двойного циклопропанирования.

Взаимодействие α -метилфенилаллена **141** с 3 эквивалентами CH_2I_2 и Et_3Al в растворе CH_2Cl_2 при комнатной температуре в течение 8 часов приводило к образованию 1'-метилспиро(циклопропан-1,2'-индана) **142** с выходом 83% [92] (схема 1.4.49).

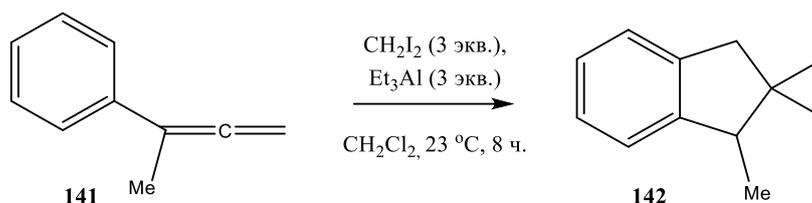


Схема 1.4.49. Реакция α -метилфенилаллена с реагентом $\text{Et}_3\text{Al}/\text{CH}_2\text{I}_2$.

Халек В. (W. Halek) в 1963 году впервые наблюдал образование бициклопропила в качестве побочного продукта при получении винилциклопропана **143** из 1,3-бутадиена в условиях реакции Симмонса-Смита [93] (схема 1.4.50).

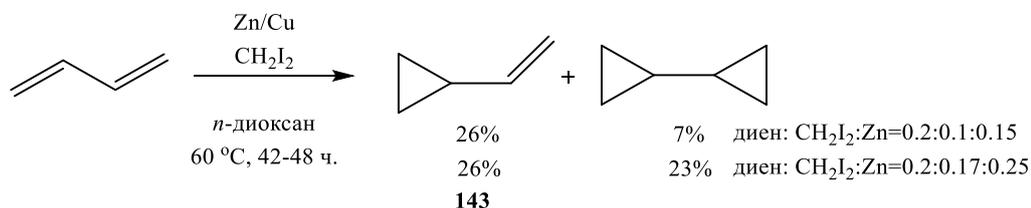


Схема 1.4.50. Циклопропанирование 1,3-бутадиена в условиях реакции Симмонса-Смита.

Позднее реакцию Симмонса-Смита использовали для получения 1,1-дициклопропилциклопропана **144** с умеренным выходом [94] (схема 1.4.51).

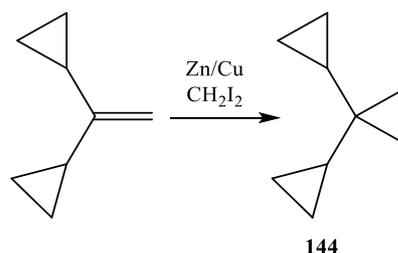


Схема 1.4.51. Реакция циклопропанирования 1,1-дициклопропилэтилена под действием реагента Симмонса-Смита.

Кониа Ж.-М. (Jean-MarieConia) предложил модифицированный метод реакции Симмонса-Смита, заключающийся в использовании цинк-серебряной пары вместо цинк-медной и пиридина для обработки реакционной смеси. Последнее важно в реакции с кремнийорганическими енолами **145** и **146**, которые при обычной обработке могут образовывать циклопропанола и продукты

раскрытия цикла. Следует отметить, что при использовании цинк-медной пары не существенно снижало выход бис-аддукта при аналогичной обработке пиридином [95]–[97] (схема 1.4.52).

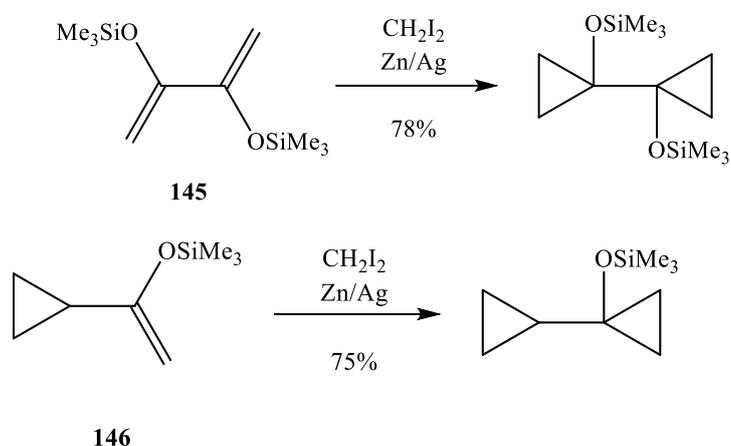


Схема 1.4.52. Двойное циклопропанирование кремнийорганических енолов с реагентом $\text{CH}_2\text{I}_2\text{-Zn/Ag}$.

Позднее Зефиров успешно циклопропанировал кремнийорганический енол **147** реагентом Симмонса-Смита $\text{Zn/Cu-CH}_2\text{I}_2$, хотя детали последующей обработки и выделения продукта не приводятся [98] (схема 1.4.53).

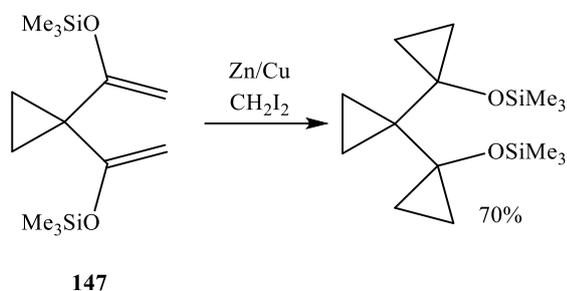


Схема 1.4.53. Образование диспиро[2.0. 3.2]нонанового скелета с помощью реагента Симмонса-Смита.

Превращение кетона **148** под действием *in situ* хлорметиллития в присутствии бромида лития при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ давало циклопропил-циклопропанол **149** с выходом 45% [99] (схема 1.4.54).

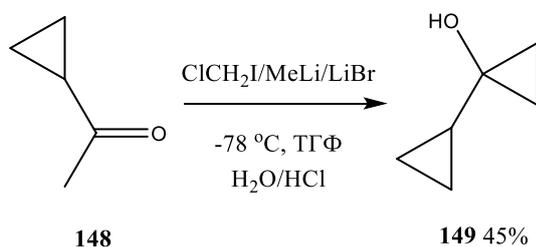


Схема 1.4.54. Циклопропанирование кетона в присутствии хлорметиллития и бромида лития при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Показано, что 2,4-диенолы **150** реагируют с $\text{EtZnCH}_2\text{I}_2$ в дихлорэтане при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ с образованием рацемата бис-циклопропанов **151** и **152** с хорошим выходом (68-80%) и с хорошей диастереоселективностью (5:1 до 95:5) антиизомера **151** [100]. Показано, что в первую очередь циклопропанированию подвергается двойная связь, расположенная в аллильном положении к гидроксигруппе, а стереохимия второго трехчленного цикла определяется влиянием первого кольца и заместителя у двойной связи [101] (схема 1.4.55).

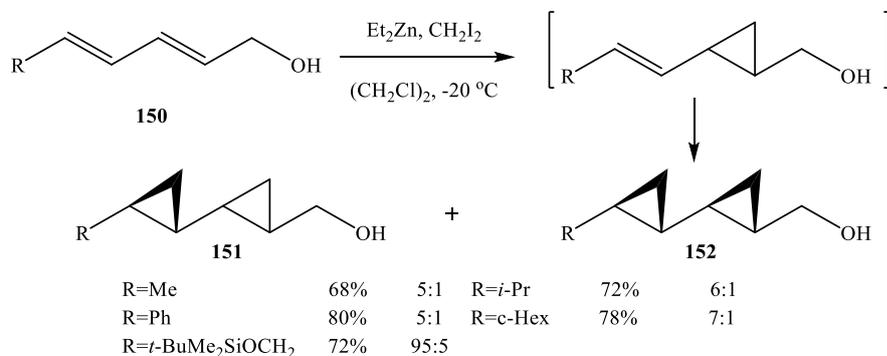


Схема 1.4.55. Реакции 2,4-диенолов с $\text{Et}_2\text{Zn}/\text{CH}_2\text{I}_2$ в дихлорэтане.

Циклопропанирование *E*-диастереомера **153** при стандартных условиях Симмонса-Смита давала дициклопропан **154** с 50% диастереоселективностью [102] (схема 1.4.56).

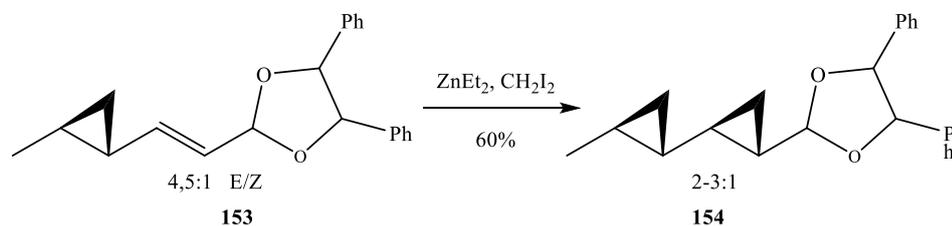


Схема 1.4.56. Циклопропанирование *E*-диастереомера при стандартных условиях Симмонса-Смита.

Эфиры винной кислоты довольно часто используются в качестве промоторов при получении оптически активных соединений из прохиральных субстратов. Возможность применения тартратов в синтезе оптически активных

циклопропанов показана на примере циклопропанирования диенолов **155**. Ямамото и Фудзисава [103], [104] с помощью асимметричного циклопропанирования получили два *син*- и *анти*-бис-циклопропаны. Реакция спирта **155** с диэтилцинком и диодметаном в присутствии L-(+)-диэтилтартрата (DET) или D-(-)-диэтилтартрата давала *син*- и *анти*- бис-циклопропаны **156** (6:1) и **157** (6:1). Напротив, обработка спирта **155** в отсутствие эфиров тартрата давала два бис-циклопропана **156** и **157** (1:1) с 82% выходом [105] (схема 1.4.57).

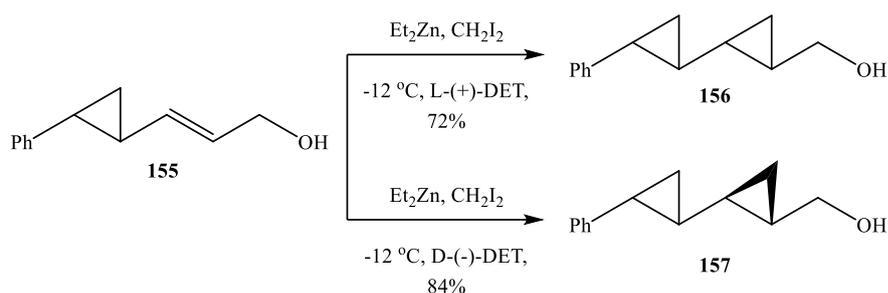


Схема 1.4.57. Реакция спирта с диэтилцинком и диодметаном в присутствии L-(+)-диэтилтартрата (DET) или D-(-)-диэтилтартрата.

В присутствии L-(+)-диизопропилтартрата DiPT преимущественно образуется один изомер **158** (схема 1.4.58).

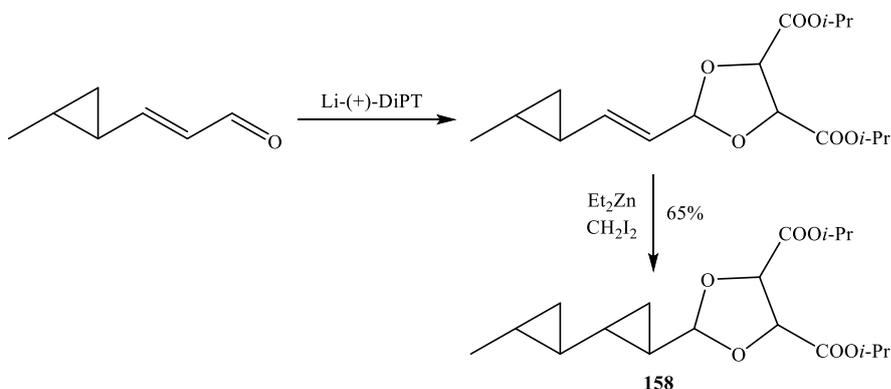


Схема 1.4.58. Циклопропанирование *E*-3-(2-метилциклопропил)акриальдегида в присутствии L-(+)-диизопропилтартрата DiPT.

Известен способ [106], получения полициклопропанового углеводорода **160** взаимодействием спиро[2.4]гепта-4,6-диена **159** с диодметаном в присутствии Zn/Cu пары (схема 1.4.59).

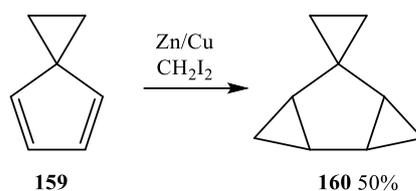


Схема 1.4.59. Взаимодействием спиро[2.4]гепта-4,6-диена с диодметаном в присутствии Zn/Cu пары.

Карбеноид алюминия был успешно применен для циклопропанирования гомоалленового спирта **161**, который под действием реагента $\text{CH}_2\text{I}_2\text{-Me}_3\text{Al}$ был селективно превращен в (2-гидроксиэтил)спиропентан **162** с 71% выходом. Авторы подчеркивают важность использования Me_3Al , поскольку в условиях реакции карбеноиды алюминия, полученные из Et_3Al и $i\text{-Bu}_3\text{Al}$, подвергались разложению. Кроме того, циклопропанирование **142** реагентом Симмонса-Смита дало неудовлетворительный результат [107] (схема 1.4.60).

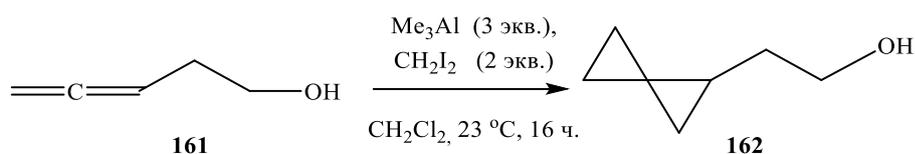


Схема 1.4.60. Циклопропанирование гомоалленового спирта с помощью карбеноидов алюминия в CH_2Cl_2 .

Реакция 2-нонин-1-ола **163** с CH_2I_2 и Et_3Al в среде дихлорметана в течение 3 часов при комнатной температуре дает 1-этил-1'-гексил-1,1'-бис-циклопропан **164** с выходом 77%. Наилучший выход бис-циклопропана получен при проведении реакции в среде дихлорметана и гексана. В эфирных растворителях (тетрагидрофуран, диэтиловый эфир) реакция не проходит [108] (схема 1.4.61).

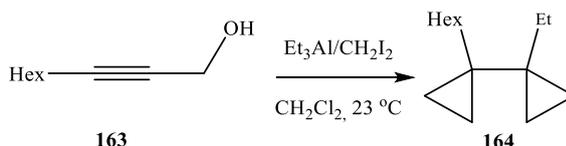


Схема 1.4.61. Реакция 2-нонин-1-ола с CH_2I_2 и Et_3Al в среде дихлорметана.

Следует подчеркнуть существенное отличие между карбеноидами алюминия и цинка, проявляющееся в реакции с пропаргиловыми спиртами

(Схема 4). Так, известно, что в реакции Симмонса-Смита с использованием цинк-медной пары пропаргиловые спирты **165** дают с низкими выходами β-циклопропилкетоны **166** (20-30%) и α,β-ненасыщенные кетоны **167** (6-15%) [109], а в случае применения системы реагентов $\text{CH}_2\text{I}_2\text{-R}_3\text{Al}$ в этой реакции образуются бис-циклопропаны **168** с высоким выходом (схема 1.4.62).

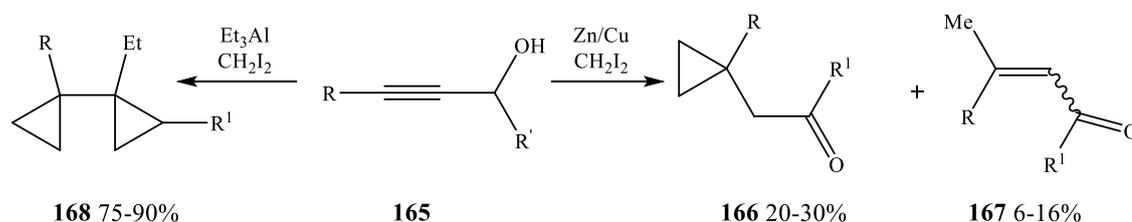


Схема 1.4.62. Различия в реакции циклопропанирования пропаргилового спирта с карбенодидами алюминия и цинка.

Замещенные алкилиденциклопропаны **169** под действием 5 экв. Me_3Al и CH_2I_2 в гексане при комнатной температуре в течение 18 часов с высокой селективностью образуют соответствующие спиропентаны **170** с выходом 62-68% (схема 1.4.63).

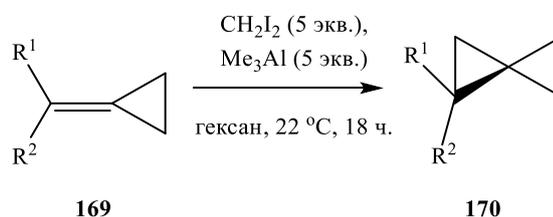


Схема 1.4.63. Циклопропанирование замещенных алкилиденциклопропанов под действием Me_3Al и CH_2I_2 в гексане.

Аналогично проходило превращение циклоалкилидензамещенных метиленикклобутанов **171**, давая трициклические соединения **172**. (схема 1.4.64).

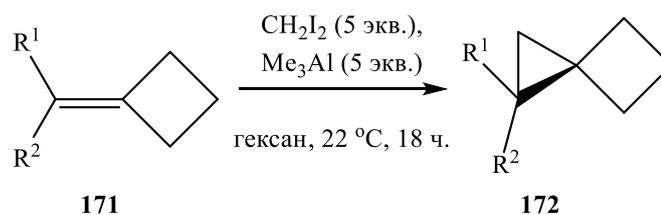


Схема 1.4.64. Реакция циклопропанирования циклоалкилидензамещенных метиленикклобутанов карбенодидами алюминия.

Интересно, что при замене гексана на CH_2Cl_2 взаимодействие (дифенилметилден)циклопропана с 5 экв. Me_3Al и CH_2I_2 привело к получению 4,4-дифенилспиро[2.3]гексана **173** с выходом 78% за 8 часов [110] (схема 1.4.65).

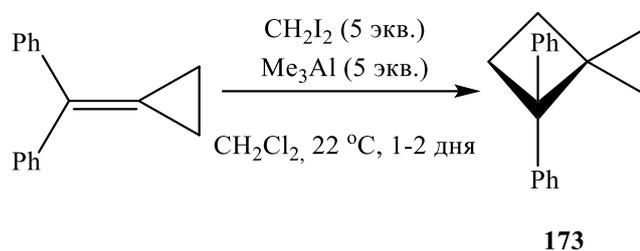


Схема 1.4. 65. Взаимодействие (дифенилметилден)циклопропана с 5 экв. Me_3Al и CH_2I_2 в гексане.

При взаимодействии [2,2']биадамантилидена **174** с 4 экв. Me_3Al и CH_2I_2 в течение 18 часов при комнатной температуре количественно образуется продукт циклопропанирования **175** [111] (схема 1.4.66).

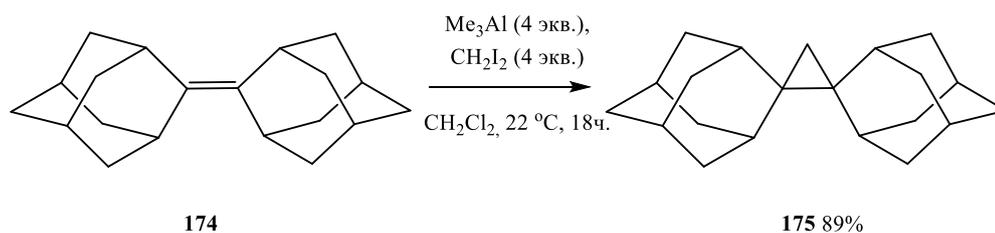


Схема 1.4.66. Циклопропанирование [2,2']биадамантилидена с 4 экв. Me_3Al и CH_2I_2 .

1.5. Заключение по литературному обзору

Таким образом, анализ литературных данных показал, что карбеноиды алюминия проявили уникальную активность по отношению, как к азотсодержащим, так и к пространственно затрудненным олефинам. Это объясняется, главным образом, компактностью карбеноида алюминия относительно карбеноидов цинка, самария или гипотетических карбеноидов палладия, а также высокой Льюисовской кислотностью солей алюминия. Однако с практической точки зрения это преимущество нивелируется дороговизной диодметана, используемого для генерации карбеноидов алюминия.

Экономически выгоднее использование более дешевого диазومتана даже в случае умеренного выхода.

Основные выводы, которые можно сделать из данного литературного обзора, заключаются в том, что: а) использование карбеноидов алюминия решают две фундаментальные проблемы в химии циклопропанов: циклопропанирование азотсодержащих и пространственно затрудненных олефинов; б) необходима разработка более дешевого метода генерации карбеноидов алюминия. Исследованию реакций азотсодержащих и пространственно затрудненных олефинов с карбеноидами алюминия, генерируемыми из диазومتана и галогенидов алюминия, посвящена настоящая диссертационная работа.

ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Два способа генерации карбеноидов алюминия

В 1962 году при смешивании Et_2AlCl с эфирным раствором CH_2N_2 Хоберг впервые получил хлорметил(диэтил)алюминий – первый известный карбеноид алюминия. Двумя годами позднее Миллер Д. предложил другой способ их генерации, заключающийся во взаимодействии Et_3Al с CH_2I_2 . В 1985 году Х. Ямамото и К. Маруока усовершенствовали второй метод, разработав удобную процедуру циклопропанирования олефинов с помощью системы реагентов $\text{R}_3\text{Al}-\text{CH}_2\text{I}_2$ в дихлорметане. Таким образом, только второй метод генерации карбеноида алюминия получил дальнейшее синтетическое развитие, что, по-видимому, связано с большим удобством использования CH_2I_2 . Кроме того, мы предположили, что различие в составе реакционной смеси в ходе образования карбеноида алюминия по первому и второму методу может сказаться как на реакционной способности карбеноидов алюминия, так и на прохождении побочных реакций.

Нами установлено, что при проведении реакции в растворе дихлорметана ($[\text{Et}_3\text{Al}]=0,2 \text{ M}$, $[\text{CH}_2\text{I}_2]=0,2 \text{ M}$), в реакционной массе уже через 5 минут после смешивания не обнаруживали следов исходного диiodметана (Схема 1). Известно, что карбеноиды алюминия термически нестабильны и легко разлагаются. Для грубой оценки количества карбеноида алюминия в реакционную смесь при комнатной температуре добавляли 3 мольных эквивалента октена-1 и перемешивали 2 часа. Согласно ГХ, содержание «активного карбеноида» составляло примерно 83%. При проведении процедуры получения карбеноида при $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ последующее добавление октена-1 приводило к превращению 90% олефина в продукт циклопропанирования. Очевидно, что часть карбеноида алюминия расходовалась на некие побочные процессы. Из анализа спектров ЯМР ^{13}C следует, что в реакционной массе присутствует не только иодэтан, но и 1-иодпропан в соотношении примерно 1:3 по отношению к первому. Данный факт,

с учетом отсутствия газовыделения (контролировали газовольюметрическим методом), свидетельствует о том, что основным маршрутом разложения образующегося карбеноида алюминия является гомологизация иодэтана, что делает невозможным изучение кинетики разложения карбеноида посредством газовольюметрического анализа (схема 2.1.1).

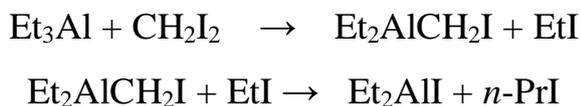


Схема 2.1.1. Образование карбеноида алюминия и его разложение.

Важно отметить, что в процессе циклопропанирования происходит накопление Et_2AlI , что может сказаться на дальнейшем прохождении реакции вследствие: а) разложение нестабильных по отношению к кислотам Льюиса субстратов, б) образование менее реакционноспособных аддуктов ненасыщенных соединений с кислотами Льюиса.

В случае же генерации карбеноидов алюминия с помощью галогенидов алюминия и CH_2N_2 в CH_2Cl_2 , образование побочных продуктов практически не происходит (Схема 2). Однако при взаимодействии эквимольных количеств Et_2AlCl и CH_2N_2 в реакционной массе всегда присутствует избыточный Et_2AlCl , который может оказывать негативное влияние на прохождение реакции. Доля карбеноида алюминия при этом не превышает 75%. Поэтому в большинстве случаев следует использовать 1,5-2 кратный избыток CH_2N_2 по отношению к Et_2AlCl . Согласно исследованию Хоберга [9], избыточный CH_2N_2 расходуется на гомологизацию образующегося карбеноида алюминия, проходящую при внедрении метилена по связи Al-Et. Важное значение имеет растворитель. При использовании эфирного раствора CH_2N_2 реакция циклопропанирования не проходит (схема 2.1.2).

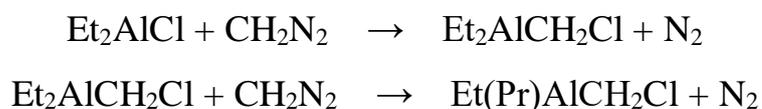


Схема 2.1.2. Гомологизация образующегося карбеноида алюминия.

Таким образом, при обоих способах генерации карбеноида алюминия, выход последнего достаточно высок для использования в синтезе циклопропанов.

2.2. Взаимодействие реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlX}$ со стерически затрудненными олефинами

Ранее в лаборатории ИНК УФИЦ РАН под руководством чл.-корр. РАН Джемилева У.М. была продемонстрирована крайняя эффективность карбеноидов алюминия для циклопропанирования стерически-затрудненных олефинов по сравнению с традиционно используемыми реагентами циклопропанирования на основе CH_2N_2 и карбеноидов цинка. Высокую реакционную способность карбеноидов алюминия в данном случае можно объяснить большей его компактностью по сравнению с карбеноидами цинка, поскольку координационное число алюминия в металлоорганических соединениях соединения не превышает четырех, а для цинка оно может достигать шести. Кроме того, атом цинка обычно связан с объемными эфирными молекулами растворителя, который используется при получении реагента Фурукава, а в случае карбеноидов алюминия в качестве растворителя выступает гексан или CH_2Cl_2 . Это же обстоятельство может обуславливать больший эффективный заряд на атоме алюминия по сравнению с атомом цинка, а значит и большую активность. Однако относительная дороговизна CH_2I_2 , используемого при генерации карбеноида алюминия с помощью триалкилаланов, в значительной степени приуменьшала практическое значение разработанных методов получения труднодоступных циклопропановых соединений. С практической точки зрения diazometановый способ более предпочтителен. С другой стороны оставалось неясным, каким образом может повлиять на ход реакции циклопропанирования высокая Льюисовская кислотность органических галогенидов алюминия. В качестве объекта исследования были выбраны четыре стерически-затрудненных олефина: 2-циклопропилиденадамантан **a**, 2-циклобутилиденадамантан **b**, бициклобутилиден **c** и 2,2'-би(адамантанилиден) **d** [112].

Нами установлено, что реакция 2-циклопропилиденадамантана с 5 эквивалентами CH_2N_2 в растворе CH_2Cl_2 и 5 эквивалентами Et_2AlCl в течение 3 часов при комнатной температуре проходит неселективно с полной конверсией исходного олефина, давая трудноразделимую смесь трех углеводородов. Однако при замене Et_2AlCl на Et_2AlI , который генерировали взаимодействием эквимольных количеств Et_3Al и I_2 в CH_2Cl_2 , 2-циклопропилиденадамантан селективно превращался в продукт циклопропанирования **1a** с выходом 87% без образования сопутствующих продуктов перегруппировки (схема 2.2.3).

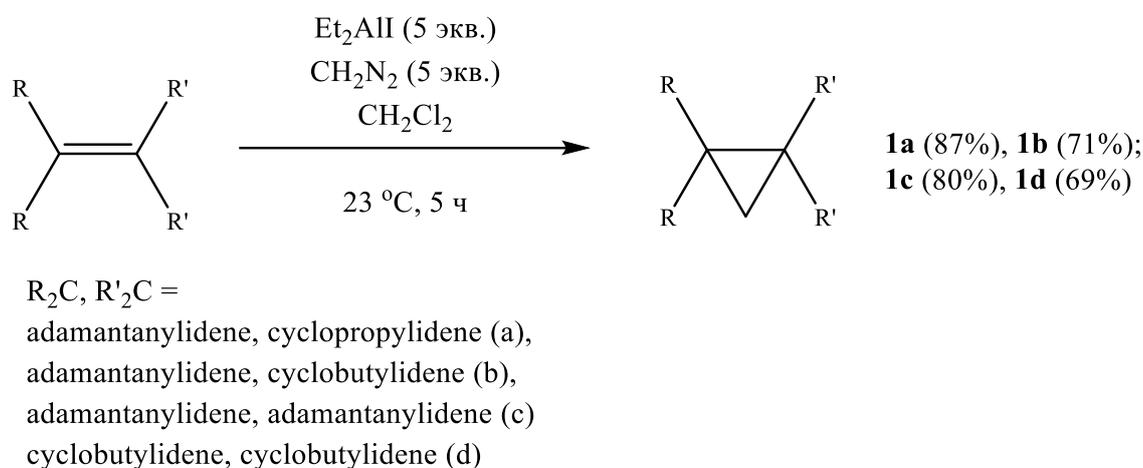


Схема 2.2.3. Реакция циклопропанирования пространственно затрудненных олефинов с Et_2AlI и CH_2N_2 в растворе CH_2Cl_2 .

Аналогичным образом в присутствии Et_2AlI проходит селективное циклопропанирование 2-циклобутилиденадамантана, бициклобутилидена и 2,2'-би(адамантанилидена). Таким образом, реакционная способность карбеноидов алюминия по отношению к стерически-затрудненным олефинам мало зависит от способа генерации. Однако высокая Льюисовская кислотность диэтилалюминийхлорида препятствует его использованию в случае легко перегруппировывающихся полициклических соединений, и в этом случае целесообразно использование диэтилалюминийиодида, обладающего меньшей кислотностью по Льюису.

2.3. Взаимодействие реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlX}$ с замещенными кислород- и азотсодержащими непредельными соединениями

Карбеноиды алюминия, генерируемые из CH_2I_2 и триалкилаланов, хорошо зарекомендовали себя в синтезе циклопропиловых спиртов и аминов из аллиловых спиртов, винилсилиловых эфиров, аллиламинов и енаминов. Замечательной особенностью этих реакций являлось то, что взаимодействие с азотсодержащими ненасыщенными соединениями проходило без побочного образования продуктов *N*-алкилирования. Последняя реакция является серьезным препятствием для получения циклопропиламинов при помощи реагента Симмонса-Смита. В этом плане циклопропанирование карбеноидами алюминия, генерируемыми из диодметана и триалкилаланов, представляет собой хорошую альтернативу реакции Кулинковича-ДеМайера. Однако при диазометановом способе генерации карбеноидов алюминия высокая кислотность галогенидов алюминия может представлять серьезную проблему. Винилсилиловые эфиры и енамины неустойчивы в присутствии сильных кислот Льюиса, а аллиламины могут образовывать с ними малореакционноспособные аддукты. Продолжая исследования по изучению реакционной способности карбеноидов алюминия, генерируемых из CH_2N_2 , мы попытались разработать метод циклопропанирования аллиламинов с помощью реагента на основе диазометана и диэтилалюминийгалогенида [113] (схема 2.3.4).

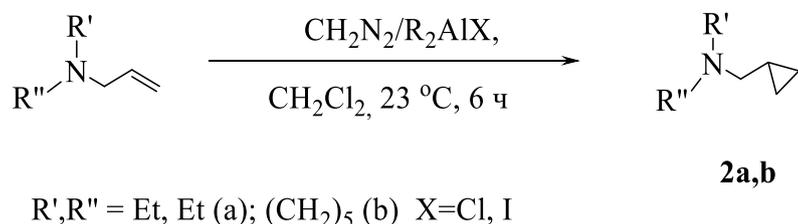


Схема 2.3.4. Циклопропанирование аллиламинов с помощью реагента на основе диазометана и диэтилалюминийгалогенида.

К сожалению, высокого выхода циклопропиламинов **2a,b** нам удалось достичь лишь при использовании многократного избытка CH_2N_2 и Et_2AlCl при условии дробного добавления реагента в течение нескольких часов, что

разительно отличается от результатов, полученных при использовании реагента на основе CH_2I_2 (таблица 2.1).

Таблица 2.1

Зависимость выходов циклопропанов от соотношения исходных реагентов.

№	R'	R''	R_2AlX	CH_2N_2 экв.	R_2AlX экв.	Выход циклопропана	Примечание
1	Et	Et	Et_2AlCl	5	5	55	
2	Et	Et	Me_2AlI	20	7	88	порционно 6 ч
3	Et	Et	Et_2AlI	20	5	40	+ 2 экв. I_2
4	Et	Et	Et_2AlCl	20	7	90	порционно 6 ч
5	Et	Et	Et_2AlCl	20	2	25	
6	Et	Et	<i>i</i> - Bu_2AlI	20	7	40	
7	$(\text{CH}_2)_5$		Et_2AlI	10	3	39	

Причиной этого может быть более высокая концентрация галогенидов алюминия в растворе в случае реакции с диазометаном, что приводит к связыванию значительного количества аллиламина в менее реакционноспособный комплекс. В случае же с CH_2I_2 галогенид алюминия образуется уже после акта циклопропанирования и может быть связан образующимся циклопропиламином. Таким образом, при сопоставлении диiodметанового и диазометанового способа генерации карбеноидов алюминия, в реакции с аллиламинами следует отдать предпочтение первому.

Высокая льюисовская кислотность Et_2AlCl способствует разложению винилсилиловых эфиров в условиях реакции и их циклопропанирование с помощью диазометана проходит удовлетворительно только при условии использования 3 мольных эквивалентов Et_2AlI . Выходы циклопропиловых спиртов **3а-с** и **4** составляют от 63 до 83% (схема 2.3.5).

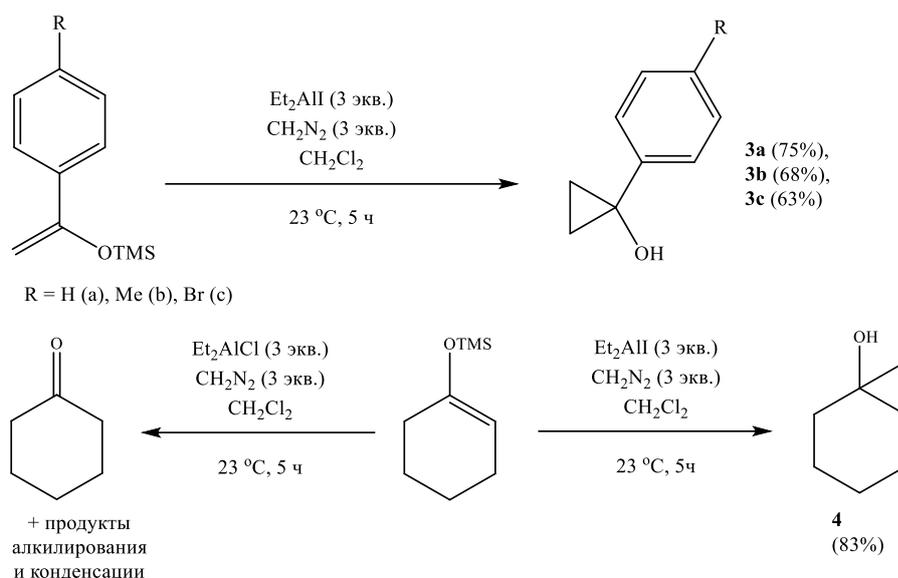


Схема 2.3.5. Циклопропанирование винилсилиловых эфиров с помощью Et_2AlCl и Et_2AlI в присутствии диазометана.

Циклопропанирование 2-октенол-1 проходило с хорошим выходом продукта **5** при использовании 3 мольных эквивалентов Et_2AlI и CH_2N_2 , а реакция циклопропанирования гераниола с 5 мольным эквивалентом данного реагента идет с образованием смеси региоизомеров **6,6'** в соотношении $\sim 1:1$ [114]. В целом, в случае винилсилиловых эфиров и аллиловых спиртов реагент на основе диазометана не имеет преимуществ перед реагентом $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$. (схема 2.3.6).

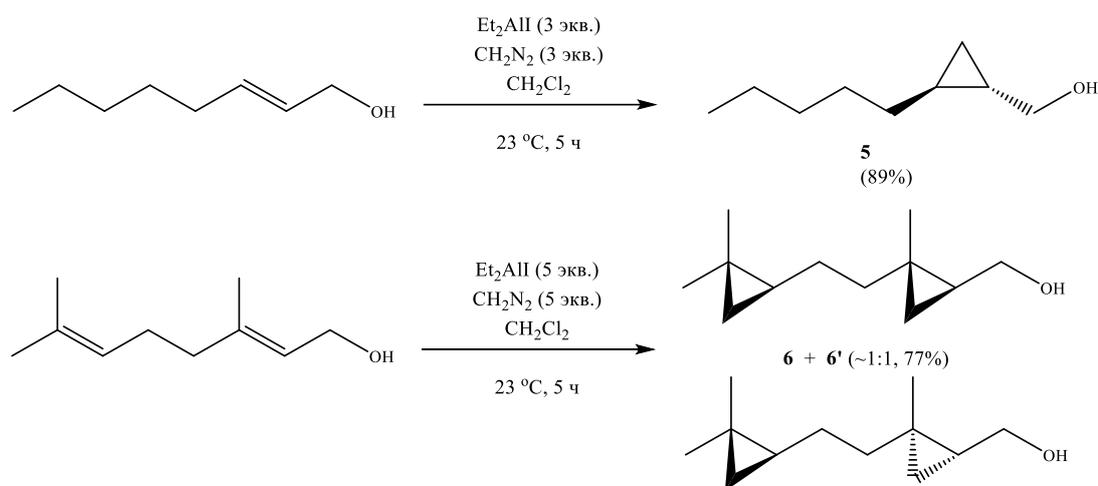


Схема 2.3.6. Циклопропанирование 2-октенол-1 и гераниола с помощью Et_2AlI и CH_2N_2 .

Таким образом, высокая льюисовская кислотность хлорида алюминия представляет серьезную проблему при циклопропанировании замещенных кислород- и азотсодержащих непредельных соединений. Замена Et_2AlCl на Et_2AlI частично решает эту проблему, однако необходимость использования многократного избытка иодида нивелирует все достоинства diazometанового способа генерации карбеноидов алюминия.

2.4. Циклопропанирование замещенных 1-алкенилаланов карбеноидами алюминия

В связи с малой эффективностью использования diazometанового способа генерации карбеноидов алюминия по отношению к циклопропанированию замещенных кислород- и азотсодержащих непредельных соединений, нами была выдвинута идея о синтезе функционально замещенных циклопропанов из циклопропилаланов, получать которые предполагалось циклопропанированием соответствующих алкенилаланов. Известно, что обработка 1-алкенилаланов, с помощью дибромметана в присутствии цинк-медной пары приводит к получению циклопропилаланов с хорошим выходом. То есть, алкенилаланы ведут себя как и ранее изученные нами функционально замещенные олефины, и наличие алюминийорганического заместителя не препятствует циклопропанированию. В этой связи было интересно изучить поведение алкенилаланов в реакции с карбеноидами алюминия, генерируемыми из CH_2I_2 и CH_2N_2 с целью последующей функционализации полученных циклопропилаланов. Важно, что такая функционализация может привести к получению циклопропилгалогенидов, фосфинов и сульфидов, синтез которых из галоген-, фосфор- и серасодержащих олефинов с помощью карбеноидов алюминия неосуществим вследствие различных причин.

Реакции каталитического гидро-, карбо- и циклоалюминирования ацетиленов способны предоставить богатый набор замещенных 1-алкенилаланов. В качестве исходных субстратов нами были использованы продукты Zr-

катализируемого циклоалюминирования 4-октина, 5-децина, *N,N*-диметилгепт-2-ин-1-амина и *N,N*-диметилнон-2-ин-1-амина, Zr-катализируемого метилалюминирования пентина-1 и гексина-1; гидроалюминирования октина-1. Выбор субстратов обусловлен тем, что ранее эти ацетилены были вовлечены в реакцию с реагентом $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$, что позволяло упростить идентификацию продуктов реакции. В первую очередь мы изучили взаимодействие алюминациклопент-2-енов с карбеноидом алюминия, образующимся *in situ* при смешении эквимольных количеств CH_2I_2 и Et_3Al . Нами установлено, что взаимодействие симметричных диалкилзамещенных ацетиленов (4-октин, 5-децин) с 3 мольными эквивалентами Et_3Al при 40 °С в среде гексана в течение 2 часов с последующей обработкой реакционной смеси 4 мольными эквивалентами CH_2I_2 и Et_3Al при комнатной температуре приводит после дейтеролиза к селективному образованию дидейтерованных углеводородов **7a,b**, содержащих в своей структуре тетразамещенный циклопропановый фрагмент [115] (схема 2.4.7).

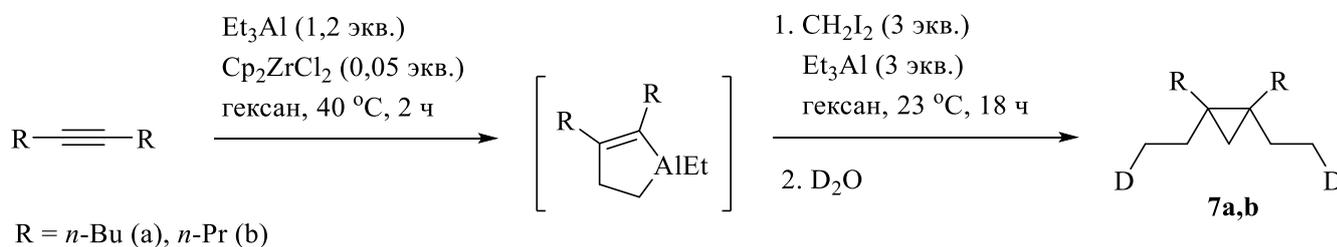


Схема 2.4.7. Взаимодействие алюмоциклопентенов, полученных из симметричных диалкилзамещенных ацетиленов, с реагентом $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$.

В спектрах ЯМР ^{13}C продуктов дейтеролиза **7a,b** наблюдается только один набор сигналов, что свидетельствует об образовании только одного стереоизомера. Идентификация соединений **7a** и **7b** однозначно установлена сравнением с известными параметрами их недейтерированных и монодейтерированных аналогов. Алюминациклопент-2-ены, полученные из замещенных пропаргиламинов (*N,N*-диметилгепт-2-ин-1-амина, *N,N*-диметилнон-

2-ин-1-амин), также хорошо реагируют с реагентом $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$, давая после дейтеролиза дидейтерованные ненасыщенные амины **8a,b** (схема 2.4.8).

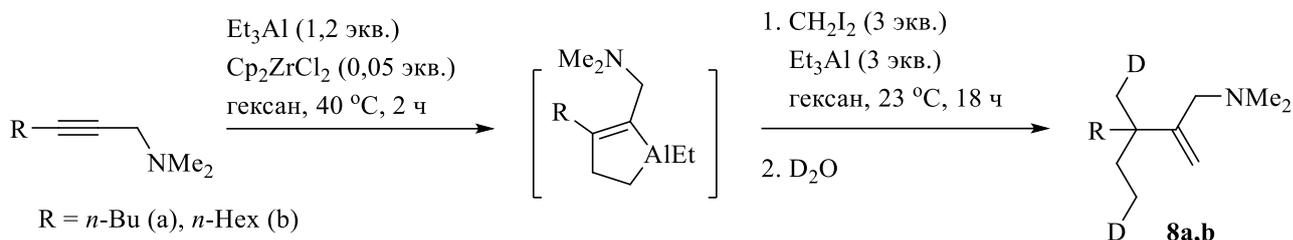


Схема 2.4.8. Взаимодействие алюминациклопент-2-енов, полученных из замещенных пропаргиламинов, с реагентом $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$.

Реакция 1-алкенилаланов, полученных Zr-катализируемым метилалюминированием терминальных ацетиленов (1-пентин, 1-гексин), с реагентом $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ селективно давала после дейтеролиза монодейтерированные углеводороды **9a,b**, содержащие в своей структуре монозамещённые циклопропановые фрагменты (схема 2.4.9).

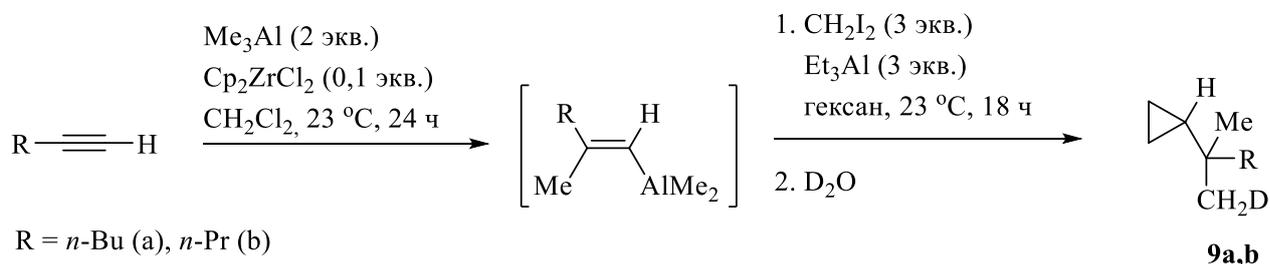


Схема 2.4.9. Взаимодействие 1-алкенилаланов, полученных Zr-катализируемым метилалюминированием терминальных ацетиленов, с реагентом $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$.

Однако при замене Et_3Al на Me_3Al образовался исключительно иодзамещенный циклопропан **10**. При дейтеролизе реакционной смеси не наблюдалось образование дейтерозамещенного циклопропана, что указывает на отсутствие Al-C связей в продукте реакции (схема 2.4.10).

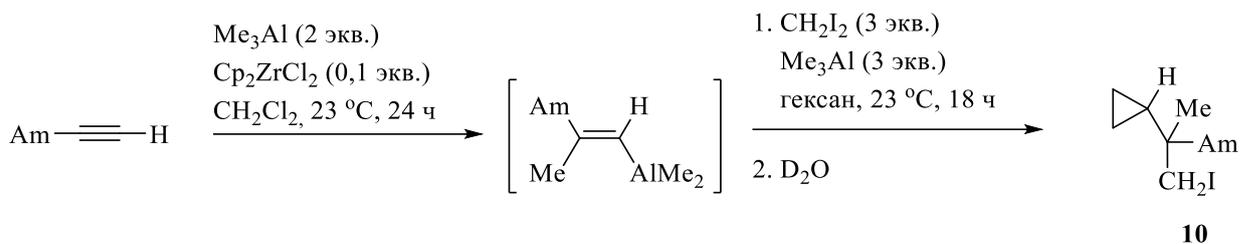


Схема 2.4.10. Взаимодействие 1-алкенилаланов, полученных Zr-катализируемым метилалюминированием терминальных ацетиленов, с реагентом $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Me}_3\text{Al}$.

Наши попытки вовлечь 1-алкенил(диизобутил)алан, полученный гидроалюминированием 1-децина с помощью ДИБАГ, в реакцию с $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ не увенчались успехом. Из реакционной среды после ее дейтеролиза был выделен только (*1E*)-децен-*1d*. На первый взгляд, в замешательство приводит не только неожиданная структура продуктов реакции, но и резкие отличия в характере превращений в ряду 1-алкенилаланов (схема 2.4.11).

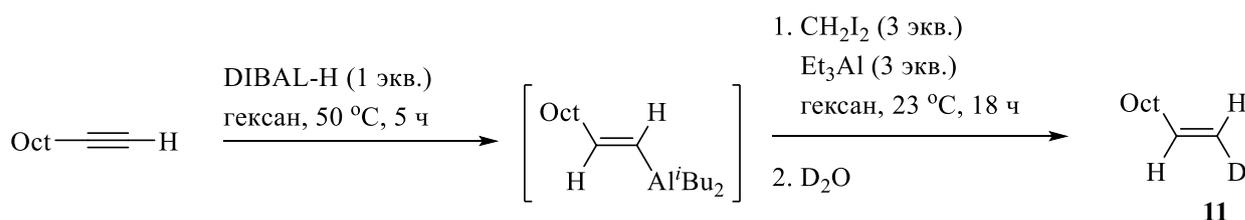


Схема 2.4.11. Реакция 1-алкенил(диизобутил)алана, полученного гидроалюминированием 1-децина с помощью ДИБАГ, с реагентом $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$.

Таким образом, взаимодействие 1-алкенилаланов с CH_2I_2 и Et_3Al проходит сложным и нетривиальным образом. На основании литературных и собственных экспериментальных данных нами предложен вероятный механизм реакции, начальной стадией которой является генерация иодметил(диэтил)алюминия. [11], [30] (схема 2.4.12).

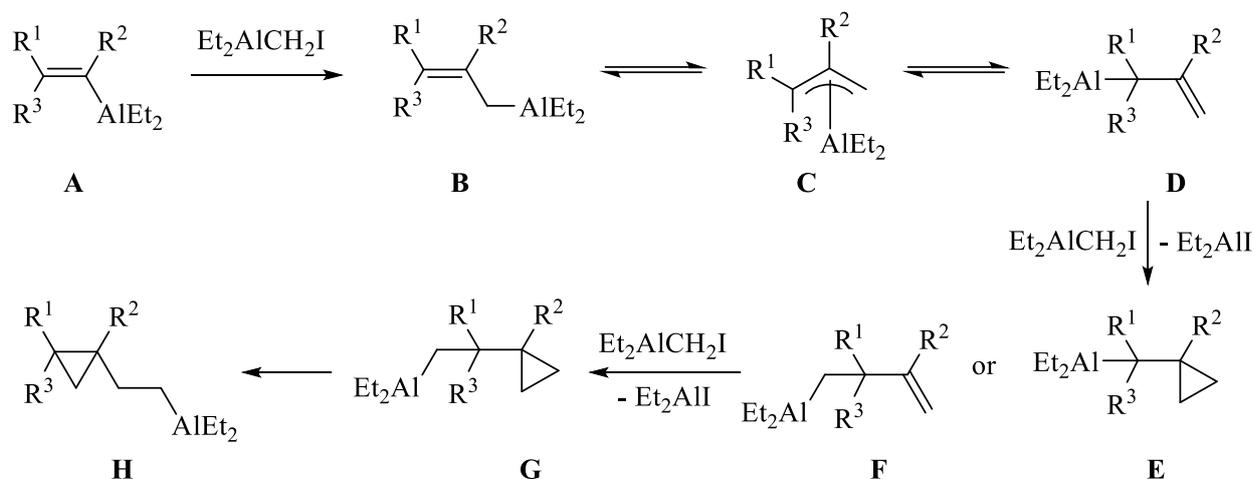


Схема 2.4.12. Предполагаемый механизм взаимодействия алкенилаланов с карбеноидами алюминия.

Дальнейшее взаимодействие карбеноида алюминия с замещенным алкенилаланом **A** может проходить по трем возможным маршрутам: а) циклопропанирование двойной углерод-углеродной связи; б) внедрение метилена по Al-C(sp²) связи; в) внедрение метилена по Al-C(sp³) связи. Так, карбеноид цинка, генерируемый из CH₂Br₂ и Zn(Cu), реагирует с 1-алкенил(диизобутил)аланом по первому маршруту (а), давая циклопропилаланы. Однако для триалкилаланов характерной является реакция внедрения метилена по Al-C связи под действием карбеноидов алюминия. Поэтому можно ожидать, что в случае 1-алкенилаланов эти два процесса будут конкурировать друг с другом. Известно, что циклопропанирование три- и тетразамещенных алкенов происходит гораздо медленнее, нежели внедрение метилена по моно- или дизамещенной двойной связи. По нашему мнению, стерический фактор играет значительную роль при циклопропанировании алкенов. Поэтому вполне вероятна ситуация, когда константа скорости внедрения метилена по Al-C связи будет превышать константу скорости циклопропанирования три- и тетразамещенной C=C связи. При этом алкенильный заместитель является более нуклеофильным по сравнению с алкильным вследствие поляризации двойной связи под действием атома алюминия. Согласно предложенной схеме, в отсутствие значительных

стерических препятствий 1-алкенилаланы селективно реагируют с электрофилами по Al-C(sp²) связи. Образующееся при этом аллильное соединение алюминия **B** может претерпевать аллильную перегруппировку через интермедиат **C** и находиться в равновесии с аллильным соединением **D**. Дальнейшая эволюция рассматриваемой системы связана с наличием в интермедиате **D** реакционно-способной 1,1-дизамещенной C=C связи, что приводит к его циклопропанированию избытком карбеноида алюминия в соединение **E** и смещению равновесия в сторону образования интермедиата **D**. Двойная углерод-углеродная связь в интермедиате **B** менее активна вследствие ее большей замещенности. Однако анализируя эксперимент с замещенными пропаргиламинами можно предположить, что в случае дезактивированной двойной связи внедрение метилена будет проходить по связи между атомом алюминия и четвертичным атомом углерода. Легкость данного превращения могла бы быть обусловлена большей электронной плотностью на четвертичном атоме углерода. Нам не удалось найти прямой аналогии этой стадии в литературе, однако ранее эта гипотеза была использована для объяснения превращения терминальных и дизамещенных ацетиленов в три- и тетразамещенные циклопропаны под действием Et₃Al и CH₂I₂. Взаимодействие еще одного эквивалента карбеноида алюминия с интермедиатом **E** или **F** приводит к соединению **G**, содержащему 1,1-дизамещенный циклопропановый фрагмент. Движущей силой последующей 2-циклопропилэтильной перегруппировки является более высокая термодинамическая стабильность образующегося замещенного циклопропана **H**.

Предложенная схема разумно описывает образование всех трех типов продуктов дейтеролиза **7-9**. Аналогичные по структуре соединения были получены ранее при взаимодействии моно- и дизамещенных ацетиленов с триалкилаланами и CH₂I₂. Образование интермедиатов **D-H** вполне вписывается в предложенную в раннем исследовании схему. Экспериментальным базисом схемы является впервые обнаруженное нами явление 2-циклопропилэтильной перегруппировки в ряду алюминийорганических соединений (схема 2.4.13).

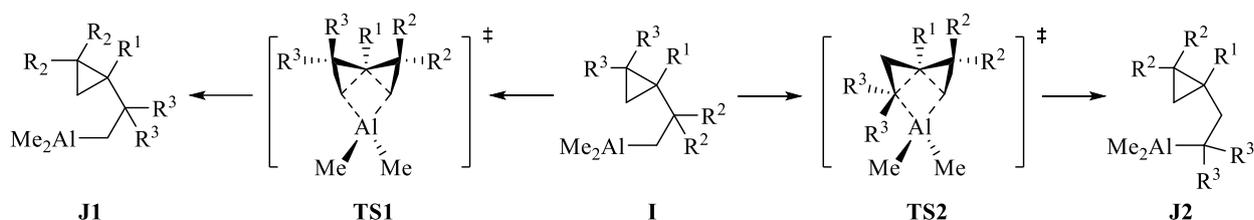


Схема 2.4.13. 2-Циклопропилэтильная перегруппировка алюминийорганических соединений.

Нужно отметить, что ранее в металлоорганической химии данный феномен не наблюдался и изучаемая реакция представляет уникальный пример этого превращения. Более того, опубликовано исследование, в котором изучалась возможность перегруппировки 2-циклопропилэтильных магнийорганических соединений различного строения в различных растворителях и в ходе которого не удалось осуществить такое превращение, хотя авторы и сделали замечание о преждевременности вывода о невозможности 2-циклопропилэтильной перегруппировки. Вычисленные методом B3LYP/6-31G(d,p) значения стандартной свободной энергии образования ряда замещенных циклопропанов показывают, что формирование более замещенного циклопропанового соединения из менее замещенного является энергетически выгодным процессом (таблица 2.2).

Таблица 2.2

Значения стандартной свободной энергии образования ряда замещенных циклопропанов

R ¹	R ²	R ³	$\Delta G_{f, 298}^0(\mathbf{I}),$ Hartrees	$\Delta G_{f, 298}^0(\mathbf{J1}),$ Hartrees	$\Delta G_{f, 298}^0(\mathbf{J2}),$ Hartrees	$\Delta G_{f, 298}^0(\mathbf{TS1}),$ Hartrees	$\Delta G_{f, 298}^0(\mathbf{TS2}),$ Hartrees
H	Me	H	-596.62772	-596.63633	-596.63633	-596.56865	-596.56865
H	H	Me	-596.63633	-596.62772	-596.62105	-596.56865	-596.56041
Me	Me	H	-635.91515	-635.92257	-635.92257	-635.86305	-635.86305
Me	H	Me	-635.92257	-635.91515	-635.90801	-635.86305	-635.85868
H	H	Ph	-980.01368	-980.01368	-980.00419		

H H CF₃* -855.07010 -855.0796 -855.0753

Можно полагать, что 2-циклопропилэтильная перегруппировка не является уникальным явлением, имеющим отношение только к изучаемой реакции превращения ацетиленов, а является новым общим феноменом в металлоорганической химии, движущей силой которого может являться как стабилизация циклопропанового кольца, так и стабилизация карбоаниона.

Оставалась неясной причина устойчивости 1,1-дизамещенных циклопропанов, полученных при карбоалюминировании терминальных ацетиленов. Ранее нами наблюдалось легкое превращение терминальных ацетиленов в тризамещенные циклопропаны при взаимодействии терминальных ацетиленов с Et₃Al и CH₂I₂. Можно предположить, что в нашем случае наличие эквимольного количества цирконоценового комплекса в реакционной массе может повлиять на процесс 2-циклопропилэтильной перегруппировки, связывая алюминий в Zr,Al-биметаллические комплексы.

Образование иодзамещенного циклопропана **10** можно объяснить теми же причинами, что обуславливали получение иодциклопропанов при взаимодействии моно- и дизамещенных ацетиленов с Me₃Al и CH₂I₂. Дело в том, что скорость образования карбеноида алюминия в случае Me₃Al существенно ниже, чем в реакции CH₂I₂ с Et₃Al. При взаимодействии эквимольных количеств CH₂I₂ и Et₃Al в растворе дихлорметана при комнатной температуре, по данным газовой хроматографии уже через пять минут CH₂I₂ не обнаруживался в реакционной массе, поскольку превращался в карбеноид алюминия. В случае же Me₃Al, конверсия CH₂I₂ составляла лишь 73% через 2 часа. Данный результат можно объяснить большей склонностью Me₃Al к образованию димера (Me₃Al)₂ и, следовательно, меньшей концентрацией мономерного Me₃Al. Так, Me₃Al, в отличие от Et₃Al, в газовой фазе полностью находится в димерном состоянии. Таким образом, получающееся в ходе реакции циклопропансодержащее алюминийорганическое соединение реагирует с непревратившимся к этому моменту CH₂I₂, давая иодциклопропаны.

Таким образом, нами установлено, что взаимодействие замещенных 1-алкенилаланов, полученных карбо- и циклоалюминированием моно- и диалкилзамещенных ацетиленов, с CH_2I_2 и Et_3Al приводит к селективному образованию ди- и тетразамещенных циклопропанов. Алкенилаланы, полученные циклоалюминированием замещенных пропаргиловых спиртов, под действием CH_2I_2 и Et_3Al превращаются в замещенные аллиламины. Кроме того, получен фундаментально значимый результат, заключающийся в обнаружении впервые наблюдаемой каскадной аллильной и 2-циклопропилэтильной перегруппировки алюминийорганических интермедиатов, приводящей к селективному образованию замещенных циклопропанов с хорошим выходом.

Большой практический интерес для нас представляло взаимодействие алкенилаланов с карбеноидами алюминия, генерируемыми из Et_2AlCl и CH_2N_2 , которое ранее не изучалось. Нами установлено, что взаимодействие 5-децина с 3 мольными эквивалентами Et_3Al при $40\text{ }^\circ\text{C}$ в среде гексана в течение 2 часов с последующей обработкой реакционной смеси примерно 5 мольными эквивалентами $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{Cl}$, полученного при добавлении Et_2AlCl к раствору CH_2N_2 в CH_2Cl_2 , при комнатной температуре приводит после дейтеролиза к селективному образованию дидейтерованного углеводорода **7a** (схема 2.4.7). Алюминациклопент-2-ен, полученный из *N,N*-диметилнон-2-ин-1-амина также хорошо реагирует с вышеописанным реагентом $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlCl}$, давая после дейтеролиза дидейтерованный ненасыщенный амин **8b** (схема 2.4.8). Реакция 1-алкенилалана, полученных Zr-катализируемым метилалюминированием 1-гексина с реагентом $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlCl}$ селективно дает после дейтеролиза монодейтерированный углеводород **9a**, содержащий в своей структуре монозамещенный циклопропановый фрагмент (схема 2.4.14).

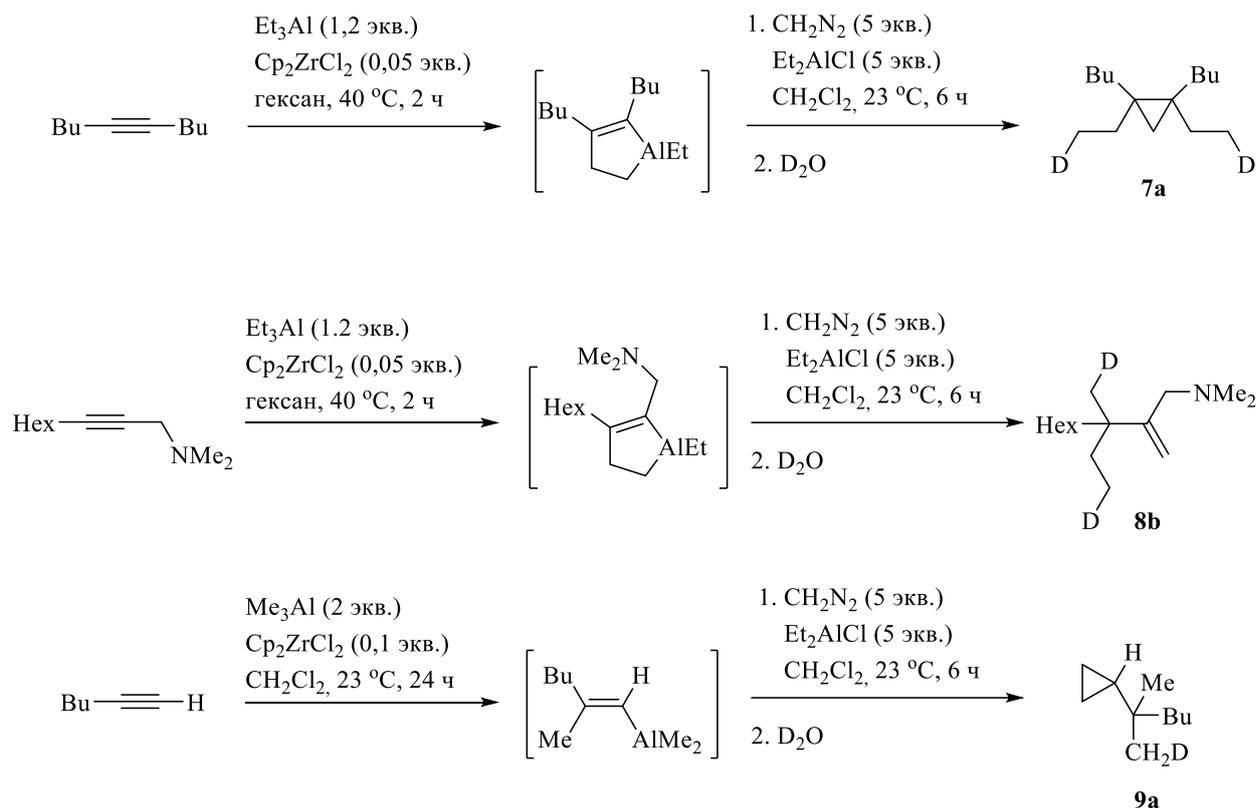


Схема 2.4.14. Реакции алкенилаланов с реагентом CH_2N_2 и Et_2AlCl .

Таким образом, способ генерации карбеноида алюминия не влиял на характер реакции с алкенилаланами, приводящий к селективному синтезу циклопропансодержащих алюминийорганических соединений. Несомненно, что функционализация последних послужит удобным методом синтеза галоген-, фосфор- и серазамещенных циклопропанов.

2.5. Циклопропанирование циклопентадиеновых углеводородов карбеноидами алюминия

Помимо синтеза функционально замещенных циклопропанов, карбеноиды алюминия оказались чрезвычайно полезны и при получении полициклических полициклопропановых соединений из стерически затрудненных олефинов. Так, только с помощью карбеноидов алюминия удалось циклопропанировать алкилиденциклопропаны и алкилиденциклобутаны. Способность солей алюминия расщеплять углерод-углеродную связь в неактивированных циклопропанах

вылилась в разработку уникального метода получения спирогексанов из метиленциклопропанов или спиропентанов. Логичным продолжением этого направления являлось бы изучение взаимодействия карбеноидов алюминия с полиенами различной структуры. Кроме того, циклопропанирование полиенов является элегантным подходом для прямого получения полициклопропановых соединений. Специфика циклопропанирования сопряжённых полиенов связана с пониженной электронной плотностью на двойной углерод-углеродной связи в линейных полиенах вследствие сопряжения по сравнению с несопряженными полиенами. В случае циклических полиенов серьезную проблему представляет пространственная доступность двойных связей в ходе многократного циклопропанирования. На примере алленов было продемонстрировано, что карбеноиды алюминия эффективны при циклопропанировании 1,2-диенов. В связи с этим мы предположили, что карбеноиды алюминия проявят высокую активность в синтезе полициклопропанов из 1,3-сопряженных полиенов. В связи с тем, что ранее такая реакция была не известна, мы изучили взаимодействие линейных и циклических диенов с карбеноидами алюминия генерируемыми и из реагента $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$, и из $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlCl}$.

Уже в первых экспериментах нами было обнаружено, что 1,4-дифенилбута-(1*E*,3*E*)-диен, циклогептатриен и циклооктатетраен инертны по отношению к карбеноиду алюминия, полученному смешением 4 мольных эквивалентов Et_3Al и CH_2I_2 . Все наши попытки инициировать реакцию за счет повышения температуры до 50 °С и использования растворителей различной природы (гексан, CH_2Cl_2) оказались безуспешны. В то же время спиро[2.4]гепта-4,6-диен – производное циклопентадиена - легко реагировал с 4 эквивалентами Et_3Al и CH_2I_2 при комнатной температуре в гексане, давая за 6 часов спиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] **12** – продукт полного циклопропанирования с выходом 88% [116] (схема 2.5.15).

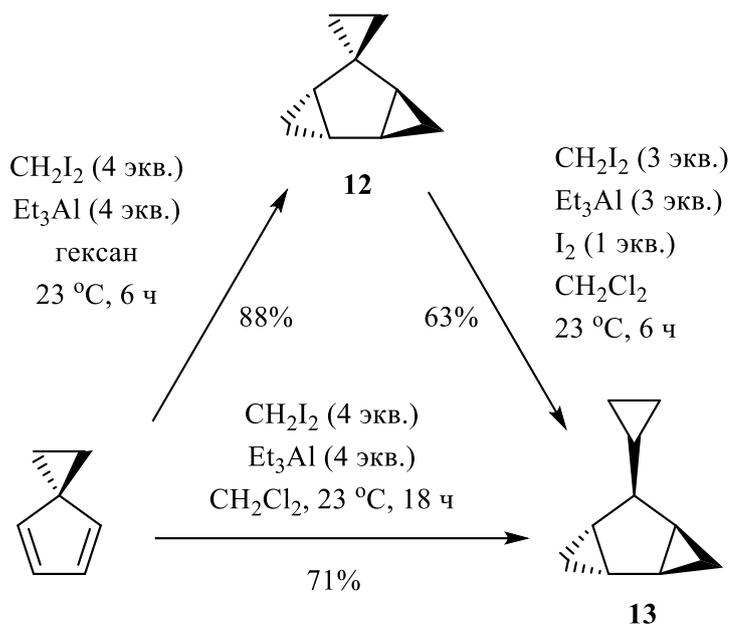


Схема 2.5.15. Циклопропанирование спиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] с реагентом $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ в хлористом метиле и в гексане.

Транс-конфигурация циклопропановых фрагментов при циклопентановом кольце была установлена анализом ЯМР спектров.

Нужно отметить, что используемые в настоящее время методы получения спиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептана] **12** неудовлетворительны из-за невысокого выхода и использования палладия (схема 2.5.16).

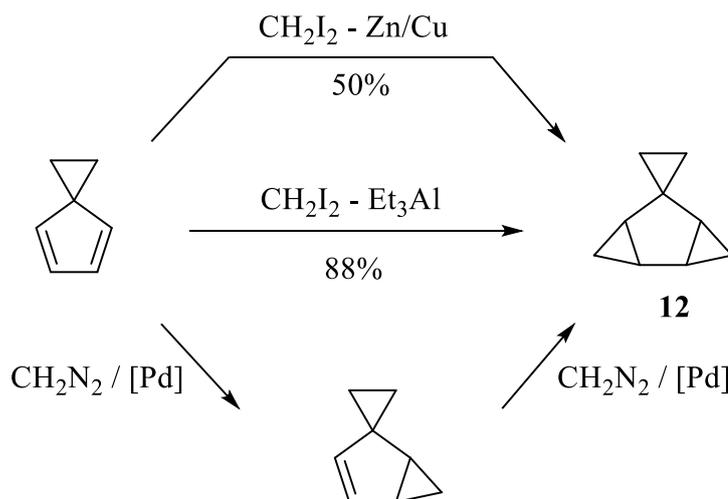


Схема 2.5.16. Методы получения спиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептана] с помощью $\text{CH}_2\text{N}_2/[\text{Pd}]$, $\text{CH}_2\text{I}_2\text{-Zn/Cu}$ и $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$.

При увеличении времени проведения реакции до 18 часов в следовых количествах был обнаружен спиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] **13** (схема 2.5.15), который как мы предполагаем может получаться при перегруппировке соединения **12** в 5-винилтрицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан с последующим циклопропанированием двойной углерод-углеродной связи (схема 2.5.17).

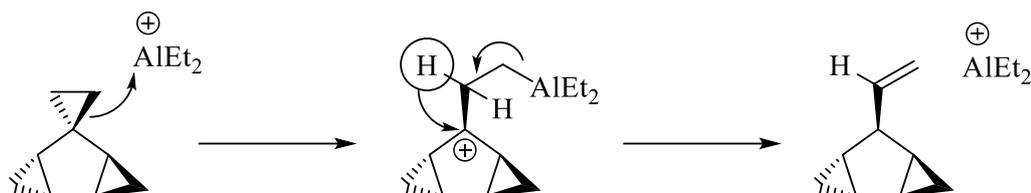


Схема 2.5.17. Первый пример циклопропил-аллильной перегруппировки неактивированных циклопропанов под действием соли непереходного металла.

Мы полагаем, что перегруппировка спиросоединения **12** катализируется диэтилалюминиййодидом, образующимся в процессе циклопропанирования трех ненасыщенных связей. Можно ожидать, что циклопропил-аллильная перегруппировка в данном случае имеет карбокатионную природу и лучше проходит в растворителе с высокой диэлектрической проницаемостью, таком как дихлорметан ($\epsilon=8.93$ при 25 °С). Мы обнаружили, что реакция спиро[2.4]гепта-4,6-диена с 4 эквивалентами Et_3Al и CH_2I_2 при комнатной температуре в CH_2Cl_2 давала через 18 часов трициклопропановое соединение **13** с выходом 71% с полной конверсией исходного циклического диена. Мы предположили, что увеличение количества иодида алюминия в реакционной смеси значительно увеличит скорость циклопропил-аллильной перегруппировки. Действительно, добавление 1 эквивалента иода позволило сократить время проведения реакции до 6 часов. Более того, добавка иода позволила провести непосредственное превращение спиросоединения **12** в трициклопропановое соединение **13** с выходом 63% за 6 часов (схема 2.5.15).

Хотя сама циклопропил-аллильная перегруппировка является хорошо известной, разрыв углерод-углеродной связи в *бис*-циклопропанах под действием галогенидов алюминия не является тривиальным процессом. Согласно

предполагаемой схеме (схема 2.5.17), электрофильная атака алюминийорганического катиона Et_2Al^+ проходит по метиленовому атому углерода *гем*-дизамещенного циклопропанового кольца, давая интермедиатный карбокатион. Положительный заряд атома углерода в последнем эффективно делокализован двумя циклопропильными группами. Известно, что циклопропановое кольцо взаимодействует с положительно-заряженным атомом углерода в большей степени, нежели фенильная группа. Последующий перенос атома водорода с метиленового атома углерода и элиминирование $\text{Et}_2\text{Al}(+)$ -катиона приводят к образованию винильного производного, циклопропанирование которого избытком карбеноида алюминия дает трициклопропановое соединение **13**.

Таким образом, среди испытанных нами полиненасыщенных углеводородов с сопряженной системой двойных связей только спиро[2.4]гепта-4,6-диен проявил активность по отношению к реагенту $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$, что может быть обусловлено компланарностью сопряженных двойных связей. Согласно расчетам методом V3LYP/6-31G(d,p), в спиро[2.4]гепта-4,6-диене диэдральный угол между плоскостями двойных углерод-углеродных связей составляет 0° , в циклогептатриене - 30° , а в циклооктатетраене - 53° . Кроме того, расчеты показывают, что компланарное расположение двойных связей в *s-транс*-1,3-бутадиене способствует реакции циклопропанирования с помощью $\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{I}$ за счет мезомерного эффекта двойной связи в переходном состоянии (Рис. 1). Так, длина одинарной углерод-углеродной связи уменьшается с $1,458 \text{ \AA}$ в *s-транс*-1,3-бутадиене до $1,449 \text{ \AA}$ в переходном состоянии (рис. 2.5.3).

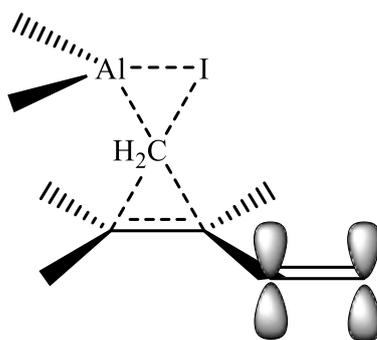


Рисунок 2.5.3. Мезомерный эффект двойной углерод-углеродной связи.

Предварительный расчет и оценка диэдральных углов может выявить наиболее активные полиены в реакции с карбеноидами алюминия. В связи с этим наше внимание было сфокусировано на фульвенах. Наличие трех компланарных двойных связей может позволить получить полициклопропановое соединение с тремя циклопропановыми кольцами в молекуле в одну стадию.

Нами обнаружено, что фульвен, полученный из циклопентадиена и ацетона, реагировал с 4 эквивалентами Et_3Al и CH_2I_2 при комнатной температуре в гексане, давая за 6 часов продукт тройного циклопропанирования **14a** (таблица 2.3) с высоким выходом 87% [117] (схема 2.5.18).

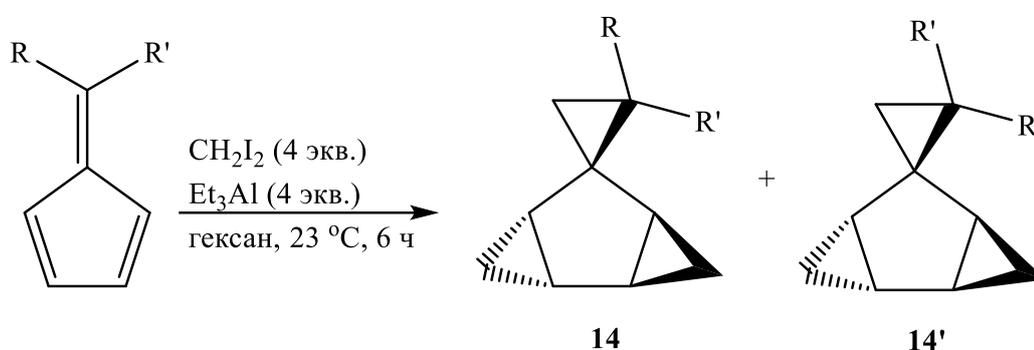


Схема 2.5.18. Взаимодействие фульвенов с реагентом $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$.

Методом NOESY была установлена *транс*-конфигурация циклопропановых фрагментов при циклопентановом кольце. Аналогичным образом реагировали фульвены, полученные реакцией циклопентадиена с метилциклопропилкетонем, ацетофеноном, циклопентанолоном, циклогексанолоном, адамантанолоном, 4-метилбензальдегидом и бутиральдегидом. В случае несимметричных 6,6-дизамещенных фульвенов образуется смесь диастереомерных тетрациклических углеводов **14b,c** и **14'b,c** в соотношении ~1:1 (таблица 2.3).

Таблица 2.3

Выход и соотношение образованных фульвенов под действием реагента $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$.

	R	R'	Общий выход 14 и 14'	Соотношение 14:14'
a	Me	Me	87	-
b	Me	<i>cyclo</i> -Pr	80	1:1
c	Me	Ph	77	1:1
d	(CH ₂) ₄		85	-
e	(CH ₂) ₅		90	-
f	2-adamantylidene		87	-
g	<i>p</i> -Tol	H	75	1:1
h	Pr	H	70	1:1

Однако в случае 6,6-дифенилзамещенного фульвена получался только продукт двойного эндоциклического циклопропанирования **15** с выходом 83%, что связано с неблагоприятным стерическим и электронным эффектом двух фенильных заместителей. Для соединения **15** были получены кристаллы, которые охарактеризовали методом рентгеноструктурного анализа (схема 2.5.19, рис. 2.5.4).

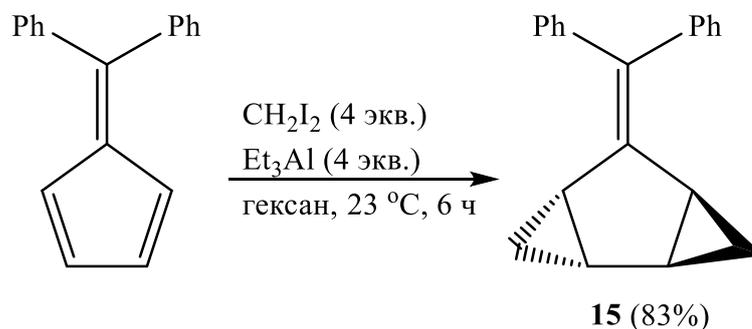


Схема 2.5.19. Взаимодействие 6,6-дифенилзамещенного фульвена с реагентом $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$.

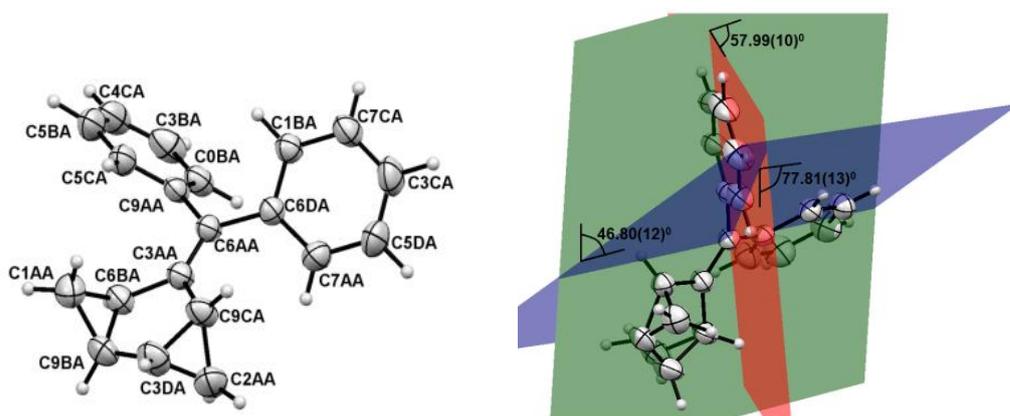


Рисунок 2.5.4. Молекулярная структура соединения **15**.

Нужно отметить, что при взаимодействии 6-метил-6-циклопропилфульвена с CH_2N_2 в присутствии каталитических количеств $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ образовывался только продукт двойного циклопропанирования с 90% выходом. Проведенное нами циклопропанирование цикlopента-2,4-диен-1-илиденциклогексана с помощью 4 мольных эквивалентов реагента Фурукава ($\text{Et}_2\text{Zn}/\text{CH}_2\text{I}_2$) привело к получению трициклопропанового соединения **14e** с выходом только 8%. Основным продуктом реакции является продукт двойного циклопропанирования, который получался с выходом 42% при конверсия фульвена не более 60%. Более того, использование 8 мольных эквивалентов реагента Фурукава ($\text{Et}_2\text{Zn}/\text{CH}_2\text{I}_2$) привело к увеличению в реакционной массе только доли продукта двойного циклопропанирования без увеличения содержания трициклопропанового соединения **14e**. При использовании реагента $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ нам удалось вовлечь в реакцию все три двойные связи вышеупомянутых фульвенов, получив трициклопропановые соединения **14b**, **14'b** и **14e** с 80-90% выходом. Таким образом, несмотря на инертность циклогептатриена, 1,5-циклооктадиена и циклооктатетраена по отношению к карбеноиду алюминия, последний проявил большую активность в циклопропанировании фульвенов по сравнению с карбеноидами цинка (реагенты Фурукава и Ши) и палладия ($\text{CH}_2\text{N}_2/[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$).

По аналогии со спирогептадиеном мы попытались осуществить перегруппировку циклопропанированных фульвенов под действием реагента на

основе диодметана и триэтилалюминия в дихлорметане. Обнаружено, что это взаимодействие в случае монозамещенных фульвенов дает продукт последовательной циклопропил-аллильной перегруппировки и циклопропанирования с хорошим выходом (схема 2.5.20).

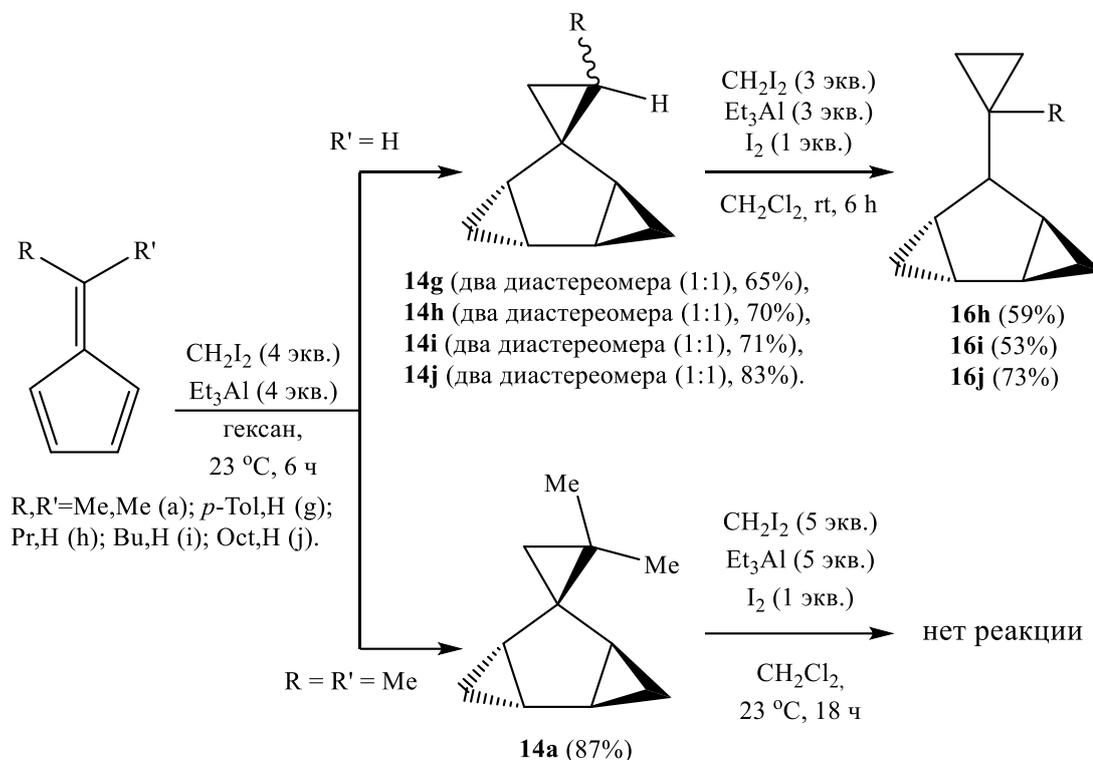


Схема 2.5.20. Перегруппировка циклопропанированных фульвенов под действием реагента на основе диодметана и триэтилалюминия в дихлорметане.

Однако все наши попытки осуществить перегруппировку тетрациклопропанового соединения, полученного из дизамещенного фульвена были безуспешны. Очевидно, что гем-замещение в спироконденсированном циклопропановом кольце предотвращает циклопропил-аллильную перегруппировку этих соединений. Инертность фенилзамещенного тетрациклического углеводорода может быть объяснена относительной объемностью *n*-толильного заместителя. Отличительные особенности солей алюминия, способствующие расщеплению углерод-углеродной связи в полициклопропановых соединениях могут быть связаны с более высоким зарядом на атоме алюминия по сравнению с сольватированными атомами цинка или магния в соответствующих солях.

Таким образом, нами был разработан метод получения полициклопропановых соединений из замещенных фульвенов с помощью карбеноида алюминия $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{I}$, генерируемого из реагента $\text{Et}_3\text{Al}/\text{CH}_2\text{I}_2$. Как уже отмечалось, для получения полициклических углеводородов в больших количествах более предпочтителен diazometановый способ генерации карбеноидов алюминия.

С целью разработки нового перспективного для промышленной реализации метода получения полициклопропановых соединений нами изучено взаимодействие спиро[2.4]гепта-4,6-диена и фульвенов различной структуры с diazometаном в присутствии органических галогенидов алюминия. Предварительные эксперименты показали важность природы аниона в алюминийорганической соли. В случае фульвенов требуется использование Et_2AlI , получаемого *insitu* из Et_3Al и I_2 для успешного хождения циклопропанирования. Высокая льюисовская кислотность Et_2AlCl и Et_2AlBr способствует полимеризации фульвенов. Однако в случае спиро[2.4]гепта-4,6-диена использование смеси Et_2AlCl – Et_3Al в соотношении 1:1 позволило провести циклопропанирование без побочного образования продуктов олигомеризации исходного циклопентадиенового производного (схема 2.5.21, таблица 2.4).

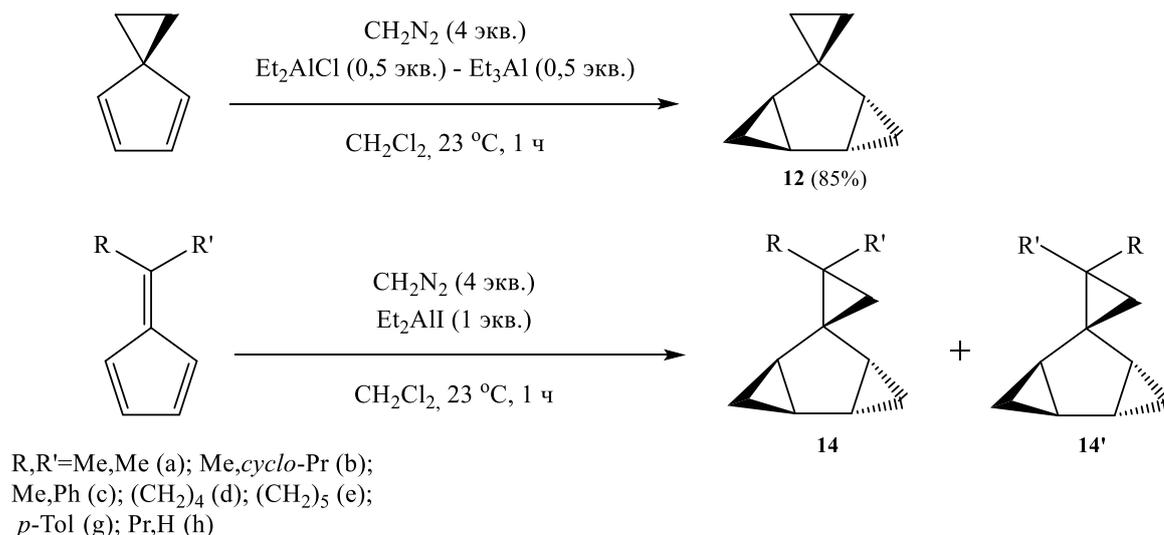


Схема 2.5.21. Взаимодействие спиро[2.4]гепта-4,6-диена и фульвенов различной структуры с CH_2I_2 в присутствии органических галогенидов алюминия.

Таблица 2.4

Выход и соотношение образованных фульвенов под действием реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlI}$.

	R	R'	Общий выход 14 и 14'	Соотношение 14:14'
a	Me	Me	77	-
b	Me	<i>cyclo</i> -Pr	76	1:1
c	Me	Ph	60	1:1
d	$(\text{CH}_2)_4$		72	-
e	$(\text{CH}_2)_5$		70	-
g	<i>p</i> -Tol	H	61	1:1
h	Pr	H	65	1:1

Замечательной особенностью этих превращений является использование каталитического количества алюминийорганического соединения по отношению к реагирующим двойным связям (схема 2.5.22).

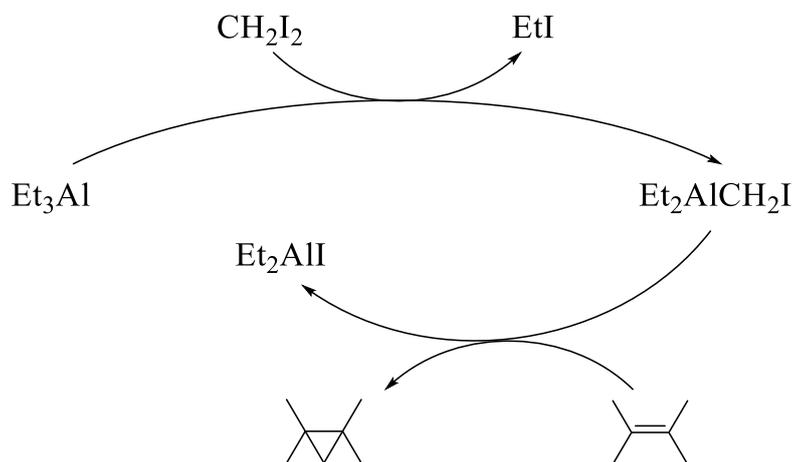


Схема 2.5.22. Получение карбеноидов алюминия с помощью Et_3Al и CH_2I_2 .

Галогенид алюминия фактически является катализатором процесса циклопропанирования ненасыщенного углеводорода (схема 2.5.23).

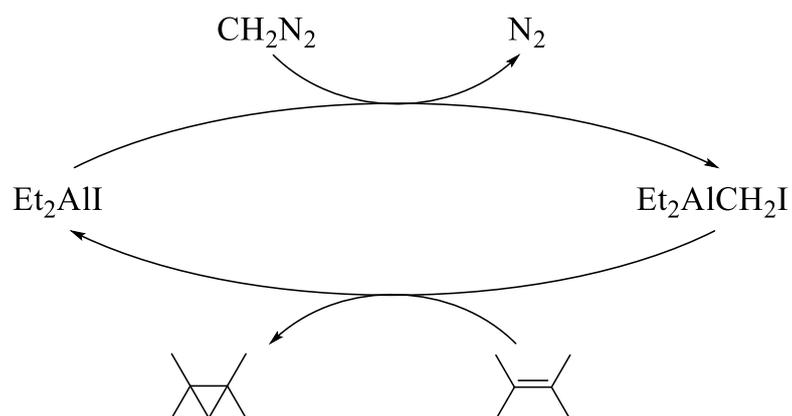


Схема 2.5.23. Получение карбеноидов алюминия с помощью Et_2AlI и CH_2N_2 .

С точки зрения возможной промышленной реализации синтеза полициклопропановых структур, данное направление представляет гораздо больший интерес, нежели использование реагента $\text{Et}_3\text{Al}/\text{CH}_2\text{I}_2$.

Таким образом, нами разработаны новые методы синтеза циклопропансодержащих полициклических углеводородов из доступных циклопентадиеновых производных с помощью карбеноидов алюминия. Новая методология циклопропанирования имеет общий характер и может быть успешно применена и к другим полиненасыщенным соединениям. Предварительный вычислительный эксперимент и оценка двугранных углов открывает путь к рациональному синтезу полициклопропановых систем на основе плоских неароматических полиенов.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографах «CarloErba» (стеклянная капиллярная колонка «Ultra-1» «HewlettPackard» 25x0.2 мм, пламенно-ионизационный детектор, рабочая температура 50-170 °С, газ-носитель - гелий), «Хром-5» и «Цвет-102», детекторы пламенно-ионизационные, колонки длиной 1.2 м и 3 м, диаметром 3 мм; неподвижная фаза - силикон SE-30 (5%) на ChromatonN-AW-HMDC (0.125-0.160 мм), газ носитель-гелий (50 мл/мин), температура колонки 50-220 °С.

Масс-спектры измерены с помощью прибора «Finnigan 4021» с энергией ионизирующих электронов 70 эВ и температурой камеры ионизации 200 °С. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометрах «BrukerAdvance 400» с рабочей частотой 100.62 МГц для ^{13}C и 400.13 МГц для ^1H , и «BrukerAdvance 500» с рабочей частотой 125.78 МГц для ^{13}C и 500.17 МГц для ^1H . При регистрации спектров ЯМР ^1H и ^{13}C в качестве внутреннего стандарта использовали SiMe_4 и CDCl_3 , соответственно. Химические сдвиги (δ) даны в м.д. Элементный состав соединений определяли с помощью прибора «CARLOERBA-1106».

Выходы продуктов определяли методом ГЖХ продуктов гидролиза соответствующих АОС с использованием внутреннего стандарта. ТСХ проводили на пластинах SilufolUV-254.

3.1. Очистка исходных реагентов и растворителей

В работе использовали коммерчески доступные алюминийорганические соединения: 97% Me_3Al фирмы «Aldrich», 98% Et_3Al , 97% $i\text{-Bu}_3\text{Al}$, 72% $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$, 88% Et_2AlCl (ОАО «Редкинский опытный завод»).

Для создания инертной атмосферы использовали аргон марки «чистый» (ГОСТ 10157-73), дополнительно очищенный от следов влаги и кислорода

пропусканием через колонку, содержащую 30% раствор диизобутилалюминийгидрида в декалине.

Использовали мономеры с чистотой не менее 99%. Исходные соединения: алкилиденциклопропаны и алкилиденциклобутаны [118], диадамантиден [119], 2-алкениламины были получены реакцией 2-алкенилбромидов со вторичными аминами, енольные эфиры [120], спиро[2.4]гепта-4,6-диен [121], моно- и дизамещенные фульвены [122], [123], синтезированы по методикам, описанным в литературе.

Исходные реагенты: октин-1, децин-5, децин-1, октин-4, октен-1, являются коммерчески доступными. Галогенсодержащие растворители (CH_2Cl_2) перегоняли над P_2O_5 . Гексан сушили перегонкой над $i\text{-Bu}_3\text{Al}$. Эфирные растворители (ТГФ и диэтиловый эфир) выдерживали над NaOH , пропускали через Al_2O_3 , кипятили над натриевой дробью, перегоняли в токе аргона над LiAlH_4 [124].

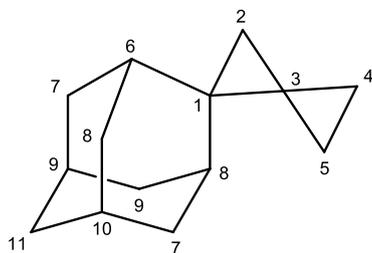
3.2. Методика получения диазометана в хлористом метиле

Диазометан получают по модифицированной методике, описанной в литературе [125]. В плоскодонную колбу 100 мл без шлифов помещают 20 мл CH_2Cl_2 , 1,8 мл H_2O и 1,2 г KOH при перемешивании, а затем закрывают резиновой пробкой оснащенной термометром и трубкой для аргона. Раствор охлаждают до $-5\text{ }^\circ\text{C}$ смесью льда с солью при непрерывном перемешивании небольшими порциями вносят 10 ммоль (1 г) *N*-нитрозо-*N*-метилмочевины, поддерживая температуру не выше $0\text{ }^\circ\text{C}$. По окончании реакции органический слой, имеющий интенсивный-желтый цвет, отделяют декантацией и сушат над гранулированным KOH в течение 2-3 часов при температуре $-15\text{ }^\circ\text{C}$. Выход диазометана по данным кислотометрического титрования составляет 45-50%.

3.3. Методика получения полициклических соединений взаимодействием реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlI}$ со стерически затрудненными олефинами

В стеклянный реактор объемом 25 мл, погруженный в ледяную баню и установленный на магнитной мешалке, в атмосфере сухого аргона последовательно загружали 10 мл CH_2Cl_2 , 5 ммоль Et_3AlI и 5 ммоль (1.275 г) иода, перемешивают 15 минут при 0 °С. Добавляют 1 ммоль олефина и 5 ммоль (12,5 мл) 0,4 М раствора CH_2N_2 в хлористом метиле. Температуру доводят до комнатной (23°С) и перемешивают 6 ч. Реакционную массу обрабатывают 15%-ным водным раствором HCl . Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (3×5 мл), экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным CaCl_2 и концентрировали в вакууме. Индивидуальные соединения выделяли перегонкой при пониженном давлении (соединения **1a,b**), а соединение (**1c,d**) выделяли на колонке с силикагелем

1-Адамантилиденспиро[2.2]пентан (**1a**),

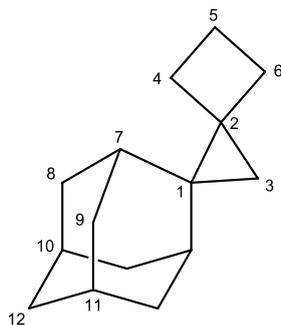


Выход 87%. Т.кип. 82-85°С (15 мм Нг). Вычислено $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$, %: С, 89.29; Н, 10.71. Найдено, %: С, 89.33; Н, 10.56.

Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д, J/Гц): 0.55 (с, 2H, C(2)H₂), 0.6-0.65 (м, 2H, C(4,5)H_A), 0.8-0.85 (м, 2H, C(4,5)H_B), 1.31 (уш.с., 2H, C(6)H), 1.5-1.6 (м, 1H, C(7)H_A), 1.7-1.8 (м, 6H, C(8,11)H₂), 1.8-1.9 (м, 1H, C(9)H), 1.9-2.0 (м, 1H, C(7)H_B, 1H, C(10)H).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д): 2.78 (2C, C(4,5)), 19.00 (C(2)), 20.78 (C(3)), 27.42 (C(9)), 28.21 (C(10)), 30.20 (C(1)), 36.31 (2C, C(8)), 36.41 (2C, C(6)), 36.40 (2C, C(7)).

Масс-спектр (m/z , %): 188 (20) $[\text{M}]^+$, 173 (15), 159 (70), 145 (75), 117 (61), 91 (100).

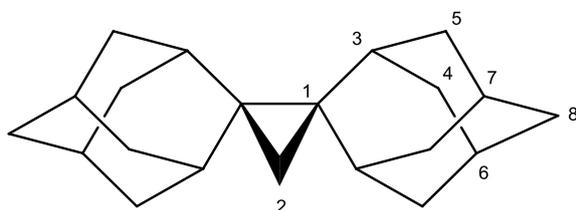
1-Адамантилиденспиро[2.3]гексан (1b),

Выход 71%. Т.кип. 110-114°C (1 мм Hg). Вычислено $C_{15}H_{22}$, %: С, 89.04; Н, 10.96. Найдено, %: С, 88.9; Н, 11.0.

Спектр 1H ЯМР (δ , м.д, J/Гц): 0.16 (с, 2H, C(3)H₂), 1.00 (уш.с., 2H, C(7)H), 1.7-2.0 (м, 14H, C(10,11)H, C(4)_A, C(6)_A, C(8,9)H₂, C(12)H₂), 2.0-2.25 (м, 4H, C(5)H₂, C(4)_B, C(6)_B).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д): 17.40 (C(5)), 25.01 (C(3)), 26.89 (2C, C(4,6)), 27.66 и 28.10 (C(10) и C(11)), 29.55 (C(2)), 32.05 (C(1)), 33.63 (2C, C(7)), 36.99 (2C, C(9)), 37.19 (2C, C(8)), 37.55 (C(12)).

Масс-спектр (m/z , %): [M]⁺, 202 (26), 187 (30), 174 (69), 91 (100).

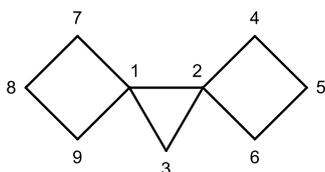
Диспиро[адамantan-2,1'-циклопропан-2',2''-адамantan] (1c),

Выход 80% Т.пл. 120-126°C. Вычислено $C_{21}H_{30}$, (%): С, 89.29; Н, 10.71. Найдено, %: С, 89.14, Н, 10.65.

Спектр ЯМР 1H (δ , м.д, J/Гц): 0.05 (с, 2H, C(2)H₃), 1.58 (уш. с, 4H, C(3)H), 1.79 (д, 4H, C(4)H_A, J = 12 Гц), 1.84 (м, 4H, C(8)H₂), 1.87 (д, 4H, C(5)H_A, J = 12 Гц), 1.89 (д, 4H, C(4)H_B, J = 12 Гц), 2.03 (с, 2H, C(6)H₂), 2.11 (с, 2H, C(7)H₂), 2.15 (д, 4H, C(5)H_B, J = 12 Гц).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д): 26.05 (C(2)), 28.06 (2C, C(7)), 28.55 (2C, C(6)), 32.43 (4C, C(3)), 37.35 (4C, C(4)), 37.92 (4C, C(5)), 38.14 (2C, C(8)).

Масс-спектр, m/z (%): 282 (100) [M]⁺, 135 (20), 119 (15).

1,1'-Би(циклобутилиден) (1d),

Выход 69%. Т.кип. 58-63°C (10 мм Hg). Вычислено C₉H₁₄, %: С, 88.45; Н, 11.55. Найдено, %: С, 88.39; Н, 11.58.

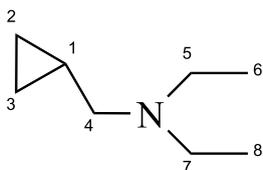
Спектр ¹H ЯМР (δ, м.д, J/Гц): 0.30 (с, 2H, C(3)H₂), 1.8-2.2 (м, 12H, C(4-9)H₂).

Спектр ¹³C ЯМР (δ, м.д): 16.32 (2C, C(5,8)), 24.61 (C(3)), 26.97 (4C, C(4,6,7,9)), 27.53 (2C, C(1,2)).

Масс-спектр (m/z, %): 122 (1) [M]⁺, 94 (50), 79 (100).

3.4. Методика получения функционально замещенных циклопропанов взаимодействием реагента CH₂N₂/Et₂AlCl с замещенными азотсодержащими непредельными соединениями

В стеклянный реактор объемом 25 мл, погруженный в ледяную баню и установленный на магнитной мешалке, в атмосфере сухого аргона последовательно загружали CH₂Cl₂ (10 мл), 7ммоль Et₂AlCl и 1 ммоль аллиламина при 0 °С. В реакционную смесь добавляли 20 ммоль (50 мл) 0,4 М раствора CH₂N₂ в хлористом метиле в течение 6 ч. Затем в реакционную массу добавили 3М раствора EtMgBr в Et₂O (10 мл), охлаждая реакционную колбу на ледяной бане, перемешивали 1 ч, гидролизовали 25% водным раствором NaOH и фильтровали через бумажный фильтр. Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным CaCl₂ и концентрировали в вакууме. Индивидуальные соединения выделяли перегонкой при пониженном давлении (соединения **2a,b**).

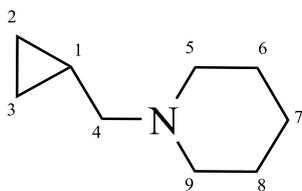
***N*-(Циклопропилметил)-*N*-этилэтанамин (2a),**

Выход 71%. Т.кип. 135-140 °С.
 Вычислено $C_8H_{17}N$, %: С, 75.52; Н, 13.47; N, 11.01. Найдено, %: С, 75.47; Н, 12.90; N, 9.90.

Спектр 1H ЯМР (δ , м.д, J/Гц): 0.1-0.2 (м, 2H, C(2,3) H_A), 0.3-0.5 (м, 2H, C(2,3) H_B), 0.9-1.0 (м, 1H, C(1)H), 1.09 (т, $J=7.4$ Гц, 6H, C(6,8) H_3), 2.57 (д, $J=7.2$ Гц, 2H, C(4) H_2), 2.89 (к, $J=7.4$ Гц, 4H, C(5,7) H_2).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д): 3.96 (2C, C(2,3)), 7.85 (C(1)), 9.48 (2C, C(6,8)), 45.78 (2C, C(5,7)), 56.74 (C(4)).

Масс-спектр (m/z , %): 127 (5) $[M]^+$, 112 (20), 98 (100).

1-(Циклопропилметил)-пиперидин (2b),

Выход 71%. Т.кип. 71-75 °С. (10 мм Hg). Вычислено $C_9H_{17}N$, %: С, 77.63; Н, 12.31; N, 10.06. Найдено, %: С, 77.70; Н, 12.30; N, 9.91.

Спектр 1H ЯМР (δ , м.д, J/Гц): 0.05-0.15 (м, 2H, C(2,3) H_A), 0.45-0.55 (м, 2H, C(2,3) H_B), 0.85-0.95 (м, 1H, C(1)H), 1.45-1.46 (м, 2H, C(7) H_2), 1.55-1.65 (м, 4H, C(6,8) H_2), 2.23 (д, $J=6.8$ Гц, 2H, C(4) H_2), 2.47 (уш.с., 4H, C(5,9) H_2).

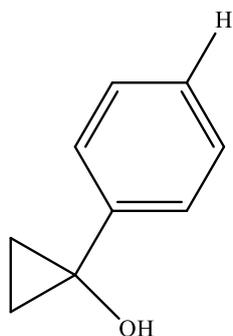
Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д): 4.06 (2C, C(2,3)), 8.55 (C(1)), 24.54 (C(7)), 26.38 (2C, C(6,8)), 54.81 (2C, C(5,9)), 64.89 (C(4)).

Масс-спектр (m/z , %): 129 (5) $[M]^+$, 114 (25), 100 (100).

**3.5. Методика получения функционально замещенных циклопропанов
 взаимодействием реагента CH_2N_2/Et_2AlI с замещенными
 кислородсодержащими непредельными соединениями**

В стеклянный реактор объемом 25 мл, погруженный в ледяную баню и установленный на магнитной мешалке, в атмосфере сухого аргона последовательно загружали CH_2Cl_2 (10 мл), 3 ммоль Et_3Al и 3 ммоль (0.77 г) иода, перемешивают 15 минут при 0 °С. Добавляют 1 ммоль олефина и 3 ммоль (7,5 мл) 0,4 М раствора CH_2N_2 в хлористом метиле. Температуру доводят до комнатной (20 °С) и перемешивают 5 ч. Реакционную массу обрабатывают 15%-ным водным раствором HCl , водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (3×5 мл), экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным CaCl_2 и концентрировали в вакууме. Полученное соединение (**3a**) выделяли на колонке с силикагелем.

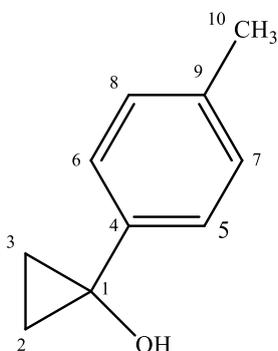
1-Фенилциклопропан -1-ол (**3a**),



Выход 75%. R_f (этилацетат-гексан, 1:10) 0.4. Вычислено, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ %: С, 80.56; Н, 7.51. Найдено, %: С, 80.99; Н, 7.83.

Полученные нами спектральные данные (^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР, МС) совпадают с литературными [99], [126].

1-(*n*-Толил)циклопропан-1-ол (**3b**),



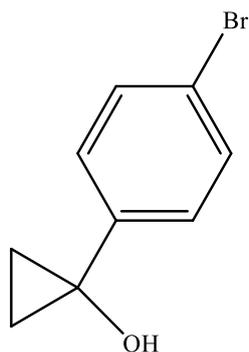
Выход 68%. R_f (этилацетат-гексан, 1:10) 0.5. Вычислено, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ %: С, 81.04; Н, 8.16. Найдено, %: С, 81.10; Н, 8.29.

Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 1.00-1.10 (м, 2Н, $\text{C}(2)\text{H}_A$, $\text{C}(3)\text{H}_A$), 1.22-1.30 (м, 2Н, $\text{C}(2)\text{H}_B$, $\text{C}(3)\text{H}_B$) 2.37 (с, 3Н, $\text{C}(10)\text{H}_3$), 7.05-7.32 (м, 4Н, Ph).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д.): 17.45 (C(2,3)), 21.00 (C(10)), 56.62 (C(1)), 124.60 и 129.10 (4C, C(5-8)), 136.11 (C(9)), 141.20 (C(4)).

Масс-спектр (m/z , %): 148 (10) $[\text{M}]^+$, 133 (<1) $[\text{M} - \text{Me}]$, 119 (100), 91 (46), 77 (1), 65 (15), 41 (2).

1-(4-Бромфенил)циклопропан-1-ол (3с),

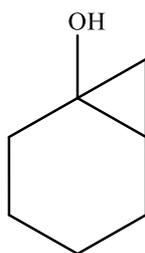


Выход 63%. R_f (этилацетат-гексан, 1:10) 0.47. Вычислено $\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}$, %: C, 50.73; H, 4.26. Найдено, %: C, 51.04; H, 4.89.

Полученные нами спектральные данные (^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР, МС) совпадают с литературными [99].

3.6. Методика получения соединения бицикло[4.1.0]гептан-1-ол взаимодействием реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlX}$ с 1-(триметилсилокси)циклогексенон

В стеклянный реактор объемом 25 мл, погруженный в ледяную баню и установленный на магнитной мешалке, в атмосфере сухого аргона последовательно загружали CH_2Cl_2 (10 мл), 3 ммоль Et_3Al и 3 ммоль (0.77 г) иода, перемешивают 15 минут при 0 °С. Добавляют 1 ммоль спирта и 3 ммоль (7,5 мл) 0,4 М раствора CH_2N_2 в хлористом метиле. Температуру доводят до комнатной (20 °С) и перемешивают 5 ч. Реакционную массу обрабатывают 15%-ным водным раствором HCl , водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (3×5 мл), экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным CaCl_2 и концентрировали в вакууме. Полученное соединение (4) выделяли перегонкой при пониженном давлении.

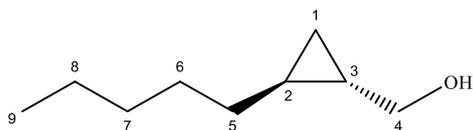
Бицикло[4.1.0]гептан-1-ол (4),

Выход 83%. Т.кип. 179 °С.
 Вычислено $C_7H_{12}O$, %: С, 74.95; Н, 10.78. Найдено, %: С, 74.5; Н, 9.90.

Полученные нами спектры (1H ЯМР, ^{13}C ЯМР, МС) совпадают с литературными [127].

3.7. Методика получения функционально замещенных циклопропанов взаимодействием реагента CH_2N_2/Et_2AlI с аллиловыми спиртами

В стеклянный реактор объемом 25 мл, погруженный в ледяную баню и установленный на магнитной мешалке, в атмосфере сухого аргона последовательно загружали 10 мл CH_2Cl_2 , 5 ммоль Et_3Al и 5 ммоль (1.275 г) иода, перемешивают 15 минут при 0 °С. Добавляют 1 ммоль аллилового спирта и 5 ммоль (12,5 мл) 0,4 М раствора CH_2N_2 в хлористом метиле. Температуру доводят до комнатной (20 °С) и перемешивают 5 ч. Реакционную массу обрабатывают 15%-ным водным раствором HCl , водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (3×5 мл), экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным $CaCl_2$ и концентрировали в вакууме. Полученное соединения выделяли на колонке с силикагелем.

(2-Пентилциклопропил)метанол (5),

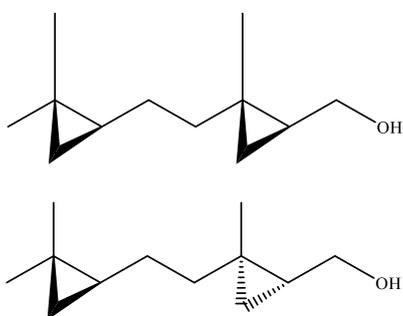
Выход 89%. R_f (этилацетат-гексан, 1:5) 0.68. Вычислено $C_9H_{18}O$, %: С, 79.06; Н, 12.16. Найдено, %: С, 78.9; Н, 12.10.

Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 0.25–0.35 (m, 2H, C(1)H₂), 0.55–0.6 (m, 1H, C(3)H), 0.75–0.8 (m, 1H, C(2)H), 0.8–0.85 (m, 3H, C(9)H₃), 1.15–1.35 (m, 8H, C(5-8)H₂), 3.35–3.45 (m, 2H, C(4)H₂).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 9.7 (C(1)), 13.85 (C(9)), 17.00 (C(2)), 21.23 (C(3)), 22.77 (C(8)), 29.31 (C(6)), 31.75 (C(7)), 33.69 (C(5)), 67.23 (C(4)).

Масс-спектр (m/z , %): 142 (5) [M]⁺, 127 (45), 71 (100).

((1*S*,2*S*)-2-(2-((*S*)-2,2-Диметилциклопропил)этил)-2-метилциклопропил)-метанол (6) и ((1*R*,2*R*)-2-(2-((*S*)-2,2-диметилциклопропил)этил)-2-метилциклопропил)метанол (6'),



Выход 77%. R_f (этилацетат-гексан, 1:5) 0.68. Вычислено C₁₂H₂₂O, %: C, 79.06; H, 12.16. Найдено, %: C, 78.9; H, 12.10.

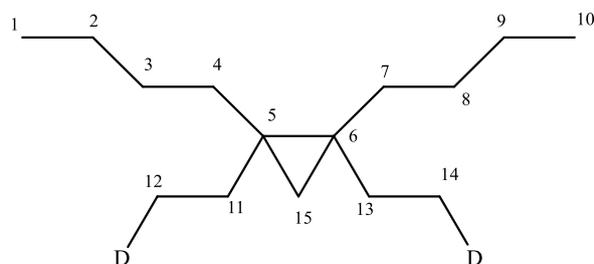
Полученные нами спектры (^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР, МС) совпадают с литературными [128].

3.8. Синтез тетразамещенных циклопропанов взаимодействием замещенных 1-алкенилаланов с карбеноидами алюминия

В стеклянный реактор объемом 25 мл, погруженный в ледяную баню и установленный на магнитной мешалке, в атмосфере сухого аргона последовательно загружали 0.05 ммоль (0.015 г) Cr₂ZrCl₂, гексан (5 мл), 1 ммоль ацетилена и 1.2 ммоль Et₃Al при 40 °С. После 2 ч, в реакционную смесь добавляли 4 ммоль (0.32 г) диiodметана и 4 ммоль Et₃Al при 0 °С и перемешивали 18 ч при комнатной температуре (20 °С). Затем к реакционной массе приливали гексан (5 мл) и при охлаждении реактора в ледяной бане добавляли по каплям D₂O (3 мл). Выпавший осадок отфильтровали на бумажном фильтре. Водный слой

экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным CaCl_2 и концентрировали в вакууме. Индивидуальные соединения выделяли перегонкой при пониженном давлении (соединения **7a,b**).

1,2-Дибутил-1,2-ди(этил-2-d)циклопропан (**7a**),



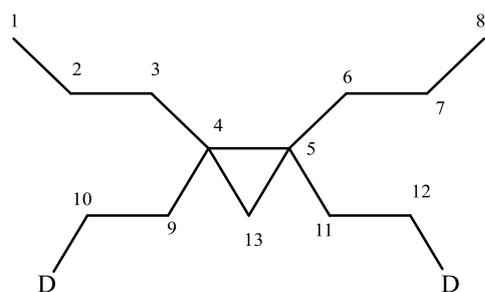
Выход 71%. Т.кип. 98-100 °С (2 мм Hg). Вычислено, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{D}_2$ %: С, 84.8. Найдено, %: С, 84.6.

Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 0.85-0.95 (м, 10 H, $\text{C}(1,10)\text{H}_3$, $\text{C}(12,14)\text{H}_2\text{D}$), 1.25-1.42 (м, 18 H, $\text{C}(2-4, 7-9)\text{H}_2$, $\text{C}(11,13,15)\text{H}_2$).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д): 10.89 (2 C, $\text{C}(12,14)$, $J = 19$ Гц), 14.21 (2 C, $\text{C}(1,10)$), 23.26 (2 C, $\text{C}(2,9)$), 24.13 (2 C, $\text{C}(11,13)$), 24.27 ($\text{C}(15)$), 29.23 (2 C, $\text{C}(3,8)$), 30.02 (2 C, $\text{C}(5,6)$), 30.77 (2 C, $\text{C}(4,7)$).

Масс-спектр (m/z , %): 212 (9) $[\text{M}]^+$, 182 (58) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{D}]^+$, 155 (57) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$.

1,2-Дипропил-1,2-ди(этил-2-d)циклопропан (**7b**),



Выход 65%. Т.кип. 78-80 °С (6 мм Hg). Вычислено, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{D}_2$, %: С, 84.8. Найдено, %: С, 84.6.

Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 0.85-0.95 (м, 10 H, $\text{C}(1,8)\text{H}_3$, $\text{C}(9,12)\text{H}_2\text{D}$), 1.29-1.43 (м, 14 H, $\text{C}(2,3,6,7)\text{H}_2$, $\text{C}(10,11,13)\text{H}_2$).

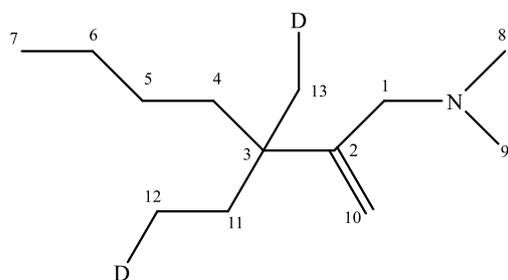
Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 10.88 (2 C, $\text{C}(9,12)$, $J = 19$ Гц), 14.64 (2 C, $\text{C}(1,8)$), 20.10 (2 C, $\text{C}(2,7)$), 24.12 (2 C, $\text{C}(10,11)$), 24.33 ($\text{C}(13)$), 29.91 (2 C, $\text{C}(4,5)$), 33.47 (2 C, $\text{C}(3,6)$).

Масс-спектр (m/z , %): 184 (9) $[\text{M}]^+$, 154 (40) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{D}]^+$, 141 (36) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$.

3.9. Синтез ненасыщенных аминов взаимодействием замещенных азотсодержащих 1-алкенилаланов с CH_2I_2 и Et_3Al

В стеклянный реактор объемом 25 мл, погруженный в ледяную баню и установленный на магнитной мешалке, в атмосфере сухого аргона последовательно загружали 0.05 ммоль (0.015 г) Cr_2ZrCl_2 в 5 мл гексана, 1 ммоль замещенного пропаргиламина и 1.2 ммоль Et_3Al при 40 °С. После 2 ч, в реакционную смесь добавляли 4 ммоль (0.32 г) диодметана и 4 ммоль Et_3Al при 0 °С и перемешивали 18 ч при комнатной температуре (20 °С). Затем к реакционной массе приливали гексан (5 мл) и при охлаждении реактора в ледяной бане добавляли по каплям D_2O (3 мл). Выпавший осадок отфильтровали на бумажном фильтре. Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным CaCl_2 и концентрировали в вакууме. Индивидуальные соединения выделяли на колонке с силикагелем (соединения **8a,b**).

3-(Этил-2-d)-N,N-диметил-3-(метил-d)-2-метилгептан-1-амин (**8a**),



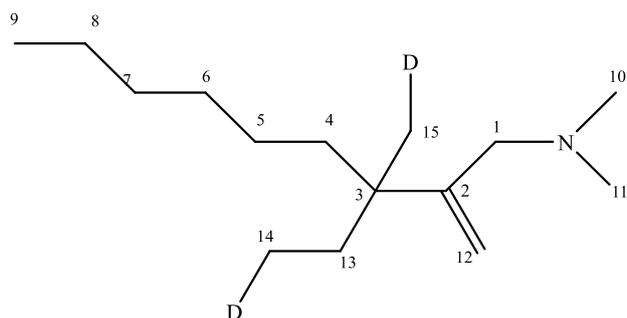
Выход 80%. R_f (этилацетат-петролейный эфир, 1:10) 0.4. Вычислено, $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{D}_2\text{N}$, %: С, 78.3; N, 7.0. Найдено, %: С, 78.0; N, 6.9.

Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 0.73 (т, 2 Н, $\text{C}(12)\text{H}_2\text{D}$, $J = 7.2$ Гц), 0.89 (т, 3 Н, $\text{C}(7)\text{H}_3$, $J = 7.2$ Гц), 0.98 (с, 2 Н, $\text{C}(13)\text{H}_2\text{D}$), 1.00-1.20 (м, 2 Н, $\text{C}(5)\text{H}_2$), 1.20-1.35 (м, 4 Н, $\text{C}(4)\text{H}_\text{A}$, $\text{C}(6)\text{H}_2$, $\text{C}(11)\text{H}_\text{A}$), 1.35-1.50 (м, 2 Н, $\text{C}(4)\text{H}_\text{B}$, $\text{C}(11)\text{H}_\text{B}$), 2.24 (с, 6 Н, $\text{C}(8,9)\text{H}_3$), 2.75 (с, 2 Н, $\text{C}(1)\text{H}_2$), 4.93 (с, 1 Н, $\text{C}(10)\text{H}_\text{A}$), 5.24 (с, 1 Н, $\text{C}(10)\text{H}_\text{B}$).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 8.10 ($\text{C}(12)$, $J = 19$ Гц), 14.13 ($\text{C}(7)$), 22.35 ($\text{C}(13)$, $J = 19$ Гц), 23.47 ($\text{C}(6)$), 26.20 ($\text{C}(5)$), 32.08 ($\text{C}(11)$), 39.37 ($\text{C}(4)$), 41.47 ($\text{C}(3)$), 46.00 (2 С, $\text{C}(8,9)$), 61.31 ($\text{C}(1)$), 111.29 ($\text{C}(10)$), 149.73 ($\text{C}(2)$).

Масс-спектр (m/z , %): 199 (8) $[\text{M}]^+$, 169 (3) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{D}]^+$, 154 (42) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 58(100).

3-(Этил-2-*d*)-*N,N*-диметил-3-(метил-*d*)-2-метиленнонан-1-амин (8b),



Выход 88%. R_f (этилацетат-петролейный эфир, 1:10) 0.5. Вычислено, $C_{15}H_{29}D_2N$, %: C, 79.2; N, 6.2. Найдено, %: C, 79.4; N, 6.1.

Спектр 1H ЯМР (δ , м.д, $J/Гц$): 0.66 (т, 2 H, $C(14)H_2D$, $J = 8$ Гц), 0.80 (т, 2 H, $C(9)H_2D$, $J = 8$ Гц), 0.95 (с, 3H, $C(15)H_3$), 1.11-1.24 (м, 2 H, $C(7)H_2$), 1.25-1.27 (м, 4 H, $C(4)H_A$, $C(6)H_2$, $C(11)H_A$), 1.28-1.41 (м, 2 H, $C(4)H_B$, $C(11)H_B$), 2.96 (с, 6 H, $C(10,11)H_3$), 3.79 (с, 2 H, $C(1)H_2$), 5.29 (с, 1 H, $C(12)H_A$), 5.86 (с, 1 H, $C(12)H_B$).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/Гц$): 8.07 ($C(14)$, $J = 19$ Гц), 14.02 ($C(9)$), 22.16 ($C(15)$), 22.56 ($C(8)$), 23.89 ($C(5)$), 29.83 ($C(6)$), 31.02 ($C(7)$), 31.74 ($C(13)$), 38.45 ($C(4)$), 41.99 ($C(3)$), 43.78 (2 C, $C(10,11)$), 58.29 ($C(1)$), 117.22 ($C(12)$), 143.21 ($C(2)$).

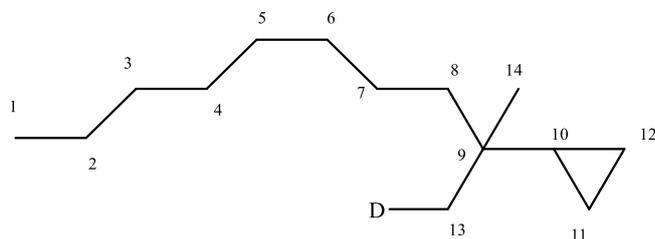
Масс-спектр (m/z , %): 227 (9) $[M]^+$, 197 (1) $[M-C_2H_4D]^+$, 182 (57) $[M-CH_3]^+$, 58(100).

3.10. Синтез циклопропанов взаимодействием замещенных 1-алкенилаланов с CH_2I_2 и Et_3Al

В стеклянный реактор объемом 50 мл, установленный на магнитной мешалке, в атмосфере сухого аргона последовательно загружали 1 ммоль (0,29 г) Cr_2ZrCl_2 , 5 мл CH_2Cl_2 и при 0 °C добавляли 2 ммоль Me_3Al , и перемешивали при комнатной температуре до образования раствора лимонно-желтого цвета. Затем к раствору добавляли 1 ммоль ацетилена при комнатной температуре и перемешивали в течение 3 ч. К реакционной массе добавляли 4 ммоль (1,07 г) CH_2I_2 и 4 ммоль Et_3Al при 0°C и перемешивали при комнатной температуре в течение 18 ч. После чего приливали в реактор гексан (5 мл) и при охлаждении в ледяной бане добавляли по каплям D_2O (3 мл). Выпавший осадок отфильтровали на бумажном фильтре. Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным $CaCl_2$ и

концентрировали в вакууме. Индивидуальные соединения выделяли перегонкой при пониженном давлении (соединения **9a,b**).

(2-Метилдекан-2-ил-1-d)циклопропан (9a),



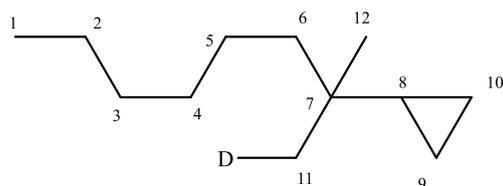
Выход 66%. Т. кип. 85-87 °С (2 мм Hg). Вычислено, $C_{14}H_{27}D$, %: С, 85.2. Найдено, %: С, 85.5.

Спектр 1H ЯМР (δ , м.д, $J/\Gamma\text{ц}$): 0.13-0.25 (м, 4 Н, $C(11,12)H_2$), 0.59-0.62 (м, 1 Н, $C(10)H$), 0.68 (с, 2 Н, $C(13)H_2D$), 0.70 (с, 3 Н, $C(14)H_3$), 0.88 (т, 3 Н, $C(1)H_3$), 1.20-1.32 (м, 14 Н, $C(2-8)H_2$).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/\Gamma\text{ц}$): 0.24 (2 С, $C(11,12)$), 14.28 ($C(1)$), 21.51 ($C(10)$), 22.85 ($C(2)$), 24.39 ($C(7)$), 24.76 ($C(13)$, $J = 15$), 25.08 ($C(14)$), 29.56 ($C(4)$), 29.86 ($C(5)$), 31.79 ($C(9)$), 30.89 ($C(6)$), 32.10 ($C(3)$), 44.02 ($C(8)$).

Масс-спектр (m/z , %): 197 (5) $[M]^+$, 182 (8) $[M-CH_3]^+$, 181 (3) $[M-CH_2D]^+$, 169 (57) $[M-C_2H_4]^+$, 154 (75) $[M-C_2H_4-CH_3]^+$, 153 (25) $[M-C_2H_4-CH_2D]^+$.

(2-Метилоктан-2-ил-1-d)циклопропан (9b),



Выход 70%. Т. кип. 78-80 °С (6 мм Hg). Вычислено, $C_{12}H_{23}D$, %: С, 85.1. Найдено, %: С, 85.0.

Спектр 1H ЯМР (δ , м.д, $J/\Gamma\text{ц}$): 0.16-0.26 (м, 4 Н, $C(11,12)H_2$), 0.61-0.67 (м, 1 Н, $C(10)H$), 0.71 (с, 2 Н, $C(13)H_2D$), 0.72 (с, 3 Н, $C(14)H_3$), 0.91 (т, 3 Н, $C(1)H_3$), 1.23-1.45 (м, 14 Н, $C(2-8)H_2$).

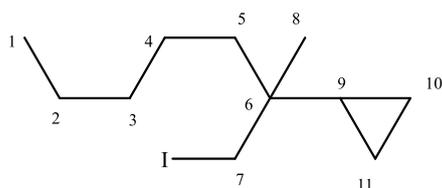
^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/\Gamma\text{ц}$): 0.08 (2 С, $C(9,10)$), 14.13 ($C(1)$), 21.35 ($C(8)$), 22.73 ($C(2)$), 24.19 ($C(5)$), 24.60 ($C(11)$, $J = 19 \Gamma\text{ц}$), 24.92 ($C(12)$), 30.39 ($C(4)$), 31.63 ($C(7)$), 32.00 ($C(3)$), 43.87 ($C(6)$).

Масс-спектр (m/z , %): 169 (3) $[M]^+$, 154 (11) $[M-CH_3]^+$, 153 (3) $[M-CH_2D]^+$, 141 (60) $[M-C_2H_4]^+$, 126 (75) $[M-C_2H_4-CH_3]^+$, 125 (25) $[M-C_2H_4-CH_2D]$.

3.11. Синтез (1-иод-2-метилгептан-2-ил)циклопропан взаимодействием замещенных 1-алкенилаланов с CH_2I_2 и Et_3Al

В стеклянный реактор объемом 50 мл, установленный на магнитной мешалке, в атмосфере сухого аргона последовательно загружали 1 ммоль (0,29 г) Cr_2ZrCl_2 , 5 мл CH_2Cl_2 и при 0 °С добавляли 2 ммоль Me_3Al , и перемешивали при комнатной температуре до образования раствора лимонно-желтого цвета. Затем к раствору добавляли 1 ммоль гептин-1 при комнатной температуре и перемешивали в течение 3 часов. К реакционной массе добавляли 4 ммоль (1,07 г) CH_2I_2 и 4 ммоль Me_3Al при 0°С и перемешивали при комнатной температуре в течение 18 часов. После чего приливали в реактор гексан (5 мл) и при охлаждении в ледяной бане добавляли по каплям D_2O (3 мл). Выпавший осадок отфильтровали на бумажном фильтре. Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным CaCl_2 и концентрировали в вакууме. Иодзамещенный циклопропан **10** выделяли на колонке с силикагелем.

(1-Иод-2-метилгептан-2-ил)циклопропан (10),



Выход 83%. R_f (гексан) 0.7.

Вычислено, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{I}$, %: С, 47.2; Н, 7.6; I, 45.3. Найдено, %: С, 47.4; Н, 7.6; I, 43.7.

Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 0.20-0.27 (м, 2 Н, $\text{C}(10,11)\text{H}_\text{A}$), 0.34-0.39 (м, 2 Н, $\text{C}(10,11)\text{H}_\text{B}$), 0.67 (с, 3Н, $\text{C}(8)\text{H}_3$), 0.93-1.03 (м, 4 Н, $\text{C}(9)\text{H}$, $\text{C}(1)\text{H}_3$), 1.30-1.36 (м, 6 Н, $\text{C}(2,3,4)\text{H}_2$), 2.10-2.20 (м, 1 Н, $\text{C}(5)\text{H}_\text{A}$), 2.51-2.55 (м, 1 Н, $\text{C}(5)\text{H}_\text{B}$), 3.20-3.26 (м, 2 Н, $\text{C}(7)\text{H}_2$).

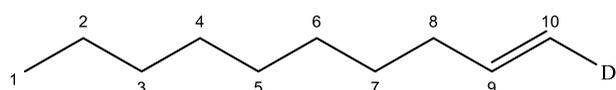
Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 0.10 ($\text{C}(10)$), 1.58 ($\text{C}(11)$), 14.10 ($\text{C}(1)$), 18.72 ($\text{C}(9)$), 19.66 ($\text{C}(8)$), 22.65 ($\text{C}(2)$), 23.34 ($\text{C}(4)$), 23.86 ($\text{C}(7)$), 32.50 ($\text{C}(3)$), 36.75 ($\text{C}(5)$), 40.76 ($\text{C}(6)$).

Масс-спектр (m/z , %): 280 (5) $[M]^+$, 224 (2) $[M-C_3H_5-CH_3]^+$, 111 (23), 97(46), 83(100).

3.12. Методика получения (*1E*)-1-децен-1-*d*

В стеклянный реактор объемом 25 мл, установленный на магнитной мешалке, в атмосфере сухого аргона последовательно загружали 5 мл гексана, 1 ммоль (0,14 г) 1-децина и 1 ммоль *i*-BuAlH и перемешивали в течение 5 часов при 50 °С. Затем в реакционную массу добавляли 4 ммоль (1.07 г) диодометана и 4 ммоль Me_3Al при 0 °С и перемешивали при комнатной температуре в течение 18 часов. После чего приливали в реактор гексан (5 мл) и при охлаждении в ледяной бане добавляли по каплям D_2O (3 мл). Выпавший осадок отфильтровали на бумажном фильтре. Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным $CaCl_2$ и концентрировали в вакууме. Полученное соединение выделяли перегонкой при пониженном давлении.

(*1E*)-1-Децен-1-*d* (11),



Выход 77%. Т.кип. 60-62 °С (12 мм Hg). Вычислено, $C_{10}H_{19}D$, %: С, 85.02. Найдено, %: С, 85.2.

Спектр 1H ЯМР (δ , м.д, $J/Гц$): 0.89 (т, 3H, $C(1)H_3$, $J = 7.2$ Гц), 0.2-0.3 (м, 10H, $C(2-6)H_2$), 1.35-1.5 (м, 2H, $C(7)H_2$), 1.8-2.1 (м, 2H, $C(8)H_2$), 4.9-5.1 (м, 1H, $C(10)HD$), 5.6-6.0 (м, 1 H, $C(9)H$).

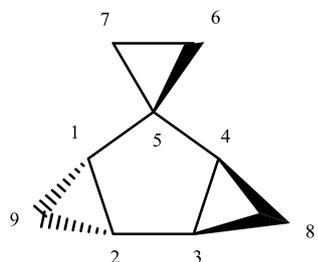
Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/Гц$): 14.10 ($C(1)$), 22.65 ($C(2)$), 29.11 ($C(7)$), 29.35 ($C(6)$), 29.42 ($C(4)$), 29.50 ($C(5)$), 32.00 ($C(3)$), 33.85 ($C(8)$), 113.98 ($C(10)$, $J = 21.5$ Гц), 139.21 ($C(9)$).

Масс-спектр (m/z , %): 141.

3.13. Методика получения полициклических циклопропанов взаимодействием циклопентадиеновых углеводородов с карбеноидами алюминия

В стеклянный реактор объемом 25 мл, установленный на магнитной мешалке, в атмосфере сухого аргона последовательно загружали 10 мл гексана, 2 ммоль спиро[2.4]гепта-4,6-диена или замещенного фульвена, 8 ммоль Et_3Al и 8 ммоль (2.14 г) CH_2I_2 при 0 °С и перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч. Реакционную массу обрабатывают 15%-ным водным раствором HCl . Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (3×5 мл), экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным CaCl_2 и концентрировали в вакууме. Индивидуальные соединения выделяли перегонкой при пониженном давлении (соединения **12**, **14a,b,c,d,e,g,h**), а соединение **14f** выделяли на колонке с силикагелем.

Трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан-5-спироциклопропан (**12**),



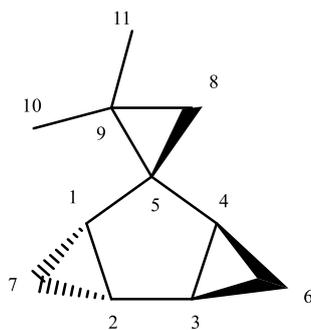
Выход 88%. Т.кип. 60-65 °С (20 мм Hg). Вычислено, C_9H_{12} % С, 89.94; Н, 10.06. Найдено, %, С, 89.8; Н, 10.0.

Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 0.38 (м, 2H, C(6,7) H_A), 0.43 (м, 2H, C(6,7) H_B), 0.51 (м, 2H, C(8,9) H_A), 0.58 (м, 2H, C(8,9) H_B), 1.53 (м, 4H, C(1-4)H).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 12.31 (2C, C(8,9)), 13.29 (2C, C(6,7)), 21.63 (2C, C(2,3)), 24.68 (2C, C(1,4)), 29.00 (C(5)).

Масс-спектр (m/z , %): 120 (5) $[\text{M}]^+$, 105 (55), 91 (100).

2,2-Диметилспиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] (**14a**),



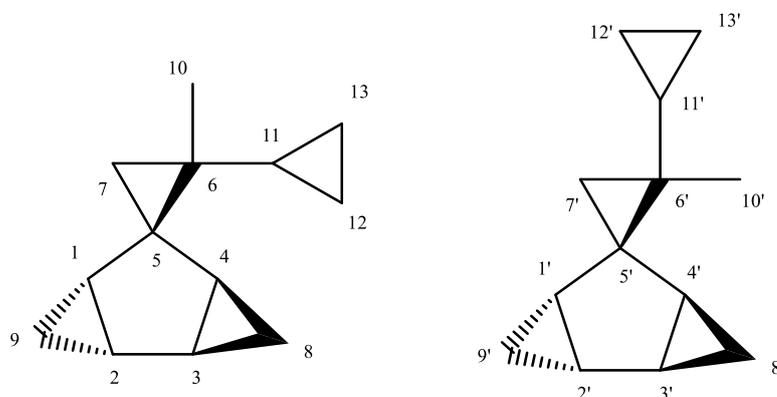
Выход 87%. Т.кип. 71-75 °С (10 мм Нг). Вычислено, $C_{11}H_{16}$: % С, 89.12; Н, 10.88. Найдено, %, С, 89.1; Н, 10.7.

Спектр 1H ЯМР (δ , м.д, $J/\Gamma\psi$): 0.22-0.25 (м, 2Н, $C(6,8)H_A$), 0.27-0.29 (м, 2Н, $C(7,8)H_B$), 0.45-0.50 (м, 2Н, $C(7)H_A$, $C(5)H$), 0.52-0.56 (м, 1Н, $C(6)H_B$), 0.76-0.78 (м, 1Н, $C(3)H$), 1.14 (с, 3Н, $C(10)H_3$), 1.15 (с, 3Н, $C(11)H_3$), 1.44-1.48 (м, 2Н, $C(1,2)H$).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/\Gamma\psi$): 13.40 (2С, $C(6,7)$), 17.21 ($C(3)$), 20.25 ($C(4)$), 22.94 ($C(2)$), 23.07 ($C(10)$), 23.77 ($C(11)$), 24.57 ($C(1)$), 25.18 ($C(8)$), 38.20 ($C(5)$).

Масс-спектр (m/z , %): 148 (5) $[M]^+$, 133 (19), 119 (8), 105 (70), 91 (100).

***Rac*-(1*S*,1'*S*,2'*S*,4'*S*,6'*S*)-1-циклопропил-1-метилспиро[циклопропан-2,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] (14b) и *rac*-(1*R*,1'*S*,2'*S*,4'*S*,6'*S*)-1-циклопропил-1-метилспиро[циклопропан-2,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] (14b'),**



Выход 80%. Т. кип. 72-75 °С (5 мм Нг). Вычислено, $C_{13}H_{18}$: % С, 89.59; Н, 10.41. Найдено, %, С, 89.3; Н, 10.3.

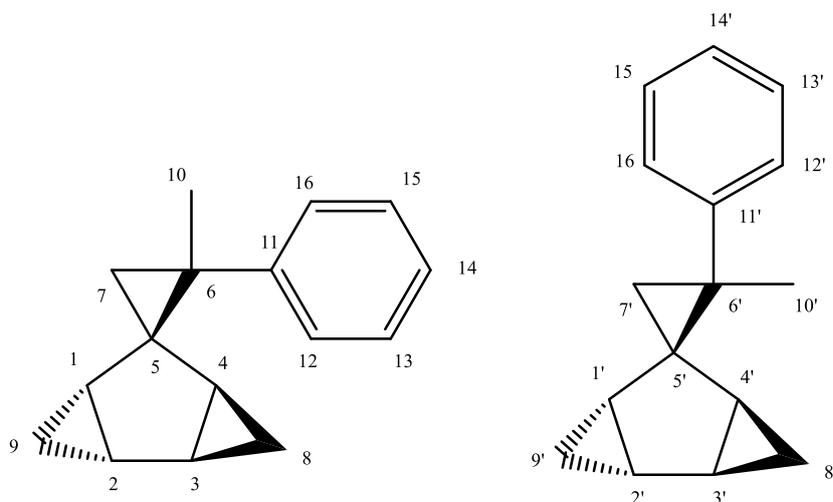
Спектр 1H ЯМР (δ , м.д, $J/\Gamma\psi$): 0.02-0.03 (м, 0.5*1Н, $C(7)H_A$), 0.03-0.04 (м, 0.5*1Н, $C(7')H_A$), 0.07-0.13 (м, 1Н, $(13,13')H_A$), 0.07-0.18 (м, 1Н, $C(12,12')H_A$), 0.12-0.15 (м, 0.5*1Н, $C(7')H_B$), 0.23-0.26 (м, 0.5*1Н, $C(7)H_B$), 0.24-0.31 (м, 2Н, $C(8,9,8',9')H_A$), 0.32-0.39 (м, 1Н, $C(13,13')H_B$), 0.44-0.51 (м, 1Н, $C(12,12')H_B$), 0.47-0.51 (м, 1Н, $C(8,8')H_B$), 0.49-0.51 (м, 0.5*1Н, $C(4)H$), 0.55-0.59 (м, 1Н, $C(9,9')H_B$), 0.55-0.59 (м,

0.5*1H, C(4')H), 0.80-0.81 (м, 0.5*1H, C(1)H), 0.83-0.87 (м, 0.5*1H, C(11)H), 0.95-1.00 (м, 0.5*1H, C(11')H), 1.01-1.05 (м, 0.5*1H, C(1')H), 1.13 (с, 0.5*3H, C(10)H₃), 1.16 (с, 0.5*3H, C(10')H₃), 1.44-1.49 (м, 2H, C(2,3,2',3')H).

Спектр ¹³C ЯМР (δ, м.д, J/Гц): 2.64 и 2.74 (C(12) и C(12')), 3.65 и 3.96 (C(13) и C(13')), 13.06 и 13.10 (C(8) и C(8')), 13.12 и 13.41 (C(9) и C(9')), 15.52 и 15.76 (C(11) и C(11')), 17.41 и 17.45 (C(1) и C(1')), 20.07 и 20.90 (C(7) и C(7')), 20.21 и 20.23 (C(4) и C(4')), 21.42 и 21.60 (C(10) и C(10')), 22.75 и 22.92 (C(3) и C(3')), 24.24 и 24.29 (C(2) и C(2')), 25.18 и 25.53 (C(6) и C(6')), 38.63 и 38.68 (C(5) и C(5')).

Масс-спектр (m/z, %): 145 (21), 131 (18), 105 (39), 91 (100).

***Rac*-(1'S,2S,2'S,4'S,6'S)-2-метил-2-фенилспиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] (14c) и *rac*-(1'S,2R,2'S,4'S,6'S)-2-метил-2-фенилспиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] (14c'),**



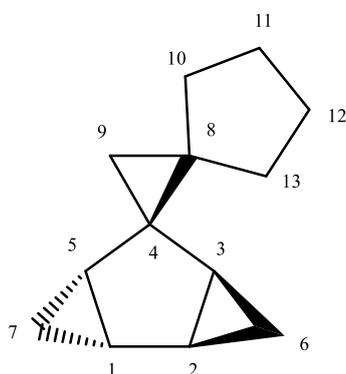
Выход 77%. Т.кип. 100-105 °С (1 мм Hg). Вычислено, C₁₆H₁₈: % С, 91.37; Н, 8.63. Найдено, %, С,91.2; Н,8.6.

Спектр ¹H ЯМР (δ, м.д, J/Гц): 0.25-0.30 (м, 1H, C(4,4')H), 0.40-0.41 (м, 2H, C(8,8')H₂), 0.53-0.55 (м, 2H, C(9,9')H₂), 0.75-0.78 (м, 1H, C(1,1')H), 1.01 (дд, J= 4 Гц, 2H, C(7,7')H₂), 1.50-1.53 (м, 1H, C(2,2')H), 1.59 (с, 3H, C(10,10')H₃), 1.65-1.69 (м, 1H, C(3,3')H), 7.26 (м, 1H, C(14,14')H), 7.37-7.42 (м, 4H, C(12, 12',13,13',15,15',16,16')H).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 13.26 и 13.62 (C(8) и C(8')), 13.84 и 14.06 (C(9) и C(9')), 17.19 и 19.05 (C(4) и C(4')), 19.47 и 21.56 (C(1) и C(1')), 23.54 и 23.17 (C(7) и C(7')), 23.66 и 24.69 (C(3) и C(3')), 24.31 и 25.09 (C(2) и C(2')), 24.80 и 25.66 (C(10) и C(10')), 30.54 и 30.65 (C(5) и C(5')), 40.11 и 40.36 (C(6) и C(6')), 125.11 и 125.61 (C(14) и C(14')), 127.78 и 128.29 (2C, C(12,16) и 2C, C(12',16')), 128.61 и 128.71 (2C, C(13,15) и 2C(13',15')), 145.56 и 145.66 (C(11) и C(11')).

Масс-спектр (m/z , %): 210 (4) $[\text{M}]^+$, 195 (14), 141 (11), 105 (43), 91 (100).

Диспиро[циклопентан-1,1'-циклопропан-2',5''-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан (14d),



Выход 85%. Т.кип. 70-75 °С (1 мм Нг). Вычислено, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$: % С, 89.59; Н, 10.41. Найдено, %, С, 89.5; Н, 10.4.

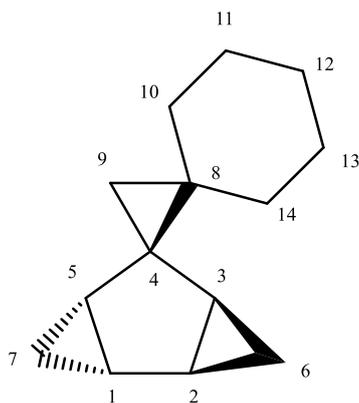
Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 0.19-0.21 (м, 2Н, C(6) H_2), 0.31-0.33 (м, 2Н, C(7) H_2), 0.43 (дд, $J=4$ Гц, 2Н, C(9) H_2), 0.49-0.51 (м, 1Н, C(5)Н), 0.67-0.70 (м, 1Н, C(3)Н), 1.39-1.44 (м, 1Н, C(13)Н), 1.47-1.51 (м, 2Н, C(1,2)Н), 1.64-1.76 (м, 4Н, C(11,12) H_2), 1.70-1.74 (м, 2Н, C(10) H_2), 1.89-1.93 (м, 1Н, C(13)Н).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 12.81 (C(6)), 13.19 (C(7)), 17.81 (C(3)), 20.43 (C(5)), 22.95 (C(2)), 24.72 (C(1)), 24.94 (C(9)), 26.71 (C(11)), 26.71 (C(12)), 31.69 (C(8)), 33.06 (C(13)), 33.38 (C(10)), 37.04 (C(4)).

Масс-спектр (m/z , %): 174 (2) $[\text{M}]^+$, 145 (5), 131 (13), 105 (25), 91 (100).

Диспиро[циклогексан-1,1'-циклопропан-2',5''-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] (14e),

Выход 90%. Т.кип. 80-85 °С (1 мм Нг). Вычислено, $C_{14}H_{20}$: % С, 89.29; Н, 10.71. Найдено, %, С, 89.1; Н, 10.7.

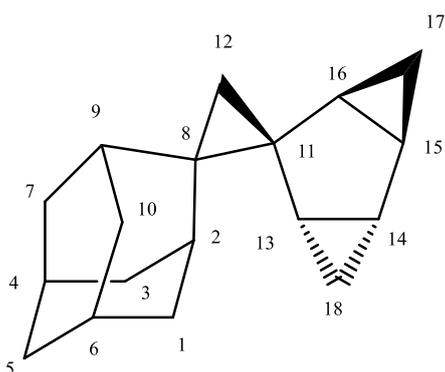


Спектр 1H ЯМР (δ , м.д, $J/\Gamma\text{ц}$): 0.27-0.30 (м, 2Н, $C(7)H_2$), 0.34 (дд, $J=4$ Гц, 2Н, $C(9)H_2$), 0.47-0.52 (м, 1Н, $C(3)H$), 0.54-0.57 (м, 2Н, $C(6)H_2$), 0.76-0.79 (м, 1Н, $C(5)H$), 1.36-1.39 (м, 4Н, $C(10,14)H_2$), 1.50-1.53 (м, 2Н, $C(11)H_2$), 1.61-1.66 (м, 2Н, $C(13)H_2$).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/\Gamma\text{ц}$): 13.21 ($C(6)$), 13.77 ($C(7)$), 16.72 ($C(5)$), 19.99 ($C(3)$), 22.27 ($C(1)$), 24.07 ($C(9)$), 24.67 ($C(2)$), 25.89 ($C(11)$), 25.95 ($C(13)$), 26.55 ($C(12)$), 27.65 ($C(8)$), 33.31 ($C(10)$), 33.85 ($C(14)$), 38.71 ($C(4)$).

Масс-спектр (m/z , %): 188 (4) $[M]^+$, 173 (3), 159 (2), 145 (9), 131 (14), 117 (15), 105 (30), 91 (100).

(1S,1''S,2''S,4''S,5R,6''S,7S)-Диспиро[адамантан-2,1'-циклопропан-2',5''-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] (14f),



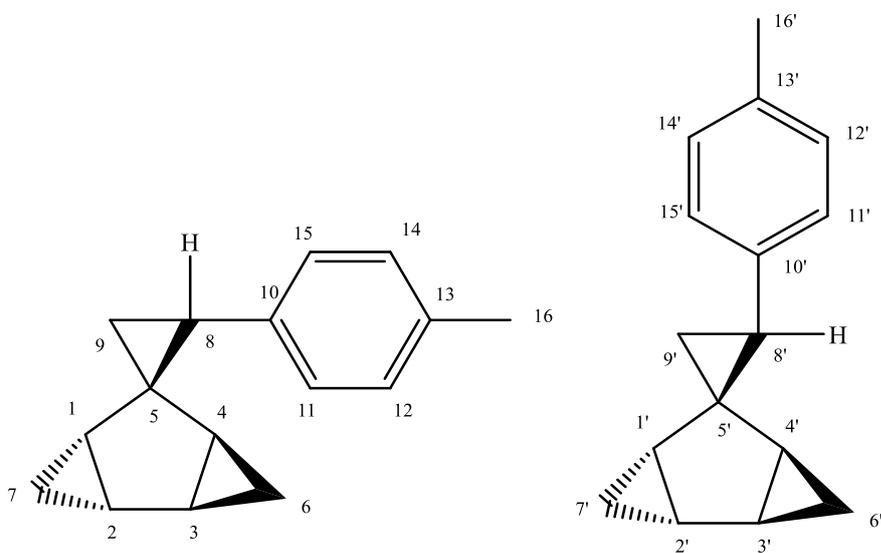
Выход 87%. R_f (гексан-этилацетат, 10:1) 0.43. Вычислено, $C_{18}H_{24}$: % С, 89.94; Н, 10.06. Найдено, %, С, 89.9; Н, 9.8.

Спектр 1H ЯМР (δ , м.д, $J/\Gamma\text{ц}$): 0.23 (дд, $J=4$ Гц, 2Н, $C(12)H_2$), 0.28-0.30 (м, 1Н, $C(17)H_A$), 0.38-0.40 (м, 1Н, $C(18)H_A$), 0.48-0.52 (м, 3Н, $C(14,15)H$, $C(17)H_B$), 0.58-0.61 (м, 1Н, $C(18)H_B$), 0.76-0.80 (м, 2Н, $C(13,16)H$), 1.32 (уш.с., 1Н, $C(9)H$), 1.39 (уш.с., 1Н, $C(2)H$), 1.69-2.20 (м, 8Н, $C(1,3,7,10)H_2$), 1.70-1.94 (м, 2Н, $C(4,6)H$), 1.75-1.80 (м, 2Н, $C(5)H_2$).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 13.88 (C(18)), 14.52 (C(17)), 16.32 (2C, C(13,16)), 20.13 (2C, C(14,15)), 25.02 (C(12)), 27.65 (C(4)), 28.20 (C(6)), 34.80 (C(2)), 34.49 (C(9)), 36.11 (C(10)), 36.54 (C(1)), 36.70 (C(7)), 36.83 (C(3)), 37.60 C(5)).

Масс-спектр (m/z , %): 240 (19) $[\text{M}]^+$, 225 (19), 199 (7), 183 (9), 149 (8), 135 (26), 117 (16), 91 (100).

***Rac*-(1'S,2S,2'S,4'S,6'S)-2-(*n*-толил)спиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] (14g) и *rac*-(1'S,2R,2'S,4'S,6'S)-2-(*n*-толил)спиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] (14g'),**



Выход 75%. Т.кип. 100-102 °С (1 мм Hg). Вычислено, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$: % С, 91.37; Н, 8.63. Найдено, %, С, 91.4; Н, 8.5.

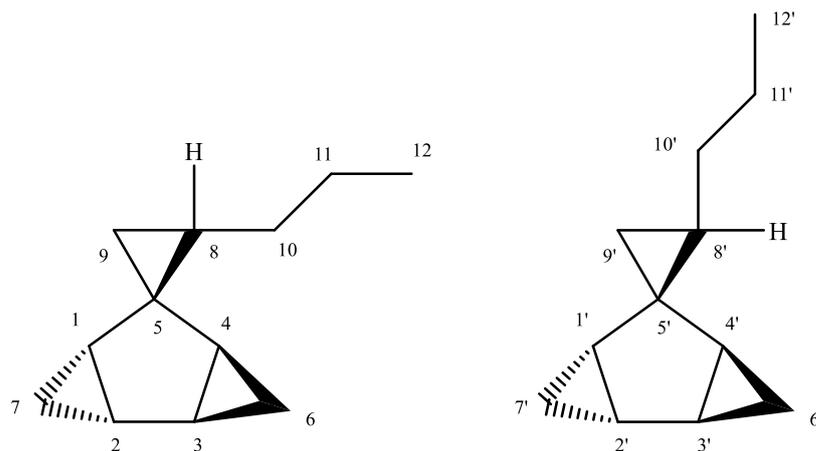
Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 0.41-0.42 (м, 1H, C(4,4')H), 0.43-0.61 (м, 4H, C(6,7,6',7')H₂), 0.72-0.76 (м, 1H, C(1,1')H), 1.08-1.01 (м, 1H, C(9,9')H_A), 1.17-1.19 (м, 1H, C(9,9')H_B), 1.43-1.46 (м, 1H, C(2,2')H), 1.60-1.64 (м, 1H, C(3,3')H), 2.12-2.18 (м, 1H, C(8,8')H), 2.37 (с, 3H, C(16,16')H₃), 7.11-7.15 (м, 4H, C(11,12,14,15,11',12',14',15')H).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 12.97 и 13.42 (2C, C(6',6)), 13.46 and 13.82 (2C, C(7,7')), 16.39 и 18.02 (2C, C(4,4')), 17.92 и 18.14 (2C, C(9,9')), 21.02 и 21.05 (2C, C(16,16')), 23.17 и 23.19 (2C, C(1',1)), 24.05 и 24.62 (2C, C(3',3)), 24.30 и 24.64 (2C, C(2',2)), 28.85 и 29.23 (2C, C(8',8)), 37.26 и 38.16 (2C, C(5',5)), 127.44 и 127.77 (4C,

C(11',11,15',15)), 128.51 и 128.74 (4C, C(12',12, 14',14)), 134.42 и 134.75 (2C, C(13',13)), 137.65 и 137.99 (2C, C(10,10')).

Масс-спектр (m/z , %): 210 (1) $[M]^+$, 195 (19), 181 (10), 156 (14), 105 (100).

***Rac*-(1'S,2R,2'S,4'S,6'S)-2-метил-2-пропилспиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] (14h) и *rac*-(1'S,2S,2'S,4'S,6'S)-2-метил-2-пропилспиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] (14h'),**



Выход 70% Т.кип. 85-87 °С (5 мм Hg). Вычислено, C₁₂H₁₈: % С, 88.82; Н, 11.18. Найдено, %, С, 88.9; Н, 11.1.

Спектр ¹H ЯМР (δ, м.д, J/Гц): 0.09-0.14 (м, 1H, C(9,9')H_A), 0.26-0.28 (м, 0.5*1H, C(8)H), 0.29-0.31 (м, 1H, C(6,6')H_A), 0.33-0.35 (м, 1H, C(7,7')H_A), 0.41-0.45 (м, 1H, C(6,6')H_B), 0.46-0.48 (м, 0.5*1H, C(4')H), 0.48-0.54 (м, 1H, C(1,1')H), 0.49-0.52 (м, 1H, C(7,7')H_B), 0.54-0.56 (м, 0.5*1H, C(8')H), 0.55-0.57 (м, 0.5*1H, C(9)H_B), 0.66-0.69 (м, 0.5*1H, C(4)H), 0.69-0.71 (м, 0.5*1H, C(9')H_B), 0.96 (т, J = 8 Гц, 3H, C(12,12')H₃), 1.01-1.14 (м, 0.5*1H, C(10)H_A), 1.22-1.28 (м, 0.5*1H, C(10')H_A), 1.36-1.41 (м, 0.5*1H, C(10')H_B), 1.41-1.54 (м, 4H, C(11,11')H₂, C(2,2')H, C(3,3')H), 1.55-1.62 (м, 0.5*1H, C(10)H_B).

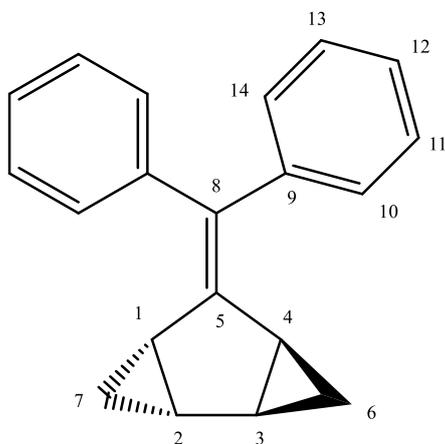
Спектр ¹³C ЯМР (δ, м.д, J/Гц): 13.09 (2C, C(6,6')), 13.56 (2C, C(7,7')), 13.28 (2C, C(8,8')), 14.09 и 14.23 (2C, C(12,12')), 16.03 и 18.33 (2C, C(4,4')), 17.32 и 18.81 (2C, C(9,9')), 22.41 и 23.39 (2C, C(1',1)), 22.97 и 23.03 (2C, C(11,11')), 23.16 и 23.91 (2C, C(3',3)), 23.76 и 24.63 (2C, C(2',2)), 30.83 (2C, C(5,5')), 33.23 и 33.54 (2C, C(10,10')).

Масс-спектр (m/z , %): 162 (1) $[M]^+$, 119 (19), 105 (32), 91 (100).

3.14. Методика получения 5-(Дифенилметилден)трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептана из 6,6-дифенилзамещенного фульвена с карбеноидами алюминия

В стеклянный реактор объемом 25 мл, установленный на магнитной мешалке, в атмосфере сухого аргона последовательно загружали 10 мл гексана, 2 ммоль 6,6-дифенилзамещенного фульвена, 8 ммоль Et_3Al и 8 ммоль (2.14 г) CH_2I_2 при 0 °С и перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч. Реакционную массу обрабатывают 15%-ным водным раствором HCl . Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (3×5 мл), экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным $CaCl_2$ и концентрировали в вакууме. Полученный продукт выделяли на колонке с силикагелем.

5-(Дифенилметилден)трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан (15),



Выход 83%. R_f (гексан) 0.27.

Вычислено, $C_{20}H_{18}$: % С, 92.98; Н, 7.02. Найдено, %, С, 92.8; Н, 6.9.

Спектр 1H ЯМР (δ , м.д, $J/Гц$): 0.69-0.71 (м, 2H, C(6,7) H_B), 1.02-1.05 (м, 2H, C(6,7) H_B), 1.55-1.57 (м, 2H, C(2,3)H), 1.83-1.84 (м, 2H, C(1,4)H), 7.20-7.23 (м, 2H, C(12)H), 7.28-7.34 и 7.41-7.42 (м, 8H, C(10,11,13,14)H).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/Гц$): 18.23 (2C, C(6,7)), 22.51 (2C, C(2,3)), 26.69 (2C, C(1,4)), 125.85 (2C, (12)), 127.77 (4C, C(10,14)), 129.86 (4C, C(11,13)), 143.38 (C(9)), 147.95 (C(5)).

Масс-спектр (m/z , %): 258 (72) $[M]^+$, 215 (44), 191 (99), 165 (100).

Рентгеноструктурный анализ соединения **15**

Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены путем медленного испарения раствора соединения **15** в условиях комнатной температуры. Сбор дифракционных данных осуществлен на дифрактометре “Xcalibur Gemini Eos”, оборудованном EOS CCD пространственным детектором и монохроматизированным источником MoK α -излучения (графитовый монохроматор, MoK α излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование, $2\theta_{\max} = 62^\circ$). Сбор и обработка результатов выполнены с помощью программы CrysAlis^{Pro} Oxford Diffraction Ltd [129]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода локализованы в разностном синтезе Фурье и уточнены изотропно. Расчеты выполнены по программе SHELX[130]. Полный набор рентгеноструктурных данных соединения **15** депонирован в Кембриджском банке структурных данных – CCDC 1471862.

Кристалл соединения **15** (C₂₀H₁₈, $M = 258.34 \text{ г/моль}$), моноклинная кристаллическая решетка, пространственная группа P2₁/c (№ 14); параметры элементарной ячейки: $a = 9.689(2) \text{ \AA}$, $b = 16.466(3) \text{ \AA}$, $c = 18.989(4) \text{ \AA}$, $\beta = 102.034(18)^\circ$, $V = 2962.9(10) \text{ \AA}^3$; $Z = 8$, $T = 293 \text{ К}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.065 \text{ мм}^{-1}$, $D_{\text{расч.}} = 1.158 \text{ г/см}^3$. Получено 16389 отражений ($3.306^\circ \leq 2\Theta \leq 58.298^\circ$) в том числе 6903 уникальных ($R_{\text{int}} = 0.0242$). Окончательные значения факторов расходимости равны $R_1 = 0.0553$ для независимых наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$ и $wR_2 = 0.1767$ для всех независимых отражений (рис. 3.18.5).

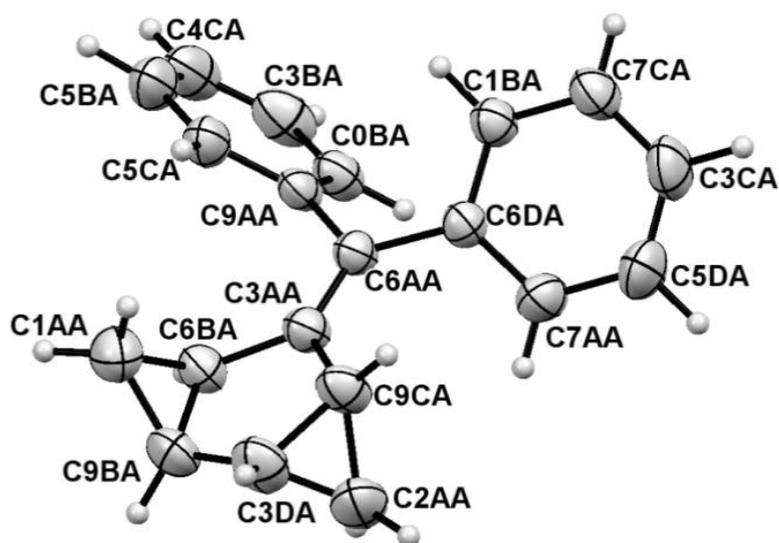
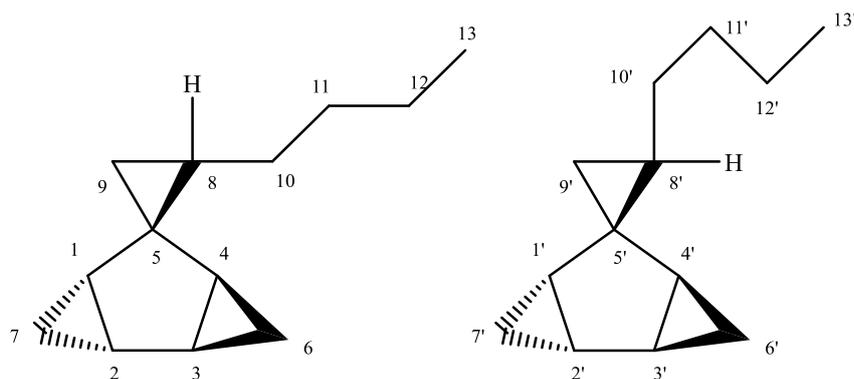


Рисунок 3.18.5. Молекулярная структура соединения **15**. Атомы представлены эллипсоидами тепловых колебаний ($p=50\%$).

3.15. Методика получения полициклических циклопропанов взаимодействием циклопентадиеновых углеводородов с карбеноидами алюминия

В стеклянный реактор объемом 25 мл, установленный на магнитной мешалке, в атмосфере сухого аргона последовательно загружали гексан (10 мл), 2 ммоль фульвена, 8 ммоль Et_3Al и 8 ммоль (2.14 г) CH_2I_2 при 0 °С и перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч. Реакционную массу обрабатывают 15%-ным водным раствором HCl . Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (3×5 мл), экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным CaCl_2 и концентрировали в вакууме. Соединение (**14i**) выделяли перегонкой при пониженном давлении, а соединение (**14j**) выделяли на колонке с силикагелем.

***Rac*-(1'S,2R,2'S,4'S,6'S)-2-бутилспиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] (14i) и *rac*-(1'S,2S,2'S,4'S,6'S)-2-бутилспиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] (14i'),**



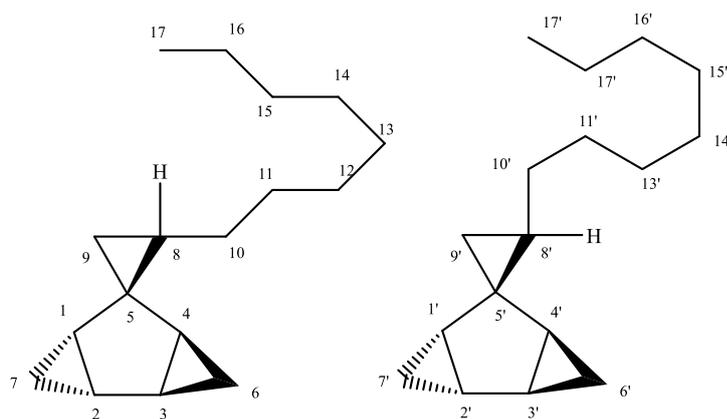
Выход 71%. Т.кип. 103-105 °С (1 мм Нг). Вычислено, $C_{13}H_{20}$ % С, 88.57; Н, 11.43. Найдено, %, 88.3; Н, 11.4.

Спектр 1H ЯМР (δ , м.д, $J/Гц$): 0.10-0.14 (м, 2Н, C(9) H_A , C(9') H_B), 0.25-0.28 (м, 1Н, C(8)H), 0.30-0.33 (м, 2Н, C(6,6') H_A), 0.34-0.36 (м, 2Н, C(7,7') H_A), 0.42-0.49 (м, 2Н, C(6,6') H_B), 0.48-0.50 (м, 1Н, C(3)H), 0.50-0.54 (м, 2Н, C(7,7') H_B), 0.51-0.53 (м, 2Н, C(14')H), 0.56-0.59 (м, 2Н, C(8')H, C(9) H_B), 0.66-0.71 (м, 1Н, C(4)H), 0.70-0.71 (м, 1Н, C(9') H_A), 0.75-0.78 (м, 1Н, C(3')H), 0.78-0.81 (м, 1Н, C(2)H), 0.94 (т, $J = 4$ Гц, 6Н, C(13,13') H_3), 1.24-1.31 (м, 2Н, C(10) H_2), 1.35-1.44 (м, 4Н, C(12,12') H_2), 1.36-1.40 (м, 2Н, C(11-14) H_2), 1.40-1.43 (м, 2Н, C(10') H_2), 1.44-1.47 (м, 2Н, C(11') H_2), 1.49-1.52 (м, 2Н, C(1',2')H).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/Гц$): 13.10 (2С, C(6,6')), 13.29 (2С, C(8,8')), 13.56 (2С, C(7,7')), 14.14 и 14.18 (2С, C(13,13')), 15.99 и 18.33 (2С, C(4,4')), 17.31 и 18.80 (2С, C(9,9')), 22.41 и 23.15 (2С, C(1,1')), 22.96 и 23.91 (2С, C(3,3')), 22.64 и 22.75 (2С, C(12,12')), 23.62 и 24.64 (2С, C(2,2')), 30.71 и 31.02 (2С, C(10,10')), 32.16 и 32.37 (2С, C(11,11')), 33.23 и 33.63 (2С, C(5,5')).

Масс-спектр (m/z , %): 176 (1) $[M]^+$, 147(7), 119 (19), 105 (34), 91 (100).

***Rac*-(1'S,2R,2'S,4'S,6'S)-2-октилспиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] (14j) и *rac*-(1'S,2S,2'S,4'S,6'S)-2-октилспиро[циклопропан-1,5'-трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан] (14j'),**



Выход 83%. R_f (гексан) 0.82.
 Вычислено, $C_{17}H_{28}$ % С, 87.86; Н,
 12.14. Найдено, %, С, 87.8; Н, 12.0.

Спектр 1H ЯМР (δ , м.д, $J/Гц$): 0.11-0.14 (м, 2Н, $C(9,9')H_A$), 0.26-0.28 (м, 1Н, $C(8)H$), 0.31-0.33 (м, 2Н, $C(6,6')H_A$), 0.34-0.36 (м, 2Н, $C(7,7')H_A$), 0.42-0.46 (м, 3Н, $C(4',6,6')H_B$), 0.48-0.52 (м, 1Н, $C(3)H$), 0.50-0.53 (м, 2Н, $C(7,7')H_B$), 0.53-0.57 (м, 2Н, $C(1)H$, $C(9)H_B$), 0.57-0.59 (м, 1Н, $C(8')H$), 0.67-0.69 (м, 1Н, $C(4)H$), 0.69-0.71 (м, 1Н, $C(9')H_B$), 0.75-0.83 (м, 1Н, $C(2)H$), 0.92 (т, $J = 4$ Гц, 6Н, $C(17,17')H_3$), 0.96-1.00 (м, 2Н, $C(15')H_2$), 1.23-1.41 (м, 8Н, $C(10,10',16,16')H_2$), 1.25-1.39 (м, 2Н, $C(15)H_2$), 1.31-1.48 (м, 16Н, $C(11-14)H_2$, $C(11'-14')H_2$), 1.44-1.49 (м, 1Н, $C(3')H$), 1.49-1.53 (м, 2Н, $C(1',2')H$).

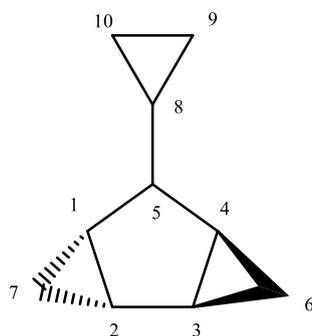
Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/Гц$): 13.10 (2С, $C(6,6')$), 13.30 (2С, $C(8,8')$), 13.56 (2С, $C(7,7')$), 14.10 (2С, $C(17,17')$), 16.00 и 18.33 (2С, $C(4,4')$), 17.33 и 18.81 (2С, $C(9,9')$), 22.97 и 23.92 (2С, $C(3,3')$), 22.41 и 23.16 (2С, $C(1,1')$), 22.71 и 23.66 (2С, $C(16,16')$), 24.00 и 24.64 (2С, $C(2,2')$), 29.40 и 29.65 и 29.70 и 29.72 и 29.78 и 29.96 и 30.14 (8С, $C(11-14, 11'-14')$), 31.08 и 31.36 (2С, $C(10,10')$), 31.95 и 31.97 (2С, $C(15,15')$), 33.25 и 33.65 (2С, $C(5,5')$). Масс-спектр (m/z , %): 232 (1) $[M]^+$, 217(9), 191 (15), 175 (23), 91 (100).

3.16. Методика получения полициклопропановых соединений (циклопропил-аллильная перегруппировка)

В стеклянный реактор объемом 25 мл, установленный на магнитной мешалке, в атмосфере сухого аргона последовательно загружали 10 мл CH_2Cl_2 , 6 ммоль (1.61 г) CH_2I_2 , 2 ммоль спиро [2,4] гепта-4,6-диена или монозамещенного

фульвена, 6 ммоль Et_3Al и 2 ммоль (0.5 г) I_2 при 0 °С. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 18 часов. Реакционную массу обрабатывают 15%-ным водным раствором HCl . Водный слой экстрагировали диэтиловым эфиром (3×5 мл), экстракт соединяли с органическим слоем, выдерживали над безводным CaCl_2 и концентрировали в вакууме. Индивидуальные соединения выделяли перегонкой при пониженном давлении (соединения **13**, **16h,i**) и на колонке с силикагелем (**16j**).

5-Циклопропилтрицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан (**13**),



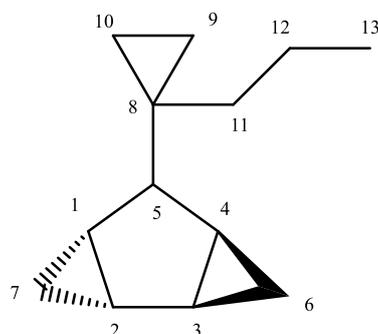
Выход 63%. Т.кип. 90-95 °С (1 мм Hg). Вычислено, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$: % С, 89.49; Н, 10.51. Найдено, %, С, 89.4; Н, 10.5.

Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 0.00-0.03 (м, 1H, C(7) H_A), 0.12-0.20 (м, 2H, C(9,10) H_A), 0.37-0.45 (м, 2H, C(6) H_2), 0.47-0.51 (м, 2H, C(9,10) H_B), 0.51-0.55 (м, 2H, C(7) H_B , C(8)H), 0.72-0.79 (м, 1H, C(4)H), 1.06-1.11 (м, 1H, C(1)H), 1.36-1.42 (м, 1H, C(3)H), 1.45-1.48 (м, 1H, C(2)H).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 3.93 (C(9)), 4.12 (C(10)), 9.95 (C(6)), 14.45 (C(7)), 14.50 (C(8)), 18.40 (C(1)), 19.76 (C(4)), 23.52 (C(3)), 24.85 (C(2)).

Масс-спектр (m/z , %): 134 (1) $[\text{M}]^+$, 119 (15), 105 (23), 91 (100).

5-(1-Пропилциклопропил)трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан (**16h**),



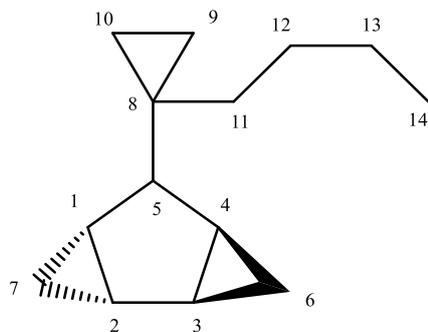
Выход 59%. Т.кип. 95-98 °С (10 мм Hg). Вычислено, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$: % С, 88.57; Н, 11.43. Найдено, %, С, 88.3; Н, 11.6.

Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 0.0-0.05 (м, 1H, C(6) H_A), 0.10-0.15 (м, 1H, C(10) H_A), 0.17-0.24 (м, 2H, C(7) H_B , C(4)H), 0.30-0.35 (м, 2H, C(10) H_B , C(9) H_A), 0.48-0.60 (м, 3H, C(9) H_B , C(7) H_B , C(6) H_A), 0.82-0.90 (м, 1H, C(11) H_A), 0.92 (т, $J=7.3$ Гц, 3H, C(13) H_3), 1.02-1.10 (м, 1H, C(1)H), 1.26-1.43 (м, 3H, C(2)H, C(3)H, C(12) H_A), 1.45-1.54 (м, 1H, C(12) H_B), 1.82-1.95 (м, 1H, C(11) H_B), 2.59 (д, $J=5.3$ Гц, 1H, C(5)H).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 7.07 (C(9)), 8.73 (C(10)), 9.32 (C(7)), 14.18 (C(6)), 14.14 (C(4)), 14.66 (C(13)), 18.93 (C(1)), 19.64 (C(12)), 21.00 (C(8)), 22.93 (C(2)), 24.41 (C(3)), 40.75 (C(11)), 45.60 (C(5)).

Масс-спектр (m/z , %): 148 (25) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 133 (6), 119 (32), 106 (31), 105 (43), 93(23), 92 (39), 91 (100).

5-(1-Бутилциклопропил)трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан (16i),



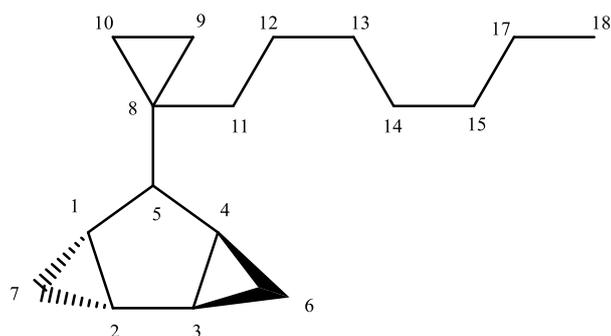
Выход 53%. Т.кип. 104-108 °С (5 мм Hg). Вычислено, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$: % С, 88.35; Н, 11.65. Найдено, %, С, 88.1; Н, 11.7.

Спектр ^1H ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 0.01-0.05 (м, 1H, C(6) H_A), 0.10-0.15 (м, 1H, C(10) H_A), 0.18-0.24 (м, 2H, C(7) H_A , C(4)H), 0.29-0.36 (м, 2H, C(10) H_B , C(9) H_A), 0.46-0.59 (м, 3H, C(9) H_B , C(7) H_B , C(6) H_A), 0.79-0.83 (м, 1H, C(11) H_A), 0.92 (т, $J=8$ Гц, 3H, C(14) H_3), 0.97-1.09 (м, 1H, C(1)H), 1.29-1.40 (м, 2H, C(2)H, C(3)H), 1.41-1.47 (м, 4H, C(12,13) H_2), 1.89-1.95 (м, 1H, C(11) H_B), 2.60 (д, $J=5.3$ Гц, 1H, C(5)H).

Спектр ^{13}C ЯМР (δ , м.д, $J/\text{Гц}$): 7.00 (C(9)), 8.73 (C(10)), 9.47 (C(7)), 14.18 (C(6)), 14.22 (C(4)), 14.42 (C(14)), 18.92 (C(1)), 21.08 (C(8)), 22.94 (C(2)), 23.23 (C(13)), 24.41 (C(3)), 28.74 (C(12)), 38.16 (C(11)), 45.56 (C(5)).

Масс-спектр (m/z , %): 190 (5) $[\text{M}]^+$, 175 (12), 162 (23), 119 (32), 105 (51), 91 (100).

5-(1-Октилциклопропил)трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан (16j),



Выход 73%. Rf (гексан)
0.87. Вычислено,
C₁₈H₃₀: % С, 87.73; Н,
12.27. Найдено, %, С,
86.7; Н, 12.0.

Спектр ¹H ЯМР (δ, м.д, J/Гц): 0.01-0.05 (м, 1H, C(6)H_A), 0.10-0.14 (м, 1H, C(9)H_A), 0.19-0.23 (м, 1H, C(7)H_A), 0.29-0.35 (м, 2H, C(9)H_B, C(10)H_A), 0.49-0.54 (м, 3H, C(10)H_B, C(6)H_B, C(4)H), 0.55-0.58 (м, 1H, C(7)H_B), 0.82-0.87 (м, 1H, C(11)H_A), 0.91 (т, J=6.8 Гц, 3H, C(18)H₃), 1.03-1.09 (м, 1H, C(1)H), 1.17-1.38 (м, 14H, C(12-17)H₂, C(2,3)H), 1.89-1.95 (м, 1H, C(11)H_B), 2.59 (д, J=5.3 Гц, 1H, C(5)H).

Спектр ¹³C ЯМР (δ, м.д, J/Гц): 7.01 (C(9)), 8.74 (C(10)), 9.32 (C(7)), 14.13 (C(18)), 14.18 (C(6)), 14.42 (C(4)), 18.92 (C(1)), 21.11 (C(8)), 22.71 (C(17)), 22.96 (C(2)), 24.40 (C(3)), 26.96 и 29.39 и 29.76 и 30.23 (C(12-15)), 31.95 (C(16)), 38.47 (C(11)), 45.54 (C(5)).

Масс-спектр (m/z, %): 246 (1) [M]⁺, 218 (15), 147 (32), 133 (31), 119 (39), 105 (42), 91 (100).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной диссертационной работы выполнена программа оригинальных фундаментальных по разработке эффективных методов синтеза циклопропановых соединений из функционально замещенных и полиненасыщенных олефинов с использованием карбеноида алюминия $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{I}$, генерируемого при помощи реагента $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ или $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlI}$.

Установлено, что высокая льюисовская кислотность хлорида алюминия при использовании реагента $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlCl}$ представляет серьезную проблему при циклопропанировании замещенных кислород- и азотсодержащих непредельных соединений и легко перегруппировывающихся полициклических соединений. Однако замена Et_2AlCl на Et_2AlI позволила нам впервые разработать новые методы циклопропанирования пространственно затрудненных олефинов, замещенных аллиловых спиртов, аллиламинов, винилсилиловых эфиров, 1-аленилаланов и замещенных циклопентадиеновых углеводородов с помощью диазометана в присутствии органических галогенидов алюминия без использования катализаторов на основе переходных металлов. В целом, способ генерации карбеноидов алюминия не влияет на их реакционную способность по отношению к ненасыщенным углеводородам. В случае азот- и кислородсодержащих соединений лучшие результаты были получены при использовании реагента $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$.

Установлено, что углеводороды циклопентадиенового ряда (спиро[2.4]гепта-4,6-диен, 6-моно- и 6,6-дизамещенные фульвены) реагируют с карбеноидами алюминия, генерируемыми при помощи реагента $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ или $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlI}$, давая с высоким выходом (70-90%) продукты полного циклопропанирования. В случае спиро[2.4]гепта-4,6-диена и 6-монозамещенных фульвенов использование дихлорметана в качестве растворителя вместо гексана приводит к перегруппировке образующихся полициклических соединений. Предложен вероятный механизм перегруппировки, заключающийся в раскрытии спиросочлененного циклопропанового кольца под действием галогенида

алюминия и образовании винильного производного, циклопропанирование которого дает 5-циклопропилзамещенный трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептан. Установлено, что карбеноид алюминия $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{I}$ проявляет высокую активность по отношению спиро[2.4]гепта-4,6-диену и фульвенам, но не взаимодействует с циклогептатриеном, 1,5-циклооктадиеном и циклооктатетраеном. Выдвинуто и теоретически обоснованно предположение о том, что компланарное расположение двойных связей способствует уменьшению барьера активации реакции циклопропанирования. Разработанные методы к получению полициклопропановых соединений открывают новый подход к синтезу полициклических соединений, содержащих циклопропановые фрагменты и позволяет выработать эффективную стратегию получения богатых энергией углеводородов в промышленных масштабах. Известные методы, основанные на применении реагента Симмонса-Смита, Фурукава и диазометана, являются менее эффективными и требуют использования либо дорогостоящих цинкорганических реагентов, либо палладиевых катализаторов.

Фундаментально значимый результат получен при изучении взаимодействия карбеноидов алюминия с 1-алкенилаланами, в ходе которого впервые наблюдаемая каскадная аллильная и 2-циклопропилэтильная перегруппировка алюминийорганических интермедиатов приводила к селективному образованию замещенных циклопропанов с хорошим выходом (65-83%). Алюминациклопент-2-ены, полученные из пропаргиламинов, реагируют с карбеноидом алюминия $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{I}$, давая замещенные аллиламины. Предложен вероятный механизм реакции, представляющий собой последовательность стадий внедрения метилена по C-Al связи, аллильной перегруппировки, повторного внедрения метилена по C-Al связи, циклопропанирования двойной связи и 2-циклопропилэтильной перегруппировки. Описанные перегруппировки представляют фундаментальный интерес и вносят значительный вклад в развитие химии циклопропановых и алюминийорганических соединений.

ВЫВОДЫ

1. Циклопропанирование пространственно затрудненных олефинов (2-циклопропилиденадамантана, 2-циклобутилиденадамантана, бициклобутилидена и 2,2'-би(адамантанилидена)) с помощью CH_2N_2 и Et_2AlI в растворе CH_2Cl_2 , взятых в соотношении 1:5:5 приводит к образованию полициклопропановых соединений с выходом 69-87%. Высокая льюисовская кислотность диэтилалюминийхлорида препятствует его использованию в случае легко перегруппировывающихся полициклических соединений.
2. Циклопропанирование замещенных винилсилиловых эфиров и аллиловых спиртов с помощью CH_2N_2 и Et_2AlI в растворе CH_2Cl_2 , взятых в соотношении 1:3:3 (или 1:5:5 в случае диенолов) приводит к получению циклопропилсодержащих спиртов с выходом 63-89%. Высокого выхода (85-90%) замещенных циклопропиламинов из замещенных аллиламинов удается достичь лишь при использовании многократного избытка CH_2N_2 ($[(2\text{-алкенилалмин}):\text{CH}_2\text{N}_2]:[\text{Et}_2\text{AlCl}] = 1:20:7$) в растворе CH_2Cl_2 при условии дробного добавления раствора CH_2N_2 в течение 6 часов.
3. Взаимодействие замещенных 1-алкенилаланов, полученных карбо- и циклоалюминированием моно- и диалкилзамещенных ацетиленов, с CH_2I_2 и Et_3Al в соотношении 1:3:3 приводит к селективному образованию ди- и тетразамещенных циклопропанов с выходом 65-71%. Алкенилаланы, полученные циклоалюминированием замещенных пропаргиловых спиртов, под действием CH_2I_2 и Et_3Al превращаются в замещенные аллиламины с выходом 80-88%. Аналогичные результаты получаются при взаимодействии 1-алкенилаланов с CH_2N_2 и Et_2AlCl , взятых в соотношении 1:5:5. Каскадная аллильная и 2-циклопропилэтильная перегруппировка алюминийорганических соединений проходит при взаимодействии 1-алкенилаланов с карбеноидами алюминия.

4. Циклопропанирование углеводородов циклопентадиенового ряда (спиро[2.4]гепта-4,6-диен, 6-моно- и 6,6-дизамещенные фульвены) с помощью реагентов $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ или $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{AlI}$ позволяет получать продукты полного циклопропанирования с высоким выходом (70-90%). Теоретически обоснованно предположение о том, что компланарное расположение двойных связей способствует уменьшению барьера активации реакции циклопропанирования в случае 1,3-диеновых соединений.
5. Циклопропил-аллильная перегруппировка полициклопропанированных производных циклопентадиеновых углеводородов (спиро[2.4]гепта-4,6-диена, 6-монозамещенных фульвенов) под действием реагента $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ приводит к получению 5-циклопропилзамещенных производных трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептана с выходом (59-73%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Kuo M. S. Discovery, isolation, structure elucidation, and biosynthesis of U-106305, a cholesteryl ester transfer protein inhibitor from UC 11136 / M. S. Kuo *et al*//*J. Am. Chem. Soc.*– 1995. – V. 117. – P. 10629–10634.
- [2] Chen D. Y.-K. Recent advances in the total synthesis of cyclopropane-containing natural products / D. Y.-K. Chen, R. H. Pouwer, J.-A. Richard // *Chem. Soc. Rev.*– 2012. –V. 41. – P. 4631.
- [3] Wessjohann L. A. Biosynthesis and Metabolism of Cyclopropane Rings in Natural Compounds / L. A. Wessjohann, W. Brandt, T. Thiemann // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – P. 1625–1648.
- [4] Liu H-W. The Chemistry of the Cyclopropyl Group. Biochemistry of the cyclopropyl group / H-W. Liu, C.T. Walsh – New York, 1987. – 959–1027 pp.
- [5] Molander G. A. Lanthanides in organic synthesis. 7. Samarium-promoted, stereocontrolled cyclopropanation reactions / G. A. Molander, J. B. Etter // *J. Org. Chem.*– 1987. – V. 52. – P. 3942–3944.
- [6] Lautens M. Diastereoselectivity in the Cyclopropanation of 3,3-Bimetallic Allylic Alcohols. Preparation of Diastereomeric Cyclopropyl Carbinols via a Simple Oxidation-&duction Sequence / M. Lautens, P. H. M. Delanghe // *J. Org. Chem.*– 1994. – P. 2474–2487.
- [7] Satoh T. A versatile synthesis, including asymmetric synthesis, of bicyclo[n.1.0]alkanes from cyclic ketones via the magnesium carbenoid 1,3-CH insertion as a key reaction / T. Satoh, S. Ogata, D. Wakasugi // *Tetrahedron Lett.*– 2006. – V. 47. – P. 7249–7253.
- [8] Araki S. Cyclopropanation of electron-deficient alkenes and wideqvist-type synthesis of cyclopropanes mediated by indium metal / S. Araki, Y. Butsugan // *Chem. Commun.* – 1989. – P. 1286–1287.
- [9] Hoberg H. Zur kenntnis sogenannter carben-reactionen / H. Hoberg // *J. Lieb. Ann.* – 1962. – V. 656. – P. 1–14.
- [10] Furukawa J. Carbenoid reactions by means of diethylcadmium and gem-

- diiodoalkane / J. Furukawa, N. Kawabata, T. Fujita // *Tetrahedron Lett.* – 1970. – V. 26. – P. 243–250.
- [11] Miller D. B. Reaction of triethylaluminum and polygalomethanes: formation of cyclopropane and cycloheptatriene derivatives / D. B. Miller // *Tetrahedron Lett.* – 1964. – V. 17. – P. 989–993.
- [12] Вольпин М. Е. Трехчленные ароматические гетероциклы. II. Проблема получения. Карбеныкарбеноиды // М. Е. Вольпин, Д. Н. Курсанов // *Журн. Орган. Химии.* – 1962. – V. 32. – С. 1142–1146.
- [13] Nefedow O. M. Anorganische, metallorganische und organische. Analoge der Carbene / O. M. Nefedow, M. N. Manakow // *Angew. Chemie.* – 1966. – V. 78. – № 23. – P. 1039–1056.
- [14] Кнунянц И. Л. Карбены (соединения двухвалентного углерода, промежуточно образующиеся в органических реакциях) / И. Л. Кнунянц, Н. П. Гамбарян, Е. М. Рохлин // *Успехи химии.* – 1958. – V. 27. – С. 1361–1436.
- [15] Closs G. L. Stereospezifische Bildung von Cyclopropanen durch Umsetzung von Diphenyldibrommethan mit Methyllithium und Olefinen / G. L. Closs, L. E. Closs // *Angew. Chemie.* – 1962. – V. 74. – № 12. – P. 431–431.
- [16] Closs G. L. Carbenoid Formation of Arylcyclopropanes from Olefins, Benzal Bromides, and Organolithium Compounds and from Photolysis of Aryldiazomethanes / G. L. Closs, R. A. Moss // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – V. 86. – № 19. – P. 4042–4053.
- [17] Нефедов О. М. Химиякарбенов / О. М. Нефедов, А. И. Иоффе, Л. Г. Менчиков. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
- [18] Simmons H. E. A new synthesis of cyclopropanes from olefins / H. E. Simmons, R. D. Smith // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80. – № 19. – P. 5323–5324.
- [19] Simmons H. E. A New Synthesis of Cyclopropanes / H. E. Simmons, R. D. Smith // *J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – V. 81. – № 16. – P. 4256–4264.
- [20] Kawabata N. Synthesis of monohalocyclopropane derivatives from olefins by the reaction with trihalomethanes and copper / N. Kawabata, M. Tanimoto, S. Fujiwara // *Tetrahedron Lett.* – 1979. – V. 35. – № 16. – P. 1919–1923.

- [21] Kawabata N. Synthesis of cyclopropane derivatives from olefins by the reaction with organic gem-dihalides and copper / N. Kawabata, I. Kamemura, M. Naka // *J. Am. Chem. Soc.*— 1979. — V. 101.- № 8. — P. 2139–2145.
- [22] Klabunde K. J. Active metal slurries by metal vapor techniques. Reactions with alkyl and aryl halides / K. J. Klabunde, T. O. Murdock // *J. Org. Chem.*— 1979. —V. 44.- № 22. — P. 3901–3908.
- [23] Ческис Б. А. Изучение возможности циклопропанирования олефинов действием ди(поли)галогенметанов и высокоактивного магния или цинка / Б. А. Ческис, А. И. Дьяченко, А. М. Моисеенков, А. В. Семеновский, О. М. Нефедов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*— 1981. - № 22. — С. 692.
- [24] Schumb W. C. Organo-metallic Compounds of Indium / W. C. Schumb, H. I. Crane // *J. Am. Chem. Soc.*— 1938. —V. 60.- № 2. — P. 306–308.
- [25] Gynane M. J. S. The synthesis of lower alkylindium halides by the direct reaction between the metal and alkyl halides / M. J. S. Gynane, L. G. Waterworth, I. J. Worrall // *J. Organomet. Chem.*— 1972. - № 2. — P. 9–10.
- [26] Virender S. Indium-mediated, highly efficient cyclopropanation of olefins using CH_2I_2 as methylene transfer reagent / S. Virender, S. L. Jain, B. Sain// *Tetrahedron Lett.*— 1938. —V. 46.- № 1. — P. 37–38.
- [27] Nishiyama Y. Lanthanum metal-assisted cyclopropanation of alkenes with gem-dihaloalkanes / Y. Nishiyama, H. Tanimizu, T. Tomita // *Tetrahedron Lett.*— 2007. —V. 48.- № 36. — P. 6405–6407.
- [28] Burger U. Cyclopropanes from olefins and lithium carbenoids / U. Burger, R. Huisgen // *Tetrahedron Lett.*— 1970. —V. 35. — P. 3049–3051.
- [29] Furukawa J. A Novel route to cyclopropanes from olefins / J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura // *Tetrahedron Lett.*— 1966. —V. 7.- № 28. — P. 3353–3354.
- [30] Maruoka K. Trialkylaluminum - alkylidene iodide. A powerful cyclopropanation agent with unique selectivity / K. Maruoka, Y. Fukutani, H. Yamamoto // *J. Org. Chem.*— 1985. —V. 50.- № 22. — P. 4412–4414.
- [31] Wittig G. Über methylenierte Metallhalogenide, I / G. Wittig, K. Schwarzenbach // *Justus Liebigs Ann. Chem.*— 1961. —V. 650.- № 1. — P. 1–20.

- [32] Wittig G. Über methylenierte Metallhalogenide, IV. Cyclopropan-Bildung aus Olefinen mit Bis-halogenmethyl-zink/ G. Wittig, F. Wingler// Chem. Ber.– 1964. –V. 97.- № 8. – P. 2146–2164.
- [33] Wittig G. Diazomethan und Zinkjodid / G. Wittig, K. Schwarzenbach //Angew. Chemie.– 1959. –V. 71.- № 20. – P. 652–652.
- [34] Helquist P. Methylene and Nonfunctionalized Alkylidene Transfer to Form Cyclopropanes/P. Helquist // Comprehensive Organic Synthesis / B. M. Trost, I. Fleming, Eds. Oxford: Pergamon, 1991.–P. 951–997.
- [35] Bertrand M. Application de la reaction de Simmons et Smith aux alcools α -alleniques / M. Bertrand, R. Maurin //Bull. Soc. Chim. Fr.– 1967. - № 20. – P. 2779–2784.
- [36] Lautens M. Studies in the directed cyclopropanation of α -allenic alcohols / M. Lautens, P. H. M. Delanghe //J. Am. Chem. Soc.– 1994. –V. 116.- № 19. – P. 8526–8535.
- [37] Molander G. A. Samarium-promoted cyclopropanation of allylic alcohols / G. A. Molander, L. S. Harring //J. Org. Chem.– 1989. –V. 54.- № 15. – P. 3525–3532.
- [38] Maruoka K. Selective Cyclopropanation of (S)-(–)-Perillyl Alcohol: 1-Hydroxymethyl-4-(1-methylcyclopropyl)-1-cyclohexene / K. Maruoka, S. Sakane, H. Yamamoto // Organic Syntheses /John Wiley Hoboken, NJ, USA: & Sons, Inc., 2003. –P. 176–176.
- [39] Imamoto T. The reaction of carbonyl compounds with diiodomethane in the presence of samarium: Novel syntheses of iodohydrins and cyclopropanols / T. Imamoto, T. Takeyama, H. Koto //Tetrahedron Lett.– 1986. –V. 27.- № 28. – P. 3243–3246.
- [40] Tabuchi T. SmI₂-induced iodomethylation of carbonyl compounds / T. Tabuchi, J. Inanaga, M. Yamaguchi //Tetrahedron Lett.– 1986. –V. 27.- № 33. – P. 3891–3894.
- [41] Imamoto T. Reactions of carbonyl compounds with benzyl chloromethyl ether of diiodomethane in the presence of samarium(II) iodide or metallic samarium. New routes to 1,2-diols, iodohydrins and cyclopropanols / T. Imamoto, T. Hatajima, N.

- Takiyama, T. Takeyama, Y. Kamiya, T. Yoshizawa // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1. – 1991. –V. 1.- № 12. – P.3127.
- [42] Imamoto T. Divalent samarium-induced cyclopropanation of lithium enolates. A one-pot synthesis of cyclopropanols from ketones / T. Imamoto, N. Takiyama // *Tetrahedron Lett.*– 1987. –V. 28.- № 12. – P. 1307–1308.
- [43] Kirmse W. Carbene chemistry / W. Kirmse, P. P. Gaspar // – New York: Academic Press, 1971. – P. 615
- [44] Satoh T. The first example of magnesium carbenoid 1,3-CH insertion reaction: a novel method for synthesis of cyclopropanes from 1-chloroalkyl phenyl sulfoxides in high yields / T. Satoh, J. Musashi, A. Kondo // *Tetrahedron Lett.*– 2005. –V. 46.- № 4. – P. 599–602.
- [45] Clayden J. Carbenoids from Primary Alkyl Chlorides by Heteroatom-Assisted Metallation / J. Clayden, M. Julia // *Synlett.* – 1995. - № 1. – P. 103–104.
- [46] Simmons H. E. *Org. Reactions* / H. E. Simmons, D. Seyferth // New York: Wiley, 1973. –V. 20.– P. 76
- [47] Denmark S. E. A comparison of (chloromethyl)- and (iodomethyl)zinc cyclopropanation reagents / S. E. Denmark, J. P. Edwards // *J. Org. Chem.*– 1991. –V. 56.- № 25. – P. 6974–6981.
- [48] Furukawa J. Synthesis of cyclopropanes by the reaction of olefins with dialkylzinc and methylene iodide / J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura // *Tetrahedron Lett.*– 1968. –V. 24.- № 1. – P. 53–58.
- [49] Simmons H. E. Cyclopropanes from Unsaturated Compounds, Methylene Iodide, and Zinc-Copper Couple / H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick, C. M. Hoiness // *Org. React.*– 1973. –V. 20. – P. 1–131.
- [50] Ling K. B. Stereoselective cyclopropanations of allylic amines and derivatives / K. B. Ling // *Cyclopropanation of allylic amines.*– 2009.– P. 42–44
- [51] Hoveyda A. H. Substrate-directable chemical reactions / A. H. Hoveyda, D. A. Evans, G. C. Fu // *Chem. Rev.*– 1993. –V. 93.- № 4. – P. 1307–1370.
- [52] Csatayova K. Chemo- and diastereoselective cyclopropanation of allylic amines and carbamates / K. Csatayova, J. E. Davies, S.G. Lee, J. A. Ling, K. B. Roberts,

- P. M. Russell, A. J. Thomson // *Tetrahedron Lett.*– 2010. –V. 66.- № 43. – P. 8420–8440.
- [53] Tardella P. A. The Reaction between Norcarane and EtOCON₃ / P. A. Tardella, G. Di Stazio, L. Pellacani // *Gazz. Chim. Ital.*– 1971. –V. 101. – P. 730–731.
- [54] Aggarwal V. K. Tandem formation and [2,3] rearrangement of methylene ammonium ylides derived from amines and the Simmons-Smith reagent / V. K. Aggarwal, G. Y. Fang, J. P. H. Charmant, G. Meek // *Org. Lett.*– 2003. –V. 5.- № 10. – P. 1757–1760.
- [55] Aggarwal V. K. Highly diastereoselective Simmons-Smith cyclopropanation of allylic amines. / V. K. Aggarwal, G. Y. Fang, G. Meek // *Org. Lett.*– 2003. –V. 5.- № 23. – P. 4417–4420.
- [56] Ling K. B. Mechanistic investigations / K. B. Ling // *Stereoselective cyclopropanations of allylic amines and derivatives*– 2009– P. 37.
- [57] Russ P. Hydroxyl- versus amide-directed cyclopropanation from the allylic position in 1-hydroxy-4-N-acyl-cyclopentenes under modified Simmons-Smith conditions / P. Russ, A. Ezzitouni, V. E. Marquez // *Tetrahedron Lett.*– 1997. –V. 38.- № 5. – P. 723–726.
- [58] Ezzitouni A. (1*S*,2*R*)-[(Benzyloxy)methyl]cyclopent-3-enol. A Versatile Synthon for the Preparation of 4',1'-a-Methano- and 1',1'-a-Methanocarbocyclic Nucleosides / A. Ezzitouni, P. Russ, V. E. Marquez // *J. Org. Chem.*– 1997. –V. 62.- № 14. – P. 4870–4873.
- [59] Davies S. G. Diastereoselective Simmons-Smith cyclopropanations of allylic amines and carbamates / S. G. Davies, K. B. Ling, P. M. Roberts, A. J. Russell, J. E. Thomson // *Chem. Commun. (Camb)*.– 2007. - № 39. – P. 4029–4031.
- [60] Qin H. Bismuth-Catalyzed Direct Substitution of the Hydroxy Group in Alcohols with Sulfonamides, Carbamates, and Carboxamides / H. Qin, N. Yamagiwa, S. Matsunaga, M. Shibasaki // *Angew. Chemie.*– 2007. –V. 119.- № 3. – P. 413–417.
- [61] Charette A. B. Enantioselective Cyclopropanation of Allylic Alcohols with Dioxaborolane Ligands: Scope and Synthetic Applications / A. B. Charette, H. Juteau, H. Lebel, C. Molinaro // *J. Am. Chem. Soc.*– 1998. –V. 120. – P. 11943–

- 11952.
- [62] Kadikova R. N. The synthesis of cyclopropyl amines and cyclopropanols by the reaction of enamines and trimethylsilyl enol ethers with CH_2I_2 and Et_3Al / R. N. Kadikova, I. R. Ramazanov, T. P. P. Zosim, A. V. Yaroslavova, U. M. Dzhemilev // *Tetrahedron Lett.*— 2015. —V. 71.- № 21 – P. 3290–3295.
- [63] Ramazanov I. R. CH_2I_2 - Et_3Al reagent in the cyclopropanation of 2-alkenyl amines / I. R. Ramazanov, A. V. Yaroslavova, U. M. Dzhemilev // *Tetrahedron Lett.*— 2016. —V. 57.- № 36 – P. 4024–4026.
- [64] Imamoto T. Tandem one-carbon homologation of esters to cyclopropanols / T. Imamoto, Y. Kamiya, T. Hatajima, H. Takahashi // *Tetrahedron Lett.*— 1989. —V. 30.- № 38 – P. 5149–5152.
- [65] Poulter C. D. Stereochemistry of the methylene iodide-zinc-copper couple methylenation of cyclic allylic alcohols / C. D. Poulter, E. C. Friedrich, S. Winstein // *J. Am. Chem. Soc.*— 1969. —V. 91.- № 24 – P. 6892–6894.
- [66] Mohamadi F. Dichlorocarbene cyclopropanation of allylic alcohols / F. Mohamadi, W. C. Still // *Tetrahedron Lett.*— 1986. —V. 27.- № 8 – P. 893–896.
- [67] Ratier M. Stereochemistry of the Simmons-Smith Reaction on Acyclic Allylic Alcohols / M. Ratier, M. Castaing, J.-Y. Godet, M. Pereyre // *J. Chem. Res.*— 1978. —P. 2309.
- [68] Charette A. B. Diastereoselective Cyclopropanation of Chiral Allylic Alcohols: A More Efficient Reagent for the Relative Stereocontrol / A. B. Charette, H. Lebel // *J. Org. Chem.*— 1995. —V. 60.- № 10 – P. 2966–2967.
- [69] Piers E. Preparation and Cyclopropanation of 2- and 3-Iodoalk-2-en-1-ols: Synthesis of Functionalized, Stereodefined Iodocyclopropanes / E. Piers, P. D. Coish // *Synthesis (Stuttg.)*— 1995.- № 1 – P. 47–55.
- [70] Baba Y. Asymmetric Total Synthesis of Halicholactone / Y. Baba et al. // *J. Org. Chem.*— 2001. —V. 66.- № 1 – P. 81–88.
- [71] Takemoto Y. Asymmetric total synthesis of halicholactone / Y. Takemoto et al. *Tetrahedron Lett.*— 2000. —V. 41.- № 19 – P. 3653–3656.
- [72] Charette A. The stereoselective cyclopropanation of chiral allylic alcohols using a

- chiral dioxaborolane ligand: A new route to anti-cyclopropylmethanol derivatives / A. Charette, H. Lebel, A. Gagnon // *Tetrahedron Lett.*— 1999. —V. 55.- № 29 – P. 8845–8856.
- [73] Charette A. B. A new strategy for the Lewis acid-catalyzed cyclopropanation of allylic alcohols / A. B. Charette, C. Brochu // *J. Am. Chem. Soc.*— 1995. —V. 117.- № 45 – P. 11367–11368.
- [74] Charette A. B. Cyclopropanation of Protected Chiral, Acyclic Allylic Alcohols: Expedient Access to the anti-Cyclopropylcarbinol Derivatives / A. B. Charette, M.-C. Lacasse // *Org. Lett.*— 2002. —V. 4.- № 20 – P. 3351–3353.
- [75] Zhao Y. Synthesis of enantiomerically pure cyclopropyl carbocyclic nucleosides / Y. Zhao et al. // *Tetrahedron Lett.*— 1994. —V. 35.- № 30 – P. 5405–5408.
- [76] Zhao Y. Asymmetric Synthesis of (1'S,2'R)-Cyclopropyl Carbocyclic Nucleosides / Y. Zhao, T. Yang, M. Lee, D. Lee, M. G. Newton, C. K. Chu // *J. Org. Chem.*— 1995. —V. 60.- № 16 – P. 5236–5242.
- [77] Morikawa T. Synthesis of optically active cis- and trans-1,2-disubstituted cyclopropane derivatives by the Simmons-Smith reaction of allyl alcohol derivatives derived from (R)-2,3-O-isopropylidene-glyceraldehyde / T. Morikawa, H. Sasaki, R. Hanai, A. Shibuya, T. Taguchi // *J. Org. Chem.*— 1994. —V. 59.- № 1 – P. 97–103.
- [78] Toshima H. Total syntheses of cepaciamides A and B, novel fungitoxic 3-amino-2-piperidinone-containing lipids produced by *Pseudomonas cepacia* D-202 / H. Toshima, K. Maru, M. Saito, A. Ichihara // *Tetrahedron Lett.*— 1999. —V. 55.- № 18 – P. 5793–5808.
- [79] Morikawa T. Simmons-Smith Reactions of Fluoroallyl Alcohol Derivatives / T. Morikawa, H. Sasaki, K. Mori, M. Shiro, T. Taguchi // *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*.— 1992. —V. 40.- № 12 – P. 3189–3193.
- [80] Fukuyama Y. Total Synthesis of (+)-Bicyclohumulenone / Y. Fukuyama, M. Hirono, M. Kodama // *Chem. Lett.*— 1992.- № 12 – P. 167–170.
- [81] Ukaji Y. Homologation reaction of γ -silicon substituted allylic alcohols using organoaluminium reagents and diiodomethane / Y. Ukaji, K. Inomata // *Chem.*

- Lett.– 1992. – P. 2353–2356.
- [82] Bolm C. Magnesium promoted cyclopropanation reactions of allylic alcohols / C. Bolm, D. Pupowicz // *Tetrahedron Lett.*– 1997. –V. 38.- № 42 – P. 7349–7352.
- [83] Lautens M. Studies in the Directed Cyclopropanation of .alpha.-Allenic Alcohols / M. Lautens, P. H. M. Delanghe // *J. Am. Chem. Soc.*– 1994. –V. 116.- № 19 – P. 8526–8535.
- [84] Lautens M. Regioselective cyclopropanation of .alpha.-allenic alcohols. An efficient route to alkylidenecyclopropanes / M. Lautens, P. H. M. Delanghe // *J. Org. Chem.*– 1993. –V. 58.- № 19 – P. 5037–5039.
- [85] Lautens M. Diastereoselectivity in the hydroxyl-directed cyclopropanation of vinylorganometallic compounds / M. Lautens, P. H. M. Delanghe // *J. Org. Chem.*– 1992. –V. 57.- № 3 – P. 798–800.
- [86] Mitchell T. N. Cyclopropanation and epoxidation of 1,2-distannylalkenes and 1-silyl-2-stannylalkenes / T. N. Mitchell, B. Kowall // *J. Organomet. Chem.*– 1995. – V. 490.- № 1–2 – P. 239–242.
- [87] De Meijere A. The chemistry of highly strained oligospirocyclopropane systems / A. de Meijere, S. I. Kozhushkov // *Chem. Rev.*– 2000. –V. 100.- № 1 – P. 93–142.
- [88] Le Perchec P. Etude des rotanes (III). Le bicyclopropylidene et sa dimerisation thermique en tetracyclopropylidene / P. Le Perchec, J. M. Conia // *Tetrahedron Lett.*– 1970.- № 1 – P. 1587–1588.
- [89] Denis J. M. Etude des petits cycles-XXXVI. Syntheses et proprietes spektrales du tetracyclopropylidene ([4]rotane) et des composes polycyclopropylspiraniques de la serie / J. M. Denis, P. Le Perchec, J. M. Conia // *Tetrahedron Lett.*– 1977. –V. 33.- № 4 – P. 399–408.
- [90] Зефиров Н. С. Взаимодействие винилиденциклопропана с реактивом Симмонса-Смита в условиях ультразвуковой активации / Н. С. Зефиров, К. А. Лукин, С. Ф. Политанский, М. А. Маргулис // *Журнал орг. химии.* – 1987. –V. 23. - № 8 – С. 1799–1800.
- [91] Zoellner S. 7,7'-Bi(dispiro[2.0.2.1]heptylidene): the perspirocyclopropanated bicyclopropylidene / S. Zoellner, H. Buccholz, R. Boese, R. Gleiter, A. De

- Meijere // *Angew. Chemie.* – 1991. –V. 103.- № 11 – P.1544–1546.
- [92] Ramazanov I. R. Aluminum carbenoids in allene cyclopropanation / I. R. Ramazanov, A. V. Yaroslavova, U. M. Dzhemilev, O. M. Nefedov // *Tetrahedron Lett.*– 2010. –V. 51.- № 48 – P. 6268–6269.
- [93] Overberger C. G. Monomers and Polymers, A Synthesis of Vinyl Cyclopropane and Dicyclopropyl / C. G. Overberger, G. W. Halek // *J. Org. Chem.*– 2010. –V. 28. – P. 867–868.
- [94] Efferbenger F. Cycloadditions to 1,1-Dicyclopropylethylene / F. Efferbenger, W. Podszun // *Angew. Chem., Int. Ed.*– 1969.–V.8 – P. 976.
- [95] Denis J. M. Improved Simmons-Smith reaction / J. M. Denis, C. Girard, J. M. Conia // *Synthesis (Stuttg.)*– 1972.- № 10 – P. 549–551.
- [96] Girard C. The double cyclopropanation of enone silyl enol ethers. A good route to 1-cyclopropyl-cyclopropanols and to cyclopropylketones / C. Girard, J. M. Conia // *Tetrahedron Lett.*– 1974. –V. 15.- № 37 – P. 3333–3334.
- [97] Fitjer L. Eliminations from Three-Membered Rings: Cyclopropylcyclopropene and Bicyclopropylidene from 1-Chlorobicyclopropyl / L. Fitjer, J.-M. Conia // *Angew. Chem., Int. Ed.*– 1973.–V. 12 – P. 332–334.
- [98] Зефиров Н. С. Образование диспиро[2.0. 3.2]нонанового скелета с помощью двухстадийной циклопропилметильной-циклобутильной перегруппировки / Н. С. Зефиров, С. И. Кожушков, Т. С. Кузнецова // *Журнал орг. химии.*– 1988. –V. 24. - № 2 – С. 447–448.
- [99] Barluenga J. One-pot synthesis of 1-substituted cyclopropanols from carboxylic acid chlorides / J. Barluenga et al. // *Synthesis (Stuttg.)*– 1987. - № 6 – P. 584–586.
- [100] Barrett A. G. M. Assembly of the antifungal agent FR-900848 and the CETP inhibitor U-106305: studies on remarkable multicyclopropane natural products / A. G. M. Barrett et al. // *Chem. Commun.*– 1997. – P. 1693–1700.
- [101] Barrett A. G. M. Determination of the full structure and absolute stereochemistry of the antifungal agent FR-900848: an X-ray crystallographic study of (1R,3S,4R,6S,7S,9R,10S,12R)-quatercyclopropyl-1,12-dimethanediyl di-4-bromobenzoate / A. G. M. Barrett, K. Kasdorf, G. J. Tustin, D. J. Williams J. //

- Chem. Soc., Chem. Commun.– 1995. – P. 1143–1144.
- [102] Armstrong K. W. Synthesis of vicinal cyclopropanes / K. W. Armstrong, R. W. Maurer // *Tetrahedron Lett.*– 1995. –V. 36.- № 3 – P. 357–360.
- [103] Arai I. An asymmetric Simmons-Smith reaction / I. Arai, A. Mori, H. Yamamoto // *J. Am. Chem. Soc.*– 1985. –V. 107.– P. 8254–8256.
- [104] Ukaji Y. Enantioselective Construction of Cyclopropane Rings via Asymmetric Simmons-Smith Reaction of Allylic Alcohols / Y. Ukaji, M. Nishimura, T. Fujisawa // *Chem. Lett.*– 1992. –V. 21.– P. 61–64.
- [105] Theberge C. R. A divergent diastereoselective approach to bicyclopropanes / C. R. Theberge, C. K. Zercher // *Tetrahedron Lett.*– 1995. –V. 36.– P. 5495.
- [106] Магеррамов А. М. “NoTitle,” А. М. Магеррамов, Ш. Т. Ахмедов, Л. А. Дадашева, Н. С. Садыхов, С. Г. Бекташи // *Науч. тр. Азерб. ун-та Сер.Хим.* 1979. –V. 35
- [107] Russo J. M. Mild efficient trimethylaluminum-mediated cyclopropanations. An innovative synthesis of the new dehydrogenase inhibitor spiropentaneacetic acid / J. M. Russo, W. A. Price // *J. Org. Chem.*– 1993. –V. 58.- № 13 – P. 3589–3590.
- [108] Ramazanov I. R. The synthesis of 1,1'-disubstituted bis-cyclopropanes by the reaction of substituted propargylic alcohols with $\text{CH}_2\text{I}_2\text{-R}_3\text{Al}$ / I. R. Ramazanov, A. V. Yumagulova, U. M. Dzhemilev, O. M. Nefedov // *Tetrahedron Lett.*– 2009. –V. 50.- № 29 – P. 4233–4235.
- [109] Vidal M. Reaction de l'iodure de methylene et du couple zinc-cuivre sur les alcohols secondaires \square -acetyleniques substitues / M. Vidal, C. Dumont, P. Arnand // *Tetrahedron Lett.*– 1966. –V. 42.– P. 5081–5086.
- [110] Ramazanov I. R. Synthesis of Spiro[2.2]pentanes and Spiro[2.3]hexanes Employing the $\text{Me}_3\text{Al/CH}_2\text{I}_2$ Reagent / I. R. Ramazanov, R. N. Kadikova, T. P. Zosim, U. M. Dzhemilev, A. de Meijere // *European J. Org. Chem.*– 2017.- № 47 – P. 7060–7067.
- [111] Ramazanov I. R. Cyclopropanation of [2,2']biadamantylidene with $\text{Me}_3\text{Al-CH}_2\text{I}_2$ reagent / I. R. Ramazanov, R. N. Kadikova, T. P. Zosim, Z. I. Nadrshina, U. M. Dzhemilev // *Mendeleev Commun.*– 2016. –V. 26.- № 5 – P. 434–436.

- [112] Рамазанов И.Р. Карбеноиды алюминия в синтезе полициклопропанов. / И.Р. Рамазанов, А. В. Ярославова, Н. Р. Яубасаров, У. М. Джемилев // XX Всероссийская молодежная школа конференция по органической химии. Казань, 18-21 сентября 2017, С. 236.
- [113] Рамазанов И.Р. Новый метод синтеза циклопропиламинов реакцией аллиламинов с CH_2N_2 в присутствии органических галогенидов алюминия. / И.Р. Рамазанов, А. В. Ярославова, Н. Р. Яубасаров, У. М. Джемилев //IV Всероссийская молодежная конференция. «Достижения молодых ученых: химические науки». Уфа 16 - 19 мая 2018, С. 239.
- [114] Рамазанов И.Р. Новый реагент в реакции циклопропанирования функционально-замещенных алкенов. / И.Р. Рамазанов, А. В. Ярославова, Н. Р. Яубасаров, У. М. Джемилев //II Всероссийская молодежная конференция. «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений». Уфа 15 - 18 ноября 2017, С. 98.
- [115] Ramazanov I.R. Allyl and 2-Cyclopropylethyl Rearrangements in the Reaction of 1- Alkenylaluminums with Diiodomethane/Triethylaluminum Reagent / I.R. Ramazanov, A.V. Yaroslavova, N.R. Yaubasarov, U.M. Dzhemilev // Synlett. – 2018. – V.29. – No.05. – P.627- 629.
- [116] Ramazanov I.R. Unusual rearrangement in the reaction of cyclopropanated cyclopentadienes with $\text{Et}_3\text{Al}/\text{CH}_2\text{I}_2$ in CH_2Cl_2 / I.R. Ramazanov, A.V. Yaroslavova, N.R. Yaubasarov, U.M. Dzhemilev.// Synthetic Communications. - 2018. – V. 48. – No. 19. – P. 2539-2544
- [117] Рамазанов И.Р. Карбеноиды алюминия в циклопропанировании фульвенов / И.Р. Рамазанов, А.В. Ярославова, Н.Р. Яубасаров.// Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – №3. – С. 479-484.
- [118] Kippo T. Bromine Radical-Mediated Sequential Radical Rearrangement and Addition Reaction of Alkylidenecyclopropanes / T. Kippo, K. Nomaoka, I. Ryu //J. Am. Chem. Soc.– 2013. –V. 135.- № 2 – P. 632–635.
- [119] McMurry J. E. Improved procedures for the reductive coupling of carbonyls to olefins and for the reduction of diols to olefins / J. E. McMurry, M. P. Fleming //J.

- Org. Chem.– 1976. –V. 41.- № 5 – P. 896–897.
- [120] Cazeau P. A new practical synthesis of silyl enol ethers / P. Cazeau, F. Duboudin, F. Moulines, O. Babot, J. Dunogues //Tetrahedron Lett.– 1987. –V. 43.- № 9 – P. 2075–2088.
- [121] Wilcox C. F. The Preparation and Ground State Properties of Several Hydro- and Functional Group Derivatives of Bicyclo[2.2.1]heptadiene Containing 7-Spiro Substituents / C. F. Wilcox, R. R. Craig //J. Am. Chem. Soc.– 1961. –V. 83.- № 19 – P. 3866–3871.
- [122] Olah G. A. Stable carbocations. 203. Proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of 6,6-disubstituted fulvenium ions / G. A. Olah, G. K. S. Prakash, G. Liang //J. Org. Chem.– 1977. –V. 42.- № 4 – P. 661–666.
- [123] Coşkun N. An Efficient Catalytic Method for Fulvene Synthesis / N. Coşkun, I. Erden //Tetrahedron Lett.– 2011. –V. 67.– P. 8607–8614.
- [124] Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 543 с.
- [125] Джемилев У. М. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. Алициклические соединения / У. М. Джемилев, Н. Р. Поподько, Е. В. Козлова. – М.: Химия, 1999.– 648 с.
- [126] Tanaka R. Yttrium-mediated conversion of vinyl Grignard reagent to a 1,2-dimetalated ethane and its synthetic application / R. Tanaka, H. Sanjiki, H. Urabe // J. Am. Chem. Soc.– 2008. –V. 130.- №10– P. 2904–2905.
- [127] Jiao J. An efficient and general approach to beta-functionalized ketones / J. Jiao, L. X. Nguyen, D. R. Patterson, R. A. Flowers //Org. Lett.– 2007. –V. 9.- №7– P. 1323–1326.
- [128] Sakauchi H. Syntheses and Odor Descriptions of Cyclopropanated Compounds, Part 6 /H. Sakauchi, H. Asao, T. Hasaba, S. Kuwahara, H. Kiyota // Chem. Biodivers.– 2006. –V. 3.- №5– P. 544–552.
- [129] Agilent, *CrysAlis PRO*. Yarnton, Oxfordshire, England: Agilent Technologies Ltd, 2014.
- [130] Sheldrick G. M. A short history of SHELX / G. M. Sheldrick //Acta Crystallogr. A.– 2008. –V. 64.- №1– P. 112–122.