

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО**

**На правах рукописи**

**ГВОЗДЕВ ВАЛЕНТИН ДМИТРИЕВИЧ**

РГБ ОД

22 МАЯ 2000

**Алкинилгалогенкарбены: генерирование, свойства и  
реакционная способность**

02.00.03 – органическая химия

**Автореферат**

**диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук**

**Москва – 2000**

Работа выполнена в Лаборатории химии карбенов и малых циклов (заведующий – академик О. М. Нефедов) Института органической химии им. Н. Д. Зелинского и поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 96-03-32907а и 96-15-97323), а также Международным научным фондом (грант NGR000).

Научный руководитель:

кандидат химических наук

К. Н. Шаврин

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

И. Е. Долгий

доктор химических наук

Т. С. Кузнецова

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет

Защита диссертации состоится 2 июня 2000 г. в 10 часов на заседании Диссертационного совета К002.62.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук в Институте органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН по адресу: 117913, Москва, Ленинский проспект, д. 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН.

Автореферат разослан *27 апреля* 2000 года.

Ученый секретарь Диссертационного  
совета, доктор химических наук



Л. А. Родиновская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** В последние 15-20 лет значительное внимание уделяется изучению ненасыщенных органилгалогенкарбенов, таких как арил-, гетероарил-, (алк-1-енил)галогенкарбены, позволяющих вводить в разнообразные классы органических соединений одновременно ненасыщенный фрагмент и атом галогена. Эти карбеновые частицы интенсивно изучались как химическими, так и инструментальными методами и нашли широкое применение в органическом синтезе. В то же время (алк-1-енил)галогенкарбены (АГК) исследовались недостаточно, из большого многообразия известных карбеновых реакций, для АГК изучались лишь реакции с двойными связями, что, по всей видимости, было связано с отсутствием простых и удобных методов генерирования данных карбенов. К началу наших исследований для генерирования АГК применяли главным образом щелочной сольволиз труднодоступных 1,1-дигалогеналк-2-инов, что затрудняло использование этого интересного класса карбеновых частиц в органическом синтезе. Аддукты АГК с алкенами – 1-(алк-1-енил)-1-галогенциклопропаны содержат такие высокореакционные фрагменты, как циклопропановое кольцо, тройную связь и атом галогена и поэтому представляют большой интерес как полифункциональные синтоны. Однако в литературе описаны лишь отдельные примеры использования этих соединений в органическом синтезе. Следовательно, разработка простых общих методов генерирования АГК из доступных исходных соединений, всестороннее изучение их реакционной способности, а также исследование новых химических превращений (алк-1-енил)галогенциклопропанов являются важными и актуальными задачами.

### Цель работы.

1. Разработка нового общего подхода к генерированию (алк-1-енил)галогенкарбенов взаимодействием 3-замещенных 1,1,1,3-тетрагалогенпропанов с основаниями. Изучение влияния природы заместителя в третьем положении и атомов галогена, а также условий проведения реакции на протекание этих сложных многостадийных процессов и выяснение путей генерирования возникающих при этом карбеновых частиц.
2. Исследование новой для АГК реакции циклоприсоединения по связи  $C\equiv C$ , синтез неизвестных ранее (алк-1-енил)циклопропенилиевых солей – новых соединений ацетиленового ряда с сопряжением между тройной связью и циклопропенилид-катноном.
3. Изучение взаимодействия АГК с алкоксидами щелочных металлов и вторичными аминами с целью выяснения способности АГК к реакциям внедрения в C-N и N-H связи, а также создания на основе АГК оригинальных методов синтеза ацетиленовых оксиданов и амидов.

4. Исследование взаимодействия (алк-1-инил)галогенциклопропанов с основаниями в присутствии различных спиртов и аминов с целью изучения возможности замещения атома галогена на алкокси- и аминогруппу по механизму отщепления-присоединения и создания простого метода синтеза новых алкокси- и амино(алк-1-инил)циклопропанов. Изучение регио- и стереоселективности этих реакций.

Научная новизна и практическая ценность работы. Найден новый общий простой метод генерирования разнообразных (алк-1-инил)галогенкарбенов, в том числе неизвестных ранее (алк-1-инил)фторкарбенов, взаимодействием доступных 3-замещенных 1,1,1,3-тетрагалогенпропанов с основаниями. Данный метод позволяет за две простые стадии – присоединение тетрагалогенметанов к терминальным алкенам с последующей обработкой получившегося аддукта основаниями в присутствии другого алкена – получать разнообразные (алк-1-инил)галогенциклопропаны.

Впервые обнаружена способность (алк-1-инил)хлоркарбенов, генерируемых как из 1,1-дихлоралк-2-инов, так и из 3-замещенных 1,1,1,3-тетрагалогенпропанов, внедряться в  $\alpha$ -C-H-связь алкоксидов щелочных металлов. На основе этой реакции предложен новый метод синтеза 3-замещенных 2-(алк-1-инил)оксиранов.

Найден оригинальный метод синтеза ацетиленовых аминалей взаимодействием 1,1-дихлоралк-2-инов или 3-замещенных 1,1,1,3-тетрагалогенпропанов с основаниями в присутствии вторичных аминов и получены данные, указывающие на способность (алк-1-инил)хлоркарбенов к внедрению в N-H-связи.

Впервые установлена способность (алк-1-инил)хлоркарбенов присоединяться к тройной углерод-углеродной связи и на основе этой реакции предложен метод синтеза новых классов циклопропенилиевых солей с сопряжением между кратной связью и катионным центром – (алк-1-инил)циклопропенилийперхлоратов и (2-бромвинил)циклопропенилийбромидов.

Разработан новый простой метод синтеза (алк-1-инил)алкокси-, (алк-1-инил)амино- и (алк-1-инил)феноксициклопропанов взаимодействием (алк-1-инил)хлор- и (алк-1-инил)бромциклопропанов со спиртами, аминами и фенолами в присутствии гидроксида калия в диметилсульфоксиде.

Публикации и апробация работы. По теме диссертации опубликовано 6 статей и 5 тезисов докладов. Результаты исследований докладывались на международном симпозиуме "Напряженные циклы: синтез и свойства", (Санкт-Петербург, 1996), международном симпозиуме "Межфазный катализ: механизм и применение в органическом синтезе", (Санкт-Петербург, 1997), VI международной конференции "Химия карбенов и родственных интермедиатов (Санкт-Петербург, 1998).

**Объем и структура диссертации.** Работа состоит из введения, трех глав, приложения и списка цитируемой литературы. Первая глава является обзором литературы и посвящена обсуждению известных методов генерирования, свойств и реакций (алк-1-инил)карбенов различной природы, а также описанных химических превращений (алк-1-инил)галогенциклопропанов. Вторая глава посвящена обсуждению полученных результатов. Третья глава – экспериментальная часть, в которой описаны методики экспериментов и некоторые спектральные данные получаемых продуктов. В конце работы приведено приложение, в котором в виде таблиц представлена основная масса спектральных характеристик новых соединений, полученных в ходе выполнения работы. Диссертация изложена на 132 страницах машинописного текста, содержит 30 таблиц, 1 рисунок, 37 схем и список из 100 наименований использованных литературных источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

### 1. Генерирование (алк-1-инил)хлоркарбенов взаимодействием 3-замещенных 1,1-дихлорпропандиенов с t-BuOK.

Нами обнаружено, что при проведении реакции 1,1-дихлорпроп-2-ина **1а** с недостатком t-BuOK наблюдается образование 1,1-дихлор-3-фенилпропандиена **2а**, алленового изомера исходного дихлорида **1а**, по-видимому, в результате обратимой прототропной перегруппировки, включающей промежуточное образование карбаниона **3а**. Однако добиться полной конверсии ацетиленов **1а** в аллен **2а** не удалось, и из реакционной смеси была выделена смесь дихлоридов **1а** и **2а** в соотношении 1 : 0.8.

При обработке этой смеси избытком t-BuOK в присутствии 2,3-диметилбут-2-ена был получен 1-фенилэтинил-1-хлор-2,2,3,3-тетраметилциклопропан **5а**. Выход последнего составил 90% в расчете на дихлорид **1а** (если считать, что циклопропан **5а** образуется только из этого дихлорида) и 55% в расчете на смесь **1а** и **2а** (если считать, что циклопропан **5а** образуется из обоих дихлоридов). Выход циклопропана **5а** из чистого дихлорида **1а**, определенный в тех же условиях, составил 60%. Эти данные свидетельствуют, что циклопропан **5а** образуется как из ацетиленов **1а**, так и из аллена **2а**, и последний, следовательно, служит источником карбена **4а** наряду с ацетиленом **1а** (схема 1).



## Схема 3

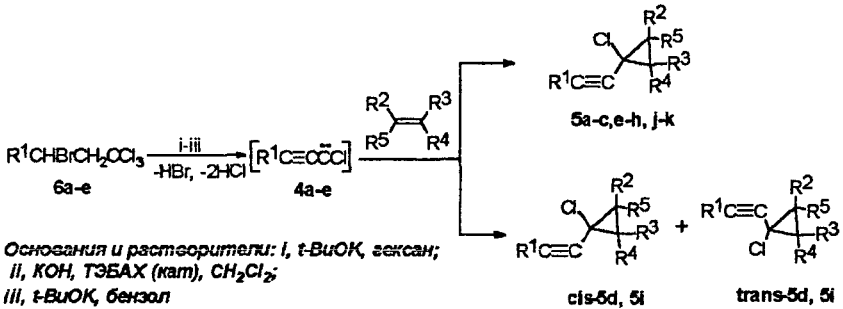


Таблица 1. Взаимодействие 3-замещенных 3-бром-1,1,1-трихлорпропанов ба-е с основаниями в присутствии алкенов

Источник карбена	Основание, р-тель*	Время, ч	Т (°С)	Карбен					Продукт	Выход**		
				R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>				
ба	Ph	i	1	20	4а	Ph	Me	Me	Me	Me	5а	48 <sup>b</sup>
ба	Ph	i	1	20	4а	Ph	H	Me	Me	Me	транс, цис - 5d = 1.4/1	45 <sup>a</sup>
ба	Ph	ii	8	20	4а	Ph	H	Me	Me	H	5е	34 <sup>a</sup>
6б	(EtO) <sub>2</sub> CH	i	8	20	4б	(EtO) <sub>2</sub> CH	Me	Me	Me	Me	5б	37 <sup>b</sup>
6б	(EtO) <sub>2</sub> CH	i	8	20	4б	(EtO) <sub>2</sub> CH	H	Me	Me	H	5с	35 <sup>b</sup>
6с	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	i	1	20	4с	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Me	Me	Me	5ф	46 <sup>b</sup>
6с	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	i	1	20	4с	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	Me	Me	H	5г	42 <sup>b</sup>
6д	Bu	i	3	65-70	4д	Bu	Me	Me	Me	Me	5h	52 <sup>a</sup>
6д	Bu	ii	32	40-45	4д	Bu	Ph	H	H	H	транс, цис - 5i = 3.5/1	49 <sup>a</sup>
6д	Bu	i	48	20	4д	Bu	H	Me	Me	H	5j	35 <sup>a</sup>
6е	t-Bu	iii	32	80	4е	t-Bu	Me	Me	Me	Me	5k	48 <sup>c</sup>

\*i - t-BuOK, гексан; ii - KOH/ТЭБАХ(кат.), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; iii - t-BuOK, бензол

\*\*a - продукт выделен перегонкой, b - продукт выделен колоночной хроматографией, c - выход определен по данным ГЖХ с использованием внутреннего стандарта

Идентичность (алк-1-инил)хлоркарбенов, генерируемых как из 1,1-дихлоралк-2-инов, так и из 3-замещенных 3-бром-1,1,1-трихлорпропанов, была показана на примере (фенилэтинил)хлоркарбена 4а методом конкурирующих реакций по отношению к метилзамещенным этиленам, одним из которых является 2-метилпропен, используемый в качестве стандарта. Для этого было проведено генерирование карбена 4а как из дихлорида 1а, так и из тетрагалогенида ба в присутствии смеси 10-15 кратных мольных избытков олефинов известного состава в бензоле и по соотношению полученных циклопропановых аддуктов вычислены значения относительной реакционной способности карбена 4а по отношению к этим алкенам. В таблице 2 представлены полученные значения наряду с аналогичными литературными данными для дихлоркарбена.

Таблица 2. Относительная реакционная способность (фенилэтинил)хлоркарбена 4а по отношению к метилзамещенным этиленам.

	Карбен	4а		Cl <sub>2</sub> C:
	источник	1а	6а	CHCl <sub>3</sub>
Алкен	2-метилпропен	1.0	1.0	1.0
	2-метилбут-2-ен	2.1±0.13	1.9±0.15	3.05
	2,3-диметилбут-2-ен	4.9±0.21	5.0±0.17	7.41
	цис-бутен	0.34±0.02	0.36±0.03	0.23
	m <sub>сху</sub>	0.75		1.0

Совпадение значений относительных реакционных способностей для (фенилэтинил)хлоркарбена, генерируемого из дихлорида 1а и из тетрагалогенида 6а свидетельствует об идентичности природы карбена в обоих случаях, а полученное значение индекса селективности  $m_{сху}=0.75$  свидетельствуют об электрофильном характере данного карбена, что согласуется с литературными данными по относительной реакционной способности для других АГК.

### 3. Генерирование (алк-1-инил)фторкарбенов взаимодействием 3-замещенных 1-фтор-1,1,3-трибромпропанов с основаниями.

Неизвестные ранее 3-замещенные 1-фтор-1,1,3-трибромпропаны 10а-с, используемые в качестве исходных соединений, были получены присоединением трибромфторметана к терминальным алкенам в присутствии азонобутиронитрила (АИБН).

При взаимодействии трибромфторидов 10а-с с t-BuOK в гексане при 20-70°C или с КОН с добавкой ТЭБАХ в хлористом метиле при 20°C в присутствии алкенов наблюдалось образование неизвестных ранее 1-(алк-1-инил)-1-фторциклопропанов 12а-н, которые были выделены с выходами 12-69% (схема 4). Образование этих циклопропанов указывает на генерирование (алк-1-инил)фторкарбенов 11а-с - нового класса высокорективных карбеновых частиц, которые присоединяются по двойной связи присутствующих алкенов. Условия реакций тетрагалогенидов 10а-с с основаниями в присутствии алкенов и выходы получаемых продуктов представлены в таблице 3.



Схема 4

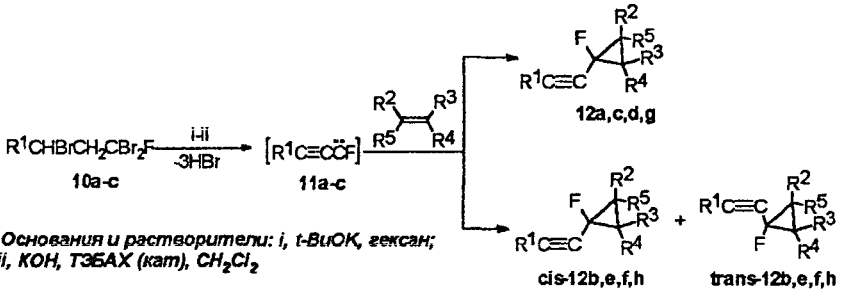


Таблица 3. Взаимодействие 3-замещенных 1-фтор-1,1,3-трибромпропанов 10a-c с основаниями в присутствии алкенов

Источник карбена	Основание, р-тель *	Время, ч	T (°C)	Карбен	Алкен					Продукт	Выход **	
					R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>			
10a	Ph	i	0.5	20	11a	Ph	Me	Me	Me	Me	12a	50 <sup>b</sup>
10a	Ph	ii	2	20	11a	Ph	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	H	H		транс-12b цис-12b =4.5/1	69 <sup>a</sup>
10b	Bu	ii	10	20	11b	Bu	Me	Me	Me	Me	12c	48 <sup>a</sup>
10b	Bu	i	3	20	11b	Bu	H	Me	Me	H	12d	41 <sup>a</sup>
10b	Bu	ii	8	20	11b	Bu	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	H	H		транс-12e цис-12e =3.7/1	54 <sup>a</sup>
10b	Bu	ii	12	20	11b	Bu	Ph	H	H	H	транс-12f цис-12f =3.5/1	49 <sup>a</sup>
10c	<i>t</i> -Bu	i	8	65-70	11c	<i>t</i> -Bu	Me	Me	Me	Me	12g	43 <sup>a</sup>
10c	<i>t</i> -Bu	i	8	65-70	11c	<i>t</i> -Bu	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	H	H		транс-12h цис-12h =4.4/1	12 <sup>a</sup>

\* i - *t*-BuOK, гексан; ii - KOH/ТЭБАХ(кат.), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

\*\* a - указан выход продукта, выделенного вакуумной микроперегонкой, b - выход продукта, выделенного колоночной хроматографией

#### 4. Реакции 3-замещенных 1,1,1,3-тетрахлор- и 1,1,1,3-тетрабромпропанов с основаниями: генерирование (алк-1-инил)галогенкарбенов и (органил)галогенвинилиденкарбенов

В отличие от трихлорбромидов 6a-e, взаимодействие тетрахлоридов 7a-b с основаниями протекает не столь селективно. Во всех случаях, кроме взаимодействия 7a с *t*-BuOK, наряду с (алк-1-инил)хлоридциклопропанами 5e-h получались также изомерные им (органил)хлорвинилиденциклопропаны 9a-b, что свидетельствует о генерировании (органил)хлорвинилиденкарбенов 8a-b наряду с (алк-1-инил)хлоркарбенами 4a,d в этих условиях

(схема 5). Условия реакций тетрагалогенидов 7а-в с основаниями в присутствии алкенов и выходы получаемых продуктов представлены в таблице 4. Как следует из состава смесей, полученных при взаимодействии тетрахлорида 7б с основаниями в присутствии 2,3-диметилбут-2-ена, использование КОН вместо *t*-BuOK приводит к увеличению содержания (органил)хлорвинилиденциклопропанов в полученной смеси продуктов.

Схема 5

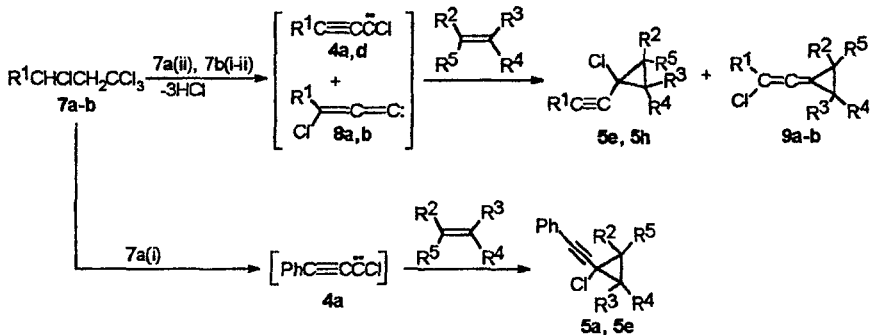


Таблица 4. Взаимодействие 3-замещенных 1,1,1,3-тетрахлорпропанов 7а-в с основаниями в присутствии алкенов

Исходное соединение	R <sup>1</sup>	Основание, р-гель*	Время, ч	Т (°С)	Карбен(ы)	Алкен					Продукты	Суммарный выход**
						R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>		
7а	Ph	i	1	20	4а	Ph	Me	Me	Me	Me	5а	66 <sup>b</sup>
7а	Ph	i	1	20	4а	Ph	H	Me	Me	H	5е	58 <sup>a</sup>
7а	Ph	ii	48	20	4а, 8а	Ph	H	Me	Me	H	5е/9а = 6:1	49 <sup>b</sup> (смесь 5е и 9а), 37 <sup>a</sup> (чист. 5е)
7б	Bu	i	48	20	4д, 8б	Bu	Me	Me	Me	Me	5h/9b = 4:1	50 <sup>a</sup>
7б	Bu	ii	80	40-45	4д, 8б	Bu	Me	Me	Me	Me	5h/9b = 1.1:1	48 <sup>a</sup>

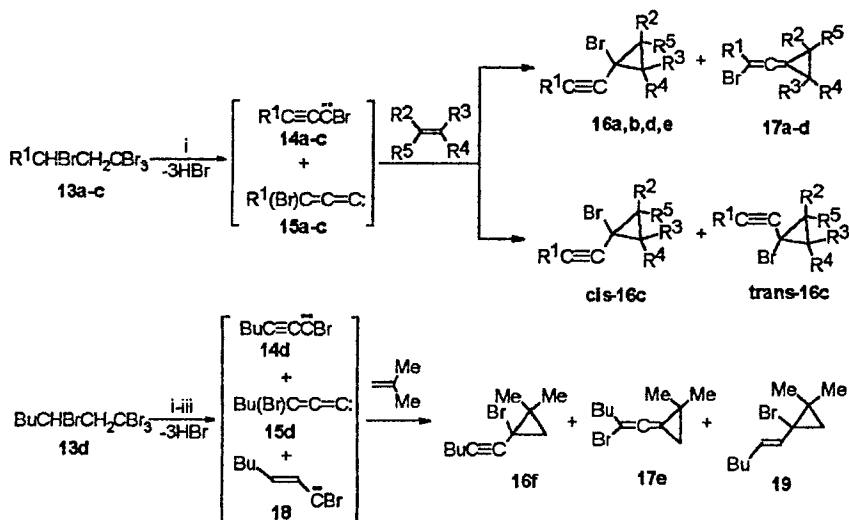
\*i - *t*-BuOK, гексан; ii - КОН/ТЭБАХ(кат.), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

\*\*а - продукт выделен перегонкой, б - продукт выделен колоночной хроматографией.

Нами также показано, что при взаимодействии тетрабромидов 13а-с с *t*-BuOK в присутствии алкенов продуктами реакций являются изомерные 1-(алк-1-инил)-1-бромциклопропаны и (органил)бромвинилиденциклопропаны, соотношение которых определяется природой заместителя в третьем положении исходного соединения 13 (схема 6). Образование смесей циклопропановых аддуктов указывает на совместное генерирование (алк-1-инил)бром- (14а-с) и (органил)бромвинилиденкарбенов (15а-с). Условия реакций

тетрагалогенидов 13а-д с основаниями в присутствии алкенов и выходы получаемых продуктов представлены в таблице 5.

Схема 6



Реагенты и условия: i, *t*-BuOK, бензол, 20 °С; ii, *t*-BuOK, Et<sub>2</sub>O, 20°С; iii, *t*-BuOK, ТГФ, 20°С;

Таблица 5. Взаимодействие 3-замещенных 1,1,1,3-тетрабромпропанов 13а-д с *t*-BuOK в присутствии алкенов

Исходное соединение	R <sup>1</sup>	Реагенты и условия <sup>*</sup>	Время, ч	Карбен(ы)	Алкен					Продукты	Выход <sup>**</sup>
					R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>		
13а	Ph	i	1	14а, 15а	Ph	Me	Me	Me	Me	16а/17а = 8:1	33 <sup>b</sup> (чист. 16а)
13а	Ph	i	1	14а, 15а	Ph	H	Me	Me	H	16b/17b = 10:1	51 <sup>a</sup> (чист. 16b)
13а	Ph	i	1	14а	Ph	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	H	H	H	транс, цис-16с = 5:1	34 <sup>a</sup>
13b	<i>t</i> -Bu	i	2	14b, 15b	<i>t</i> -Bu	Me	Me	Me	Me	16d/17с = 1:1.4	24 <sup>b</sup>
13с	Me	i	4	14с, 15с	Me	Me	Me	Me	Me	16е/17d = 2.4:1	23 <sup>a</sup>
13d	Bu	i	2	14d, 15d, 18	Bu	H	Me	Me	H	16f/17e/19 = 5:5:1	26 <sup>a</sup>
13d	Bu	ii	2	14d, 15d, 18	Bu	H	Me	Me	H	16f/17e/19 = 5:4:1	31 <sup>a</sup>
13d	Bu	iii	2	14d, 15d, 18	Bu	H	Me	Me	H	16f/17e/19 = 15:1:6	27 <sup>a</sup>

<sup>\*</sup>i – *t*-BuOK, бензол, ТГФ, 20 °С; ii – *t*-BuOK, Et<sub>2</sub>O, ТГФ, 20 °С; iii – *t*-BuOK, ТГФ, 20 °С

<sup>\*\*</sup>a – указан выход перегнанного вещества b – продукт(ы) выделяли перекристаллизацией из метанола.

(Фенилэтинил)бромциклопропаны 16а-в удалось очистить от присутствующих в продуктах реакции алленов 17а-в и выделить с выходами 33-51%, так как в случае использования тетрабромиды 13а в качестве исходного вещества содержание бромвинилиденциклопропанов в получаемых смесях не превышает 15% и от них удается избавиться перегонкой или перекристаллизацией.

При проведении реакции тетрабромиды 13д с *t*-BuOK в различных растворителях в присутствии 2-метилпропена образовывались смеси циклопропанов 16f, 17е и 19, что свидетельствует о генерировании наряду с карбенами 14д и 15д также и карбена 18.

Строение полученных (алк-1-инил)галогенциклопропанов 5а-к, 12а-н, 16а-г и (галоген)органилвинилиденциклопропанов 9а-в, 15а-д было доказано <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>19</sup>F-ЯМР и масс-спектрами, а также подтверждено данными элементного анализа. Идентификация цис- и транс-изомеров была выполнена на основании анализа химических сдвигов протонов, входящих в группировки R<sup>2</sup> и R<sup>3</sup>. В цис-изомерах вследствие дезэкранирующего влияния атома галогена эти сдвиги имеют большие значения, чем в транс-изомерах. Это предположение было доказано полученными данными по винциальным H-F КССВ во фторидах 12.

Таким образом, нами показано, что при взаимодействии тетрагалогенидов 6а-д и 10а-с с основаниями селективно генерируются (алк-1-инил)хлор- и (алк-1-инил)фторкарбены соответственно, что позволяет получать из доступных исходных соединений (алк-1-инил)хлорциклопропаны 5 и неизвестные ранее (алк-1-инил)фторциклопропаны 12 с различными заместителями при тройной связи и циклопропановом кольце. В отличие от тетрагалогенидов 6а-д и 10а-с, хлориды 7а-в и бромиды 13а-д реагируют с основаниями менее селективно, генерируя одновременно несколько различных карбеновых частиц, дающих при дальнейшем взаимодействии с алкенами смеси циклопропановых аддуктов, из которых, однако, в ряде случаев удастся выделить чистые 1-(алк-1-инил)-1-галогенциклопропаны.

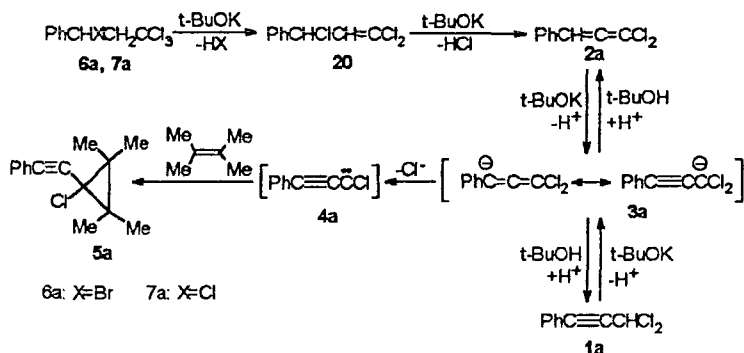
## **6. Исследование последовательностей реакций, протекающих при взаимодействии 3-замещенных 1,1,1,3-тетрагалогенпропанов с основаниями.**

Для объяснения различного поведения изучаемых тетрагалогенидов 6,7,10,13 под действием оснований и для выяснения путей протекания этих многостадийных процессов мы более детально исследовали эти реакции.

При обработке как 1,1,1,3-тетрахлор-3-фенилпропана 7а так и 1,1,1-трихлор-3-бром-3-фенилпропана 6а *t*-BuOK (0.5 эквивалента) в гексане получены смеси, основным компонентом которых, помимо исходного галогенида 6а или 7а, является 3-фенил-1,1,3-трихлорпропан-1-ен 20 (схема 7).

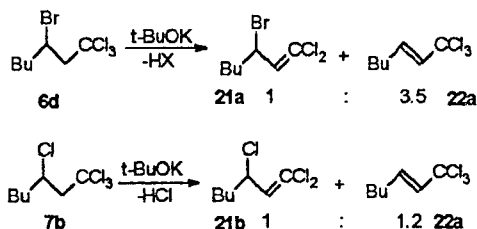
При обработке этой смеси избытком *t*-BuOK в присутствии 2,3-диметилбут-2-ена был получен соответствующий циклопропан **5a** с выходом 46%, причем в ходе протекания реакции с помощью ГЖХ-анализа были зафиксированы 3-фенил-1,1-дихлорпроп-2-ин **1a** и 1,1-дихлор-3-фенилпропа-1,2-диен **2a**. Эти результаты, с учетом ранее полученных данных (см. стр. 3), указывают на протекание процессов взаимодействия галогенидов **6a** и **7a** с *t*-BuOK по схеме 7.

Схема 7



В отличие от галогенидов **6a** и **7a**, соединения **6d** и **7b** при взаимодействии с недостатком *t*-BuOK дают смесь изомерных алкенов с терминальным (**21a,b**) и внутренним (**22a**) положением двойной связи в соотношениях 1 : 3.5 и 1 : 1.2 соответственно (схема 8).

Схема 8



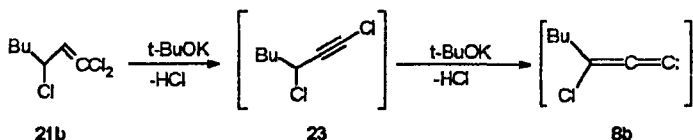
Дальнейшее взаимодействие полученных смесей продуктов с *t*-BuOK в присутствии алкенов приводит к образованию 1-(гекс-1-инил)-1-хлоридоциклопропанов и (бутил)хлорвинилиденциклопропанов, и промежуточные продукты монодегидрогалогенирования выделить и охарактеризовать не удалось.

Так как из тетрагалогенида **6d** селективно генерируется (гекс-1-инил)хлоркарбен **4d** (см. стр 5), то, скорее всего, оба промежуточно образующихся из **6d** трихлорида – **21a** и **22a** являются источниками этого карбена. По всей видимости, генерирование карбена **4d** проте-

кает аналогично (фенилэтинил)хлоркарбену 4а через образование равновесной смеси 1,1-дихлоргепт-2-ина с 1,1-дихлоргепта-1,2-диеном .

Образование же бутил(хлор)винилиденкарбена 8b, скорее всего, происходит из трихлорида 21b путем первоначального дегидрохлорирования с образованием 1,3-дихлоргепт-1-ина 23, из которого, по аналогии с уже известными винилиденкарбенами, затем элиминированием хлороводорода генерируется этот карбен.

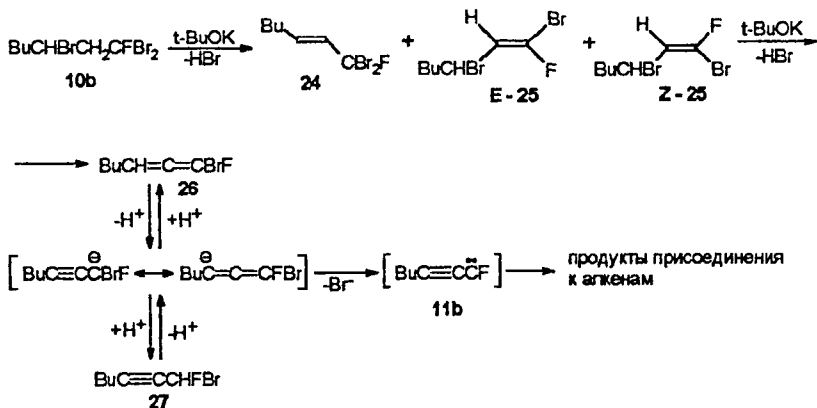
Схема 9



Как видно из таблиц 4 и 5 (стр. 8 и 9), взаимодействие тетрахлоридов 7a-b и тетрабромидов 13a-d с t-BuOK протекает сходно, приводя к совместному генерированию (алк-1-инил)галоген- и (органил)галогенвинилиденкарбенов. По всей видимости, последовательности реакций, приводящие к обоим типам карбенов, как из тетрахлоридов 7a-b, так и из тетрабромидов 13a-d идентичны.

При обработке 1,1,3-трибром-1-фторгептана 10b эквимолярным количеством t-BuOK в отсутствие олефина в реакционной смеси наряду с исходным галогенидом присутствовали транс-1,1-дибром-1-фторгепт-2-ен 24, а также E- и Z-изомеры 1,3-дибром-1-фторгепт-1-ена 25 в соотношении 2 : 1 : 0,8, соответственно. При дальнейшем взаимодействии полученной смеси с t-BuOK удалось зафиксировать 1-фтор-1-бромгепта-1,2-диен 26 и 1-фтор-1-бромгепт-2-ин 27.

Схема 10

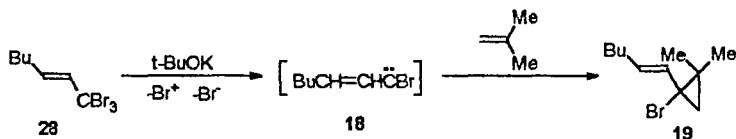


Полученные данные о составе промежуточных продуктов указывают на протекание процесса генерирования карбена 11b из тетрагалогенида 10b по пути, представленному на схеме 10. Генерирование других (алк-1-инил)фторкарбенов 11 протекает, скорее всего, аналогично.

Строение промежуточных продуктов 20-27 было доказано  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -ЯМР и хромато-масс-спектрометрией без выделения их из реакционных смесей.

Образование в случае использования бромида 13d циклопропана 19 (см. стр. 9), свидетельствует об участии в этой реакции (*транс*-гекс-1-енил)бромкарбена 18, генерирование которого, по-видимому, протекает, аналогично образованию дибромкарбена из тетрабромметана при взаимодействии с основаниями, в результате реакции дебромирования промежуточного *транс*-1,1,1-трибромгепт-2-ена 28 под действием *t*-BuOK.

Схема 11



Таким образом, нами изучен состав промежуточных продуктов, возникающих при взаимодействии различных 3-замещенных 1,1,1,3-тетрагалогенпропанов с основаниями и на основе полученных данных предложены пути генерирования возникающих в ходе этих процессов карбеновых частиц.

## 6. Синтез 2-(алк-1-инил)оксиранов взаимодействием 1,1-дихлоралк-2-инов и 3-замещенных 3-бром-1,1,1-трихлорпропанов с *t*-BuOK в присутствии алкоксидов щелочных металлов.

Нами обнаружено, что при генерировании карбенов 4a,d-f, из 1,1-дихлоралк-2-инов 1 или 3-замещенных 3-бром-1,1,1-трихлорпропанов 6 под действием *t*-BuOK в ТГФ при 20°C в присутствии 3-х кратного мольного избытка алкоксида щелочного металла 29, образуются 3-замещенные 2-(алк-1-инил)оксираны 31a-l с выходами 26-78% (схема 12, табл. 6).

## Схема 12

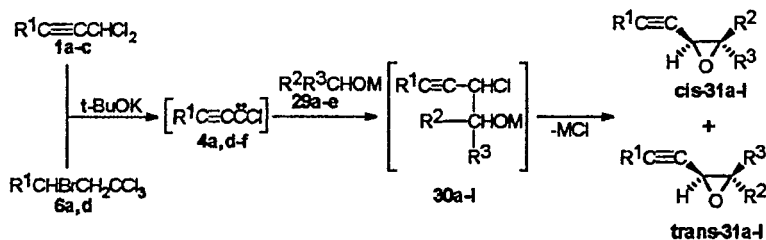


Таблица 6. Взаимодействие карбенов 4, генерируемых из галогенидов 1 и 2 под действием t-BuOK с алкоксидами 29

Источники карбена	R <sup>1</sup>	Карбен	Алкоксид			Получаемый оксиран			Выход, %	транс/цис		
			R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	M <sup>a</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>				
1a	Ph	4a	29a	Ph	H	Li, ii	31a	Ph	Ph	H	40 <sup>c</sup>	1.4:1
1a	Ph	4a	29b	CH <sub>2</sub> =CH	H	Li, ii	31b	Ph	CH <sub>2</sub> =CH	H	30 <sup>c</sup>	1.2:1
1a	Ph	4a	29c	Me	H	Li, ii	31c	Ph	Me	H	56 <sup>d</sup>	1.3:1
1a	Ph	4a	29e	Me	Me	Li, ii	31d	Ph	Me	Me	26 <sup>d</sup>	-
1a	Ph	4a	29d	MeOCH <sub>2</sub>	H	Li, ii	31e	Ph	MeOCH <sub>2</sub>	H	39 <sup>d</sup>	1.1:1
1b	t-Bu	4e	29a	Ph	H	Li, i	31f	t-Bu	Ph	H	61 <sup>b</sup>	1.4:1
1b	t-Bu	4e	29b	CH <sub>2</sub> =CH	H	Li, ii	31g	t-Bu	CH <sub>2</sub> =CH	H	40 <sup>c</sup>	1.7:1
1b	t-Bu	4e	29c	Me	H	Li, ii	31h	t-Bu	Me	H	57 <sup>c</sup>	1.2:1
1b	t-Bu	4e	29d	MeOCH <sub>2</sub>	H	Li, ii	31i	t-Bu	MeOCH <sub>2</sub>	H	52 <sup>d</sup>	1.1:1
1c	цикло-Pr	4f	29a	Ph	H	Li, ii	31j	цикло-Pr	Ph	H	78 <sup>d</sup>	1.7:1
1c	цикло-Pr	4f	29b	CH <sub>2</sub> =CH	H	Li, ii	31k	цикло-Pr	CH <sub>2</sub> =CH	H	48 <sup>c</sup>	1.1:1
6a	Ph	4a	29b	CH <sub>2</sub> =CH	H	Li, ii	31b	Ph	CH <sub>2</sub> =CH	H	27 <sup>c</sup>	1.0:1
6a	Ph	4a	29c	Me	H	Li, ii	31c	Ph	Me	H	54 <sup>c</sup>	1.5:1
6d	Bu <sup>a</sup>	4d	29a	Ph	H	Li, ii	31l	Bu <sup>a</sup>	Ph	H	45 <sup>d</sup>	2.1:1

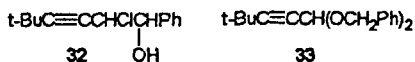
<sup>a</sup> Получены: i) взаимодействием спирта с нафталин – литием или нафталин - натрием в ТГФ; ii) взаимодействием спирта с BuLi. b - Выход определен при помощи ГЖХ. c - Продукт выделен вакуумной перегонкой; d - Продукт выделен колоночной хроматографией.

Образование оксиранов 31, по-видимому, является результатом внедрения карбенов 4 в α-C-H-связь алкоксидов 29 и последующей циклизации 1-замещенных 2-(алк-1-нил)-2-хлорэтоксидов 30. Промежуточное участие последних подтверждено выделением 5,5-диметил-1-фенилгекс-3-ин-1-ола 32 при генерировании карбена 4e из дихлорида 1b под действием эквимолярного количества раствора BuLi в гексане в присутствии 3-х кратного мольного избытка фенилметоксида лития при -50° в ТГФ с последующей обработкой водой при той же температуре.

Для выяснения влияния природы щелочного металла в алкоксидах 29 на протекание реакции образования оксиранов 31 было проведено сравнение выходов оксирана 31f при реакции 4,4-диметил-1,1-дихлорпент-2-ина 1b с фенилметоксидами Li и Na, полученными



прибавлением к раствору бензилового спирта в ТГФ растворов нафталин-лития или нафталин-натрия (метод i). Значения выходов, определенные по ГЖХ, составили 61% в случае



лития и 71% в случае натрия, что, по-видимому связано с увеличением оксианионного эффекта в соответствующих алкоксидах

при переходе к более электроположительному металлу.

Наиболее удобным в практическом плане способом приготовления алкоксидов для этих реакций оказалось взаимодействие спиртов с раствором BuLi (метод ii). При дальнейшем использовании полученных таким образом алкоксидов оксираны 31 удается получить с чистотой более 95% и выходами 26-78% (табл. 6), тогда как при использовании нафталин-натрия в реакционной смеси присутствует большое количество нафталина и дигидронафталина, что затрудняет выделение целевых продуктов.

При использовании фенилметоксида лития, содержащего бензиловый спирт, наряду с оксираном 31f наблюдалось образование 1,1-ди(фенилметокси)-4,4-диметилпент-2-ина 33, причем соотношение выходов продуктов 31f и 33 уменьшалось с 75 : 1 до 4.9 : 1 при увеличении использованного соотношения PhCH<sub>2</sub>OH/PhCH<sub>2</sub>OLi с 0 до 1.5. Нами также показано, что при перемешивании дихлорида 1b с фенилметоксидами щелочных металлов, приготовленными по методу ii (см. табл. 6), в отсутствие t-BuOK в течение 0.5-24 ч образование оксирана 6f и ацетала 33 не наблюдается. Полученные данные свидетельствуют о том, что образование ацетала 33 происходит, скорее всего, не за счет нуклеофильного замещения атомов хлора в исходном дихлориде 1b на фенилметокси-группу, а в результате взаимодействия карбена 4e, генерируемого из 1b под действием t-BuOK, с присутствующим в реакционной смеси PhCH<sub>2</sub>OH.

Таким образом, нами предложен новый общий метод синтеза 3-замещенных 2-(алк-1-инил)оксиранов 31 и показано, что их выходы зависят от природы щелочного металла, используемого для приготовления алкоксидов 29. Получены данные, указывающие на способность (алк-1-инил)хлоркарбенов 4 внедряться в α-C-H-связь алкоксидов щелочных металлов и в O-H-связь спиртов.

## 7. Синтез 1,1-бис(диалкиламино)алк-2-инов взаимодействием 1,1-дихлоралк-2-инов и 3-бром-3-фенил-1,1,1-трихлорпропана с основаниями в присутствии вторичных аминов.

Было найдено, что при генерировании карбенов 4a, b, e, f из 1,1-дигалогеналк-2-инов 1a-d под действием t-BuOK в гексане или KOH с добавкой ТЭБАХ в бензоле, а также из трихлорбромидов 6a под действием t-BuOK, в присутствии избытка вторичного амина образуются 1,1-бис(диалкиламино)алк-2-ины 34a-l с выходами 35-60% (схема 13).

Данные о протекании реакций галогенидов 1 и 6 с основаниями в присутствии аминов представлены в таблице 7.

Схема 13

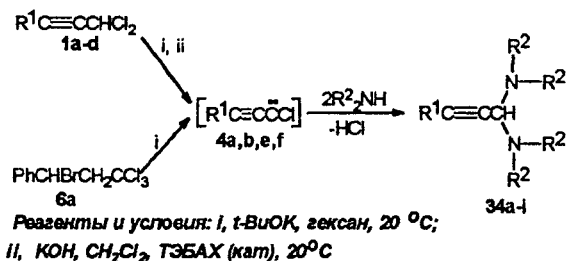


Таблица 7. Получение 1,1-бис(диалкиламино)алк-2-инов 34а-і из 1,1-дигалогеналк-2-инов 1а-д и 3-фенил-3-бром-1,1,1-трихлорпропана 6а.

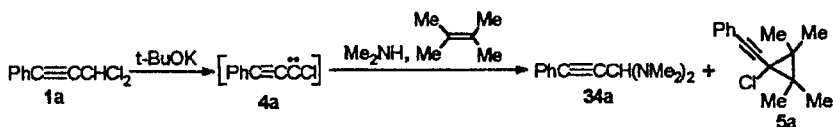
Источник карбена	R <sup>1</sup>	Реагенты и условия*	Карбен	амин	Получаемый аминаль		Выход** %	
					R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		
1а	Ph	i	4а	Me <sub>2</sub> NH	34а	Ph	Me	44 <sup>а</sup>
1а	Ph	i	4а	морфолин	34б	Ph	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	35 <sup>б</sup>
1б	<i>t</i> -Bu	i	4е	Me <sub>2</sub> NH	34с	<i>t</i> -Bu	Me	60 <sup>а</sup>
1б	<i>t</i> -Bu	i	4е	Et <sub>2</sub> NH	34д	<i>t</i> -Bu	Et	53 <sup>а</sup>
1б	<i>t</i> -Bu	i	4е	пиперидин	34е	<i>t</i> -Bu	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	32 <sup>с</sup>
1б	<i>t</i> -Bu	ii	4е	морфолин	34ф	<i>t</i> -Bu	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	35 <sup>с</sup>
1с	цикло-Pr	i	4г	Me <sub>2</sub> NH	34г	цикло-Pr	Me	46 <sup>а</sup>
1с	цикло-Pr	ii	4г	морфолин	34г	цикло-Pr	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	45 <sup>а</sup>
1д	(EtO) <sub>2</sub> CH	i	4б	Me <sub>2</sub> NH	34і	(EtO) <sub>2</sub> CH	Me	35 <sup>а</sup>
6а	Ph	i	4а	Me <sub>2</sub> NH	34а	Ph	Me	37 <sup>а</sup>

\* - *i*, *t*-BuOK, гексан, 20°С, 1 ч; *ii*, KOH, бензол, ТЭБАХ (кат.), 8 ч.

\*\* а – продукт выделен перегонкой, б – продукт выделен перекристаллизацией, с – продукт выделен перегонкой с последующей перекристаллизацией из гексана

При генерировании карбена 4а из дихлорида 1а в присутствии смеси 2,3-диметилбут-2-ена и диметиламина в мольном соотношении 2,3 : 1 выходы аминаля 34а и циклопропана 5а, определенные по спектру ЯМР <sup>1</sup>H, составили 27% и 23% соответственно, а при проведении аналогичного эксперимента без добавления 2,3-диметилбут-2-ена выход продукта 34а составил 47%.

Схема 14



Образование циклопропана **5a** свидетельствуют об участии в реакции карбена **4a**, а уменьшение выхода амина **34a** при добавлении 2,3-диметилбут-2-ена означает, что, по всей видимости, карбен **4a** принимает непосредственное участие в образовании этого амина. На примере хлорида **1b** и диэтиламина также было показано, что в отсутствие *t*-BuOK взаимодействие хлоридов **1** с аминами не происходит в заметной степени даже в течение суток. Полученные данные свидетельствуют, что амины **34** по крайней мере частично образуются за счет реакции карбенов **4** с аминами, а не за счет последовательного нуклеофильного замещения атомов хлора на диалкиламиногруппу в исходных дихлоридах **1a-d**.

Таким образом нами установлено, что при генерировании (алк-1-инил)хлоркарбенов взаимодействием галогенидов **1** и **6** с основаниями в присутствии вторичных аминов образуются соответствующие ацилированные амины **34** с выходами до 60%, что указывает на способность этих карбеновых частиц внедряться в N-H-связь.

## 8. Присоединение (алк-1-инил)хлоркарбенов к тройной связи: синтез 1-(алк-1-инил)-2,3-дифенилциклопропенилийперхлоратов и 1-(2-бромоалк-1-енил)-2,3-дифенилциклопропенилийбромидов.

Нами обнаружено, что при проведении генерирования (алк-1-инил)хлоркарбенов **4a, e, g** из дихлоридов **1a-c, e** и из тетрагалогенида **6a** в бензоле под действием *t*-BuOK в присутствии трехкратного мольного избытка дифенилацетилена с последующей обработкой реакционной смеси хлорной кислотой, выпадали твердые осадки, которые с помощью ЯМР, ИК- и масс-спектроскопии были идентифицированы как 1-(алк-1-инил)-2,3-дифенилциклопропенилийперхлораты **38a-d**, выход которых составил 12-37% (схема 15, табл. 8).

При использовании вместо хлорной кислоты газообразного бромистого водорода были получены соответствующие 1-(2-бромоалк-1-енил)-2,3-дифенилциклопропенилийбромиды **40a-c** с выходом 23-37% (схема 15). По всей видимости, образование бромидов **40** объясняется присоединением бромистого водорода к первоначально возникающим 1-(алк-1-инил)-2,3-дифенилциклопропенилийбромидам **39a-c**.

Схема 15

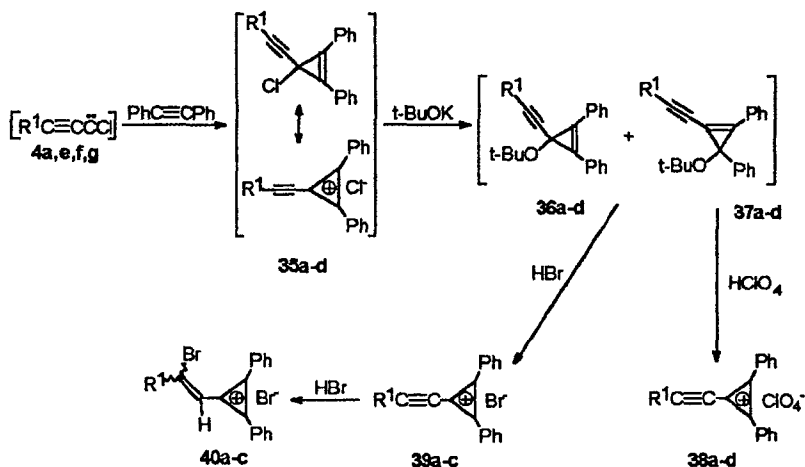


Таблица 8. Получение 1-(алк-1-инил)-2,3-дифенилциклопропенилийперхлоратов **38a-d** и 1-(бромалк-2-енил)-2,3-дифенилциклопропенилийбромидов **40a-c**.

Источник карбена	R <sup>1</sup>	Условия реакции*	Карбен		Получаемая соль		
			R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	Выход, %	
<b>1a</b>	Ph	i	<b>4a</b>	Ph	<b>38a</b>	Ph	35
<b>1b</b>	t-Bu	i	<b>4e</b>	t-Bu	<b>38b</b>	t-Bu	38
<b>1c</b>	цикло-Pr	i	<b>4f</b>	цикло-Pr	<b>38c</b>	цикло-Pr	12
<b>1e</b>	p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	i	<b>4g</b>	p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>38d</b>	p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	24
<b>6a</b>	Ph	i	<b>4a</b>	Ph	<b>38a</b>	Ph	25
<b>1a</b>	Ph	ii	<b>4a</b>	Ph	<b>40a</b>	Ph	40
<b>1b</b>	t-Bu	ii	<b>4e</b>	t-Bu	<b>40b</b>	t-Bu	38
<b>1e</b>	p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ii	<b>4g</b>	p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>40c</b>	p-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	23

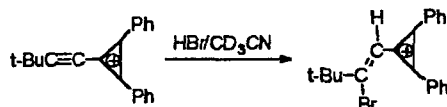
\* i,  $t\text{-BuOK}$ , бензол; затем – 70% HClO<sub>4</sub>, бензол; ii,  $t\text{-BuOK}$ , бензол; затем – HBr (газ), бензол

\*\* соотношение определено из <sup>1</sup>H-ЯМР-спектра, а – образуется только Z-изомер.

Строение полученных солей **38** и **40** было доказано <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-ЯМР и масс-спектрометрией.

На примере реакции перхлората **38b** с водным раствором HBr в дейтероацетонитриле было показано, что (алк-1-инил)циклопропенилий-катионы легко присоединяют HBr по тройной связи с образованием (Z-2-бромвинил)дифенилциклопропенилий-катионов.

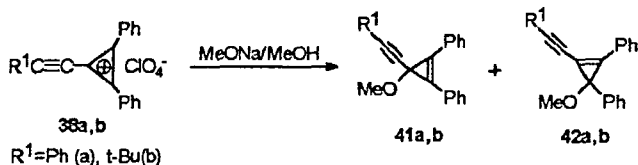
Схема 16



Образование солей **38** и **40**, по всей видимости, происходит следующим образом. (Алк-1-инил)хлоркарбены **4**, генерируемые из галогенидов **1** и **6** под действием *t*-BuOK, присоединяются к тройной связи присутствующего в реакционной смеси толана, образуя хлорциклопропены **35**, которые в условиях реакции реагируют с *t*-BuOK с образованием изомерных трет-бутоксидциклопропенов **36** и **37**. Эти эфиры при обработке HClO<sub>4</sub> дают перхлораты **38a-d**, а при действии HBr – бромиды **40a-c** (схема 15).

Промежуточное участие эфиров **36** и **37** было продемонстрировано спектральным обнаружением в реакционных смесях, полученных как взаимодействием хлорида **1b** с *t*-BuOK в присутствии толана, так и перхлората **38b** с *t*-BuOK, одних и тех же продуктов, которые были идентифицированы как изомерные циклопропеновые эфиры **36b** и **37b**. При реакции перхлоратов **38a-b** с метилатом натрия в метаноле при -20°C с выходами 65-75% также получены смеси изомерных метоксициклопропенов **41a,b**, **42a,b** (схема 17), что подтверждает способность солей **38** (и, скорее всего, промежуточных хлоридов **35**) реагировать с алкоксидами по всем положениям в трехчленном цикле.

Схема 17

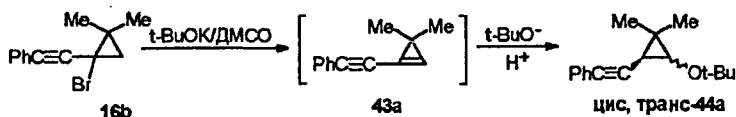


Таким образом, нами обнаружена способность (алк-1-инил)хлоркарбенов присоединяться к тройной связи дифенилацетиленда, и на основе этой реакции предложен метод получения новых солей циклопропенилия, содержащих тройную и двойную связи, сопряженные с катионным центром.

## 9. Взаимодействие 1-(алк-1-инил)-1-галогенциклопропанов с основаниями в присутствии нуклеофилов.

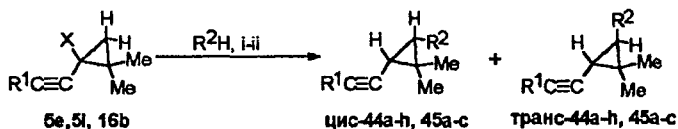
При взаимодействии бромиды **16b** с двукратным избытком *t*-BuOK в ДМСО наблюдалось образование трет-бутоксидциклопропана **44a** с выходом 12%, причем ожидаемого циклопропена **43a** не наблюдалось (схема 18). По всей видимости, промежуточно образующийся циклопропен **43a** быстро присоединяет трет-бутоксид-анион по двойной связи с образованием эфира **44a**. При добавлении в реакционную смесь 5-кратного избытка *t*-BuOH выход эфира **44a** повышался до 41%.

## Схема 18






При взаимодействии бромида 16b, хлоридов 5e и 5l с КОН в ДМСО при 80-100°C в присутствии спиртов, фенола и аминов были получены соответствующие циклопропановые производные 44-45 с выходами 32-80% в виде смеси цис- и транс-изомеров относительно циклопропанового кольца (схема 19, табл. 9).

## Схема 19



Основания и растворители: *i*, КОН, дибензо-18-краун-6 (кат.), ДМСО; *ii*, *t*-BuOK, ДМСО

Таблица 9. Получение 1-(алкокси)-2-(алк-1-нил)циклопропанов 44a-h и 1-(диалкиламино)-2-(алк-1-нил)циклопропанов 45a-c из (алк-1-нил)-1-галогенидциклопропанов 5e, 5l, 16b.

Исходный галогенид	Основание, время*		T (°C)	R <sup>2</sup> H	Получаемый продукт		Выход**, %	транс/цис		
	R <sup>1</sup>	X			R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>				
16b	Ph	Br	ii, 1 ч.	50-60	<i>t</i> -BuOH	44a	Ph	<i>t</i> -BuO	41	3 : 1
16b	Ph	Br	i, 2 ч.	80-90	MeOH	44b	Ph	MeO	68	3.5 : 1
16b	Ph	Br	i, 2 ч.	80-90	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	44d	Ph	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O-	35	4.5 : 1
16b	Ph	Br	i, 2 ч.	80-90	PhOH	44e	Ph	PhO	80	2 : 1
16b	Ph	Br	i, 2 ч.	80-90	морфолин	45a	Ph		43	12 : 1
16b	Ph	Br	i, 2 ч.	80-90	Et <sub>2</sub> NH	45b	Ph	Et <sub>2</sub> N	33	6 : 1
5e	Ph	Cl	i, 3 ч.	100	MeOH	44b	Ph	MeO	73	3 : 1
5e	Ph	Cl	i, 3 ч.	100	EtOH	44f	Ph	EtO	64	2.2 : 1
5e	Ph	Cl	i, 3 ч.	100	морфолин	45a	Ph		50	5.5 : 1
5e	Ph	Cl	i, 3 ч.	100	пиперидин	45c	Ph		48	4 : 1
5l	<i>t</i> -Bu	Cl	i, 4 ч.	100	MeOH	44g	<i>t</i> -Bu	MeO	73	10 : 1
5l	<i>t</i> -Bu	Cl	i, 4 ч.	100	<i>i</i> -PrOH	44h	<i>t</i> -Bu	<i>i</i> -PrO	32	<20 : 1

\* *i* – КОН, ДМСО, дибензо-18-краун-6; *ii* – *t*-BuOK, ДМСО, дибензо-18-краун-6.

\*\* продукты выделялись колоночной хроматографией

Выходы полученных продуктов представлены в таблице 9. Хлорид 5e с фенильным заместителем при тройной связи реагирует со всеми используемыми нуклеофилами (спиртами, фенолом и аминами), тогда как аналогичный ему по структуре хлорид 5l с третбутильным заместителем реагирует лишь с метанолом и изопропанолом с образованием

алкоксициклопропанов 44g,h. При реакции хлорида 5l с морфолином и фенолом ожидаемые производные получены не были, а в спектрах ЯМР реакционных смесей полностью отсутствовали характерные сигналы морфолинового фрагмента и феноксигруппы.

По всей видимости, фенилэтильный заместитель вследствие своей большей электроотрицательности сильнее поляризует двойную связь в промежуточно образующемся циклопропене 43a, чем трет-бутилэтильный, и, следовательно, способствует более легкому присоединению нуклеофилов.

Таким образом, нами показана способность (алк-1-инил)бром- и (алк-1-инил)хлоридциклопропанов реагировать с основаниями в присутствии аминов, спиртов и фенолов в ДМСО и продемонстрирована возможность получения в этих реакциях новых алкокси-, amino- и феноксициклопропанов, содержащих этильный фрагмент.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые методы генерирования (алк-1-инил)галогенкарбенов и проведено систематическое исследование их реакционной способности по отношению к разнообразным алкенам, алкоксидам, аминам и дифенилацетилену. Выявлены особенности протекания этих реакций в зависимости от структуры как источника карбена, так и молекулы перехватчика. На основе исследованных реакций (алк-1-инил)галогенкарбенов с разнообразными акцепторами предложены новые методы синтеза различных классов ацетиленовых соединений.
2. Обнаружено, что при взаимодействии 3-алкил- и 3-арил-1,1,3-трибром-1-фторпропанов с КОН в условиях межфазного катализа или с t-BuOK генерируются (алк-1-инил)фторкарбены, являющиеся новым классом высокореакционных карбеновых интермедиатов, которые присоединяются к алкенам с образованием неизвестных ранее 1-(алк-1-инил)-1-фторциклопропанов с выходами до 70%.
3. Установлено, что из 3-алкил-, 3-арил- и 3-диалкоксиметил-3-бром-1,1,1-трихлорпропанов под действием КОН в условиях межфазного катализа или t-BuOK генерируются (алк-1-инил)хлоркарбены, легко присоединяющиеся к алкенам с образованием 1-(алк-1-инил)-1-хлоридциклопропанов с выходами до 55%.
4. Установлено, что при взаимодействии 3-замещенных 1,1,1,3-тетрахлор- или 1,1,1,3-тетрабромпропанов с основаниями, в зависимости от их строения и условий реакции, наряду с (алк-1-инил)галогенкарбенами генерируются галоген(органил)винилиденкарбены, а также показана возможность генерирования бром(винил)карбенов.
5. На основании анализа состава промежуточных продуктов, образующихся при взаимодействии 3-замещенных 1,1,1,3-тетрагалогенпропанов с t-BuOK предложены схемы генерирования возникающих при этом карбеновых частиц.

6. Обнаружена способность (алк-1-инил)хлоркарбенов реагировать с алкоксидами щелочных металлов с образованием 3-замещенных 2-(алк-1-инил)оксиранов, возникающих в результате внедрения генерируемых карбенов в  $\alpha$ -C-H-связь алкоксидов с последующей циклизацией образующихся 1-замещенных 2-(алк-1-инил)-2-хлорэтоксидов.
7. Установлено, что при взаимодействии 1,1-дихлоралк-2-инов или 3-замещенных 3-бром-1,1,1-трихлорпропанов с основаниями в присутствии вторичных аминов получаются 1,1-бис(диалкиламино)алк-2-ины с выходами до 60% и получены данные, указывающие на участие (алк-1-инил)хлоркарбенов в образовании этих продуктов.
8. Показано, что (алк-1-инил)хлоркарбены способны присоединяться по тройной связи дифенилацетилена и на основе этой реакции предложен метод синтеза неизвестных ранее циклопропенилиевых солей — 1-(алк-1-инил)-2,3-дифенилциклопропенилийперхлоратов и 1-(2-бромалк-1-инил)-2,3-дифенилциклопропенилийбромидов.
9. Найден простой метод синтеза новых 1-алкокси-2-(алк-1-инил)- и 1-(диалкиламино)-2-(алк-1-инил)циклопропанов взаимодействием 1-галоген-1-(алк-1-инил)циклопропанов со спиртами и аминами в присутствии оснований в диметилсульфоксиде. Установлено, что на протекание этой реакции существенное влияние оказывает природа заместителя при тройной связи в исходном 1-галоген-1-(алк-1-инил)циклопропане.



**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Shavrin K. N., Gvozdev V. D., Nefedov O. M. (Alk-1-ynyl)oxiranes in the Reaction of (Alk-1-ynyl)chlorocarbenes with Alkali Metal Alkoxides // *Mendeleev Communications*. - 1995. - P. 181-182.
2. Shavrin K. N., Gvozdev V. D., Nefedov O. M. A new general method for the generation of (alk-1-ynyl)halocarbenes by base solvolysis of 3-substituted 1,1,1,3-tetrahalopropanes // *Mendeleev Communications*. - 1997. - P.144.
3. Шаврин К. Н., Гвоздев В. Д., Нефедов О. М. (Алк-1-инил)фторкарбены - новый класс карбеновых интермедиатов: генерирование из 1,1,3-трибром-3-органил-1-фторпропанов под действием оснований и циклоприсоединение к олефинам // *Известия Академии наук, Серия Химическая*. - 1997. - N 11. - С. 2079-2080.
4. Шаврин К. Н., Гвоздев В. Д., Нефедов О. М. Синтез 2-(алк-1-инил)оксиранов из 1,1-дихлоралк-2-инов и 3-замещенных 3-бром-1,1,1-трихлорпропанов под действием трет-бутоксиды калия в присутствии алкоксидов щелочных металлов // *Известия Академии наук, Серия Химическая*. - 1998. - N 6. - С.1185-1192.
5. Шаврин К. Н., Гвоздев В. Д., Нефедов О. М. (Алк-1-инил)дифенилциклопропенилийперхлораты - новый класс циклопропенильных солей // *Известия Академии наук, Серия Химическая*. - 1999. - N 6. - С. 627.
6. Shavrin K. N., Gvozdev V. D., Nefedov O. M. Synthesis of (alk-1-ynyl)cyclopropenium salts via the reaction of (alk-1-ynyl)chlorocarbenes with diphenylacetylene // *Mendeleev Communications*. - 1999. - P. 99-100.
7. Гвоздев В. Д., Шаврин К. Н., Нефедов О. М. Синтез 2-(алкин-1-ил)-3-замещенных оксиранов на основе реакции (алкин-1-ил)хлоркарбенов с алкоксидами щелочных металлов // *Напряженные циклы: синтез и свойства : Тезисы международного симпозиума*. - Санкт-Петербург, 1996. - С. 67.
8. Шаврин К. Н., Гвоздев В. Д., Крылова И. В., Нефедов О. М. Generation of (alk-1-ynyl)halocarbenes from 1,1-dihaloalk-2-ynes and 3-substituted 1,1,1,3-tetrahalopropanes under phase-transfer catalysis conditions // *Межфазный катализ: механизм и применение в органическом синтезе : Тезисы международного симпозиума*. - Санкт-Петербург, 1997. - С. 80.
9. Гвоздев В. Д., Шаврин К. Н., Нефедов О. М. Генерирование новых (алкин-1-ил)карбенов из 3-замещенных 1,1,3-тригалоген-1-фторпропанов в условиях межфазного катализа // *Межфазный катализ: механизм и применение в органическом синтезе : Тезисы международного симпозиума*. - Санкт-Петербург, 1997. - С. 21.
10. Шаврин К. Н., Гвоздев В. Д., Нефедов О. М. (Алк-1-инил)галогенкарбены: генерирование, свойства и реакционная способность // *Химия карбенов и родственных интермедиатов : Тезисы шестой международной конференции*. - Санкт-Петербург, 1998. - С. 17-18.
11. Шаврин К. Н., Гвоздев В. Д., Нефедов О. М. Присоединение (алк-1-инил)хлоркарбенов к алкинам: синтез (алк-1-инил)циклопропенилийперхлоратов и (2-бromoалк-1-енил)циклопропенилийбромидов // *Химия карбенов и родственных интермедиатов : Тезисы шестой международной конференции*. - Санкт-Петербург, 1998. - С. 103.

