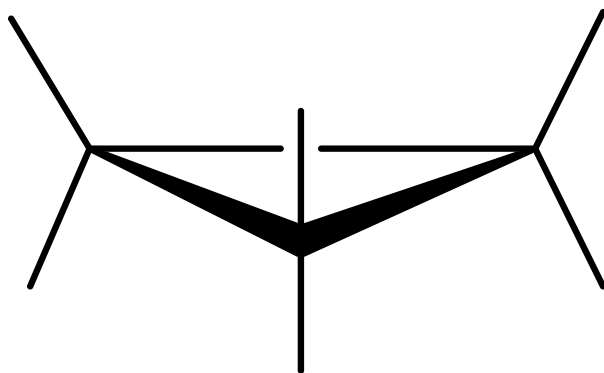


**Я.С. КАЮКОВ
И.Н. БАРДАСОВ
О.В. КАЮКОВА**

**СИНТЕЗ ЦИКЛОПРОПАНОВ,
ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ
ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ГРУППАМИ**



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»

Я.С. Каюков, И.Н. Бардасов, О.В. Каюкова

**СИНТЕЗ ЦИКЛОПРОПАНОВ,
ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ
ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ГРУППАМИ**

Чебоксары
Издательство Чувашского университета
2012

УДК 547.512.057

ББК Г251

К12

Рецензенты:

д-р хим. наук, профессор *Ю.Н. Митрасов* (Чувашский государственный педагогический университет им. И.Я. Яковлева);

д-р хим. наук, профессор *А.Н. Лыщиков*

Научный редактор

канд. хим. наук, доцент *О.В. Еришов*

Печатается по решению Ученого совета

Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова

Каюков Я.С.

К12 Синтез циклопропанов, полизамещенных электроноакцепторными группами / Я.С. Каюков, И.Н. Бардасов, О.В. Каюкова. – Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2012. – 332 с.

ISBN 978-5-7677-1649-4

Рассмотрены известные способы получения циклопропанов, замещенных четырьмя, пятью и шестью электроноакцепторными группами (карбонитрильными, карбоксильными, сложноэфирными, карбонильными) в различном сочетании. Материал охватывает исследования, проведенные с середины IX века по настоящее время. Приведены оригинальные методики и дана собственная оценка доступности и удобства представленных методов.

Для научных работников, аспирантов, магистров, студентов вузов и научно-исследовательских институтов, работающих в области синтеза и изучения свойств малых карбоциклов.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.740.11.0335 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»

ISBN 978-5-7677-1649-4

УДК 547.512.057

ББК Г251

© Издательство Чувашского университета, 2012

© Я.С. Каюков, И.Н. Бардасов,
О.В. Каюкова, 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

Соединения циклопропанового ряда широко распространены в природе. Можно упомянуть, например, известные инсектициды, содержащиеся в пиретруме и представляющие собой эфиры пиретриновой и хризантемовой кислот. Первоначально внимание к производным циклопропана было вызвано строением самого цикла и обусловленными им свойствами. Практический же интерес возник после обнаружения у некоторых представителей данного класса соединений высокой биологической активности. Кроме инсектицидной активности упомянутых выше производных циклопропанкарбоновых кислот, некоторые кетоны ряда циклопропана обнаружили высокую противовоспалительную активность.

Безусловный интерес представляют синтетические возможности замещенных циклопропанов, так как в последние годы были обнаружены некоторые особенности поведения функциональных групп, связанных с циклопропановым кольцом. Каскадные процессы карбо- и гетероциклизации, протекающие при участии циклопропанового кольца, открыли одностадийный путь к синтезу высокофункционализированных производных пирана, пиридина, пиррола, фурана и других гетероциклов, в том числе конденсированных.

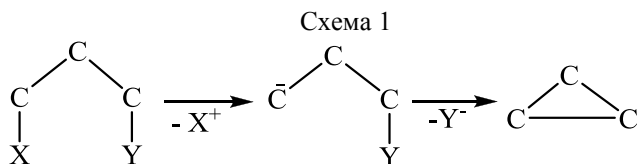
Предлагаемая авторами книга может представлять интерес для ученых, занимающихся химией циклопропана. Авторы допускают, что книга в первом издании не лишена недостатков, и будут признательны всем читателям, которые выскажут критические замечания и пожелания на электронный адрес kaukovyakov@mail.ru.

ВВЕДЕНИЕ

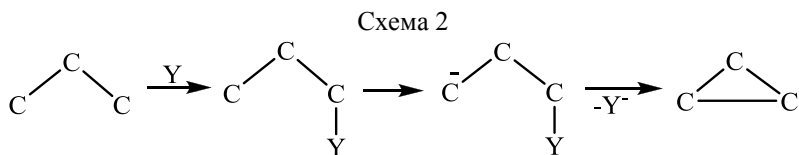
Электронодефицитные циклопропаны – производные циклопропана, замещенные несколькими электроноакцепторными группами, весьма реакционноспособные соединения особенно по отношению к нуклеофильным реагентам. Они широко используются в органическом синтезе для получения разнообразных классов органических соединений, карбоциклов и гетероциклов, а также являются классическими объектами для теоретических исследований. В связи с тем, что одним из научных направлений кафедры органической и фармацевтической химии Чувашского государственного университета имени И.Н.Ульянова является изучение реакционной способности электронодефицитных циклопропанов, темы многих курсовых и дипломных работ, а также других студенческих научно-исследовательских и квалификационных работ посвящены этому направлению. До сих пор большим неудобством в проведении исследований была разбросанность препаративных методов получения указанных соединений по периодической научной литературе, в том числе малодоступной зарубежной. В настоящем издании собрано, обобщено и проверено большое количество прописей из более чем 250 научных статей.

Основные схемы синтеза полизамещенных электроноакцепторными группами циклопропанов в большинстве своем не отличаются от классических. Наибольшее применение находят следующие подходы к синтезу:

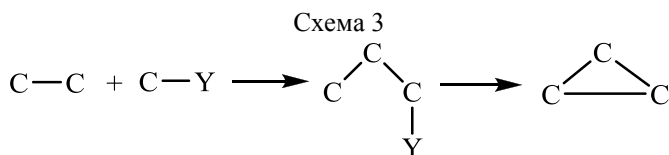
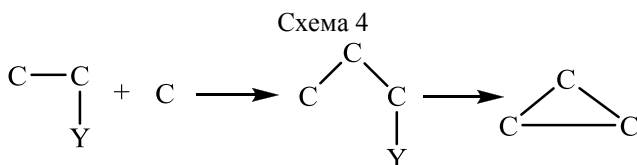
А



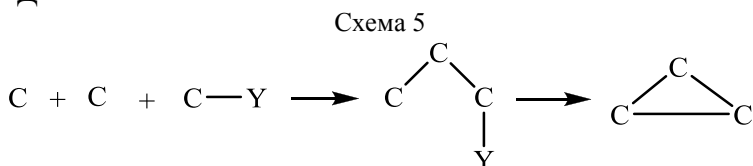
В методе **А** прекурсор (исходное для данного синтеза соединение) имеет соответствующим образом замещенное трехуглеродное звено с потенциально уходящими группами X и Y, причем X уходит под действием иницилирующего циклизацию реагента без электронной пары, то есть в виде реального или формального катиона, после чего следует внутримолекулярное нуклеофильное замещение группы Y (хорошего нуклеофуга).

Б

Исходное соединение в методе **Б** имеет соответствующим образом замещенное трехуглеродное звено, потенциально уходящая группа вводится в ходе процесса. Нуклеофильное замещение, приводящее к циклопропану, далее происходит спонтанно или при действии дополнительного реагента.

В**Г**

В методах **В** и **Г** трехуглеродный фрагмент конструируется из двух- и одноуглеродных, а потенциально уходящая группа может быть как у двух-, так и одноуглеродного фрагмента.

Д

В группе методов **Д** трехуглеродный интермедиат строится из одноуглеродных фрагментов, причем хотя бы один из них может содержать и потенциально уходящую группу.

Возможны и другие стратегии синтеза, но они используются значительно реже.

Электроноакцепторные группы (ЭАГ) – это заместители с выраженным отрицательным мезомерным и индуктивным эф-

фектами. Такими заместителями являются нитро- и нитрозо- группы, карбоксильная группа и ее производные (сложноэфирная, нитрильная, амидная), альдегидная и кетонная группы, группы, содержащие двойные связи сера–кислород, фосфор–кислород и т.д. ЭАГ может быть частью гетероциклической системы. К сильным ЭАГ мы относим также трифторметильную группу, обладающую только индуктивным эффектом, но большим по величине.

ЭАГ оказывают нелинейное влияние на трехчленный цикл. Известно, что циклопропановое кольцо чувствительно к раскрытию под действием свободнорадикальных и электрофильных реагентов. ЭАГ понижает электронную плотность в кольце и тем самым снижает способность трехчленного цикла к раскрытию, то есть повышает устойчивость производных циклопропана к электрофильным и радикальным реагентам. Например, фенилтетрацианоциклопропан очень устойчив к действию кипящей концентрированной серной кислоты. В то же время за счет обеднения электронной плотности трехчленного цикла повышается его чувствительность к нуклеофильным реагентам, что в итоге может приводить к раскрытию цикла по механизму нуклеофильного замещения. Кроме того, ЭАГ, влияя друг на друга, повышают реакционную способность по отношению к нуклеофильным реагентам и сами могут быть объектами нуклеофильной атаки. При наличии трех и более ЭАГ существенно повышается кислотность атомов водорода при цикле. При действии оснований может генерироваться циклопропильный карбанион, для которого возможно раскрытие по электроциклическому механизму. Таким образом, для производных циклопропана полизамещенных электроноакцепторными группами характерны реакции превращения самих ЭАГ под действием нуклеофилов и реакции нуклеофильного или электроциклического раскрытия цикла.

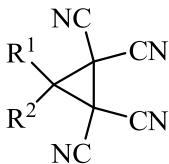
ЭАГ оказывают существенное влияние и на доступность синтеза. Они стабилизируют соседний карбанионный центр и тем самым способствуют образованию интермедиата, претерпевающего внутримолекулярное замещение. В методах **В** и **Г** трехуглеродный фрагмент чаще всего образуется в результате реакции Михаэля, при этом ЭАГ активируют оба реагента: и

алкен, и метиленовый компонент. В методе Д обычно осуществляют реакцию нуклеофильного присоединения метиленового компонента к карбонильной группе, и в этом случае ЭАГ способствуют протеканию реакции, так как повышают реакционную способность метиленового компонента.

ЭАГ существенно отличаются друг от друга по своим характеристикам. Так, сложноэфирная группа отличается низкой реакционной способностью. Она менее активна к действию нуклеофилов. Поэтому первыми синтезированными производными циклопропана с четырьмя и более ЭАГ были именно циклопропантетракарбоксилаты. Уникальна по своим характеристикам нитрильная группа. Она обладает очень сильным отрицательным мезомерным эффектом, уступающим только нитрогруппе, при этом, благодаря своей цилиндрической форме, оказывает небольшое стерическое действие. Вероятно поэтому большая часть известных циклопропанов, замещенных несколькими ЭАГ – полицианоциклопропаны. Поэтому, хотя из рассматриваемых соединений исторически первыми были синтезированы циклопропантетракарбоксилаты, разбирать методы синтеза начнем с циклопропантетракарбонитрилов.

1. Тетрацианоциклопропаны

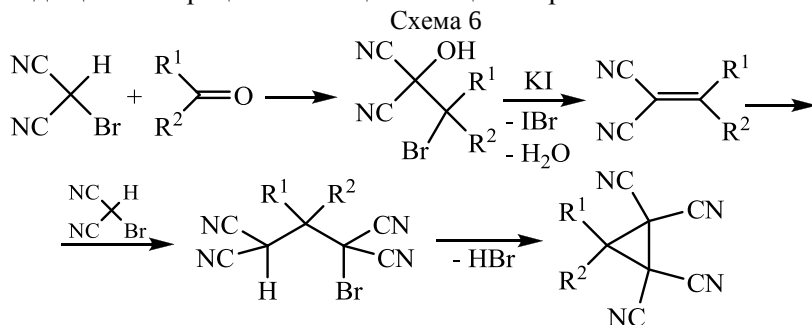
Известно не менее 106 соединений с общей формулой



, где R^1 и R^2 , как правило, не ЭАГ, а углеводородные радикалы. Для их синтеза использовались различные подходы.

Синтез тетрацианоциклопропанов взаимодействием моноброммалондинитрила с карбонильными соединениями в присутствии иодида калия впервые был опубликован в 1937 году С. Видеквистом (Wideqvist) [1]. Впоследствии реакция получила его имя и стала наиболее распространенным способом синтеза тетрацианоциклопропанов. Детально механизм этой реакции не исследовался, предполагается, что на первой ее стадии происхо-

дит присоединение моноброммалононитрила по карбонильной группе (схема 6). Далее в присутствии иодида калия происходит отщепление бромида иода и воды с образованием дицианоалкена, по активированной двойной связи которого присоединяется анион моноброммалононитрила. Заканчивается реакция внутримолекулярным нуклеофильным замещением, приводящим к тетрацианозамещенным циклопропанам.

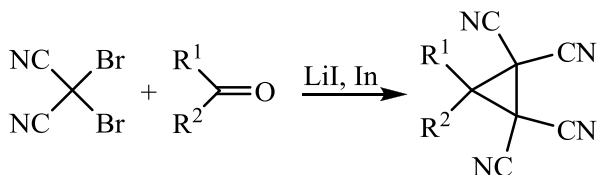


Выходы синтезируемых этим методом циклопропанов зависят от скорости конденсации карбонильных соединений с броммалононитрилом. Способность метилкетонов вступать в реакцию Видеквиста зависит от природы второго алкила карбонильных соединений и уменьшается в последовательности: $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > n\text{-C}_3\text{H}_7 > i\text{-C}_3\text{H}_7 > t\text{-C}_4\text{H}_9$. В конденсацию с броммалононитрилом не вступают пинаколин, ди-*n*-амилкетон, этил-*n*-бутилкетон, диизопропилкетон, дициклопропилкетоны и бензофеноны. Как правило, кетоны реагируют намного медленнее, чем альдегиды.

Достоинствами этого метода являются доступность реагентов, простота исполнения реакции. К недостаткам следует отнести большой расход брома и иодида калия, растворителей и образование бромида иода.

Вместо моноброммалонитрила можно в этой реакции использовать диброммалононитрил. Взаимодействие с карбонильными соединениями проводили в присутствии металлического индия и иодида лития (схема 7), хотя позднее было установлено, что использование индия не обязательно, а реакции идут с высокими выходами при использовании эквимольных количеств иодида лития [2].

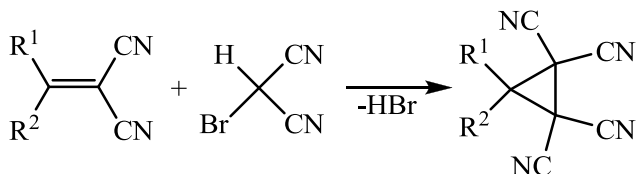
Схема 7



Особых преимуществ для синтеза тетрацианоциклопропанов по сравнению с реакцией Видеквиста этот метод не дает.

Некоторые из недостатков отпадают при использовании реакции присоединения по Михаэлю броммалонитрила к дицианометиленовому производному карбонильного соединения (схема 8). В этом подходе реализуется стратегия **B**.

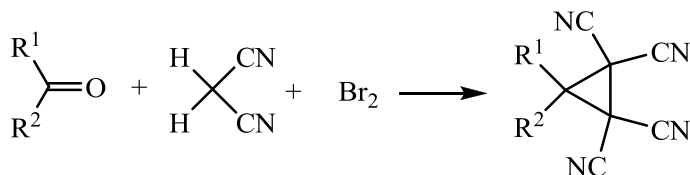
Схема 8



Этот метод также часто использовали для синтеза тетрацианоциклопропанов, с его помощью были синтезированы циклопропаны, замещенные двумя объёмными алкильными заместителями, недоступные при использовании реакции Видеквиста. Выходы от умеренных до высоких. Вещества обычно получают достаточно чистыми для дальнейшего использования в синтезе без дополнительной очистки. К недостаткам следует отнести необходимость синтеза дицианометиленового производного, который однако в обычных случаях не вызывает затруднений.

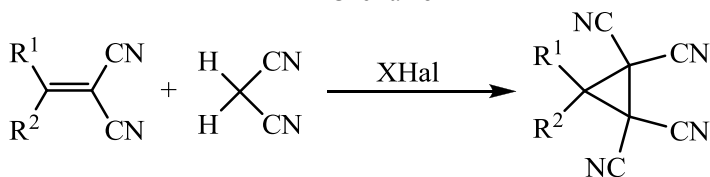
Развитием этих методов является применение так называемой *one port* технологии, когда реагенты последовательно добавляются в реакционную смесь без выделения промежуточных продуктов. Так, разработаны методики, основанные на последовательных реакциях карбонильного соединения с малонитрилом в присутствии основания и брома, в результате которого образуется циклопропан (схема 9) [3].

Схема 9



Предложен метод *one port* синтеза (схема 10) с использованием в качестве реагентов дицианометиленового производного карбонильного соединения, малонитрила и субстанций с активным галогеном в присутствии основания [4].

Схема 10

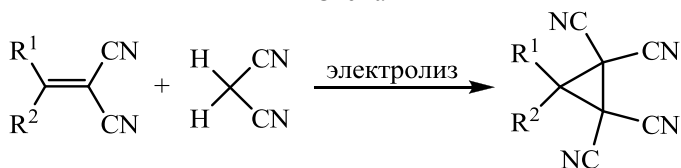


В обоих случаях достигаются выходы целевых соединений не хуже, чем в постадийных процессах.

Большие перспективы имеют электрохимические методы синтеза тетрацианоциклопропанов. В основе электрохимических методов лежат те же процессы, что и в рассмотренных выше реакции Видеквиста и ее аналогах. Важнейшее отличие заключается в том, что бром или другой галоген используется не в молекулярном виде, а генерируется из галогенид-иона под действием электрического тока. Были реализованы различные схемы, использующие этот подход.

Первый из них – совместный электролиз малонитрила, дицианометиленового производного карбонильного соединения и галогенида щелочного металла (схема 11).

Схема 11



Второй распространенный вариант синтеза заключается в электролизе малонитрила и карбонильного соединения с галогенидом щелочного металла (схема 12).

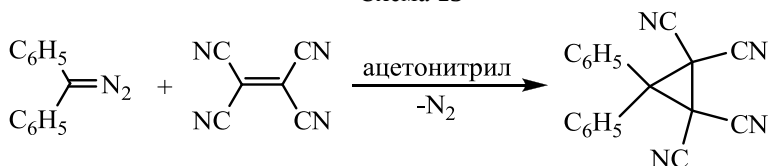
Схема 12



Важнейшим преимуществом таких процессов является отсутствие необходимости использовать молекулярный бром, а галогенводородные соли используются в каталитических количествах. Недостатком метода является необходимость в специальном электрохимическом оборудовании. Выходы целевых циклопропанов высокие.

Рассмотренные выше методы были успешно использованы для синтеза большого числа алкил-, диалкил-, арил- и алкиларилтетрацианоциклопропанов, однако они не позволяют получать некоторые классы производных, например диарилзамещенные циклопропаны. Для их синтеза удобным является метод, основанный на взаимодействии тетрацианоэтилена с диазопроизводными (схема 13). Этот способ позволяет получать соединения с различными комбинациями углеводородных заместителей, в том числе диарилпроизводные.

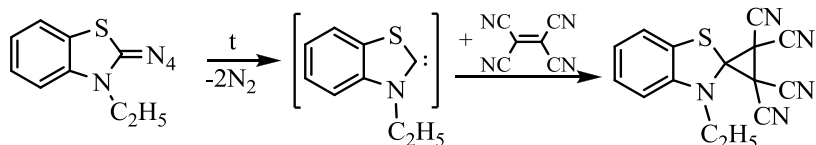
Схема 13



Чаще всего взаимодействие диазопроизводных с тетрацианоэтиленом идет через промежуточное образование производных пиразолина, которые при стоянии или нагревании в полярных растворителях путем экструзии теряют молекулу азота и превращаются в соответствующие циклопропановые соединения. Пиразолиновый интермедиат можно во многих случаях выделить, а иногда реакции могут идти по конкурирующим направлениям, что снижает выход циклопропанов. В случае диарильных производных выходы высокие, как правило, выше 90%. Диазосоединения также могут быть карбеноидами, то есть соединениями, которые ведут себя в реакциях как карбен или ге-

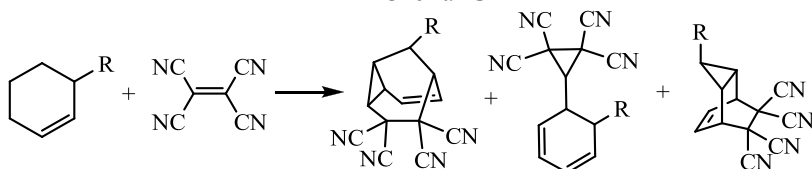
нерируют карбен в ходе процесса. Карбен взаимодействует с тетрацианэтиленом с образованием тетрацианоциклопропильного производного. Например, превращение тетраазапроизводного (схема 14) при нагревании в присутствии тетрацианоэтилена.

Схема 14



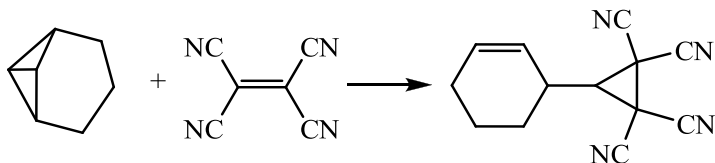
Некоторые тетрацианоциклопропаны были синтезированы взаимодействием тетрацианоэтилена с напряженными молекулами. Так, при взаимодействии тетрацианоэтилена с гомобензваленом (схема 15) образуется в числе прочих продуктов циклогексидиенилтетрацианоциклопропан.

Схема 15



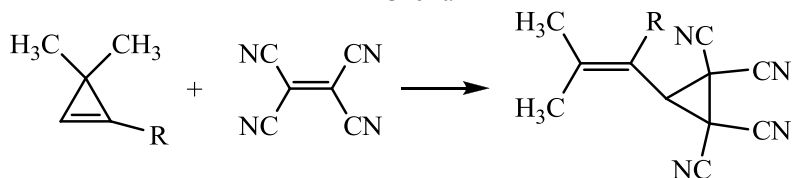
Аналогично вступает в реакцию и трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептан (схема 16).

Схема 16



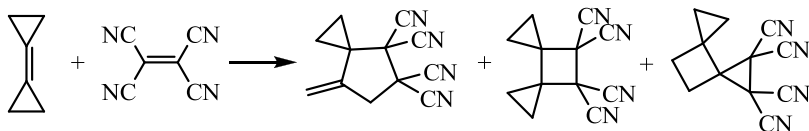
Винильные производные были получены при проведении реакции ТЦЭ с циклопропенами (схема 17).

Схема 17



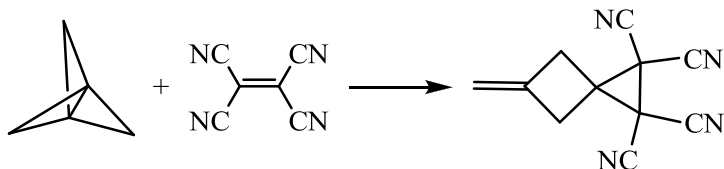
Взаимодействие бициклопропилидена с ТЦЭ дает сложную смесь продуктов (схема 18), из которой выделяют также и тетрацианоциклопропильное соединение.

Схема 18



Реакция ТЦЭ с [1.1.1]пропеланом с выходом более 50% дает циклопропан, спироочлененный с циклобутильным кольцом (схема 19). Отличительной особенностью этого типа реакций является то, что они, вероятно, протекают через бирадикальные интермедиаты. Исходные реагенты, как правило, труднодоступные и очень высокореакционноспособные субстраты, что требует применения специального оборудования и техники проведения синтеза.

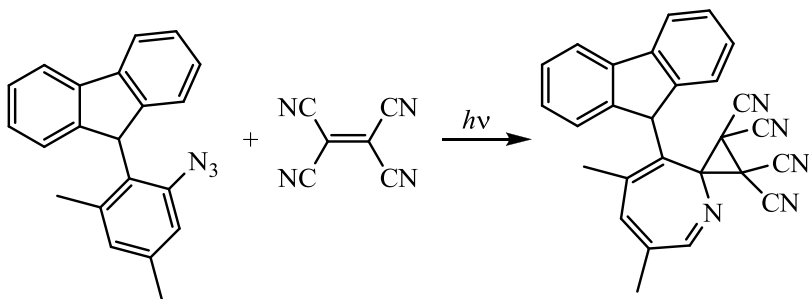
Схема 19



Образуются смеси продуктов конкурирующих реакций и выходы циклопропильных производных низкие или умеренные.

Несколько производных тетрацианоциклопропана, сочлененного с азепиновым циклом (схема 20), были получены в результате фотолиза соответствующего арилтриазина с тетрацианотиленом.

Схема 20

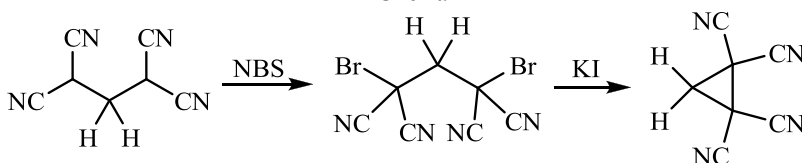


Эти реакции также не отличаются селективностью, необходимо трудоемкое отделение целевых продуктов от сопутствующих соединений, а выходы, как правило, низкие.

Известны и другие способы синтеза тетрацианоциклопропанов.

Так, циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил – простейший представитель тетрацианоциклопропанов – может быть получен из дибромпропана под действием иодида калия (схема 21).

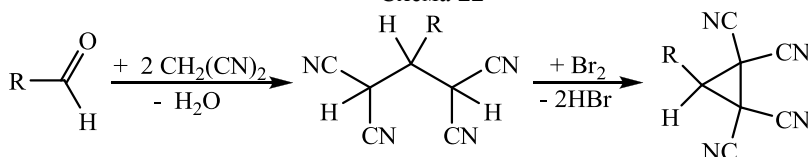
Схема 21



В этом методе демонстрируется стратегия А. Хотя выход циклопропана достаточно высокий, а сам процесс синтеза сравнительно простой, этот метод не имеет практического значения, так как циклопропан можно синтезировать проще, используя рассмотренные выше методы.

Аналогично, некоторые алкилтетрацианоциклопропаны были синтезированы по схеме с выделением пропана (схема 22).

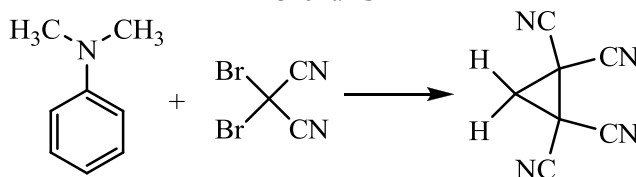
Схема 22



В данном случае на второй стадии процесса реализуется стратегия Б.

Циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил был выделен из реакционной смеси диброммалононитрила с диметиланилином (схема 23) с невысоким выходом.

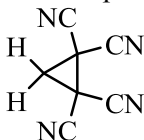
Схема 23



Интересно, что в данной реакции диметиланилин является источником одноуглеродного фрагмента [5].

Наконец, при исследовании взаимодействия илидов серы с активированными алкенами, в том числе и с ТЦЭ, среди прочих продуктов был выделен и диметилтетрацианоциклопропан [6].

Ниже приведены структуры, характеристики и методики получения тетрацианоциклопропанов.



1,1,2,2-Циклопропантетракарбонитрил (1). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3115, 3026, 2267, 1214, 1104, 1426, 1014, 732. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 3,55 с. ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 17,71 с; 28,83 т; 110,91 с [8].

Это соединение было синтезировано несколькими способами, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. Впервые синтез этого вещества (четыре независимых способа получения) был опубликован Скрайбнером (Scribner) [9]. Первый способ основан на бромировании и последующем дебромировании тетрацианопропана (схема 21).

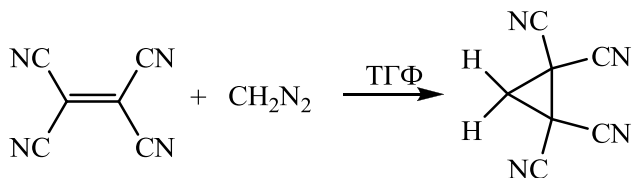
Методика. К раствору 10,0 г (0,07 моль) 1,1,3,3-тетрацианопропана в 140 мл ацетонитрила при перемешивании в атмосфере азота прибавляли небольшими порциями 24,8 г (0,14 моль) N-бромсукцинимид в течение 15 мин. Оранжевый раствор перемешивали в течение ночи при комнатной температуре и затем удаляли растворитель при пониженном давлении, и получили твердый остаток белого цвета. Его обрабатывали небольшим количеством воды и сушили в вакууме. Выход дибромпропана 19,1 г (91%), т. пл. 124-129 °С. Дибромпропан использовали в синтезе циклопропана (1) без дополнительной очистки.

Раствор 14,2 г (0,086 моль) иодида калия в 35 мл воды добавляли при перемешивании к раствору 3 г (0,01 моль) дибромпропана в 15 мл ацетона. Реакционную смесь выдерживали 15 мин, затем образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Выход 1,1 г (78%), т. пл. 223 °С. Анало-

гично при использовании вместо иодида калия цианида калия циклопропан (**1**) образуется с выходом 28% и т. пл. 224 °С.

Второй способ основан на взаимодействии ТЦЭ с диазометаном (схема 24).

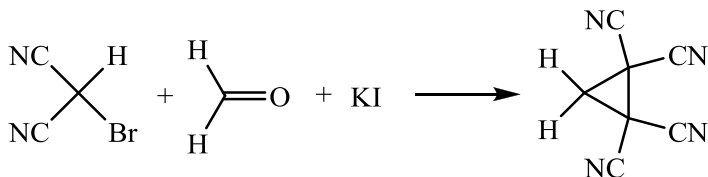
Схема 24



Методика. Раствор 2,8 г (0,067 моль) диазометана в 200 мл эфира добавляли порциями в течение 15 мин при перемешивании к раствору 8,5 г (0,067 моль) ТЦЭ в 100 мл сухого тетрагидрофурана. После выделения газа желтый раствор выдерживали 2 дня при комнатной температуре, в итоге цвет раствора сменялся на ярко красный и образовывался белый осадок. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси бензол-этанол. Получали 3,6 г (38%) белых кристаллов, т. пл. 223-225°С.

Третий способ (схема 25) основан на реакции Видеквиста.

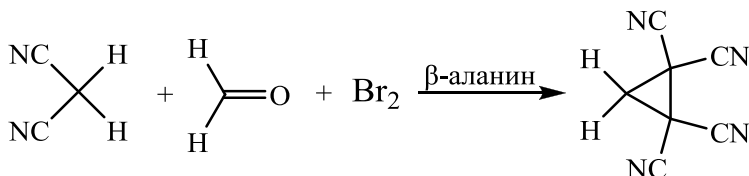
Схема 25



Методика. К раствору 5,2 г (0,04 моль) броммалононитрила в 20 мл тетрагидрофурана, разбавленного 1 мл воды, добавляли 1,6 г (0,02 моль) формальдегида (использовали 37%-й раствор формалина) и далее 6,6 г (0,04 моль) иодида калия в 8 мл воды. После окончания экзотермической реакции смесь разбавляли небольшим количеством воды и отфильтровывали. Полученный таким образом осадок отмывали разбавленным раствором иодида калия и затем водой. Перекристаллизовывали из метанола (0,7 г/35 мл). Выход 68%.

Четвертый способ (схема 26) представляет *one port* синтез, основанный на взаимодействии малононитрила, формальдегида и брома в присутствии β-аланина.

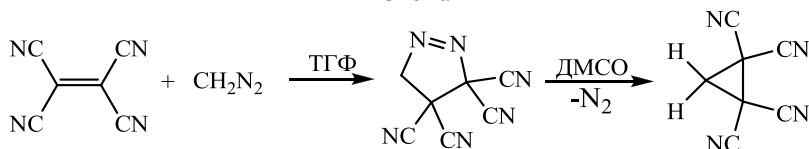
Схема 26



Методика. Раствор 13,2 г (0,2 моль) малононитрила в 100 мл воды перемешивали с 8,1 г (0,1 моль) формальдегида (использовали 37%-й раствор формалина) в двугорлой колбе, снабженной мешалкой и капельной воронкой. Добавляли 50 мг β-аланина и затем, в течение 5 мин, раствор 5,15 мл (0,1 моль) брома в 500 мл воды. Далее бесцветный раствор нагревали до 45 °С и перемешивали в течение 1 ч, после чего охлаждали льдом. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали и высушивали. Получали 12,0 г (85%) почти чистого циклопропана (1) [9].

Метод, основанный на реакции диазметана с тетрацианоэтиленом, использовали и в других работах. Хьюсен с сотрудниками синтезировал циклопропан (1) разложением выделяемого интермедиата – тетрацианопирразолина (схема 27). При проведении реакции в более мягких условиях образуется производное пирразолина, которое нестабильно и элиминирует азот в среде полярных растворителей, превращаясь при этом в циклопропановое производное. Нагревание ускоряет процесс отщепления азота. Выходы циклопропана (1) при этом достигаются более высокие (до 87%).

Схема 27



Методика. К суспензии ТЦЭ в абсолютном ТГФ добавляли при перемешивании и охлаждении до -78 °С эквивалентное количество диазометана (раствор в ТГФ), раствор при этом приобретал желтую окраску. После прибавления 4 объемов пентана и

небольшого количества уксусной кислоты коричнево-желтый пирразолин выделялся осадком из прозрачного раствора при комнатной температуре с выходом 63%, т. пл. 125-127 °С (разл.). При растворении пирразолина в ДМСО раствор стал темно-красного цвета и медленно начинал выделяться азот. Через 72 ч, по данным ^1H ЯМР идентифицируется только циклопропан (**1**). Выделение и очистка его сублимацией при 130-140 °С/0,1 мм рт. ст. приводит к 87% светло-желтого циклопропана (**1**), т. пл. 212-213 °С (разл.) [10].

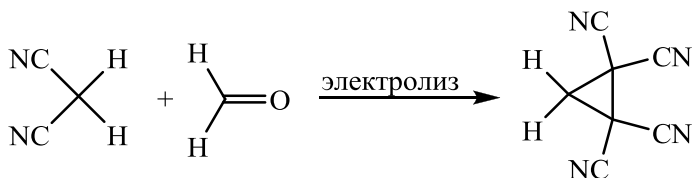
Тот же результат приведен в работе [7]. Образование соединения (**1**) в реакции ТЦЭ с диазометаном упоминается также в работе [11].

Первый вариант Скрайбнера в модифицированном виде предложил Танигучи (Taniguchi) с сотрудниками. Вместо NBS предложено использовать бром в присутствии избытка основания – пиридина (схема 22). Отличается также способ выделения и очистки целевого соединения. Следует отметить, что при использовании этого метода избыток брома приводит к образованию соответствующего тетрацианопропенида пиридиния, который может быть основным продуктом, если взять 2 эквивалента брома.

Методика. Раствор 10 г 1,1,3,3-тетрацианопропана (в оригинале 1,1,2,2) и 12,5 г брома в 100 мл ацетонитрила перемешивали при 0 °С и затем добавляли 11,3 г пиридина в течение 15 мин. При перемешивании в течение 1 ч реакционная смесь потеряла свой красно-оранжевый цвет. Затем реакционную смесь выливали в смесь 30 мл концентрированной соляной кислоты и 60 г льда. Через 1 ч белый осадок отделяли от раствора, продукт промывали смесью вода-этанол, петролейным эфиром и высушивали в вакууме. Перекристаллизовывали из этилацетата 7,5 г (76%), белые кристаллы, т. пл. 220-224 °С [12].

Элинсон с сотрудниками предложил модификацию реакции, суть которой состоит в электрохимическом генерировании брома, что позволяет использовать вместо брома каталитические количества солей галогенводородных кислот. Реакцию (схема 28) проводят в форме совместного электролиза смеси формальдегида, малонитрила и медиатора – бромиды натрия.

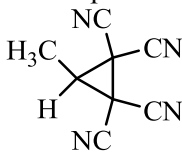
Схема 28



Общая методика 1

Раствор малононитрила (20 ммоль), карбонильного соединения (20 ммоль) и бромида натрия (8 ммоль) в 20 мл спирта электролизировали в бездиафрагменной ячейке, снабженной Pt-анодом и Fe-катодом, при 0 °С при постоянной плотности тока 100 мА/см², пока определенное количество электричества не было пропущено. Растворитель удаляли, остаток экстрагировали этилацетатом, промывали водой и высушивали Na₂SO₄. Этилацетат выпаривали, остаток кристаллизовали из смеси этилацетат-гексан. Для циклопропана (**1**) пропускали 1,8 F/моль электричества, выход 60%, т. пл. 230-232 °С (разл.) [8].

Гомологи тетрацианоциклопропана (**1**) были известны раньше, некоторые из них были синтезированы еще Видеквистом.



3-Метилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (2). ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 1,49 д; 3,66 кв. ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 11,62 кв; 22,81 с; 35,93 д; 109,52 с; 110,91 с [8].

Для синтеза соединения (**2**) применялись различные подходы. Один из простых способов основан на циклизации этилбисмалононитрила под действием брома (схема 22). Бисмалононитрил образуется при взаимодействии малононитрила с ацетальдегидом в присутствии пиперидина в качестве основания. Метод универсальный и подходит для синтеза производных тетрацианоциклопропана из алифатических альдегидов.

Общая методика 2

Алкилиденбисмалононитрил. К охлажденному раствору 6,6 г малононитрила и 4,5 г ацетальдегида добавляли каплю катализатора (пиперидин + диоксан 1:3). Смесь оставляли на ночь

при 5 °С. Кристаллизацию можно ускорить, протирая стенки колбы. Через 12 ч реакционная смесь содержит кристаллическую массу и некоторое количество раствора. Ацетальдегид может быть удален выпариванием при комнатной температуре без нагревания. Кристаллы отфильтровывали, промывали небольшими порциями диэтилового эфира и высушивали на воздухе. Перекристаллизация из этанола дает чистые белые кристаллы. Для этилбисмалононитрила т. пл. 92-93 °С и выход 70%.

3-Алкил-1,1,2,2-тетрацианоциклопропан. К раствору 2 г алкилиденбисмалононитрила в 10 мл этанола медленно добавляли бром до прекращения обесцвечивания (реакция очень экзотермична). Циклопропильное производное сразу кристаллизуется. Раствор охлаждали, кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола. Выход циклопропана (2) 60%, т. пл. 192 °С [13].

Классический метод получения, основанный на реакции Видеквиста (схема 6), был также использован для синтеза циклопропана (2). Исходными соединениями являются моноброммалонидинитрил, соответствующее карбонильное соединение и иодид калия. В качестве растворителя обычно использую спирт и воду.

Общая методика 3

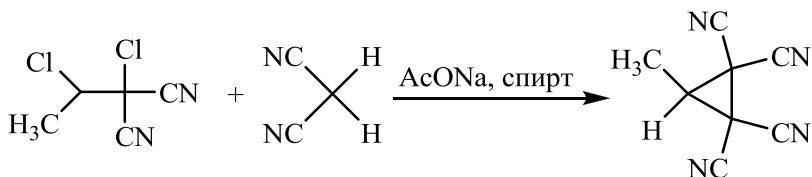
Раствор 7 г иодида калия в 20 мл воды прибавляли при комнатной температуре к 0,02 моль карбонильного соединения и 0,04 моль броммалононитрила в 5 мл этанола, перемешивали 30 мин, образующийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали [14]. Соединение (2) этим методом впервые было синтезировано Видеквистом [15].

Третий метод получения (2) основан на совместном электролизе малононитрила, соответствующего карбонильного соединения и бромид натрия в бездиафрагменной ячейке при постоянном токе (схема 12).

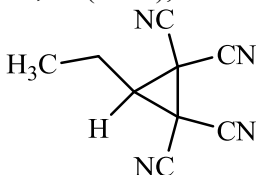
См. общую методику 1. Для циклопропана (2) пропускали 1,2 F/моль электричества, выход 65%, т. пл. 189-191 °С [8].

Зapatентован метод получения циклопропанового производного (2), основанный на реакции малононитрила с 2,3-дихлор-2-цианобутаннитрилом (схема 29) в присутствии ацетата натрия в спирте.

Схема 29



Методика. К раствору 2,3-дихлор-2-цианобутаннитрила 16,3 г (0,1 моль) и малононитрила 6,6 г (0,1 моль) в 45 мл метанола добавляли при перемешивании раствор 24,6 г кристаллического ацетата натрия в 65 мл воды, поддерживая температуру 35 °С. Смесь перемешивали в течение 5 минут при 20°С. Осажденный продукт отфильтровывали, промывали 50 мл 60%-го метанола и сушили. Перекристаллизовывали из этанола. Выход 14,5 г (93 %), т. пл. 191 °С [16].



3-Этилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (3) ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1,14 т; 1,70-1,82 м; 3,81 т [3].

В литературе есть четыре источника, в которых описано получение циклопропана (3).

1. См. общую методику 2. Выход пропилбисмалононитрила 80%, т. пл. 65 °С. Выход циклопропана (3) 90%, т. пл. 197 °С [13].

2. См. общую методику 3. Выход циклопропана (3) 72,4%, т. пл. 186-187 °С (этанол) [14].

3. Метод получения (схема 7) основан на реакции диброммалонитрила с карбонильным соединением и иодидом лития в присутствии металлического индия и ДМФА в качестве растворителя.

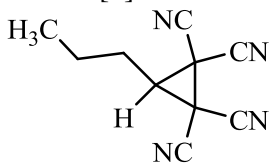
Общая методика 4

Карбонильное соединение (0,25 ммоль), диброммалонитрил (0,5 ммоль), порошок металлического индия (0,5 ммоль) и иодида лития (1 ммоль) перемешивали в 1 мл ДМФА в течение 1 ч при 0 °С. Выход циклопропана (3) 87% [2].

4. Метод получения (схема 9) основан на взаимодействии карбонильного соединения с малононитрилом и бромом в присутствии основания.

Общая методика 5

К раствору карбонильного соединения (10 ммоль) и малононитрила (20 ммоль) в 10 мл спирта добавляли 0,82 г (12 ммоль) этоксида натрия в 10 мл спирта в течение 1 мин. Затем добавляли 10 ммоль (0,51 мл) брома в течение 1 мин без внешнего охлаждения, смесь перемешивали на магнитной мешалке 3 ч при комнатной температуре. Твердый осадок отфильтровывали, промывали теплой водой и сушили в эксикаторе над P_2O_5 . Для циклопропана (**3**) получили белый порошок, выход 65%, т. пл. 194-196 °С [3].



3-н-Пропилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (4). 1H ЯМР ($DMCO-d_6$), δ , м.д.: 0,95 т; 1,58 м; 1,72 м; 3,86 т. ^{13}C ЯМР ($DMCO-d_6$), δ , м.д.: 13,21 кв; 19,33 т; 28,62 т; 22,11 с; 39,23 д; 109,41 с; 110,73 с [8].

Синтез циклопропана (**4**) описан в шести источниках.

1. См. **общую методику 2**. Выход бутилбисмалононитрила 80%, т. пл. 75 °С. Выход циклопропана (**4**) 80%, т. пл. 131 °С [13].

2. См. **общую методику 3**. Выход циклопропана (**4**) 75,9%, т. пл. 130-131 °С (этанол) [14].

3. См. **общую методику 1**. Пропускали 1,4 F/моль электричества, выход 76%, т. пл. 136-138 °С. [8].

4. См. **общую методику 5**. Белый порошок, выход 73%, т. пл. 136-138 °С [3].

5. Метод получения основанный на *one port* реакции дицианометиленового производного с малононитрилом и бромом (схема 10).

Общая методика 6

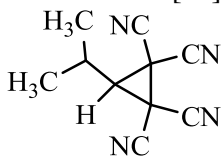
К смеси дицианометиленового производного карбонильного соединения (10 ммоль) и 0,66 г (10 ммоль) малононитрила в 20 мл спирта в двугорлой колбе вместимостью 100 мл добавля-

ли 50 мл 0,2 М водного раствора брома по каплям в течение 3 мин. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при 40 °С в течение 1 ч. Твердый осадок отфильтровывали, промывали 5%-м раствором Na₂SO₃, теплой водой и сушили в эксикаторе над P₂O₅. Для соединения (4) выход 93% [4].

6. *One port* синтез на основе реакции илиденмалононитрилов, малононитрила, основания и галогенирующего реагента (схема 10). В этой работе изучено влияние основания и его количества, а также галогенпроизводного на выходы в реакции. Лучшие результаты при использовании 1,2 эквивалента этилата натрия в качестве основания и брома в качестве галогенирующего реагента.

Общая методика 7

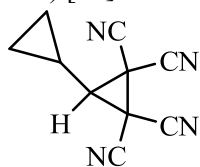
К 10 мл спиртового раствора дицианометиленового производного карбонильного соединения (10 ммоль) и малононитрила (10 ммоль) в пробирке на 50 мл добавляли 12 ммоль основания в 10 мл спирта в течение 1 мин. Затем 10 ммоль брома или NBS добавляли без охлаждения. Смесь перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре 3 ч. Затем твердый осадок отфильтровывали, промывали теплой водой и сушили в эксикаторе над оксидом фосфора. Для соединения (4) выход 84%, т. пл. 136-138 °С [17].



3-Изопропилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (5).

Получение соединения (5) описано только в одной публикации. Получали его реакцией Видеквиста.

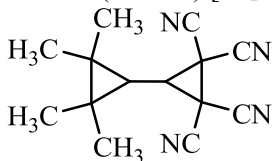
См. общая методика 3. Выход 73,2%, т. пл. 172-173 °С (этанол) [14].



3-Циклопропилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (6).

Получение соединения (6) описано только в одной публикации. Получали его реакцией Видеквиста (схема 6).

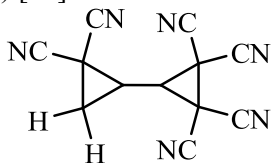
См. общая методика 3. Выход соединения (6) 93,4%, т. пл. 234-235 °С (этанол) [14].



2,2,3,3'-Тетраметилби(циклопропан)-2,2,3,3-тетракарбонитрил (7). ^1H ЯМР (ацетон- d_6), τ , м.д.: 6,47 д (J 9,2 Гц); 9,52 д (J 9,2 Гц); 8,75 с; 8,68 с.

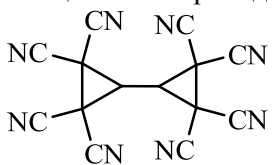
Получали его реакцией Видеквиста (схема 6).

См. общая методика 3. Выход 46%, т. пл. 166-168 °С (метанол) [18].



Би(циклопропан)-2,2,2',2',3,3-гексакарбонитрил (8).

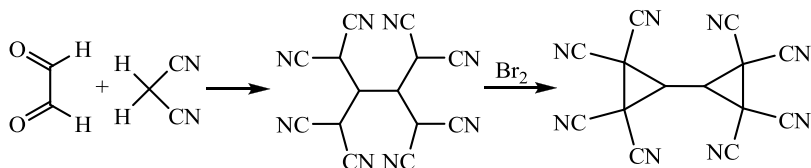
Получали его реакцией Видеквиста (схема 6) на основе акролеина аналогично циклопропану (7). В публикации [18] экспериментальных подробностей синтеза, выделения и характеристик вещества не приводится.



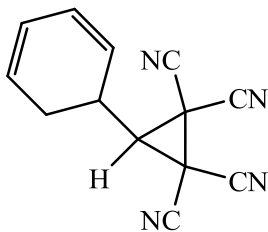
Би(циклопропан)-2,2,2',2',3,3,3',3'-октакарбонитрил (9). ^1H ЯМР (ацетон- d_6), τ , м.д.: 5.46 с [18].

Соединение (9) получали реакцией глиоксали с малонитрилом и бромом (схема 30).

Схема 30



Методика. К раствору 13,2 г (0,2 моль) малондинитрила в 100 мл воды прибавляли 30%-й водный раствор 9,7 г (0,05 моль) глиоксаля. К полученной смеси при перемешивании прибавляли смесь 5,15 мл (0,1 моль) брома в 500 мл воды в течение 5 мин. Реакционную массу перемешивали 1 ч при температуре 40 °С. Выделившийся осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из этанола. Выход 9,2 г (65 %), т. пл. (разл.) 230 °С [18].

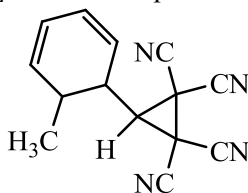


3-(Циклогекса-2,4-диенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (10). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3042, 2935, 2877, 2260. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 220 (24) [M^+], 155 (29), 92 (37), 91 (47), 79 (74), 78 (100), 77 (55), 52 (25), 51 (34), 39 (30). ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 2,44 дтдд (J 11,0; 8,5; 4,4; 1,5 Гц); 2,64 дddd (J 17,5; 4,5; 1,7; 2,0 Гц); 3,80 д; 5,98 дтт (J 9,5; 0,8 Гц); 6,02 ддт (J 9,5; 0,8 Гц); 6,09 м; 6,25 дddd (J 5,2 Гц). ^{13}C ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 22,05; 22,16; 26,56; 33,73; 42,76; 109,43; 109,70; 110,81; 122,59; 125,09; 126,09; 128,60 [19]. Структура (10) доказана РСА [20].

Циклопропановое производное (10) получено реакцией го-мобензвалена с тетрацианоэтиленом (схема 15) ($\text{R}=\text{H}$).

Методика. В атмосфере азота при 20 °С в течение 10 ч перемешивали 1,39 г (10,9 ммоль) свежесублимированного ТЦЭ и 1,00 г (10,9 ммоль) бензвалена в 40 мл дихлорметана, реакционная масса постепенно приобретала темно-красный цвет. Перемешивание при 20 °С продолжали 10 ч до полного исчезновения в реакционной массе ТЦЭ. Далее растворитель отгоняли на ротонном испарителе, остаток темного цвета два раза экстрагировали 170 мл четыреххлористого углерода. Экстракты не смешивали, к первому прибавили 16 мл изопропилового спирта, оба оставляли на 15 ч при 0 °С, при этом выделялся осадок, который отфильтровывали. Далее маточный раствор упаривали на полловину, добавляли изопропиловый спирт до начала выделения осадка и снова оставляли на 15 ч при 0 °С. Выделившийся оса-

док снова отфильтровывали. Операцию повторили еще раз. Все выделенное количество осадка перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход 143 мг (6%), т. пл. (разл.) 195 °С (становятся коричневыми), 300 °С окончательное разложение [20]. Синтез соединения (**10**) (т. пл. 195 °С (пропан-2-ол)) описан без экспериментальной методики в работе [19] и в работе [21] по этой же реакции с выходом 13%.

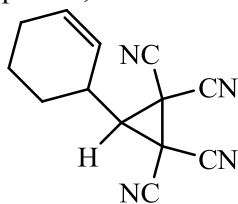


3-(6-Метилциклогекса-2,4-диенил)

циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (11**).** ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 1,13 д (J 7,2 Гц); 3,74 д (J 11,0 Гц); 5,89 ддкв (J 9,4; 5,5; 0,8 Гц); 5,96 ддм (J 9,5; 5,5 Гц); 6,05 ддт (J 9,5; 5,1; 0,8 Гц); 6,27 ддт (J 9,4; 5,2; 0,8 Гц) [20].

Циклопропановое производное (**11**) получено реакцией метилгомобензвалена с тетрацианоэтиленом (схема 15) ($R=\text{CH}_3$) в смеси (1:10) с *анти*-9-метилтрицикло[3.3.1.0^{2,8}]нон-6-ен-3,3,4,4-тетракарбонитрилом.

Методика. В колбу с раствором 1,22 г (9,53 ммоль) ТЦЭ в 10 мл абсолютного ацетонитрила, охлажденную до -15 °С, при пониженном давлении отгоняли 1,01 г (9,53 ммоль) метилгомобензвалена. Смесь перемешивали при -15 °С в течение 2 ч, затем 2 дня при 20 °С. Далее растворитель выпаривали при пониженном давлении и остаток экстрагировали три раза с 80 мл тетрахлорметана. Упаривание растворителя дало 1,10 г (49%) смеси (**11**) с *анти*-9-метилтрицикло[3.3.1.0^{2,8}]нон-6-ен-3,3,4,4-тетракарбонитрилом, т. пл. 140-142 °С [20].



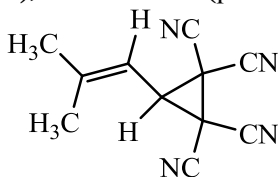
3-(Циклогекс-2-енил)циклопропан-1,1,

2,2-тетракарбонитрил (12**).** ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3039, 3021, 2940,

2870, 2840, 2265. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 222 (39), 79 (100), 77 (33), 66 (30), 53 (25), 41 (73), 39 (59). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,61-1,88 м; 2,07-2,18 м; 2,32 м; 2,66 д (J 11,4 Гц); 5,61 дкв (J 10,0; 2,3 Гц); 6,11 дтд (J 3,8; 2,0 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 20,43; 25,14; 26,70; 21,90; 21,99; 38,87; 44,15; 109,32; 109,51; 110,71; 123,81; 133,23 [19].

Синтез соединения (12) описан в двух источниках. В обеих работах его получали взаимодействием ТЦЭ с трицикло[4.1.0. $0^{2,7}$]гептаном (схема 16).

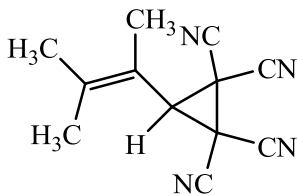
Методика. При температуре 20°C перемешивали в течение 30 мин смесь 1,20 г (9,37 ммоль) ТЦЭ в 5 мл абсолютного ацетонитрила и 1,00 г (10,6 ммоль) трицикло[4.1.0. $0^{2,7}$]гептана в 5 мл абсолютного ацетонитрила. Во время реакции наблюдалось потемнение раствора. Далее растворитель отгоняли при пониженном давлении, выделившийся осадок отфильтровывали, растворяли в 250 мл эфира, фильтровали от примесей, эфир отгоняли, остаток перекристаллизовывали из этанола. Выход 800 мг (38%), т. пл. 176 °C (разл.) [19-20].



3-(2-Метилпроп-1-енил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (13). ИК, ν , cm^{-1} : 1674, 3000, 3068, 1391, 1450, 2270, 2279. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 5,17 д (J 8 Гц); 3,49 с; 1,93 с [22].

Винилциклопропан (13) получали взаимодействием ТЦЭ с 3,3-диметилциклопропеном (схема 17) ($\text{R}=\text{H}$).

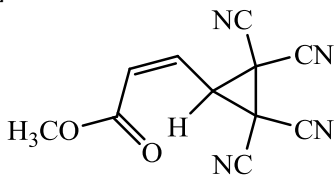
Методика. Смесь 1,0 г (14 ммоль) 3,3-диметилциклопропена и 0,55 г (4 ммоль) тетрацианоэтилена в 5 мл абсолютного ацетонитрила в атмосфере аргона нагревали в ампуле 5 ч при 50 °C. После удаления растворителя в вакууме и избытка пропена получено 0,74 (88%) циклопропана. Перекристаллизовывали из хлороформа, т. пл. 153-155 °C [22].



3-(3-Метилбут-2-ен-2-ил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (14). ИК, ν , см^{-1} : 2990, 3008, 1662, 1390, 1460, 2270, 2282. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 3,42 с; 1,94 с; 1,84 с [22].

Винилциклопропан (**14**) получали взаимодействием ТЦЭ с 1,3,3-триметилциклопропеном (схема 17) ($\text{R}=\text{CH}_3$).

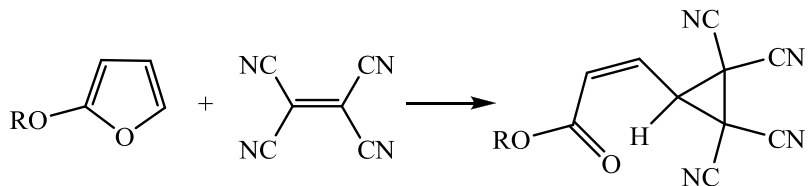
Методика. Получали аналогично (**13**) из 0,25 г (3 ммоль) 1,3,3-триметилциклопропена и 0,43 г (3,3 ммоль) ТЦЭ в 5 мл абсолютного ацетонитрила. Выделили 0,682 г (100%) почти чистого (**14**), после перекристаллизации из спирта, т. пл. 180-181 °С [22].



(Z)-Метил 3-(2,2,3,3-тетрацианоциклопропил)акрилат (15). ИК, ν , см^{-1} : 699, 725, 1203, 1258, 1646, 1717, 2264. ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 3,87 с; 4,59 дд; 6,20 дд; 6,58 дд [23].

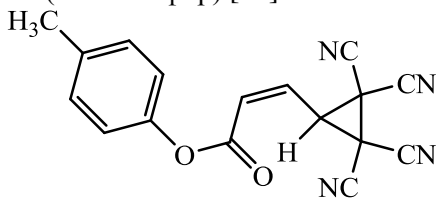
Соединение (**15**) получали взаимодействием ТЦЭ с производным фурана ($\text{R}=\text{CH}_3$) (схема 31).

Схема 31



Методика. К раствору 256 мг (2 ммоль) тетрацианоэтилена в 4 мл дихлорметана в течение 15 мин при комнатной температуре при перемешивании добавляли по каплям 216 мг (2 ммоль) 2-метоксифурана (свежеперегнанного). Через 30 мин растворитель удаляли, светло-желтый остаток перекристаллизовывали из эта-

нола. Выход 305 мг (67%), бесцветные призмы, т. пл. 159-161 °С с разл. (пентан-эфир) [23].

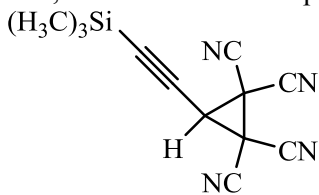


(Z)-пара-Толил 3-

(2,2,3,3-тетрацианоциклопропил)акрилат (16). ИК, ν , см^{-1} : 695, 726, 1166, 1175, 1646, 1738, 2270. ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 2,35 с; 4,84 дд; 6,58 дд; 6,91 дд; 7,1-7,3 м [23].

Винилциклопропан (**16**) получали взаимодействием ТЦЭ с 2-(4-метилфенокси)фураном (схема 31) ($\text{R}=\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$).

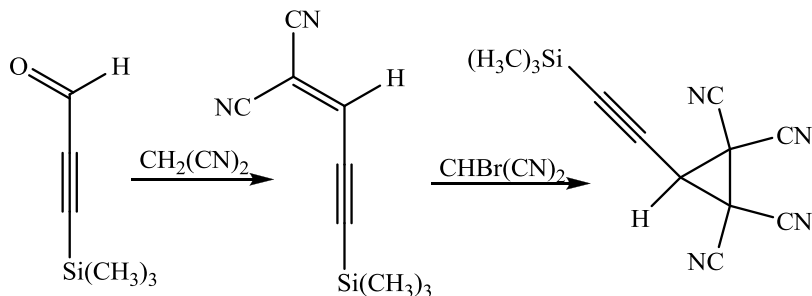
Методика. Получали аналогично (**15**) из 383 мг (2,2 ммоль) 2-(4-метилфенокси)фурана и 256 (2 ммоль) ТЦЭ в 5 мл абсолютного ацетонрила. Выделили 560 мг (93%), бесцветные призмы, т. пл. 190-192 °С с разл. (ацетон) [22].



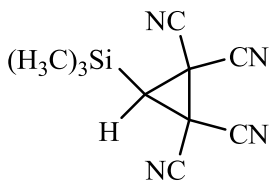
3-((Триметилсил)этил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (17).

Получен в условиях реакции Видеквиста (схема 32).

Схема 32



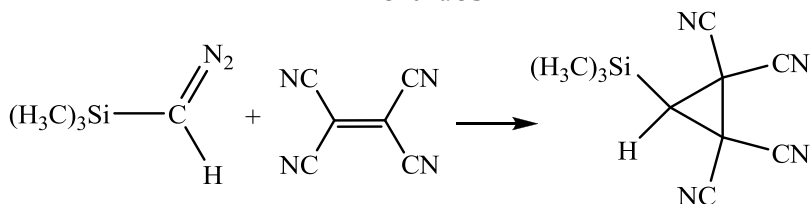
Экспериментальные подробности, выход, т.пл. и спектральные данные в статье не приводятся [24].



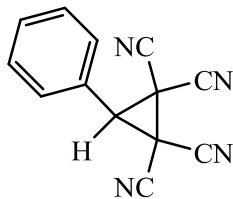
3-(Триметилсилил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (18).

Описан синтез (схема 33) на основе реакции ТЦЭ с триметилсилилпроизводным диазометана.

Схема 33



Выход 97% в гексане, других экспериментальных данных в статье нет [25].



3-Фенилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (19). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5,10 с; 7,48-7,80 м. ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 23,02 с; 41,93 д; 109,32 с; 110,91 с; 126,81 д; 128,93 д; 129,52 д; 130,01 с.

1. Синтез, основанный на реакции карбонильного соединения с малононитрилом и бромом в присутствии этилата натрия.

См. общую методику 5. Белый кристаллический порошок, выход 83%, т. пл. 229-230 °С [3].

2. *One port* синтез на основе реакции илиденмалононитрилов, малононитрила, основания и галогенирующего реагента (схема 10).

См. общую методику 7. Для соединения (19) выход 93%, т. пл. 229-230 °С [17].

3. Синтез с использованием реакции Видеквиста (схема 6).

См. общую методику 3. Выход 82%, т. пл. 229-230 °С [15].

4. См. общую методику 1. Электролиз раствора малононитрила с бензальдегидом. Выход 70 %, т. пл. 229-231 °С [8].

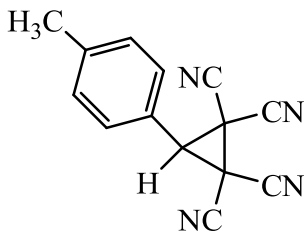
5. Взаимодействие алкилиден(арилиден)малононитрила с броммалононитрилом (схема 8).

Общая методика 8

К этанольному раствору (около 0,5-1 моль/л) алкилиден(арилиден)малононитрила добавляли эквимольное количество или небольшой избыток этанольного раствора броммалононитрила. Обычно через несколько минут формировался осадок. Смесь далее выдерживали несколько часов, затем отфильтровывали продукт и перекристаллизовывали из этанола.

Для соединения (19) выход 92%, т. пл. 227-230 °С [26].

6. См. общую методику 6. Выход циклопропана (19) 96% [4].



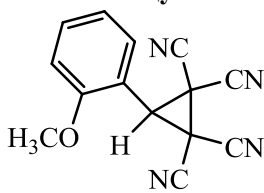
3-(4-Толлил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (20). Белый кристаллический порошок. ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 2,33 с; 5,23 с; 7,30 д (*J* 7,8 Гц); 7,68 д (*J* 7,8 Гц).

1. См. общую методику 7. Выход 84%, т. пл. 226-227 °С [17].

2. См. общую методику 8. Выход 91%, т. пл. 227-230 °С [26].

3. См. общую методику 5. Выход 72%, т. пл. 226-229 °С [3].

4. См. общую методику 6. Выход 95% [4].



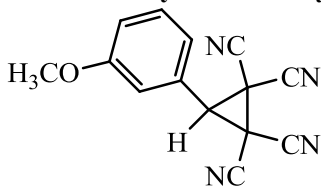
3-(2-Метоксифенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (21). Желтый кристаллический по-

рошок. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 3,89 с; 5,04 с; 7,05 т (J 7,6 Гц); 7,19 д (J 8,6 Гц); 7,48 т (J 7,6 Гц); 7,76 д (J 7,3 Гц) [3]. ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 23,6; 38,9; 56,5; 110,1; 111,4; 112,1; 115,2; 121,1; 130,5; 132,2; 157,9. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 248 (100) [M^+], 233 (58), 221 (57), 206 (36), 194 (17), 178 (26), 156 (28), 114 (57), 91 (67), 77 (43). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2262, 1604, 1436, 1253, 764 [17]. Молекулярная структура изучена методом РСА. Изучено совместное влияние электроноакцепторных и электроннодонорного заместителей на структурные параметры цикла [27].

1. См. общую методику 5. Выход 63%, т. пл. 240-241 °С [3].

2. См. общую методику 7. Белые кристаллы, выход 89%, т. пл. 240-241 °С (ацетон-гексан) [17].

3. См. общую методику 6. Выход 95% [4].

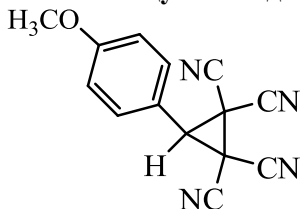


3-(3-Метоксифенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (22). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 3,76 с; 5,28 с; 6,90-7,70 м. ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 23,12 с; 41,72 д; 55,53 кв; 109,41 с; 110,92 с; 115,13 с; 115,82 д; 121,41 д; 128,13 д; 130,11 д; 149,43 с [8].

1. См. общую методику 7. Выход 92%, т. пл. 227-229 °С [17].

2. См. общую методику 1. Пропускали 1,2 F/моль электричества, выход 90%, т. пл. 227-229 °С (разл.) [8].

3. См. общую методику 6. Выход 96% [4].



3-(4-Метоксифенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (23). Белый кристаллический поро-

шок. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 3,77 с; 5,12 с; 7,02 д (J 8,9 Гц); 7,71 д (J 8,9 Гц) [17].

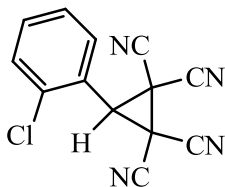
1. См. общую методику 7. Выход 75%, т. пл. 208-210 °С (ацетон-гексан) [17].

2. См. общую методику 8. Выход 75%, т. пл. 209-210 °С [26].

3. См. общую методику 5. Желтый осадок, выход 77%, т. пл. 208-210 °С [3].

4. См. общую методику 4. Выход циклопропана (23) 47%. (кроме того, был выделен 4-метоксибензилиденмалононитрил с выходом 43%) [2].

5. См. общую методику 6. Выход циклопропана (23) 98% [4].



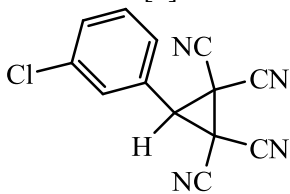
3-(2-Хлорфенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (24). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 5,22 с; 7,50-8,15 м. ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 23,52 с; 40,41 д; 109,24 с; 110,51 с; 125,02 д; 127,81 д; 130,13 д; 131,23 д; 132,11 с; 134,13 с [8].

1. См. общую методику 7. Белый осадок. Выход 79%, т. пл. 245-247 °С (ацетон-гексан) [17].

2. См. общую методику 8. Выход 98%, т. пл. 246-248 °С [26].

3. См. общую методику 1. Пропускали 1,8 F/моль электричества, выход 95%, т. пл. 246-247 °С (разл.) [8].

4. См. общую методику 5. Белый порошок. Выход 71%, т. пл. 245-247 °С [3].



3-(3-Хлорфенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (25). ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.:

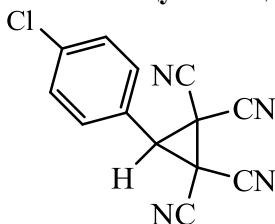
5,35 с; 7,51-7,59 м; 7,77-7,85 м; 8,08 с [3].

1. См. общую методику 5. Белый порошок. Выход 65%, т. пл. 187-189 °С [3].

2. См. общую методику 8. Выход 82%, т. пл. 183-185 °С [26].

3. См. общую методику 7. Выход 72%, т. пл. 187-189 °С [17].

4. См. общую методику 6. Выход 90% [4].



3-(4-Хлорфенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (26). ¹Н ЯМР (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 5,28 с; 7,59 д (*J* 8,5 Гц); 7,88 д (*J* 8,5 Гц) [3].

1. См. общую методику 7. Белый порошок. Выход 87%, т. пл. 250-251 °С (ацетон-гексан) [17].

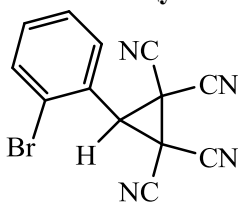
2. Получали по реакции Видеквиста (схема 6).

См. общую методику 3. Выход 84%, т. пл. 240-241 °С (этанол) [14].

3. См. общую методику 8. Выход 86%, т. пл. 248-250 °С [26].

4. См. общую методику 5. Выход 82%, т.пл. 250-251 °С [3].

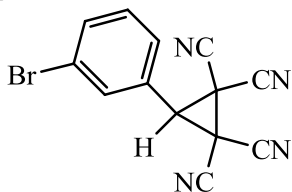
5. См. общую методику 6. Выход 91% [4].



3-(2-Бромфенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (27). ¹Н ЯМР (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 5,48 с; 7,40-8,10 м. ¹³С ЯМР (ДМСО-*d*₆), δ, м.д.: 23,51 с; 40,42 д; 109,21 с; 110,52 с; 125,03 д; 127,82 д; 130,11 д; 131,22 д; 132,13 с; 134,01 с [8].

1. См. общую методику 1. Пропускали 1,7 F/моль электричества, выход 76%, т. пл. 248-249 °С [8].

2. См. общую методику 8. Выход 88%, т. пл. 249-252 °С [26].

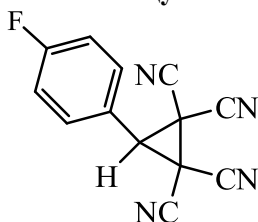


3-(3-Бромфенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (28). Белые кристаллы. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5,31 с; 7,44 т (J 8,5 Гц); 7,68 д (J 8,5 Гц); 7,87 д (J 8,5 Гц); 8,22 с. ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 23,4; 40,6; 109,5; 110,9; 121,9; 128,8; 129,5; 131,1; 132,6; 132,9. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 298 (12) [M^+], 296 (11) [M^+], 234 (6), 232 (6), 217 (99), 190 (100), 153 (56), 126 (87), 100 (39), 89 (60). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2268, 1568, 1484, 780, 692.

1. См. общую методику 7. Выход 68%, т. пл. 186-187 °С (ацетон-гексан) [17].

2. См. общую методику 5. Белый порошок. Выход 61%, т. пл. 186-187 °С [3].

3. См. общую методику 6. Выход 96% [4].

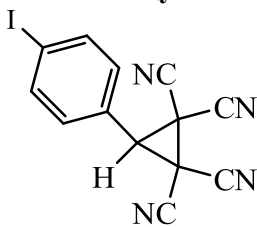


3-(4-Фторфенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (29). Белые кристаллы. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5,23 с; 7,34 т (J 8,5 Гц); 7,89 дд (J 8,5; 5,4 Гц). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 23,8; 41,5; 109,9; 111,4; 116,5 д, (J 21,8 Гц); 123,7 д (J_{CF} 3,0 Гц); 132,6 д (J 8,6 Гц); 163,3 д (J 246,3 Гц). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: -(111,5-111,6) м. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 236 (24) [M^+], 209 (66), 182 (16), 172 (34), 159 (19), 145 (46), 121 (49), 108 (100). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2264, 1604, 1512, 1220, 848.

1. См. общую методику 5. Белый порошок. Выход 75%, т. пл. 216-217 °С [3].

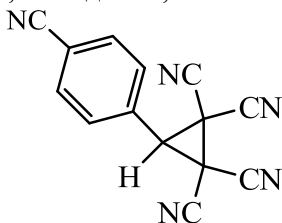
2. См. общую методику 7. Выход 81%, т. пл. 216-217 °C (ацетон-гексан) [17].

3. См. общую методику 6. Выход 94% [4].



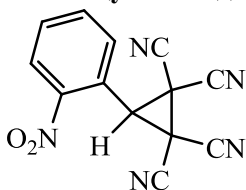
3-(4-Иодфенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (30). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5,28 с; 7,65 д; 7,89 д. ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 23,11 с; 41,32 д; 97,53 с; 109,41 с; 110,82 с; 126,73 д; 131,72 д; 137,71 с.

См. общую методику 1. Пропускали 1,2 F/моль электричества, выход 96%, т. пл. 227-229 °C (разл.) [8].



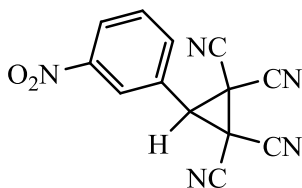
3-(4-Цианофенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (31). ^1H ЯМР, τ , м.д.: 4,77 т (J 0,6 Гц); 1,74 д; 1,88 д (J 9,0 Гц).

См. общую методику 8. Выход 97%, т. пл. 263-264 °C [26].



3-(2-Нитрофенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (32). ^1H ЯМР, τ , м.д.: 4,51 с; 1,32-2,08 м.

См. общую методику 8. Выход 96%, т. пл. 211-213 °C [26].



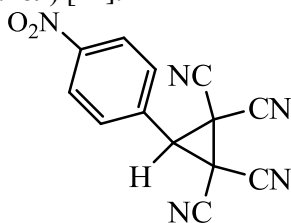
3-(3-Нитрофенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (33). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5,46 с; 7,82 т (J 8,0 Гц); 8,28-8,41 м; 9,01 с.

1. См. общую методику 5. Белый порошок. Выход 78%, т. пл. 244-245 °С [3].

2. См. общую методику 8. Выход 74%, т. пл. 246-248 °С [26].

3. По реакции Видеквиста (схема 6).

См. общую методику 3. Выход 77,2%, т. пл. 245-246 °С (этанол) [14].



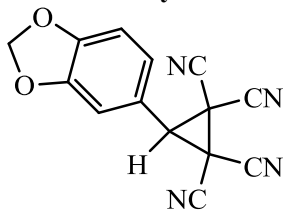
3-(4-Нитрофенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (34). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5,52 с; 8,20 д (J 8,8 Гц); 8,35 д (J 8,8 Гц).

1. См. общую методику 5. Белый порошок. Выход 62%, т. пл. 232-234 °С [3].

2. См. общую методику 8. Выход 94%, т. пл. 232-235 °С [26].

3. См. общую методику 7. Белый порошок, выход 71%, т. пл. 232-234 °С (ацетон-гексан) [17].

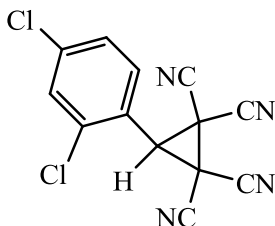
4. См. общую методику 6. Выход 94% [4].



3-(Бензо[d][1,3]диокса-5-ил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (3-Пиперанилциклопро-

пан-1,1,2,2-тетракарбонитрил) (35). ^1H ЯМР, τ , м.д.: 5,23 т (J 0,9 Гц); 3,95 с; 3,20-2,55 м.

См. общую методику 8. Из-за плохой растворимости общая методика была изменена. Раствор 1 г (5 ммоль) арилиденпроизводного малононитрила и 1,09 г (7,5 ммоль) броммалононитрила в 300 мл этанола выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем к реакционной смеси добавляли 100 мл воды, выделившийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола. Выход 68%, т. пл. 222-223 °С [26].

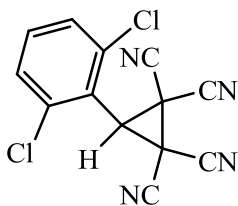


3-(2,4-Дихлорфенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (36). Белый кристаллический порошок. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5,48 с; 7,66 дд (J 8,5; 2,0 Гц); 7,93 д (J 2,0 Гц); 8,10 д (J 8,5 Гц).

1. **См. общую методику 8.** Из-за плохой растворимости общая методика получения была изменена. Раствор 1 г (4,48 ммоль) 2,4-дихлорфенилметиленмалононитрила и 0,95 г (6 ммоль) броммалононитрила в 80 мл смеси этанол-тетрагидрофуран выдерживали при комнатной температуре 9 дней. Растворитель отгоняли, а остаток перекристаллизовывали из этанола. Выход 93%, т. пл. 225-228 °С (ацетон-гексан) [26].

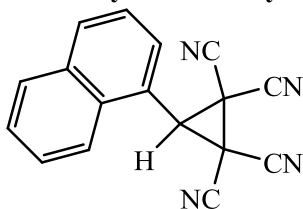
2. **См. общую методику 7.** Выход 65%, т. пл. 226-228 °С [17].

3. **См. общую методику 5.** Выход 63%, т. пл. 226-228 °С [3].



3-(2,6-Дихлорфенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (37). ^1H ЯМР, τ , м.д.: 4,94 с; 2,26 с.

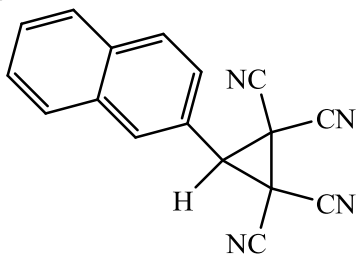
См. общую методику 8. Выход 92 %, т. пл. 227-230 °С [26].



3-(Нафт-1-ил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (38). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 5,85 с; 7,59-7,72 м; 7,77-7,92 м; 8,06-8,16 м.

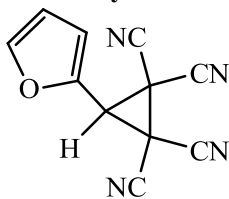
1. См. общую методику 5. Белый порошок. Выход 76%, т. пл. 257–259 °С [3].

2. См. общую методику 8. Выход 99%, т. пл. 249-252 °С [26].



3-(Нафт-2-ил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (39). ^1H ЯМР, τ , м.д.: 4,84 д (J 1,1 Гц) 1,5 с; 1,87-2,19 м; 2,19-2,47 м.

См. общую методику 8. Выход 99%, т. пл. 236-240 °С [26].

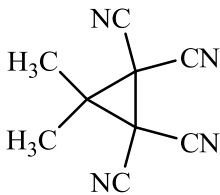


3-(Фур-2-ил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (40). ^1H ЯМР, τ , м.д.: 4,60 с; 2,22 дд (J 1,9; 0,7 Гц); 3,10 дд (J 3,4; 0,7 Гц); 3,41 дд (J 3,4; 1,9 Гц).

1. Впервые получен Видеквистом [15].

См. общую методику 8. Выход 49%, т. пл. 203-208 °С [26].

2. См. общую методику 4. Выход 62% [2].



3,3-Диметилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (41). ^1H ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 1,57 с. ^{13}C ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 19,82 кв; 27,91 с; 41,52 с; 110,63 с [8].

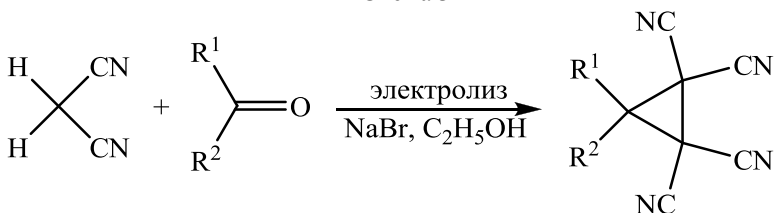
1. Получен вместе с другими продуктами при взаимодействии иллада серы с тетрацианоэтиленом с выходом 40% и т. пл. 209,5-210 °С [6, 28].

2. Получен взаимодействием 2-диазапропана с ТЦЭ.

Методика. Раствор 206 мг (1,61 ммоль) ТЦЭ в абсолютном ТГФ (15 мл) при 0 °С обрабатывали по каплям раствором 2-диазапропана в эфире, до тех пор, пока светло-желтый цвет не сменился на бесцветный (выделяется N_2). Растворитель удаляли, остаток перекристаллизовывали из хлороформа, выход 172 мг (63%), бесцветные иглы, т. пл. 207-208 °С (разл.) [28].

3. Получали электролизом (схема 34) смеси малононитрила, кетона и бромида натрия в спирте.

Схема 34



См. общую методику 1. Пропустили 1,2 F/моль электричества выход 66% [8, 29].

4. Получен Видеквистом, взаимодействием броммалононитрила с ацетоном в водно-спиртовой среде в присутствии иодида калия [1]. В этой работе приводится синтез циклопропана (41), но ему ошибочно приписана структура пропана. И тот же метод получения изучен в работе [30].

5. **См. общую методику 8.** Выход 86%, т. пл. 206-208 °С [31].

6. **См. общую методику 5.** Выход 43%, т. пл. 208-210 °С [3].

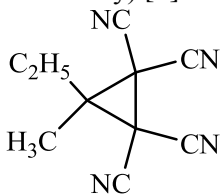
7. При взаимодействии имидазола с тетрацианоэтиленом при комнатной температуре в среде ацетона образуется смесь веществ, из которой среди прочих выделен и циклопропан (**41**) [32].

8. **См. общую методику 6.** Выход 63% [4].

9. Получали электролизом смеси малононитрила, алкилиденмалононитрила и бромида натрия в спирте (схема 11).

Общая методика 9

Раствор малононитрила (20 ммоль), алкилиденмалононитрила (20 ммоль) и бромида натрия (8 ммоль) в 20 мл спирта электролизировали в бездиафрагменной ячейке, снабженной Pt-анодом и Fe-катодом при 20 °С при постоянной плотности тока 200 мА/см² пока не было пропущено 1,2 F/моль электричества. Растворитель удаляли, остаток экстрагировали этилацетатом, промывали водой, сушили Na₂SO₄. Этилацетат удаляли, и остаток кристаллизовали из смеси ацетон-гексан. Выход (**41**) 72 % (71 % по току) [8].



3-Метил-3-этилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (42). ИК, ν , см⁻¹: 2265, 982. ¹H ЯМР (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 1,33 т (*J* 7,4 Гц); 1,75 с; 2,16 кв (*J* 7,4 Гц). ¹³C ЯМР (ДМСО-*d*₆), δ , м.д.: 8,91 кв; 15,93 кв; 26,42 т; 27,43 с; 44,51 с; 110,12 с.

1. Получен по Видеквисту [15].

См. общую методику 3.

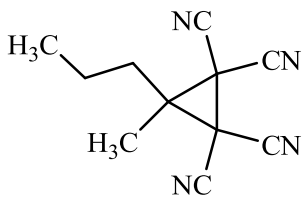
2. Получен взаимодействием бутилиденмалононитрила с броммалононитрилом.

См. общую методику 8. Выход 91%, т. пл. 202-206 °С [31].

3. **См. общую методику 1.** Пропускали 1,2 F/моль электричества, получили белый кристаллический порошок с выходом 91% (76% по току) и т. пл. 208-209 °С [8, 29].

4. **См. общую методику 5.** Выход 33%, т. пл. 207-208 °С [3].

5. **См. общую методику 6.** Выход 60% [4].



3-Метил-3-*n*-пропилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (43). ИК, ν , cm^{-1} : 2280, 983. ^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 0,95 т; 1,60 с; 1,60-1,90 м. ^{13}C ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 14,01 кв; 17,13 кв; 19,11 т; 27,83 с; 39,91 т; 44,52 с; 110,31 с.

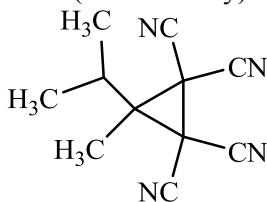
1. Получали реакцией Видеквиста.

См. общую методику 3. Перемешивали 12 ч. Выход 39%, т. пл. 167,5-168 °С (этанол) [14].

2. Получали реакцией алкилиденмалононитрила с броммалононитрилом.

См. общую методику 8. Перекристаллизовали из спирта, выход 97,5%, т. пл. 164-166 °С [31].

3. **См. общую методику 1.** Пропускали 1,2 F/моль электричества, получили белый кристаллический порошок с выходом 75% (63% по току) и т. пл. 170-171 °С [8, 29].



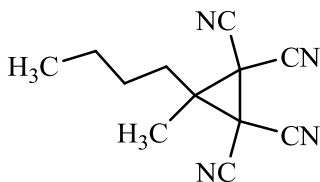
3-Метил-3-изопропилциклопропан-1,1, 2,2-тетракарбонитрил (44). ИК, ν , cm^{-1} : 2260, 983. ^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$), τ , м.д.: 8,82 д; 8,49 с; 8,32 м.

1. Получен по реакции Видеквиста.

См. общую методику 3. Перемешивали 12 ч. Выход 18,3%, т. пл. 187-188 °С (этанол) [14].

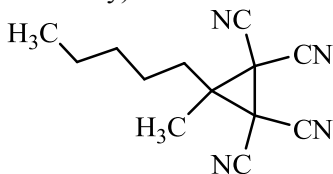
2. Получали реакцией алкилиденмалононитрила с броммалононитрилом.

См. общую методику 8. Выход 97,4%, т. пл. 201-202,5 °С [31].



3-Метил-3-*n*-бутилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (45). ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 0,95 т; 1,45 м; 1,65 м; 1,81 с; 2,15 т. ^{13}C ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 13,92 кв; 17,21 кв; 23,13 т; 27,72 т; 28,01 с; 33,94 т; 44,71 с; 110,43 с.

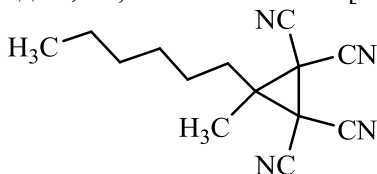
См. общую методику 1. Пропускали 1,2 F/моль электричества, получили белый кристаллический порошок с выходом 71% (69% по току) и т. пл. 130-132 °С [8].



3-Метил-3-*n*-пентилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (46). ИК, ν , cm^{-1} : 2280, 982. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), τ , м.д.: 9,08 т; 8,73 м; 8,41 с; 8,27 м.

Получали реакцией алкилиденмалононитрила с броммалононитрилом.

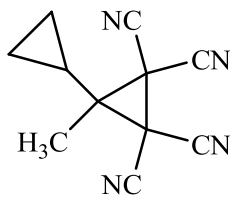
См. общую методику 8. Перекристаллизовывали из спирта, выход 97,5%, т. пл. 103-105 °С [31].



3-Метил-3-*n*-гексилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (47). ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 0,90 т; 1,40-1,65 м; 1,75 с; 2,11 т. ^{13}C ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 13,61 кв; 17,43 кв; 21,72 т; 24,04 т; 27,32 с; 28,31 т; 30,72 т; 32,71 т; 43,72 с; 109,72 с; 109,81 с.

Впервые получен Видекистом, т. пл. 80-80,5 °С [15].

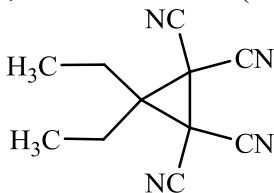
См. общую методику 1. Пропускали 1,2 F/моль электричества, получили белый кристаллический порошок с выходом 78% (65% по току) и т. пл. 78-80 °С [8, 29].



3-Метил-3-циклопропилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (48).

Получали по реакции Видеквиста.

См. общую методику 3. Смесь перемешивали 12 ч. Выход 14%, т. пл. 194-195 °С (этилацетат) [14].



3,3-Диэтилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (49). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1,29 т (J 7,4 Гц); 2,05 кв (J 7,4 Гц).

Получен по реакции Видеквиста.

1. **См. общую методику 3.** Перемешивали 12 ч. Выход 21,2%, т. пл. 167-168 °С (этанол) [14].

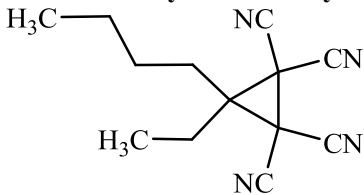
Получали реакцией алкилиденмалононитрила с броммалононитрилом.

2. **См. общую методику 8.** Выход 88%, т. пл. 163-165 °С [31].

3. **См. общую методику 5.** Выход 15%, т. пл. 165-166 °С [3].

4. **См. Общую методику 4.** Выход 9% [2].

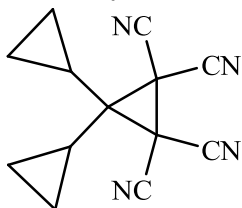
5. **См. Общую методику 6.** Выход 55% [4].



3-Этил-3-бутилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (50). ИК, ν , cm^{-1} : 2275, 998. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), τ , м.д.: 9,10-8,00 м.

Получали реакцией алкилиденмалононитрила с броммалонитрилом.

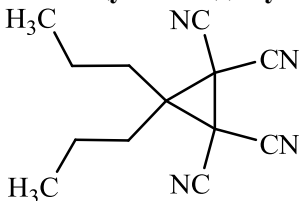
См. общую методику 8. Выход 94,5%, т. пл. 119-121 °С [31].



3,3-Бициклопропилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (51). ИК, ν , cm^{-1} : 2262, 1040. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), τ , м.д.: 9,09 м; 8,76 м.

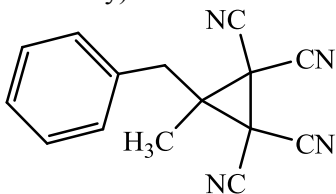
Получали реакцией алкилиденмалононитрила с броммалонитрилом.

См. общую методику 8. Выход 62%, т. пл. 185-187 °С [31].



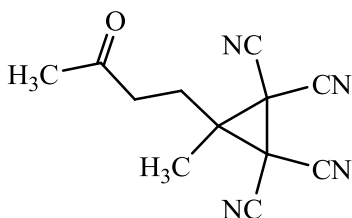
3,3-Дипропилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (52). ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 0,95 т; 1,50-1,85 м. ^{13}C ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 13,91 кв; 19,03 т; 27,61 с; 32,83 т; 47,52 с; 110,41 с.

См. общую методику 1. Пропускали 1,2 F/моль электричества, получили белый кристаллический порошок с выходом 75% (63% по току) и т. пл. 122-123 °С [8].



3-Бензил-3-метилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (53).

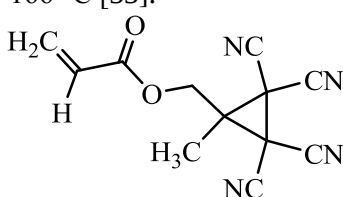
Получен Видеквистом т. пл. 178-178,5 °С [15].



3-Метил-3-(3-оксобутил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (54).

Получен по реакции Видеквиста.

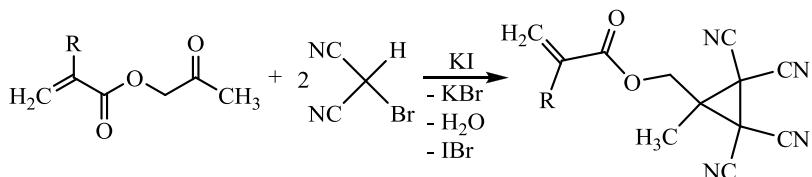
См. общую методику 3. Реакционную массу выдерживали сутки. Выход 1,15 г, перекристаллизовывали из спирта, т. пл. 165-166 °С [33].



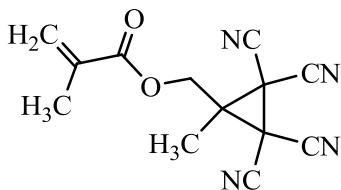
(2,2,3,3-Тетрациано-1-метил-циклопропил)метил акрилат (55). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1724, 1632. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,83 с; 4,56 с; 6,11 т; 6,25 т; 6,60 д. ^{13}C ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 15,8 (CH_3), 26,4 (СМе циклопропан), 41,5; 62,9; 109,3; 109,6; 126,9; 129,5; 164,5.

Получен по реакции Видеквиста (схема 35) ($\text{R}=\text{H}$).

Схема 35



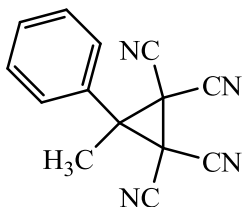
См. общую методику 3. Реакционную массу перемешивали 5 ч при комнатной температуре, перекристаллизовали из хлороформа. Выход 4,68 г (65%), т. пл. 133-134 °С (разл.) [34].



(2,2,3,3-Тетрациано-1-метил-циклопропил)метил метакрилат (56). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2252, 1713, 1632. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,80 с; 2,02 м; 4,54 с; 5,79 м; 6,27 м. ^{13}C ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 15,9; 18,8; 26,4; 41,6; 62,9; 109,4; 109,6; 127,8; 134,6; 165,7.

Получен по реакции Видеквиста (схема 35) ($\text{R}=\text{CH}_3$).

См. общую методику 3. Реакционную массу перемешивали 6 ч, перекристаллизовали из хлороформа. Выход 4,45 г (70%), т. пл. 155-156 °С (разл.) [34].



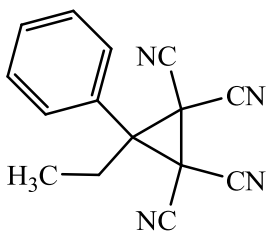
3-Метил-3-фенилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (57). ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 1,91 с; 7,40-7,80 м. ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 23,41 кв; 27,93 с; 47,62 с; 109,93 с; 110,21 с; 128,92 д; 129,31 д; 129,83 д; 132,51 с.

Получен Видеквистом [15].

1. **См. общую методику 8.** Выход 86,6%, т. пл. 249-252 °С [31].

2. **См. общую методику 1.** Пропускали 1,2 F/моль электричества, получили белый кристаллический порошок с выходом 62% (52% по току) и т. пл. 254-255 °С [8].

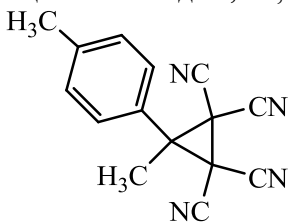
3. **См. общую методику 4.** Выход 5% [2].



3-Этил-3-фенилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (58). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2275, 990. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), τ , м.д.: 8,89 т; 7,68 кв; 2,21 м.

Получали реакцией алкилиденмалононитрила с броммалононитрилом.

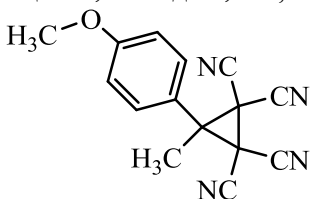
См. общую методику 8. Перекристаллизовали из смеси этанол-ацетон. Выход 17,8%, т. пл. 225-227 °С [31].



3-Метил-3-(4-толил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (59). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2262, 985. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), τ , м.д.: 7,98 с; 7,62 с; 2,65 д; 2,18 д.

Получали реакцией алкилиденмалононитрила с броммалононитрилом.

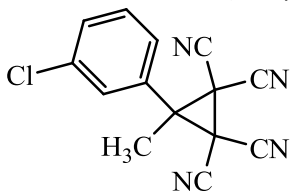
См. общую методику 8. Перекристаллизовали из смеси этанол-ацетон, выход 81,2 %, т. пл. 222-224 °С [31].



3-Метил-3-(4-метоксифенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (60). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2300, 990. ^1H ЯМР (ацетон- d_6), τ , м.д.: 7,98 с; 6,15 с; 2,93 д; 2,14 д.

Получали реакцией алкилиденмалононитрила с броммалононитрилом.

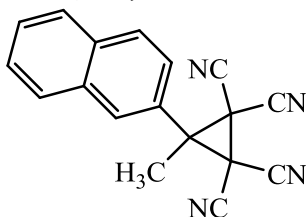
См. общую методику 8. Перекристаллизовали из смеси этанол-ацетон. Выход 51,2 %, т. пл. 215-217 °С [31].



3-Метил-3-(3-хлорфенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (61). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2266, 988. ^1H ЯМР (ацетон- d_6), τ , м.д.: 7,93 с; 2,42 м; 2,05 м; 1,75 м.

Получали реакцией алкилиденмалонитрила с броммалонитрилом.

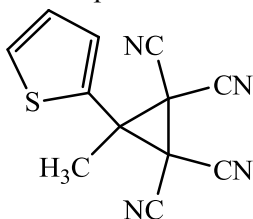
См. общую методику 8. Перекристаллизовали из спирта. Выход 68,1 %, т. пл. 206-208 °С [31].



3-Метил-3-(нафт-2-ил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (62). ИК, ν , cm^{-1} : 2280, 985. ^1H ЯМР (ацетон- d_6), τ , м.д.: 7,84 с; 2,37 м; 2,02 м; 1,43 м.

Получали реакцией алкилиденмалонитрила с броммалонитрилом.

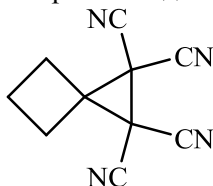
См. общую методику 8. Перекристаллизовывали из смеси ацетон-спирт. Выход 54,8 %, т. пл. 255-260 °С [31].



3-Метил-3-(тиен-2-ил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (63). ИК, ν , cm^{-1} : 2275, 985. ^1H ЯМР (ацетон- d_6), τ , м.д.: 8,16 с; 2,87 м; 2,25 м.

Получали реакцией алкилиденмалонитрила с броммалонитрилом.

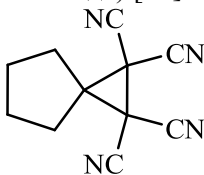
См. общую методику 8. Перекристаллизовали из смеси ацетон-спирт. Выход 54,8 %, т. пл. 255-260 °С [31].



Спиро[2.3]гексан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (64).

Получен реакцией Видеквиста.

См. общую методику 3. Выход 60,4%, т. пл. 221-221,5 °С (ацетон-вода) [14].



Спиро[2.4]гептан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (65). ИК, ν , cm^{-1} : 2270, 968. ^1H ЯМР (метанол- d_4), δ , м.д.: 1,10 м; 1,72 м. ^{13}C ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 27,12 т; 27,91 с; 33,23 т; 51,11 с; 110.50 с [8].

1. Получен по реакции Видеквиста.

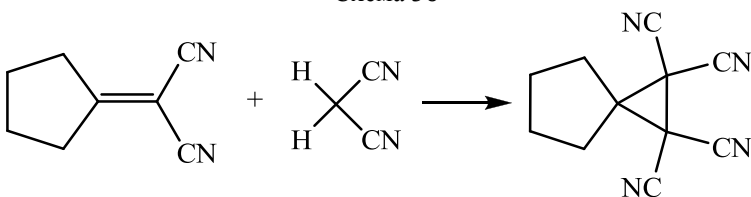
См. общую методику 3. Выход 76,3%, т. пл. 239-240 °С (этанол) [14].

2. Получали реакцией алкилиденмалонитрила с броммалонитрилом.

См. общую методику 8. Перекристаллизовали из ацетона. Выход 52,6 %, т. пл. 240-243 °С [31].

3. Получали электролизом смеси малонитрила и циклоалкилиденмалонитрила в присутствии бромида натрия в спирте (схема 36).

Схема 36



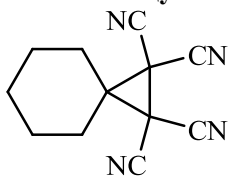
См. общую методику 9. Для циклопропана (65) пропускали 3 F/моль электричества, выход 65%, т. пл. 250-251 °С [35].

4. **См. общую методику 1.** Циклопентанона взяли 1,5 мл, пропустили 1,2 F/моль электричества, получили белое кристаллическое вещество, выход 86% (72% по току), т. пл. 250-251 °С [8, 29].

5. **См. общую методику 5.** Выход 52%, т. пл. 250-251 °С [3].

6. **См. общую методику 4.** Выход 39% [2].

7. **См. общую методику 6.** Выход 93% [4].



Спиро[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (66). ИК, ν , cm^{-1} : 2260, 983. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 1,46-1,56 м; 1,61-1,73 м; 1,80-1,90 м.

1. **См. общую методику 7.** Белый кристаллический порошок, выход 75%, т. пл. 178-180 °С (ацетон-гексан) [17].

Получен Видеквистом [15].

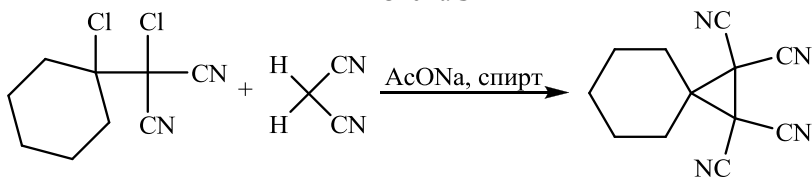
2. **См. общую методику 8.** Перекристаллизовывали из смеси ацетон-спирт. Выход 97,5 %, т. пл. 177-179 °С [31].

3. **См. общую методику 9.** Пропускали 3 F/моль электричества, выход 82%, т. пл. 178-180 °С [35].

4. **См. общую методику 5.** Выход 52%, т. пл. 178-180 °С [3].

Запатентован метод получения, основанный на реакции малононитрила с 2-хлор-2-(1-хлорциклогексил)малононитрилом (схема 37) в присутствии ацетата натрия в спирте.

Схема 37

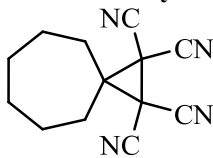


Методика. К раствору малононитрила 3,3 г (0,05 моль) и 2-хлор-2-(1-хлорциклогексил)малононитрила 10,8 г (0,05 моль) в

35 мл метанола добавляли при перемешивании 12,3 г ацетата натрия в 35 мл воды. После перемешивания смеси в течение 10 мин, осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Перекристаллизовывали из метанола. Выход 9,7 г (92,4 %), т. пл. 178-179 °С [16].

5. См. общую методику 4. Выход 57% [2].

6. См. общую методику 6. Выход 95% [4].



Спиро[2.6]нонан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (67). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,70-1,79 м; 1,80-1,92 м; 2,08-2,16 м [3]. ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 22,71 т; 27,43 т; 28,11 с; 32,23 т; 47,42 с; 119,91 с [8].

1. См. общую методику 1. Циклогептанона взяли 5 мл, пропускали 1,2 F/моль электричества, получили белое кристаллическое вещество, выход 60% (50% по току), т. пл. 170-171 °С [8, 29].

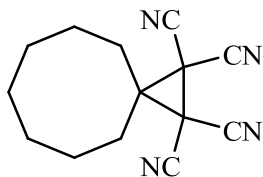
2. См. общую методику 9. Пропускали 3 F/моль электричества, выход 87%, т. пл. 169-170 °С [35].

3. Получали по реакции Видеквиста.

См. общую методику 3. Выход 25%, т. пл. 168-169 °С (этанол) [14].

4. См. общую методику 6. Выход 91% [4].

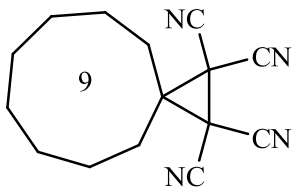
5. См. общую методику 5. Выход 63%, т. пл. 169-170 °С [3].



Спиро[2.7]декан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (68).

Получали по реакции Видеквиста.

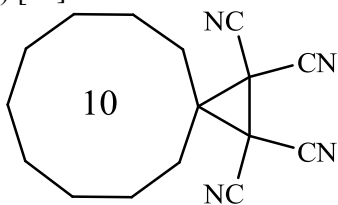
См. общую методику 3. Выход 4%, т. пл. 172,5-173 °С (этанол) [14].



Спиро[2.8]ундекан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (69).

Получали по реакции Видеквиста.

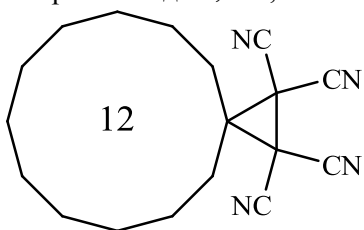
См. общую методику 3. Выход 7%, т. пл. 205-206 °С (этанол) [14].



Спиро[2.9]додекан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (70). ИК, ν , cm^{-1} : 2280, 978. ^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$), τ , м.д.: 8,43 м; 8,03 м.

Получали реакцией алкилиденмалонитрила с броммалонитрилом.

См. общую методику 8. Перекристаллизовали из смеси ацетон-спирт. Выход 34,8 %, т. пл. 214-216 °С [31].



Спиро[2.11]тетрадекан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (71). ИК, ν , cm^{-1} : 2265, 971. ^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$), τ , м.д.: 8,53 м; 8,09 м [31]. ^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 1,26-1,46 м; 1,55-1,69 м; 1,80-1,92 м [3].

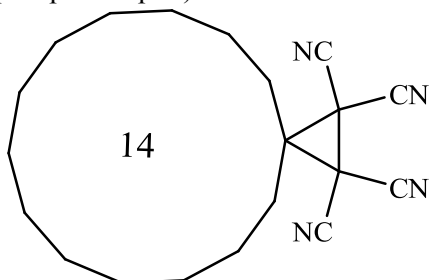
1. Получали реакцией алкилиденмалонитрила с броммалонитрилом.

См. общую методику 8. Перекристаллизовали из смеси ацетон-спирт. Выход 94 %, т. пл. 197-200 °С [31].

2. **См. общую методику 9.** Пропускали 3 F/моль электричества, выход 69%, т. пл. 200-202 °С [35] (в оригинале опечатка,

в названии соединения приводится спиро[2.10]тетрадекан-1,1,2,2-тетракарбонитрил).

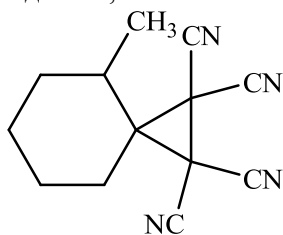
3. **См. общую методику 5.** Белый порошок. Выход 0,73 г (25%), т. пл. 198-200 °С [3] (в оригинале опечатка, в названии соединения приводится спиро[2.10]тетрадекан-1,1,2,2-тетракарбонитрил).



Спиро[2.14]гексадекан-1,1, 2,2-тетракарбонитрил (72). ИК, ν , cm^{-1} : 2280, 973. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), τ , м.д.: 8,64 м; 8,30 м [31].

Получали реакцией алкилиденмалонитрила с броммалонитрилом.

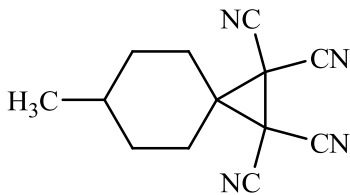
См. общую методику 8. Перекристаллизовывали из спирта. Выход 36 %, т. пл. 111-112 °С [31].



4-Метилспиро[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (73) ИК, ν , cm^{-1} : 2275, 984 cm^{-1} . ^1H ЯМР (ацетон- d_6), τ , м.д.: 8,43 д; 8,22 м; 7,93 м; 7,36 м [31].

Получали реакцией алкилиденмалонитрила с броммалонитрилом.

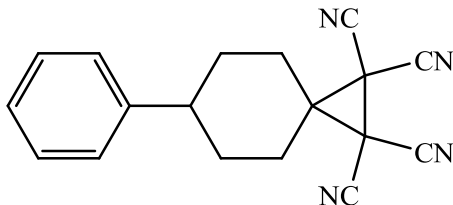
См. общую методику 8. Отфильтровывали через 4 сут, перекристаллизовывали из спирта. Выход 39,3 %, т. пл. 165-166 °С [31]. В этой же статье описано получение реакцией Видеквиста с меньшим выходом.



6-Метилспиро[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (74). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0,98 д (J 7 Гц); 1,25 м; 2,23 м. ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 20,7; 25,6; 27,8; 29,9; 30,8; 45,5; 109,5; 109,6.

1. См. общую методику 9. Пропускали 3 F/моль электричества, выход 63%, т. пл. 166-167 °С [35].

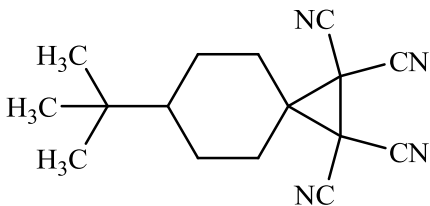
2. См. общую методику 5. Выход 63%, т. пл. 165-166 °С [3].



6-Фенилспиро[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (75). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,75-1,85 м; 2,07-2,19 м; 2,35-2,47 м; 2,76-2,94 м; 7,25-7,52 м. ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 26,2; 28,1; 29,4; 30,1; 41,6; 44,9; 109,9; 110,0; 126,3; 127,0; 128,3; 145,1.

1. См. общую методику 9. Пропускали 3 F/моль электричества, выход 61%, т. пл. 171-173 °С [35]. В этой же статье описано получение реакцией Видеквиста с меньшим выходом.

2. См. общую методику 5. Выход 70%, т. пл. 170-171 °С [3].

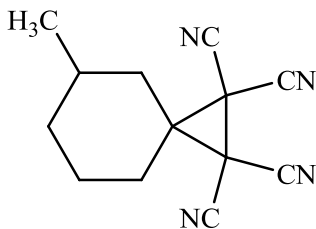


6-*tert*-Бутилспиро[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (76). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0,88 с; 1,08-1,30 м; 1,56-1,66 м; 1,90-2,00 м; 2,15-2,30 м. ^{13}C

ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 24,2; 25,9; 27,3; 28,1; 29,5; 32,1; 45,7; 109,7; 109,9.

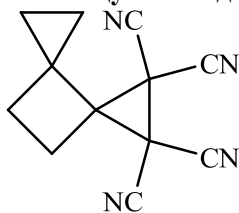
1. См. общую методику 9. Пропускали 3 F/моль электричества, выход 88%, т. пл. 177-179 °С [35]. В этой же статье описано получение по реакции Видеквиста с меньшим выходом.

2. См. общую методику 5. Выход 76%, т. пл. 176-178 °С [3].



5-Метилспиро[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (77) ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1,10 д (J 5.6 Гц); 1,48-1,62 м; 1,70-1,86 м; 1,78-1,90 м; 2,12-2,28 м. ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 21,6; 23,6; 24,5; 25,9; 29,6; 31,4; 32,6; 37,4; 46,1; 107,5; 107,9. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 224 (2) [M^+], 209 (3), 196 (4), 96 (52), 95 (54), 81(93), 67 (79), 55 (77), 41 (95), 39 (100). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2956, 2932, 2904, 2856, 2264, 2256, 1452, 1376, 1284, 1132.

См. общую методику 5. Выход 61%, т. пл. 165-166 °С [3].

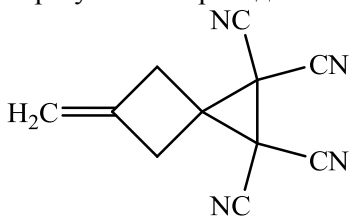


Диспиро[2.0.2.2]октан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (78). В индивидуальном состоянии вещество не получено. Выделяли и изучали в смеси с 6,6,7,7-тетрациано-4-метиленспиро-[2.4]гептаном или 7,7,8,8-тетрацианодиспиро [2.0.2.2]октаном (схема 18) ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3020, 2260, 1428, 1110, 1070, 1050, 1030. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 0,85 м; 1,20 м. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 0,67 м; 1,41 м; 2,39 м; 2,64 м.

Получали взаимодействием бициклопропилидена с ТЦЭ (схема 18).

Методика. а) Раствор 100 мг (1,25 ммоль) бициклопропилидена и 150 мг (1,25 ммоль) свежесублимированного ТЦЭ в 5 мл абсолютного бензола тщательно дегазировали с помощью шести циклов последовательности действий охлаждение–откачка–нагревание (freeze–pump–thaw) и переносили под аргоном в тонкостенную стеклянную трубку. Затем смесь нагревали при 60 °С 1 мин. После охлаждения до комнатной температуры, растворитель удаляли на роторном испарителе и остаток хроматографировали на 15 г силикагеля, элюируя CH_2Cl_2 . Получали две фракции, первая – смесь 1:1 7,7,8,8-тетрацианодиспиро[2.0.2.2]октана и (78), 91,5 мг, (35%), т. пл. 140-145 °С. Вторая фракция 45% (116,5 мг) чистый 6,6,7,7-тетрациано-4-метиленспиро-[2.4]гептан, т. пл. 192-193 °С. Изомеры не разделяли.

б) Раствор 100 мг (1,25 ммоль) 1 и 150 мг (1,25 ммоль) ТЦЭ в 1 мл CD_3CN помещали в ячейку для ЯМР и оставляли стоять при комнатной температуре в атмосфере аргона. Развитие реакции наблюдали с помощью ЯМР ^1H спектроскопии. Когда весь бициклопропилиден прореагировал (12 дней), смесь продуктов хроматографировали на 15 г силикагеля, элюировали смесью CH_2Cl_2 /н-пентан (5:1). Первая фракция 37 мг (15%) смесь 1:1 6,6,7,7-тетрациано-4-метиленспиро-[2.4]гептана и (78). Следующая фракция – чистый 8-(тридейтерометил)-9,9,10,10-тетрациано-7-азадиспиро[2.0.2.4]дек-7-ен, т. пл. 92-93 °С [36]. Те же результаты приведены в кратком сообщении [37].

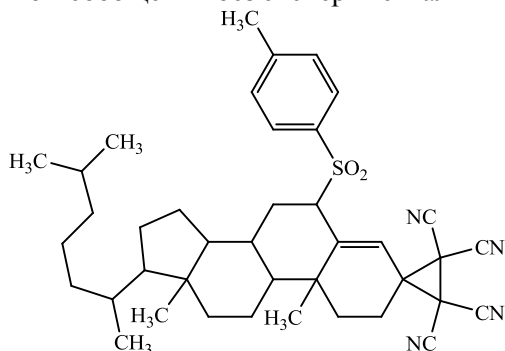


5-Метиленспирогексан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (79). ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 5,15 кв (J 2,56 Гц); 3,35 т (J 2,56 Гц). ^{13}C ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 136,4; 111,4; 110,4; 44,8; 37,0; 27,3.

Получали взаимодействием пропелана с ТЦЭ (схема 19).

Методика. В реакционную трубку вводили 40 мг ТЦЭ, 3 мл бензола и небольшую магнитную мешалку. Раствор заморажи-

вали и вакуумировали. Затем вводили 20 мг [1.1.1]пропелана в трубку с помощью вакуума. В конце добавляли 1 мл бензола поверх [1.1.1]пропелана. Раствор перемешивали при комнатной температуре 36 ч, в течение этого времени цвет менялся на желтый и формировался коричневый осадок. Осадок отделяли фильтрацией и сушили под вакуумом, получили 32 мг (53%), коричневого порошка, который по данным ЯМР ^1H достаточно чистый циклопропан (**79**). Оставшийся желтый раствор выпаривали в вакууме и получили липкий порошок, состоящий из циклопропана (**79**) и неидентифицируемого соединения, т. пл. 248–250 °С (разл.) [38]. Ранее эти результаты были опубликованы в кратком сообщении без экспериментальных подробностей [39].



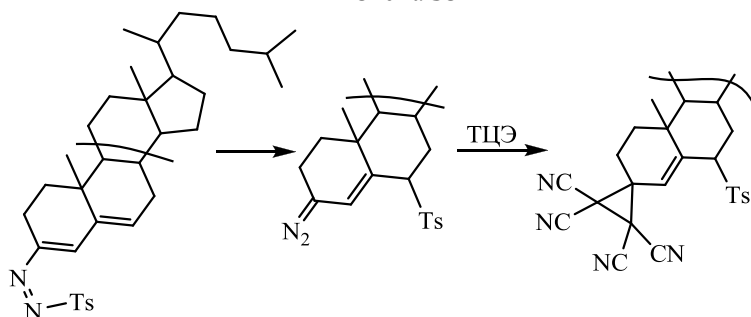
6-(4-Толилсульфо-

нил)холест-4-ен-33-спиро-1'-тетрацианоциклопропан (80).

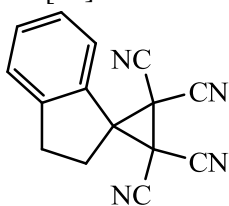
ИК, ν , cm^{-1} : 2250, 1600, 1300, 1140. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 3.79 м, 5.20 1H. $[\alpha] +29.5(\text{CHCl}_3, 1,224 \text{ моль/л})$.

Получали взаимодействием ТЦЭ с диазопроизводным, которое генерировали *in situ* из производного тозилазида (схема 38).

Схема 38

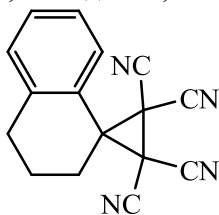


Методика. Тозилазаид (2,22 г) растворяли в бензоле и добавляли ТЦЭ (0,51 г). Раствор выдерживали при комнатной температуре 10 ч, наблюдали выделение азота. Затем растворитель выпаривали, остаток хроматографировали на силикагеле, используя в качестве элюента смесь циклогексан-этилацетат (7:3). Получили соединение (**80**), выход 1,82 г (73%), т. пл. 240-242 °С [40].



4,5-Бензоспиро[2.4]гептан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (81**).** ^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 2,65 т (J 7 Гц); 3,20 т (J 7 Гц); 7,35-7,60 м. ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 27,5(C), 29,1(CH_2), 31,9; 52,1; 109,4; 110,0; 122,8; 125,4; 125,6; 130,7; 131,6; 148,2.

См. общую методику 9. Соотношение циклоалкилиденмалонитрил:малонитрил 1:2, пропускали 4 F/моль электричества, выход 57%, т. пл. 198-200 °С [35].



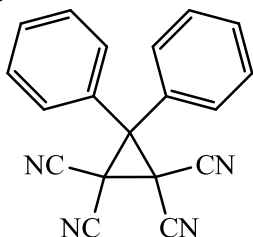
4,5-Бензоспиро[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (82**).** ИК, ν , cm^{-1} : 2265, 968. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 2,15 м; 2,42 м; 3,03 м; 7,20-7,60 м; 7,85 м. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 18,7; 27,6; 28,5; 30,2; 45,5; 109,9; 110,0; 124,8; 125,9; 126,9; 129,5; 129,9; 141,1.

1. **См. общую методику 9.** Соотношение циклоалкилиденмалонитрил:малонитрил 1:2, пропускали 4 F/моль электричества, выход 51%, т. пл. 173-175 °С [35].

2. Получали реакцией алкилиденмалонитрила с броммалонитрилом.

См. общую методику 8. Отфильтровывали в несколько этапов – сначала через 12 ч, затем еще раз через несколько часов.

Перекристаллизовали из спирта. Выход 54,2 %, т. пл. 167-170 °С [31].



3,3-Дифенилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (83). ^1H ЯМР (CD_3CN), δ , м.д.: 7,4 м; 7,8 м [41]. ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2250, 1598, 1563, 1495, 1030, 708, 747, 694, 165,778, 724 [7].

1. Получали взаимодействием дифенилдиазметана с ТЦЭ, методики различаются условиями проведения реакции (схема 13).

Методика. а) К 1,92 г (15,0 ммоль) сублимированного ТЦЭ в 50 мл абсолютного ацетонитрила при 0 °С при интенсивном перемешивании порциями прибавляли 2,91 г (15,0 ммоль) дифенилдиазметана. В ходе реакции выделялся азот и выкристаллизовывался бесцветный кристаллический осадок. Растворитель упаривали, осадок отфильтровывали. Перекристаллизовывали из спирта. Выход 4,40 г (100%), т. пл. 265-266 °С (разл.).

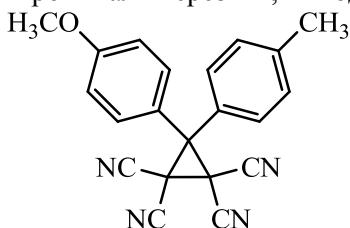
б) Смесь 167 мг (0,86 ммоль) дифенилдиазметана и 110 мг (0,86 ммоль) ТЦЭ перемешивали в 10 мл хлороформа при 40 °С. После исчезновения красной окраски растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали из этанола. Выход 210 мг (83%) [7]. По аналогичной схеме взаимодействие дифенилдиазметана с тетрацианоэтиленом при температуре 25 °С приводит к 1,1-дифенил-2,2,3,3-тетрацианоциклопропану через промежуточное образование производного пиразолина [42].

в) К перемешиваемому раствору 1,3 г ТЦЭ в 20 мл бензола и 5 мл ацетонитрила при охлаждении в ледяной бане прибавляли по каплям раствор 2 г (0,01 моль) дифенилдиазметана в 50 мл эфира. Пурпурный цвет диазосоединения немедленно исчезал в ходе прибавления и наблюдалось выделение азота. В конце начал образовываться белый осадок. Смесь оставляли на ночь, осадок отфильтровывали и промывали эфиром. Выход 2,9 г (100%), т. пл. 274-276 °С (разл) [41]. По этой же методке с выхо-

дом 93% после перекристаллизации из спирта циклопропан (**83**) с т. пл. 271-272 °С получали в работе [43, 44]. В этой работе изучались сольватные комплексы малых циклов.

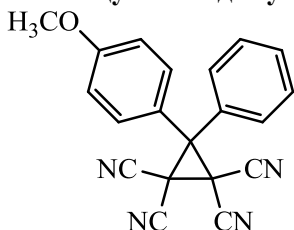
г) *Общая методика 10*

В бензоле (10 мл) растворяли диазосоединение (200 мг) и добавляли при комнатной температуре эквимольное количество ТЦЭ. Смесь встряхивали до полного растворения ТЦЭ и оставляли. Вскоре наблюдали выделение азота с одновременным образованием осадка. Осадок отделяли фильтрованием, перекристаллизовывали из бензола. Для соединения (**83**) осадок отфильтровывали через 1 ч, выход 97%, т. пл. 276-278 °С [45].



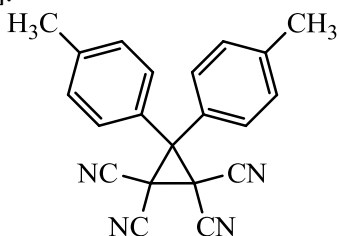
3-(4-Метоксифенил)-3-пара-толилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (84**).**

См. общую методику 10. Выход 96%, т. пл. 212-213 °С [45].



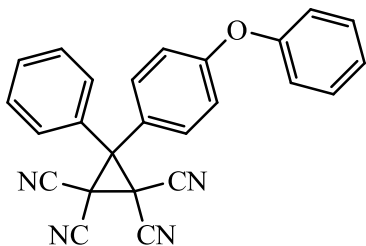
3-(4-Метоксифенил)-3-фенилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (85**).**

См. общую методику 10. Выход 89%, т. пл. 206-207,5 °С [45].



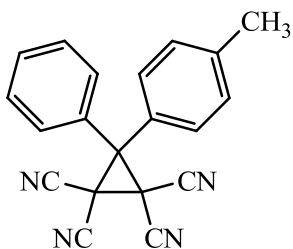
3,3-ди(пара-толил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (86**).**

См. общую методику 10. Выход 97%, т. пл. 263-265 °С [45].



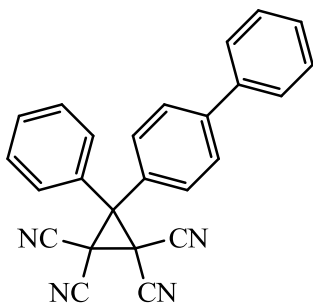
**3-(4-Феноксифенил)-3-фенил-
циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (87).**

См. общую методику 10. Выход 96%, т. пл. 231,5-233,5 °С [45].



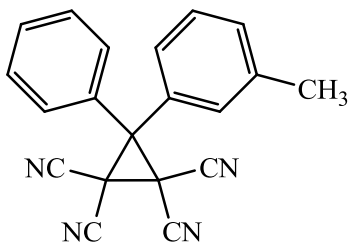
**3-(4-Толил)-3-фенилциклопропан-
1,1,2,2-тетракарбонитрил (88).**

См. общую методику 10. Выход 98%, т. пл. 243-245 °С [45].



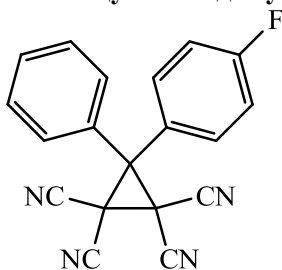
**3-(4-Бифен-2-ил)-3-
фенилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (89).**

См. общую методику 10. Выход 93%, т. пл. 249,5-251,5 °С [45].



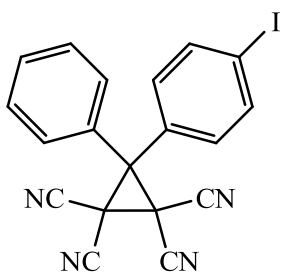
3-(3-Толил)-3-фенилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (90).

См. общую методику 10. Выход 91%, т. пл. 247-248 °С [45].



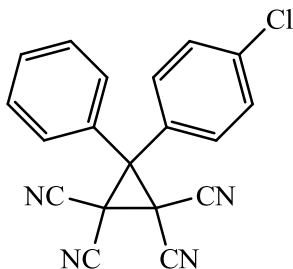
3-(4-Фторфенил)-3-фенилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (91).

См. общую методику 10. Перед фильтрованием раствор концентрировали выпариванием растворителя. Выход 91%, т. пл. 233-234,5 °С [45].



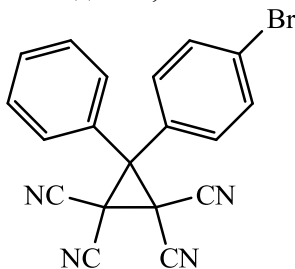
3-(4-Иодфенил)-3-фенилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (92).

См. общую методику 10. Азот выделялся с умеренной скоростью и также образовывался осадок. Раствор концентрировали выпариванием растворителя. Осадок отфильтровывали спустя 6 ч. Выход 95%, т. пл. 244-245 °С [45].



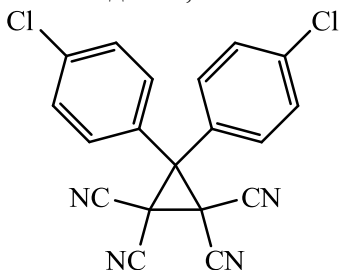
3-(4-Хлорфенил)-3-фенилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (93).

См. общую методику 10. Азот выделялся с умеренной скоростью и также образовывался осадок. Раствор концентрировали выпариванием растворителя, осадок отфильтровывали спустя 6 ч. Выход 94%, т. пл. 236-238 °С [45].



3-(4-Бромфенил)-3-фенилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (94).

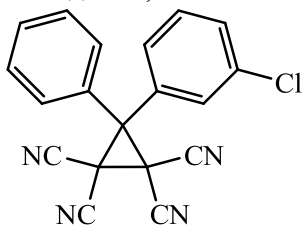
См. общую методику 10. Азот выделялся с умеренной скоростью и также образовывался осадок. Раствор концентрировали выпариванием растворителя. Осадок отфильтровывали спустя 6 ч. Выход 92%, т. пл. 249-250 °С [45].



3,3-Бис(4-хлорфенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (95).

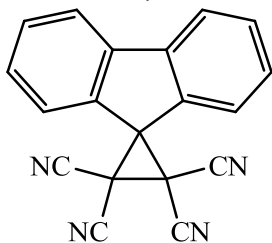
См. общую методику 10. Азот выделялся медленно. Реакционную смесь оставляли на ночь, после чего раствор концен-

трировали выпариванием растворителя, осадок отфильтровывали. Выход 93%, т. пл. 278-280 °С [45].



3-(3-Хлорфенил)-3-фенилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (96).

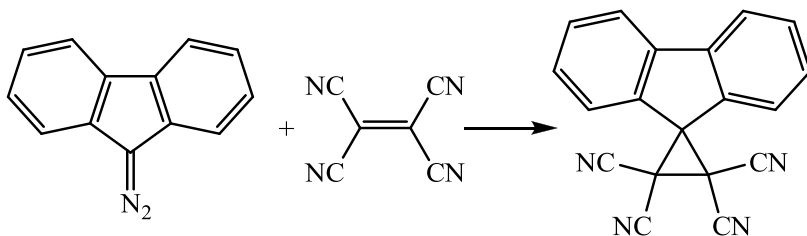
См. общую методику 10. Азот выделялся медленно. Реакционную смесь оставляли на ночь, после чего раствор концентрировали выпариванием растворителя, осадок отфильтровывали. Выход 94%, т. пл. 240,5-242,5 °С [45].



Спиро[циклопропан-1,9'-флуорен]-2,2,3,3-тетракарбонитрил (97). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3100, 2260.

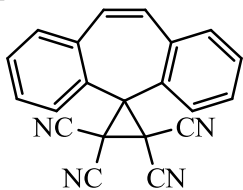
Получали взаимодействием ТЦЭ с 9-диазофлуореном (схема 39).

Схема 39



Методика. К перемешиваемому раствору 1,3 г ТЦЭ в 20 мл бензола и 5 мл ацетонитрила при охлаждении на ледяной бане прибавляли по каплям раствор 2 г (0,01 моль) 9-диазофлуорена в 50 мл эфира. Пурпурный цвет диазосоединения немедленно исчезал в ходе прибавления, и наблюдалось выделение азота. В

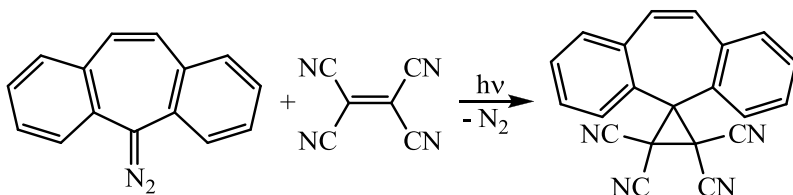
конце начал образовываться белый осадок. Смесь оставляли на ночь, осадок отфильтровывали и промывали эфиром. Бесцветные кристаллы, выход 78%, т. пл. 245-248 °С (метанол) [43].



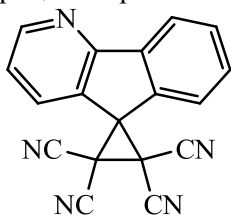
Спиро[циклопропан-1,5'-дibenzo[a,d]циклогептан]-2,2,3,3-тетракарбонитрил (98). ^1H ЯМР (CD_3CN), δ , м.д.: 8,05-7,35 м.

Получали реакцией ТЦЭ с диазопроизводным (схема 40).

Схема 40



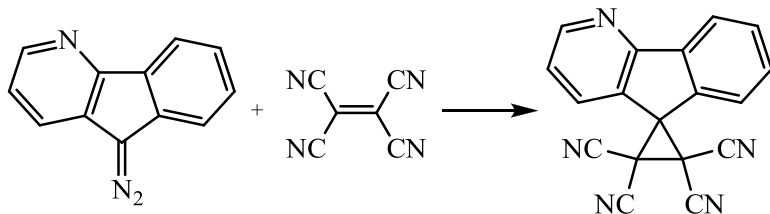
Методика. Смесь 5-диазодибензо[a,d]циклогептана (0,2 г) и ТЦЭ (0,12 г) в этилацетате (20 мл) облучали при 20 °С, используя ртутную лампу, оснащенную фильтром (раствор NaNO_2) для выделения области с 436 нм. После удаления эквивалентного количества азота отделяли и очищали продукт хроматографически на силикагеле, получили 0,33 г (60%) спироциклопропанового производного, т. пл. 230-231 °С [46].



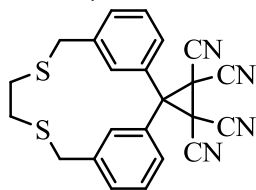
2',2',3',3'-Тетрацианоспиро(4-азафлуорен-9,1'-циклопропан) (99). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2250.

Получали реакцией ТЦЭ с диазапроизводным (схема 41).

Схема 41



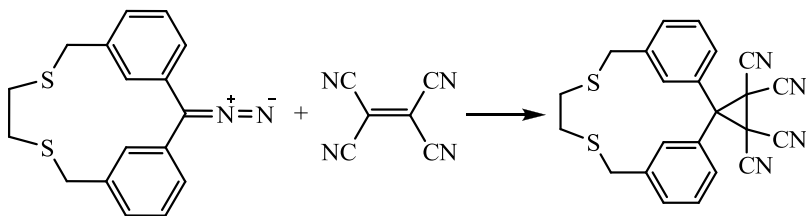
Методика. Раствор 0,7 г (5,14 ммоль) азафлуорена и 0,7 г (5,14 ммоль) ТЦЭ в 25 мл абсолютного тетрагидрофурана выдерживали 7 дней при 20 °С. Остаток (1,2 г) после отгонки тетрагидрофурана хроматографировали на силикагеле ($h=50$ см, $d=1$ см), элюируя смесью гептан-этилацетат, 10:1. Вначале выделяли 0,2 г ТЦЭ, а затем 0,8 г (75%) продукта реакции. Желтые кристаллы, т. пл. 217-219 °С (разл.) (гептан) [47].



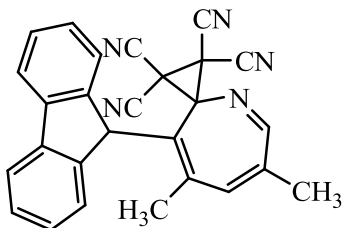
Циклопропан-1-спиро-13'-(2,5-дитиа [6.1]метабензофан)-2,2,3,3-тетракарбонитрил (100). ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 8,24 с; 7,89-7,95 м; 7,36-7,51 м; 3,80 с; 2,29 с.

Получали реакцией ТЦЭ с диазапроизводным (схема 42).

Схема 42



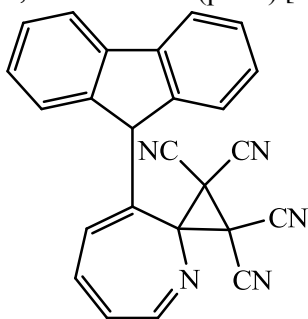
Методика. Смесь 208 мг (0,66 ммоль) диазапроизводного и 86 мг (0,66 ммоль) тетрацианоэтилена в 25 мл безводного тетрагидрофурана перемешивали при комнатной температуре. Наблюдали выделение газа и изменение окраски реакционной массы от темно-красного до желтого. Далее растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали из смеси толуол-ацетонитрил (1:1). Выход 250 мг (74%), т. пл. >270 °С (разл.) [48].



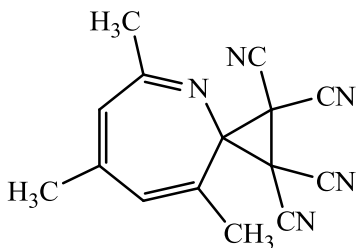
6,8-Диметил-9-(9-флуоренил)-1,1,2,2-тетрациано-4-спиро[2,6]нона-4,6,8-триен (101). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,02 с; 2,28 с; 4,96 с; 6,79 уш.с; 7,1-7,8 м; 8,21 д (J 1,8 Гц). Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 411, 347, 346, 282.

Получали взаимодействием ТЦЭ с нитреном, генерируемым *in situ* из производного триазина (схема 20).

Методика. Раствор 20 мг (64 мкмоль) азида и 26 мг (200 мкмоль) ТЦЭ в 160 мл ацетонитрила был подвергнут фотолизу (254 нм). Раствор после фотолиза выпаривали, остаток экстрагировали небольшим количеством хлороформа. Экстракт отфильтровывали через трубку, заполненную хлопком. Фильтрат высушивали сульфатом магния и упаривали. Остаток хроматографировали, используя дихлорметан в качестве элюента. Выход циклопропана 24% в случае *ap*-ротомера и 11% – *sp*-ротомера. Выход определен по ЯМР спектру. Бесцветные гранулы, т. пл. 205 °С (разл.) [49].



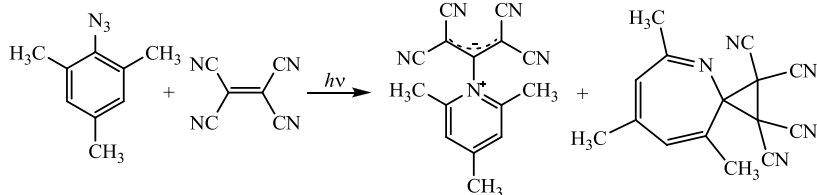
9-(9-Флуоренил)-4-спиро[2,6]нона-4,6,8-триен-1,1,2,2-тетракарбонитрил (102). Образуется при фотолизе 1-азатриплицена в присутствии ТЦЭ, однако он не был выделен в индивидуальном состоянии, так как не поддается очистке вследствие нестабильности [50].



4-Аза-1,1,2,2-тетрациано-5,7,9-триметилспиро[2.6]нона-4,6,8-триен (103). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 2,22 с; 2,30 с; 2,36 с; 6,48 с; 6,74 с. ЯМР ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 18,9; 24,7; 24,8; 29,7; 66,1; 106,7; 107,8; 108,7; 108,8; 126,7; 130,7; 134,1; 149,7; 175,2. ИК (NaCl), ν , cm^{-1} : 2080, 1480, 1270, 850.

Получали взаимодействием ТЦЭ с нитреном, генерируемым *in situ* из производного триазина (схема 43).

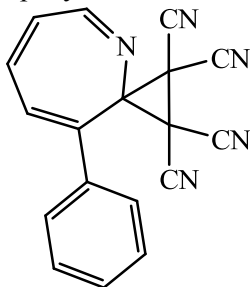
Схема 43



Методика. К раствору 910 мг (0,73 ммоль) 2,4,6-триметиланилина в ТГФ (12 мл) была добавлена смесь концентрированной хлороводородной кислоты (3 мл) и воды (24 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин при 0 °С и затем к ней добавляли по каплям раствор 925 мг (13,4 ммоль) NaNO_2 в 10 мл воды, поддерживая температуру реакционной смеси меньше 5 °С. Реакционную смесь перемешивали 15 мин при 0 °С и удаляли азотистую кислоту добавлением мочевины. К охлажденной реакционной смеси добавляли по каплям раствор 1,09 г (16,7 ммоль) NaN_3 в 11 мл воды. После добавления реакционную смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре. Органическое вещество экстрагировали эфиром, экстракт отмывали разбавленной хлороводородной кислотой (0,1 М) и сушили Na_2SO_4 . Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем,

используя гексан в качестве элюента. Получили 748 мг (69%) мезитилазида, светло-желтая жидкость.

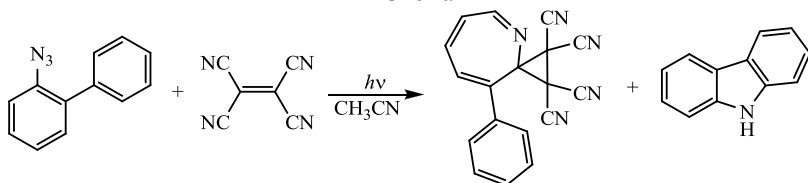
Раствор 32 мг (0,20 ммоль) мезитилазида и 51 мг (0,40 ммоль) ТЦЭ в 20 мл ацетонитрила помещали в пробирку из стекла Рутех, продували N_2 в течение 10 мин и облучали 8 ч с помощью 300 Вт ртутной лампы высокого давления при комнатной температуре. После выпаривания растворителя при пониженном давлении остаток разделяли с помощью GPC (Gel Permeation Chromatography) гель проникающая хроматография) с хлороформом в качестве элюента и получали два аддукта: цвитерион и циклопропан (**103**). Циклопропановое производное (**103**) желтые гранулы, т. пл. 155 °С (разл.) [51].



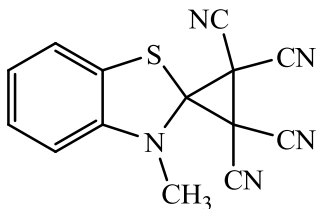
9-Фенил-4-азаспиرو[2.6]нона-4,6,8-триен-1,1,2,2-тетракарбонитрил (104**).** Структура (**90**) установлена РСА.

Получали взаимодействием ТЦЭ с нитреном, генерируемым *in situ* из бифенилазида фотолизом (схема 44).

Схема 44



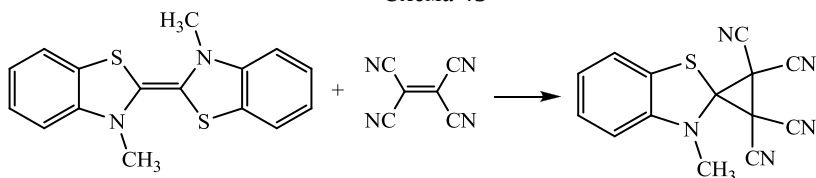
Методика. Раствор бифенилазида в ацетонитриле подвергали фотолизу в присутствии ТЦЭ при 254 нм, циклопропановое производное (**104**) изолировали с выходом 35%. Светло-желтые иглы, т. пл. 175 °С (разл.) (дихлорэтан-гексан) [52].



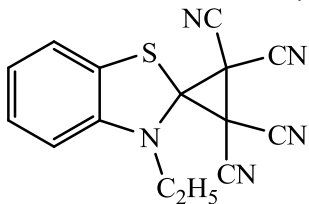
3-Метил-3H-спиро[бензо[d]тиазол-2,1'-циклопропан]-2',2',3',3'-тетракарбонитрил (105).

Получали взаимодействием ТЦЭ с бис-(N-метилбензотиазолиниден-2)ом (схема 45).

Схема 45



Методика. К раствору 2,2 г бис-(N-метилбензотиазолиниден-2) в 30 мл моноглима прибавляли 1,9 г ТЦЭ в 20 мл моноглима. Реакционную массу кипятили с обратным холодильником до образования темно-зеленого кристаллического осадка. Осадок отфильтровывали горячим, промывали бензолом. Выход 3,1 г (73%), т. пл. 156 °С [53].



3-Этил-3H-спиро[бензо[d]тиазол-2,1'-циклопропан]-2',2',3',3'-тетракарбонитрил (106). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2190.

Получали взаимодействием ТЦЭ с карбеном, генерируемым *in situ* из 2-(азидоамино)-3-этил-2,3-дигидробензо[d]тиазола нагреванием (схема 14).

Методика. К суспензии 20 ммоль 2-(азидоамино)-3-этил-2,3-дигидробензо[d]тиазола в 180 мл ТГФ, охлажденной до -40 °С, по каплям при перемешивании прибавляли раствор 2,56 г (20 ммоль) ТЦЭ свежесублимированного в ТГФ. После окончания реакции растворитель упаривали на ротаторном испарителе при

30 °С, остаток – черно-коричневую массу – отфильтровывали, провывали 80 мл кипящим бензолом и петролевым эфиром (100-140 °С), при этом осадок становится зеленовато-желтого цвета. Выход 0,76 г (13%), т. пл. 168-171 °С (ацетон) [54].

2. Циклопропаны, замещенные тремя циано- и одной сложноэфирной группами

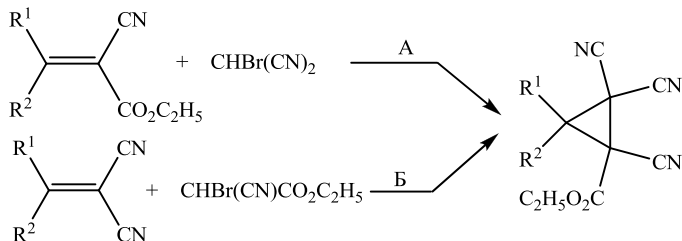
Известно двенадцать соединений производных циклопропана, замещенных тремя цианогруппами и одной сложноэфирной группой. Для соединений с таким набором заместителей возможны как позиционная, так и пространственная изомерия. Из позиционных изомеров известны только производные 1,2,2-трицианоциклопропанкарбоновой кислоты. Диастереомерия существует в тех веществах, где углеводородные заместители различаются. *Цис*-изомер – вещество, у которого сложноэфирная группа находится с той же стороны цикла, что и больший углеводородный заместитель. *Транс*-изомер соответственно наоборот. В тех случаях, когда возможна диастереомерия, обычно образуются смеси обоих веществ и их, как правило, не разделяли.

Из двенадцати описанных в литературе эфиров 1,2,2-трицианоциклопропанкарбоновой кислоты только один – соединение (**118**) метиловый эфир, а остальные – этиловые эфиры.

Синтез осуществляли, используя три метода, все основаны на стратегии **В** или **Г**.

Первый метод основан на взаимодействии илиденцианацетата с моноброммалонитрилом (путь **А**) (схема 46) или взаимодействием дицианометиленового производного карбонильного соединения с монобромуксусным эфиром (путь **Б**).

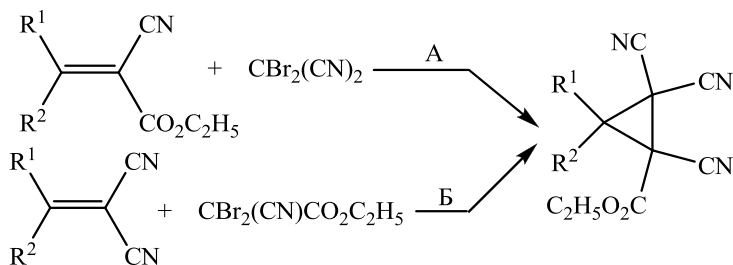
Схема 46



Выходы при использовании в качестве нуклеофила моноброммалонитрила выше, чем при использовании монобромциануксусного эфира, и в целом умеренные.

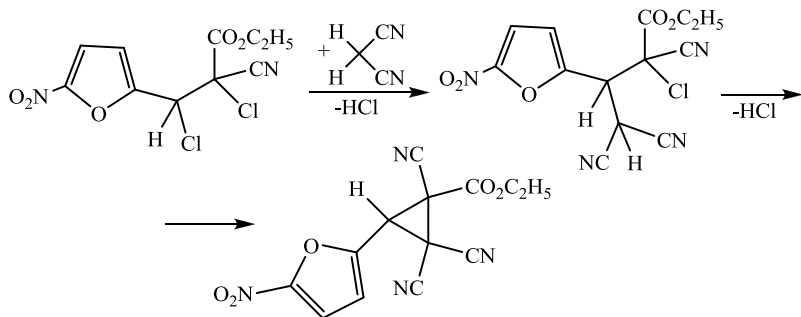
Второй метод состоит в применении дибромпроизводного малонитрила в реакции с илиденцианацетатом (схема 47, путь А) или наоборот, циануксусного эфира в реакции с илиденмалонитрилами (схема 47, путь Б). Реакции осуществляют в присутствии иодида лития и порошка металлического индия.

Схема 47

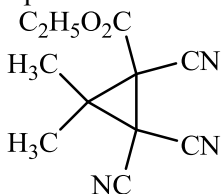


В основе третьего метода лежит стратегия В, которая реализуется путем взаимодействия 1,2-дигалогенпроизводного – этил 2,3-дихлор-2-циано-3-(5-нитрофур-2-ил)пропионата – с малонитрилом. Вероятно, реакция начинается с нуклеофильного замещения хлора на малонитрильный фрагмент, в результате чего строится структура – пропан, замещенный тремя цианогруппами, одной сложноэфирной и одной хорошо уходящей группой – атомом хлора, вследствие чего спонтанно идет реакция циклизации с образованием циклопропанового производного (схема 48).

Схема 48



Ниже приводятся известные в настоящее время представители эфиров трицианоциклопропанкарбоновой кислоты, их характеристики и способы получения.



Этил 3,3-диметил-1,2,2-трицианоциклопропанкарбоксилат (107). ИК (Nujol), ν , см^{-1} : 2270, 1747, 1280, 1248, 980. ^1H ЯМР (ацетон- d_6), τ , м.д.: 5,62 кв (J 7,2 Гц); 8,62 т (J 7,2 Гц); 8,23 с; 8,32 с [55]. Строение установлено методом РСА. Изучалось влияние электроноакцепторных групп на структурные параметры молекулы [56].

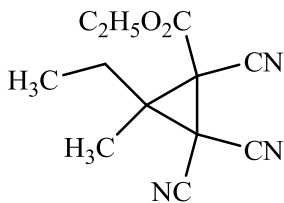
1. Получали взаимодействием илиденцианоацетата с броммалонитрилом (схема 46, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$), путь А.

Методика. а) Этил изопропилиденцианоацетат 0,5 г (3,26 ммоль) и броммалонитрил 1,0 г (6,90 ммоль) растворяли в 85%-м водном этаноле (12 мл). Через 1 ч при комнатной температуре начал образовываться осадок. Через несколько часов осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола. Выход 0,52 г (74%), т. пл. 141-143 °С [55].

б) Этил изопропилиденцианоацетат (4,58 г) и броммалонитрил (4,35 г) растворяли в этаноле 20 мл, добавляли раствор гидроксида натрия 12,6 мл (2,34 моль/л). Бесцветный осадок отфильтровывали через 4 ч и промывали 50%-м этанолом. Перекристаллизовывали из спирта. Выход 3,3 г, т. пл. 135 °С [33].

2. Получали взаимодействием илиденмалонитрила с этилбромцианоацетатом (схема 46, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$), путь Б.

Методика. Изопропилиденмалонитрил 2 г (18,9 ммоль) и этил бромцианоацетат 3,84 г (20 ммоль) растворяли в 50%-м водном этаноле (25 мл). Кристаллы продукта образовывались через 5 ч при комнатной температуре. Через 24 ч продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола. Выход 1,17 г (29%) [55].



Этил

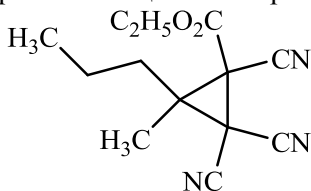
3-метил-3-этил-1,2,2-

трициано-циклопропанкарбоксилат (смесь *цис* и *транс*) (108) ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 2260, 1745, 1275, 978. ^1H ЯМР (ацетон- d_6), τ , м.д.: 5,64 кв (J 7,0 Гц); 8,65 т (J 7,0 Гц); 7,94 кв (J 7,5 Гц); 8,87 т (J 7,5 Гц); 8,26 с; 8,39 с [55].

Получали взаимодействием илиденцианоацетата с броммалононитрилом (схема 46, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$), путь А.

Методика. а) Этил 2-бутилиденцианоацетат 1 г (5,98 ммоль) и броммалононитрил 1,01 г (7 ммоль) растворяли в 80%-м водном этаноле (12 мл) и выдерживали при комнатной температуре 20 ч, затем добавляли 2 мл воды и нагревали до кипения несколько часов. После охлаждения на ледяной бане выделялся осадок, который отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола. Получили белые кристаллы 0,88 г (64%), т. пл. 87-89 °С [55].

б) Этил 2-бутилиденцианоацетат (5,0 г) и броммалононитрил (4,35 г) растворяли в этаноле (20 мл), добавляли раствор гидроксида натрия 12,6 мл (2,34 моль/л). Бесцветный осадок отфильтровывали через 4 ч и промывали 50%-м этанолом. Очищали перекристаллизацией из спирта. Выход 4,5 г, т. пл. 89 °С [33].



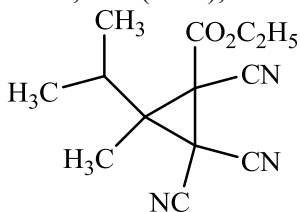
Этил

3-метил-3-н-пропил-1,2,2-

трицианоциклопропанкарбоксилат (смесь *цис* и *транс*) (109) ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 2260, 1747, 1269, 979. ^1H ЯМР (ацетон- d_6), τ , м.д.: 5,62 кв (J 7,2 Гц); 8,64 т (J 7,2 Гц); 8,25 с; 8,38 с; 8,98 уш.т. (J 7 Гц); 8,03 м [55].

Получали взаимодействием илиденцианоацетата с броммалононитрилом (схема 46, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{C}_3\text{H}_7$), путь А.

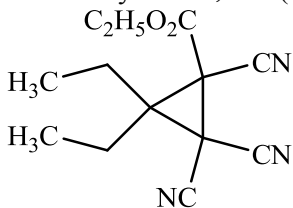
Методика. Этил 2-пентилиденцианоацетат 1 г (5,52 ммоль) и броммалононитрил 1,02 г (7,04 ммоль) нагревали в 50%-м водном этаноле (15 мл) на кипящей водяной бане несколько минут, затем темно-коричневую реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре 1 мес. После этого растворитель удаляли на ротаторном испарителе, добавляли 10 мл воды и охлаждали льдом. Выделившийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола. Получили белые кристаллы 0,50 г (37%), т. пл. 63-65 °С [55].



Этил 3-метил-3-изопропил-1,2,2-трицианоциклопропанкарбоксилат (110). ИК (Nujol), ν , см^{-1} : 2275, 1745, 1256, 1017. ^1H ЯМР (ацетон- d_6), τ , м.д.: 5,62 кв (J 7,2 Гц); 8,65 т (J 7,0 Гц); 7,76 м (J 6,8 Гц); 8,79 д (J 6,8 Гц); 8,99 д (J 6,8 Гц); 8,35 с [55].

Получали взаимодействием илиденцианоацетата с броммалононитрилом (схема 46, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=i\text{-C}_3\text{H}_7$), путь А.

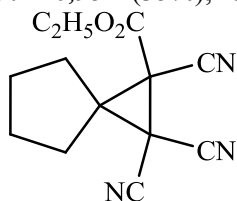
Методика. Этил 3-метил-2-бутилиденцианоацетат 2,18 г (12 ммоль) и броммалононитрил 2,18 г (15 ммоль) кипятили в 80%-м водном этаноле (20 мл) с обратным холодильником 5 ч, затем выдерживали при комнатной температуре 2 недели. Выделившийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола. Получили 0,19 г (7%), т. пл. 131-134 °С [55].



Этил 3,3-диэтил-1,2,2-трицианоциклопропанкарбоксилат (111). ИК (Nujol), ν , см^{-1} : 2255, 1741, 1275, 975. ^1H ЯМР (ацетон- d_6), τ , м.д.: 5,62 кв (J 7,2 Гц); 8,63 т (J 7,2 Гц); 7,99 кв (J 7,5 Гц); 8,80 т (J 7,2 Гц); 8,93 т (J 7,2 Гц) [55].

Получали взаимодействием илиденцианоацетата с броммалонитрилом (схема 46, $R^1=R^2=C_2H_5$), путь А.

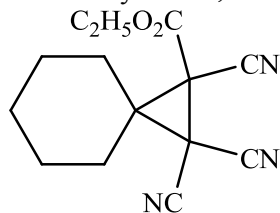
Методика. Этил 3-пентилиденцианоацетат 2 г (11 ммоль) и броммалонитрил 2,2 г (15 ммоль) растворяли в этаноле (30 мл) и выдерживали при комнатной температуре 2 дня. Затем смесь кипятили с обратным холодильником несколько часов. После охлаждения выделившийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола. Получили белые кристаллы 0,95 г (35%), т. пл. 93-95 °С [55].



Этил 1,2,2-трицианоспиро[2.4]гептан-1-карбоксилат (112). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 2260, 1743, 1282, 970. 1H ЯМР (ДМСО- d_6), τ , м.д.: 5,72 кв (J 7,2 Гц); 8,66 т (J 7,2 Гц); 7,70-8,40 м [55].

Получали взаимодействием илиденцианоацетата с броммалонитрилом (схема 47, $R^1+R^2=C_4H_8$), путь А.

Методика. Этил циклопентилиденцианоацетат 1,8 г (10 ммоль) и броммалонитрил 1,9 г (13 ммоль) растворяли в этаноле (5 мл) и выдерживали при комнатной температуре несколько часов. Затем к смеси добавляли воду, при этом выделилось коричневое масло, которое спустя 2 дня закристаллизовалось. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола. Получили 0,35 г (15%), т. пл. 136-139 °С [55].



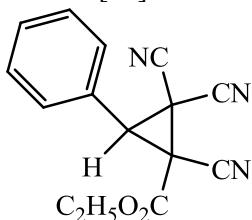
Этил 1,2,2-трицианоспиро[2.4]октан-1-карбоксилат (113). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 2275, 1745, 1274, 981 cm^{-1} . 1H ЯМР (ацетон- d_6), τ , м.д.: 5,61 кв (J 7,2 Гц); 8,64 т (J 7,2 Гц); 7,78-8,08 м; 8,08-8,50 м [55]. Структура изучена методом PCA [56].

1. Получали взаимодействием илиденцианоацетата с броммалононитрилом (схема 46, $R^1+R^2=C_5H_{10}$), путь А.

Методика. Этил циклогексилиденцианоацетат 0,5 г (2,59 ммоль) и броммалононитрил 0,75 г (5 ммоль) встряхивали в 80%-м этаноле (10 мл) до растворения реагентов. Через 1 ч при комнатной температуре начал выделяться осадок. Через 4 ч осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола. Получили 0,65 г (98%) [55].

2. Получали взаимодействием илиденмалононитрила с этилбромцианоацетатом (схема 46, $R^1+R^2=C_5H_{10}$), путь Б.

Методика. Циклогексилиденмалононитрил 1 г (6,85 ммоль) и этил бромцианоацетат 1,54 г (8 ммоль) кипятили в 50%-м водном этаноле ночь. Затем при выдерживании при комнатной температуре выделялся осадок, который отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола. Получили 0,42 г (24%), т. пл. 129-131 °C [55].



Этил 3-фенил-1,2,2-трицианоциклопропанкарбоксилат (смесь диастереомеров) (114). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 2260, 1734, 1288, 1233, 1015, 740. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1,21 т (J 7,2 Гц); 1,47 т (J 7,2 Гц); 3,98 с; 4,04 с; 4,25 кв (J 7,2 Гц); 4,52 кв (J 7,2 Гц); 7,29-7,46 м; 7,50 с [57].

1. Получали взаимодействием илиденцианоацетата с броммалононитрилом (схема 46, $R^1=H$, $R^2=C_6H_5$), путь А.

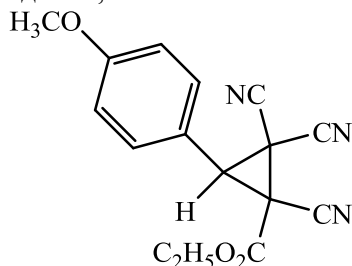
Методика. Этил бензилиденцианоацетат 1,0 г (4,98 ммоль) и броммалононитрил 0,74 г (5,1 ммоль) кипятили в 50%-м водном этаноле (20 мл) с обратным холодильником несколько часов, в течение которых наблюдалось выделение осадка. Затем реакционную смесь охлаждали, осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола. Получили 1,00 г (77%) [55].

2. Получали взаимодействием илиденмалононитрила с этилбромцианоацетатом (схема 46, $R^1=H$, $R^2=C_6H_5$), путь Б.

Методика. Бензилиденмалононитрил 1,0 г (65 ммоль) и этил бромцианоацетат 1,25 г (6,8 ммоль) в 60%-м водном этаноле (27 мл) кипятили с обратным холодильником 3 ч. Масляный слой отделяли и кристаллизовали, выдерживая в холодильнике несколько часов, после перекристаллизации получили 0,5 г (29%), т. пл. 124,5-126 °С [55].

3. Получали взаимодействием бензилиденмалононитрила с дибромциануксусным эфиром (схема 47, $R^1=H$, $R^2=C_6H_5$), путь Б.

Методика. К смеси дибромэтилцианоацетата 77 мг (0,50 ммоль) и иодида лития 67 мг (0,50 ммоль) в ДМФА (1 мл) добавляли бензилиденмалононитрил (0,60 ммоль) и смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Продукт экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой и сушили сульфатом натрия. Растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток хроматографировали на силикагеле (элюент смесь гексан-этилацетат 2:1, затем этилацетат). Получили 124 мг (94%) белого вещества (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров 51:49). При аналогичном проведении реакции в эфире время реакции 3 ч, выход 78%, соотношение изомеров (92:8) [57, 58].



Этил 3-(4-метоксифенил)-1,2,2-трицианоциклопропанкарбоксилат (115). ИК (Nujol), ν , см^{-1} : 2275, 1743, 1267, 1180, 990 см^{-1} . ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), τ , м.д.: 5,58 кв J (7,2 Гц); 8,63 т (J 7,2 Гц); 5,79 с; 6,19 с; 2,40 д (J 9 Гц); 3,00 д (J 9 Гц) [55].

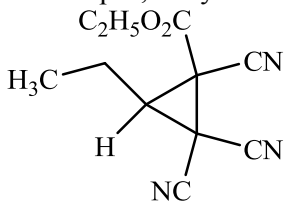
1. Получали взаимодействием илиденцианоацетата с броммалононитрилом (схема 46, $R^1=H$, $R^2=4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$), путь А.

Методика. Этил *n*-анизилиденцианоацетат 1,16 г (5 ммоль) и броммалононитрил 1,5 г (10,3 ммоль) встряхивали в этаноле (10 мл) до растворения реагентов. Смесь оставляли на ночь при комнатной температуре. Выделившийся осадок отфильтровыва-

ли и перекристаллизовывали из этанола. Получили 0,53 г (36%) [55].

2. Получали взаимодействием илиденмалононитрила с этилбромцианоацетатом (схема 46, $R^1=H$, $R^2=4-CH_3OC_6H_4$), путь Б.

Методика. *n*-Анизилиденмалононитрил 0,92 г (5 ммоль), этил бромцианоацетат 2,00 г (10 ммоль) и спирт (30 мл) встряхивали до полного растворения компонентов. Через 2 дня при комнатной температуре начали образовываться кристаллы. Через 1 неделю продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали из спирта, получили 0,89 г (60%), т. пл. 95-97 °С [55].



Этил 1,2,2-трициано-3-этилциклопропанкарбоксилат (116). 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1,15 т (J 7,3 Гц); 1,25 т (J 7,3 Гц); 1,38-1,45 м; 1,87-2,04 м; 2,70 т (J 7,5 Гц); 2,79 т (J 7,5 Гц); 4,36-4,49 м.

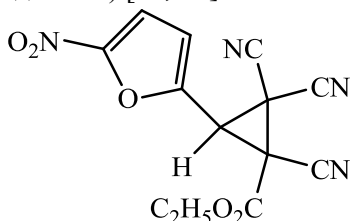
1. Получали взаимодействием илиденцианоацетата с диброммалононитрилом (схема 47, $R^1=H$, $R^2=C_2H_5$), путь А.

Методика. Этил 2-цианопент-2-еноат (1,5 ммоль), диброммалононитрил (0,5 ммоль), порошок металлического индия и иодид лития (1 ммоль) перемешивали при комнатной температуре в ДМФА (1 мл) в течение часа. Образуется только *транс*-изомер с выходом 100% в пересчете на диброммалононитрил [2].

2. Получали взаимодействием илиденмалононитрила с этилдибромцианоацетатом (схема 47, $R^1=H$, $R^2=C_2H_5$), путь Б.

Методика. К смеси дибромэтилцианоацетата 77 мг (0,50 ммоль) и иодида лития 67 мг (0,50 ммоль) в ДМФА (1 мл) добавляли пропилиденмалононитрил (0,60 ммоль) и смесь перемешивали при комнатной температуре 5 ч. Продукт экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой и сушили сульфатом натрия. Растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток хроматографировали на силикагеле (элюент смесь гексана-этилацетат 2:1, затем этилацетат). Получили белое вещество с

выходом 48% (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров 50:50), т. пл. (нет данных) [57, 58].

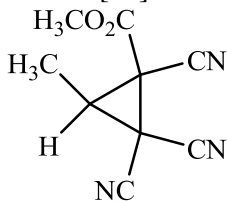


Этил 1,1,3-трициано-2-(5-нитрофур-2-ил)-циклопропан-3-карбоксилат (117). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 7,77 д; 7,12 д; 4,60 с; 4,32 кв; 1,31 т. ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 159,8; 151,3; 146,2; 115,5; 113,5; 111,4; 110,1; 109,5; 64,7; 13,7.

Получали взаимодействием малононитрила с этил 2,3-дихлор-2-циано-3-(5-нитрофур-2-ил)пропионатом (схема 48).

Методика. При перемешивании к раствору фуранового производного 0,614 г (2 ммоль) и 2,1 ммоль малононитрила в ацетонитриле (8 мл) добавляли коллидин 0,52 мл (4 ммоль) в ацетонитриле (4 мл) при комнатной температуре. Перемешивание продолжали 1 ч, затем добавляли 15 мл 3%-й хлороводородной кислоты и смесь экстрагировали хлороформом (3 раза по 10 мл). Объединенные органические слои промывали водой (10 мл), сушили (Na_2SO_4), хлороформ отгоняли и остаток обрабатывали спиртом (5 мл). Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали водой и спиртом и перекристаллизовывали из смеси спирт ацетонитрил. Получили 0,300 г (50%), т. пл. 138-144 °С. (смесь диастериомеров).

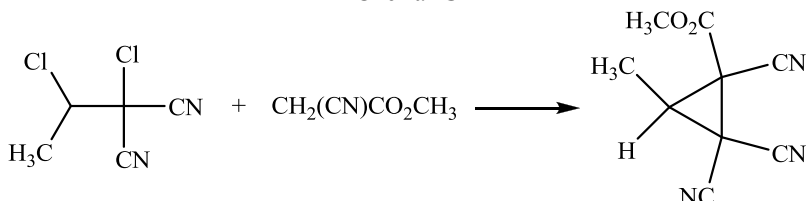
Разделение изомеров проводили хроматографированием на силикагеле (элюент хлороформ), получили чистые изомеры. *Транс*-изомер 0,05 г, т. пл. 144-146 °С и *цис*-изомер 0,05 г, т. пл. 162-163 °С [59].



Метил 1,2,2-трициано-3-метилциклопропанкарбоксилат (118).

Запатентовано два способа получения циклопропана (118). Первый способ основан на реакции 2-хлор-2-(1-хлорэтил)малононитрила с метил циануксусным эфиром (схема 49).

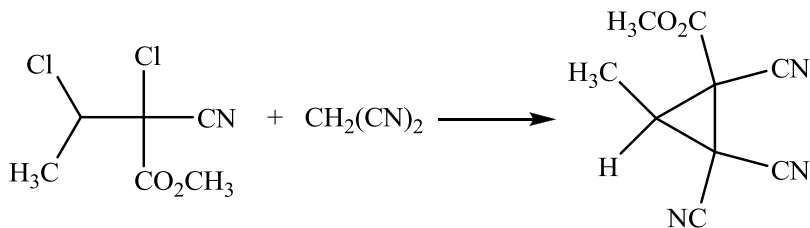
Схема 49



Методика. 2-Хлор-2-(1-хлорэтил)малононитрил 10,8 г (0,05 моль) и метилциануксусный эфир 3,3 г (0,05 моль) растворяли в 53 мл метанола. К этому раствору добавляли при перемешивании раствор 24,6 г кристаллического ацетата натрия в 65 мл воды, поддерживая температуру 30-35 °С. Смесь перемешивали в течение 15 мин. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из этанола. Выход 12,3 г (74 %).

Второй способ основан на аналогичной реакции с малонитрилом (схема 50).

Схема 50



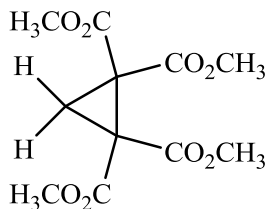
Методика. Метил 2,3-дихлор-2-цианобутират 9,8 г (0,05 моль) и малонитрил 3,3 г (0,05 моль) растворяли в 25 мл метанола и далее к нему при перемешивании прибавляли раствор 12,3 г кристаллического ацетата натрия в 35 мл воды, поддерживая температуру 30-35 °С. Перемешивали 10 мин, осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из этанола. Выход практически количественный, т. пл. 144-145 °С [16].

3. Эфиры циклопропантетракарбоновых кислот

Сложноэфирная группа вариабельна в том плане, что углеводородный фрагмент может быть любым, однако среди соединений, синтез которых описан в литературе, фигурируют только метиловый и этиловый эфиры. Все известные по литературным источникам тетраэфиры, за одним исключением [80], являются производными одного спирта – либо метанола, либо этанола. Из возможных изомеров по взаимному расположению сложноэфирных групп описаны преимущественно эфиры циклопропан-1,1,2,2-тетракарбоновой кислоты. Известны также эфиры циклопропан-1,1,2,3-тетракарбоновой кислоты, для которой возможна также стереоизомерия.

Циклопропантетракарбоксилаты были первыми из синтезированных электродефицитных циклопропанов. Самым первым из них был синтезирован тетраэтил циклопропан-1,1,2,2-тетракарбоксилат в 1886 году Перкиным [76]. Первые методы синтеза были основаны на использовании реакций конденсации типа реакции Вюрца с использованием натриевых солей СН кислот и галогенопроизводных. Этому способствует то, что исходные соединения, содержащие несколько электроноакцепторных сложноэфирных групп, сравнительно легко образуют натриевые соли, причем существенное значение имеет сравнительная инертность сложноэфирной группы металлическому натрию. Современные методы основаны на тех же подходах, что используются для синтеза тетрацианоциклопропанов. Много циклопропантетракарбоксилатов были получены с использованием электрохимических методов.

К настоящему времени в литературе описан синтез 29 производных циклопропана, замещенных четырьмя сложноэфирными группами. Ниже приводятся известные в настоящее время представители эфиров циклопропантетракарбоновой кислоты, их характеристики и способы получения.

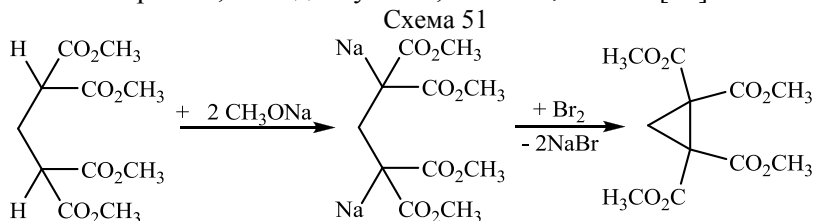


Тетраметил-1,1,2,2-циклопропантетракарбоксилат (119). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1754, 1730, 881. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 2,15 с; 3,71 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 23,9; 41,1; 53,2; 166,2.

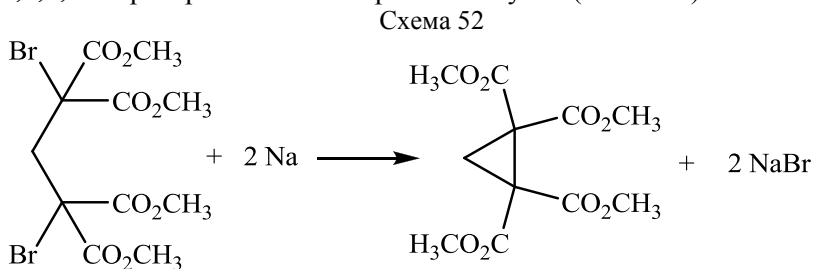
Синтез данного вещества описан в 13 источниках.

1. Одним из первых способов получения тетраметилового эфира является замыкание трехчленного цикла последовательной обработкой тетраметил пропан-1,1,3,3-тетракарбоксилата (его нетрудно получить конденсацией формальдегида с метил малоновым эфиром) в метаноле двумя эквивалентами метилата натрия и затем одним эквивалентом брома (схема 51).

Перекристаллизовывали из смеси бензол-лигроин, получили большие призмы, выход не указан, т. пл. 71,5-72 °С [60].



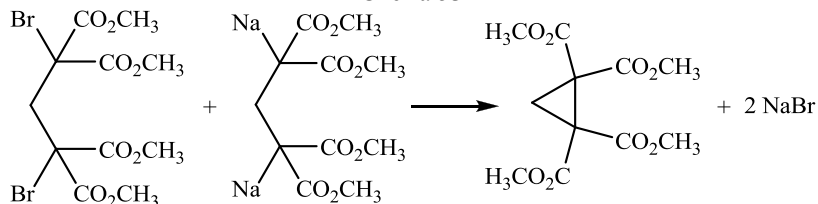
2. Получали обработкой тетраметил 1,3-дибромпропан-1,1,3,3-тетракарбоксилата натрием в толуоле (схема 52).



Перекристаллизовывали из лигроина, т. пл. 71 °С [60].

3. Получали взаимодействием тетраметил 1,3-дибромпропан-1,1,3,3-тетракарбоксилата с тетраметил 1,3-динатрийпропан-1,1,3,3-тетракарбоксилатом (схема 53).

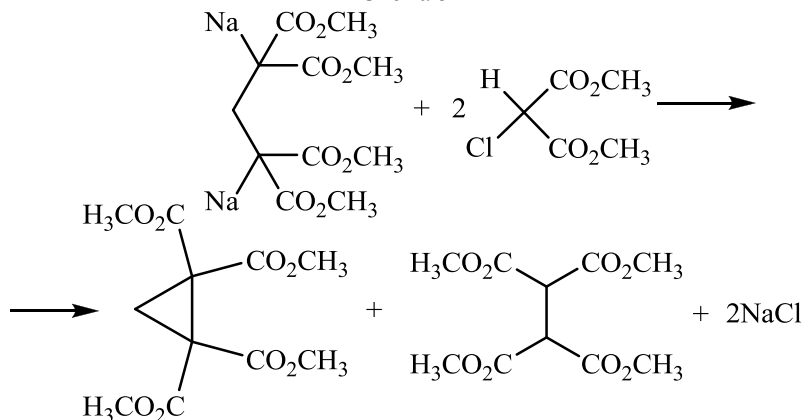
Схема 53



Методика. Чистый тетраметил пропан-1,1,3,3-тетракарбоксилат (10 г) смешивали с раствором натрия (1,75 г) в абсолютном метаноле (50 мл) и затем обрабатывали однократно тетраметил 1,3-дибромпропан-1,1,3,3-тетракарбоксилатом (15,75 г), выделившийся бромид натрия отделяли, к реакционной массе добавляли воду, выделялось масло, которое быстро закристаллизовывалось. Через 1 ч осадок отфильтровывали, промывали водой. Очищали перекристаллизацией из легкого петролеума. Выходы не приведены, т. пл. 70,5-71 °С [65].

4. Тетразфир (**119**) образуется вместе с этан-1,1,2,2-тетракарбоксилатом при взаимодействии динатриевой соли тетраметоксикарбонилпропана с хлорметилмалоновым эфиром (схема 54).

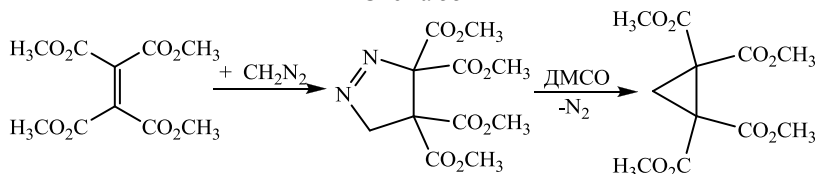
Схема 54



Перекристаллизовывали из лигроина, крупные призмы, выход не указан, т. пл. 73 °С [61].

5. Получали взаимодействием тетраметил этилентетракарбоксилата с диазометаном (схема 55).

Схема 55



Реакция тетраметил этилентетракарбоксилата с диазометаном в эфире при 20 °С приводит к образованию бесцветного пиразолинового производного, с выходом 79%, т. пл. 86-88 °С. Пиразолиновое производное выделяет азот при 140 °С в бромбензоле с $t_{1/2} = 39$ мин, образуя циклопропан (**119**) в смеси с другими веществами и выходом 60 %. В 0,09М трифторуксусной кислоте в 1,1,2,2-тетрахлорэтано при 25 °С азот выделяется с $t_{1/2} = 31,3$ ч. После удаления кислоты и растворителя циклопропан был получен с выходом 95%. Его перегнали 100-110 °С/0,001 мм рт. ст. и перекристаллизовывали из смеси эфир-пентан, т. пл. 69,5-70,5°С [10].

Более подробно экспериментальная часть получения циклопропана (**119**) разложением пиразолинового производного описана в работе [7].

Методика. К раствору 107,8 мг (0,357 ммоль) тетраметил 3H-пиразол-3,3,4,4(5H)-тетракарбоксилата в 0,5 мл CDCl_3 добавляли 2 капли трифторуксусной кислоты, при этом начал энергично выделяться азот. Количественный ^1H -ЯМР-анализ с использованием 1,1,2,2-тетрахлорэтана как стандарта показал выделение целевого циклопропана с выходом 94%.

Продукт можно выделить в чистом виде путем вакуумной перегонки при температуре 100-115 °С и давлении 0,001 атм. С выходом 95% перегоняется масло, которое кристаллизовали из смеси эфир-пентан, т. пл. 69,5-70,5°С.

Методика. Тетраметил 3H-пиразол-3,3,4,4(5H)-тетракарбоксилат 297 мг (0,98 ммоль) в 5 мл бромбензола нагревали на масляной бане при 140 °С при перемешивании на

магнитной мешалке. После выделения азота продукт выделяли как в предыдущем методе [7].

6. Получали электролизом (электроокислением) тетраметил пропан-1,1,3,3-тетракарбоксилата (схема 56, R=H).

Схема 56



Общая методика 11

Препаративное электроокисление проводили в высоком стакане вместимостью 50 мл, снабженном керамическим катодным пространством, цилиндрическим платиновым сетчатым анодом (диаметр 33 мм, высота 40 мм) и никелевым катодом в виде катушки. Окисление проводили при постоянном токе (0,3А), при перемешивании магнитной мешалкой, поддерживая температуру 15 °С. Раствор тетраэфира (5 ммоль), галогенида калия (3 ммоль) в метаноле (40 мл) электроокисляли как описано выше. Обработка реакционной смеси: после удаления метанола на роторном испарителе, остаток обрабатывали водой (100 мл) и органический слой экстрагировали эфиром (3 по 50 мл). Объединенные органические вытяжки промывали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (20%, 50 мл), и сушили (Na_2SO_4). Остаток, полученный после удаления растворителя, был очищен дистилляцией в вакууме или перекристаллизацией из метанола [62].

Для циклопропана (**119**) количество пропущенного электричества 2,8 F/моль, выход 75%, т. пл. 69-70 °С [62].

Общая методика 12

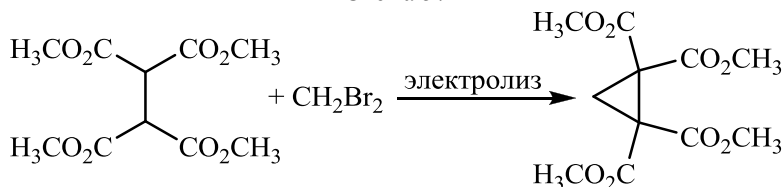
В бездиафрагменную ячейку с внешним охлаждением, снабженную Fe-катодом, Pt-анодом (расстояние между электродами 5 мм), магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали 8 ммоль эфира, 4 ммоль электролита (медиатора), 20 мл растворителя и проводили электролиз в режиме постоянного тока (плотность тока 220 mA/cm^2), пропуская указанное количество электричества. Реакционную смесь упаривали, промывали 20 мл воды и экстрагировали 50 мл хлоро-

форма. Органический слой отделяли, высушивали сульфатом натрия, упаривали и перегонкой в вакууме выделяли эфиры [63]. В публикации нет данных о выходе и т. пл.

7. Соединение (**119**) получено с выходом 90% электрохимическим окислением тетраметилового эфира 1,1,3,3-пропантетракарбоновой кислоты в метаноле или ацетонитриле в присутствии бромида натрия. Перекристаллизовывали из смеси бензол-гексан, т. пл. 70-71 °С [66].

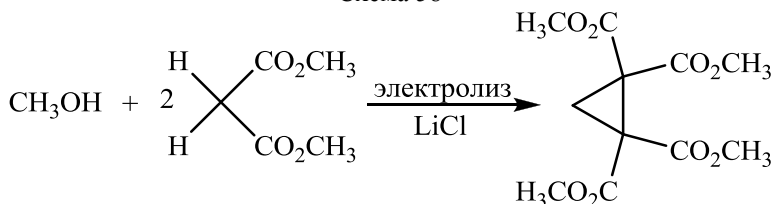
8. Соединение (**119**) с небольшим выходом (25%) получается при электролизе тетраметил этан-1,1,2,2-тетракарбоксилата в присутствии метиленбромида (схема 57) [67].

Схема 57



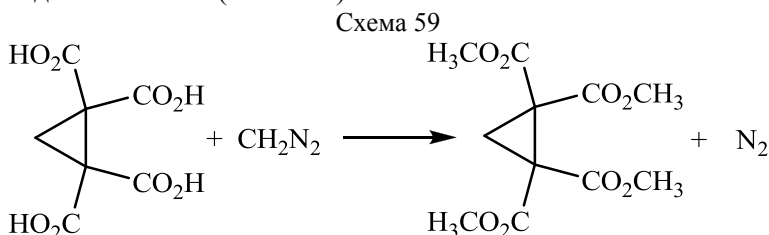
9. Получали электролизом смеси метилмалонowego эфира в метаноле в присутствии хлорида лития (схема 58).

Схема 58



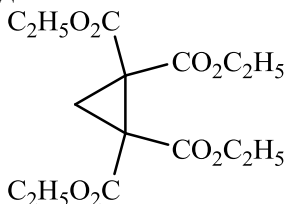
Методика. В бездиафрагменный электролизер, снабженный платиновым или угольным анодом и железным катодом, магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали раствор 20 ммоль диметилмалоната, 8 ммоль хлорида лития и 20 мл метанола и пропускали 2,4 F/моль электричества при плотности тока 220 мА/см² и температуре 50 °С. Реакционную смесь упаривали, промывали водой и экстрагировали хлороформом (50 мл). Органический слой высушивали сульфатом натрия и упаривали растворитель. Выход 50%, т. пл. 70-71 °С [68].

10. Синтез тетраэфира (**119**) можно осуществлять исходя из циклопропан-1,1,2,2-тетракарбоновой кислоты взаимодействием ее с диазометаном (схема 59).



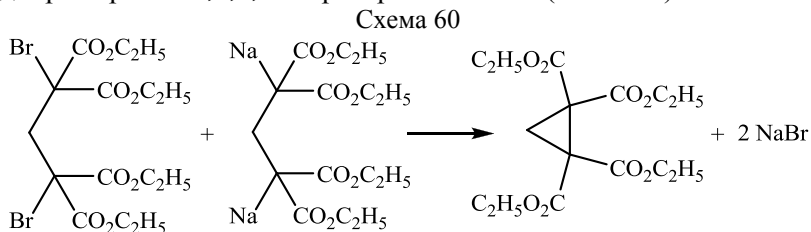
Этим методом тетраэфир (**119**) получен с выходом 20% и т. пл. 69 °С в работе [64].

11. Тетраметиловый эфир (**119**) синтезирован в смеси с другими веществами с невысоким выходом при последовательной обработке тетраэтил пропан-1,1,3,3-тетракарбоксилата гидроксидом калия в метаноле и диазометаном [69].



Тетраэтил циклопропан-1,1,2,2-тетракарбоксилат (120). ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 2,0 с; 1,27 т; 4,13 кв (J 7,1 Гц) [79].

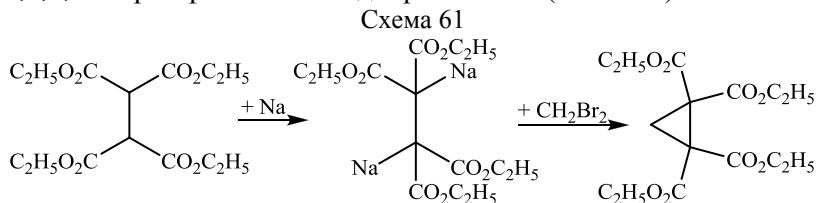
1. Получали взаимодействием тетраэтил 1,3-динатрийпропан-1,1,3,3-тетракарбоксилата с тетраэтил 1,3-дибромпропан-1,1,3,3-тетракарбоксилатом (схема 60).



Методика. Чистый тетраэтил пропан-1,1,3,3-тетракарбоксилат (14 г) смешивали с раствором натрия (2 г) в 30 г абсолютного спирта и затем обрабатывали однократно тет-

раметил 1,3-дибромпропан-1,1,3,3-тетракарбоксилатом (20 г), температуру 30 °С поддерживали внешним охлаждением водой. Бромид натрия количественно отделяли, смесь нагревали на водяной бане в течение 10 мин. К реакционной массе добавляли воду, выделялось масло, которое быстро закристаллизовывалось. Через 1 ч осадок отфильтровывали, промывали водой, перекристаллизовывали из легкого петролеума. Иглы с т. пл. 46 °С [70]. В оригинальной работе продукту реакции ошибочно приписали структуру октаэтил циклогексан-1,1,2,2,4,4,5,5-октакарбоксилата [74].

2. Получали конденсацией тетраэтил 1,2-динатрийэтан-1,1,2,2-тетракарбоксилата с дибромэтаном (схема 61).

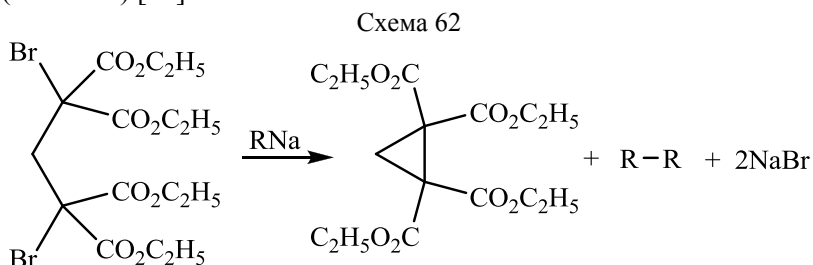


Методика. Натрий 9,2 г (0,4 моль) растворяли в 150 мл абсолютного этанола, добавляли 63,6 г (0,2 моль) 1,1,2,2-тетракарбоэтоксиэтана и получали динатриевое соединение. Затем прибавляли метиленбромид 34,8 г (0,2 моль) и смесь кипятили 20 ч, нейтрализовывали небольшим количеством ледяной уксусной кислоты, этанол отогнали. Добавляли воду и полутвердую массу экстрагировали эфиром, эфирный раствор высушивали безводным сульфатом магния, эфир отгоняли. Перегонкой остатка получали с выходом 48,5 г (71%) целевое соединение, которое вскоре закристаллизовалось. Перекристаллизовывали из смеси эфир-петролейный эфир, т. пл. 41-43 °С. Аналогично была проведена реакция и выделение с метилениодидом. Выход 72% [71].

3. Получали конденсацией тетраэтил 1,2-динатрийэтан-1,1,2,2-тетракарбоксилата с диiodэтаном, выход не указан, т. пл. 43 °С [72, 73].

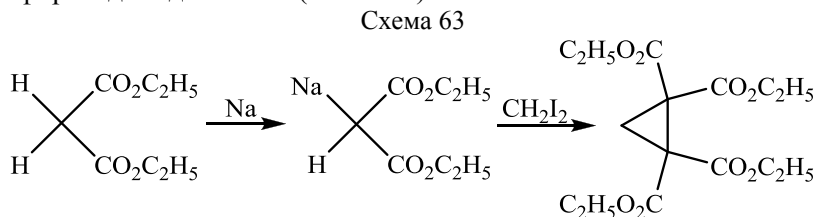
4. Получали циклизацией тетраэтил 1,2-динатрийпропан-1,1,3,3-тетракарбоксилата действием брома [75, 76]. В работе [76], вероятно, впервые упоминается соединение (120).

5. Получали циклизацией тетраэтил 1,2-дибром-1,1,3,3-тетракарбоксилата под действием натриевых солей СН-кислот (схема 62) [77].



6. Получали циклизацией тетраэтил 1,2-динатрийпропан-1,1,3,3-тетракарбоксилата действием бромэтилацетата. Образуется смесь продуктов, в том числе и тетраэфир (120). Выходы и т. пл. не указаны [61].

7. Получали конденсацией натриевой соли малонового эфира с диiodметаном (схема 63).

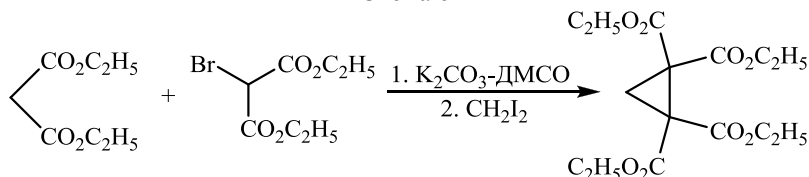


Методика. Свежеперегнанный малоновый эфир 64 г (0,4 моль) добавляли порциями при перемешивании в сухую колбу, содержащую 9,2 (0,4 моль) натрия, растворенного в 300 мл абсолютного спирта. К полученному прозрачному раствору добавляли 54 г (0,2 моль) метилениодида порциями и затем кипятили с обратным холодильником 2 ч. Спирт удаляли перегонкой, добавляли воду для растворения неорганических солей и органический слой разбавляли эфиром. Эфирный слой промывали 5%-м раствором бисульфита натрия и сушили сульфатом натрия. После удаления спирта и эфира оставшееся масло перегоняли в вакууме, получали бесцветную жидкость – метиленибисмалоновый эфир. Раствор 11,46 г (0,0345 моль) метиленибисмалонового эфира в 50 мл бензола добавляли при перемешивании к суспензии 3,5 г (0,078 моль) 52,8% гидроксида натрия в ми-

неральном масле в 250 мл бензола, высушенного гидридом натрия. Затем добавляли бром при охлаждении до 0 °С, пока бром не перестал обесцвечиваться (2,1 мл), и затем раствор кипятили с обратным холодильником 4 ч. После охлаждения реакционной смеси к ней медленно добавляли воду и бензольный слой промывали 5%-м бисульфитом натрия. Жидкость после удаления бензола под вакуумом перегоняли при 150-166 °С (1 мм рт. ст.). К дистилляту добавляли по каплям при перемешивании 1,2 г 52,8% гидрида натрия в минеральном масле в 350 мл бензола и кипятили с обратным холодильником 3 дня. После этого реакционную смесь обрабатывали, как указано выше, и перегоняли. Фракцию 135-150 °С (1 мм рт. ст.) кристаллизовали в смеси пентан-эфир и получили 3,9 г (35%) тетраэфира, т. пл. 43 °С [64].

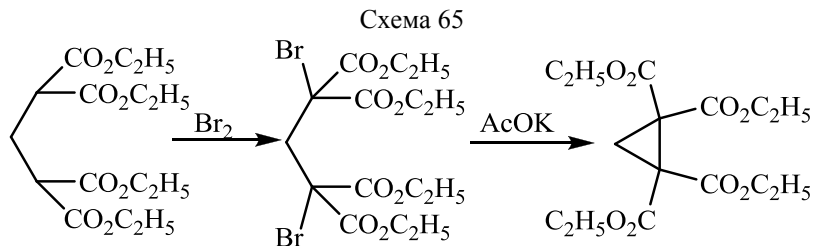
8. Получали последовательной конденсацией малонового эфира с броммалоновым эфиром и диодметаном (схема 64).

Схема 64



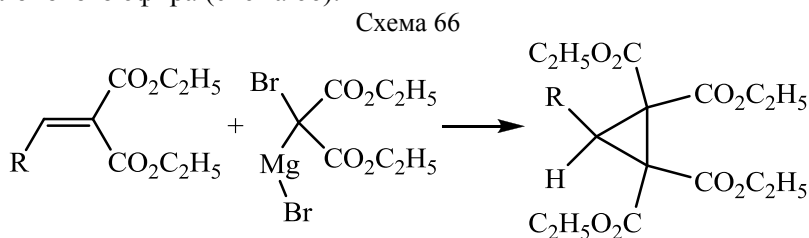
Методика. К смеси 103,5 г свежепрокаленного карбоната калия и 0,15 моль диэтилмалоната в 200 мл ДМСО при интенсивном перемешивании прибавляли 25,6 г броммалонового эфира так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 25 °С, перемешивали при этой температуре еще 4 ч, а затем температуру повышали до 70 °С и прибавляли 13,3 мл иодистого метилена и перемешивали еще 4 ч при указанной температуре. К охлажденной до 20 °С реакционной смеси добавляли 300 мл воды и экстрагировали диэтиловым эфиром. Экстракт промывали водой, сушили сульфатом магния, остаток после выпаривания растворителя перекристаллизовывали из гексана. Выход 85%, т. пл. 43-44 °С [78].

9. Получали циклизацией тетраэтил пропан-1,1,3,3-тетракарбоксилата последовательной обработкой бромом и ацетатом калия (схема 65).



Методика. К раствору 0,05 моль метиленбисмалоната в 50 мл хлороформа добавляли по каплям 0,1 моль брома. Затем смесь кипятили 8 ч, охлаждали, добавляли 50 мл хлороформа и 0,5 г гидросульфита натрия, промывали водой, сушили хлоридом кальция и упаривали, остаток перекристаллизовывали из спирта. Полученное дибромпроизводное смешивали с ацетатом калия в сухом спирте, кипятили 30 ч, упаривали, остаток промывали насыщенным раствором пищевой соды, экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния, упаривали, хроматографировали (силикагель, эфир), из элюата упаривали эфир и получали практически чистый циклопропан (**120**), выход 80%, т. пл. 44–46 °С [69].

10. Получали взаимодействием этил алкилиденмалоната с магнийорганическим производным, полученным из диброммалонового эфира (схема 66).



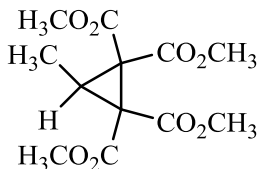
Общая методика 13

а) Магнийорганическое производное добавляли при комнатной температуре к 0,05 моль диэтил алкилиденмалоната. Смесь перемешивали в течение 200 мин, затем добавляли воду со льдом и несколько капель соляной кислоты. Выделившийся осадок отфильтровывали.

б) Магнийорганическое производное и диэтил алкилиденмалонат кипятили в течение 8,5 ч, далее оставляли при комнат-

ной температуре на ночь. После этого добавляли воду со льдом и несколько капель соляной кислоты. Выделившийся осадок отфильтровывали.

Для тетраэфира (**120**) выход 30 %, т. кип. 130-133 °С (0,05 мм рт. ст.), т. пл. 36 °С [79].

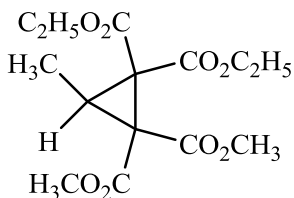


Тетраметил 3-метилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбоксилат (121). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,39 д; 2,46 кв; 3,71 с; 3,72 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 8,3; 31,4; 43,9; 52,7; 53,1; 165,0; 167,0 [63].

1. См. общую методику **12**. Пропущено 2 F электричества на моль эфира, в качестве медиатора использовали иодид натрия, выход 95% (95% по току), т. кип. 126-128 °С (0,04 мм рт. ст.), т. пл. 51-53 °С [63].

2. Получали совместным электролизом алкилиденмалоната, малонового эфира и медиатора – галогенида натрия.

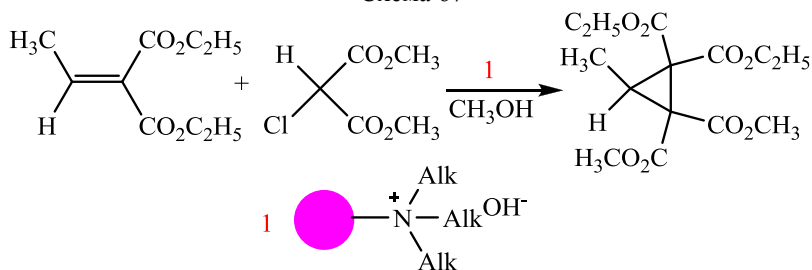
Методика. Смесь метил этилиденмалоната (14 ммоль), метилмалоната (14 ммоль) и бромида натрия (7 ммоль) в 20 мл метанола подвергали электролизу: Fe-катод, С-анод, постоянный ток плотностью 100 мА/см², 30 °С. Пропускали 2,5 F/моль электричества, выход 95 % (76% по току) [84].



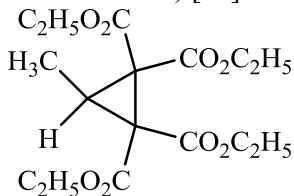
1,1-Диэтил-2,2-диметил-3-метил-циклопропан-1,1,2,2-тетракарбоксилат (122).

Получали конденсацией диэтил этилиденмалоната с метилхлормалоновым эфиром (схема 67).

Схема 67



Методика. К полимеру IRA 900 (4,0 г), приготовленному в метаноле (50 мл), добавляли в одну порцию диэтил 2-этилиденмалонат (10 ммоль) и хлорметилмалонат, растворенный в метаноле (10 мл). Через 1 ч полимер отфильтровывали, растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток очищали флеш-хроматографией (циклогексан:этилацетат 70:30 в качестве элюэнта) [80].

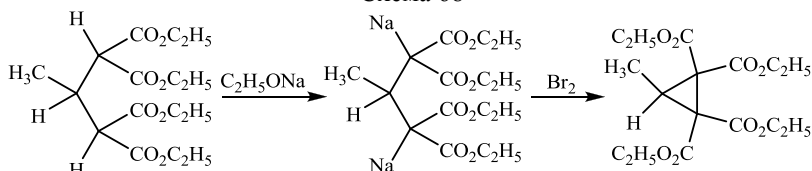


Тетраэтил 3-метилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбоксилат (123). ^{13}C ЯМР (CCl_4), δ , м.д.: 2,31 кв (J 6,6 Гц); 1,26 т (J 6,6 Гц); 4,09 кв (J 7,0 Гц); 4,12 кв (J 7,0 Гц); 1,33 д (J 7,0 Гц) [79].

1. Впервые получен Котцем (Kötz). Циклизацию тетраэтил 2-метилпропан-1,1,3,3-тетракарбоксилата проводили последовательной обработкой этилатом натрия и бромом (схема 68) [73].

2. Вещество было синтезировано усовершенствованным и модифицированным методом Котца и Сталмана.

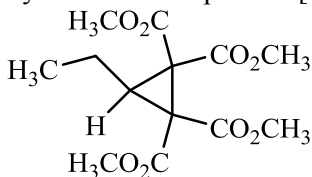
Схема 68



Методика. Раствор этилата натрия, приготовленного из 15 г натрия и 220 мл абсолютного спирта, вливали в 500 мл абсо-

лютного эфира и перемешивали с 100 г этил этилидендималонатом, растворенным в 300 мл абсолютного эфира. Смесь механически перемешивали и добавляли 50 г сухого брома в течение 3 ч. Перемешивание продолжали еще час и раствор промывали разбавленным гидросульфитом натрия, водой и сушили. После выпаривания эфира получили тетраэтиловый эфир 80 г (80 %) [81].

3. **См. общую методику 13.** Способ *a*, растворитель метилаль, выход 72% или эфир, выход 70%, т. кип. 132-135 °С (0,05 мм рт. ст.) [79]. То же, только без описания эксперимента опубликовано в работе [82].



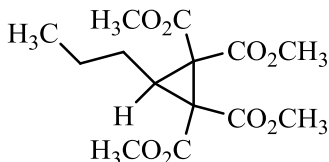
Тетраметил-3-этилциклопропан-

1,1,2,2-тетракарбонитрил (124). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1759, 1736, 1439, 1245, 1225. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,03 т (J 8 Гц); 1,81 кв (J 8 Гц); 2,34 т (J 7 Гц); 3,75 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 13,07; 16,98; 38,40; 42,02; 52,82; 53,18; 165,16; 167,12. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 302 (2) [M^+], 243 (62), 211 (59), 179 (100), 151(35), 59 (37) [62].

1. **См. общую методику 11.** Пропущено 2,5 F электричества на моль эфира, выход 78%, т. пл. 59-60 °С [62].

2. Получали совместным электролизом метил алкилиденмалоната с метилмалоновым эфиром по методике, взятой из [84].

Методика. Смесь метил пропилиденмалоната (14 ммоль), метилмалоната (14 ммоль) и бромида натрия (7 ммоль) в 20 мл метанола подвергали электролизу: Fe-катод, C-анод, постоянный ток плотностью 100 mA/cm^2 , 30 °С, т. пл. 58-59 °С [83].



Тетраметил-3-н-пропилцикло-

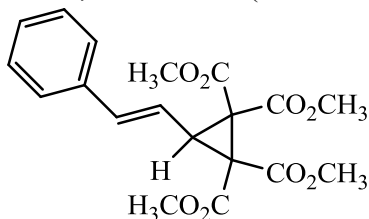
пропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (125). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ ,

м.д.: 0,93 т; 1,44 м; 1,78 кв; 2,38 т; 3,74 с; 3,75 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 13,3; 21,9; 24,9; 36,7; 43,7; 52,6; 53,0; 165,0; 167,0 [63].

1. **См. общую методику 12.** В качестве медиатора использовали иодид натрия, пропускали 2 F электричества на моль эфира, выход 80%, (88% по току), т. кип. 130-132 °С (0,06 мм рт. ст.), т. пл. 66-68 °С [63].

2. Получали совместным электролизом алкилиденмалоната, малонового эфира и медиатора – галогенида натрия.

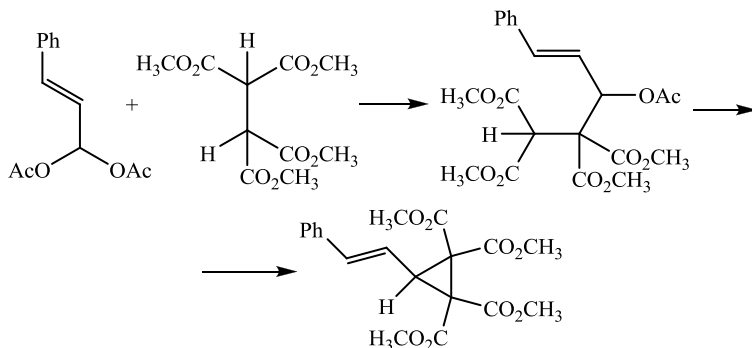
Методика. Смесь метил бутилиденмалоната (14 ммоль), метилмалоната (14 ммоль) и бромид натрия (7 ммоль) в 20 мл метанола подвергали электролизу: Fe-катод, С-анод, постоянный ток плотностью 100 мА/см², 30 °С. Пропускали 3,0 F/моль электричества, выход 94 % (63% по току) [84].



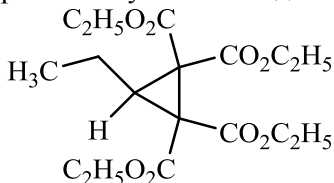
(E)-тетраметил 3-стирилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбоксилат (126). ИК (CHCl_3), ν , см⁻¹: 1730. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 7,42-7,21 м; 6,83 д (J 16 Гц); 6,35 дд (J 16, 10 Гц); 3,80 с; 3,26 д (J 10 Гц). ^{13}C ЯМР: 165,8; 164,1; 136,1; 128,1; 127,5; 126,1; 119,3; 53,2; 52,9; 45,0; 39,2.

Получали взаимодействием ацетата коричневого альдегида с тетраметил этан-1,1,2,2-тетракарбоксилатом (схема 69).

Схема 69

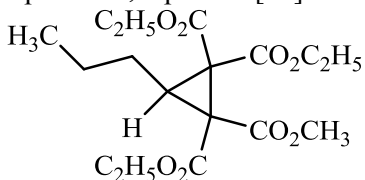


Методика. В диоксане нагревали эквимольную смесь ацетала и дималоната до 70-85 °С в присутствии $(dppe)_2Pd$ (5 мольных %) в качестве катализатора, генерированного *in situ*. Циклопропан получен с выходом 65%, т. пл. 118 °С (эфир) [85].



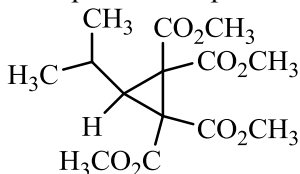
Тетраэтил-3-этилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (127). 1H ЯМР (CCl_4), δ , м.д.: 2,24 т (J 7,5 Гц); 1,34 т (J 7,0 Гц); 4,25 кв (J 7,0 Гц); 4,27 кв (J 7,0 Гц); 1,84 к (J 7,2 Гц); 1,08 т (J 7,2 Гц) [79].

См. общую методику 13. Способ *a*, растворитель эфир, ($M=Mg$), выход 69%. Способ *б*, растворитель эфир ($M=Mg$), выход 52%, т. кип. 135 °С (0,05 мм рт. ст.) [79]. То же, только без эксперимента, в работе [82].



Тетраэтил-3-н-пропилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (128). 1H ЯМР (CCl_4), δ , м.д.: 2,28 т (J 7,4 Гц); 1,32 т (J 7,0 Гц); 4,24 кв (J 7,0 Гц); 4,26 кв (J 7,0 Гц); 1,4 м 1,00 т (J 7,2 Гц) [79].

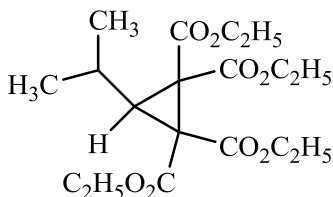
См. общую методику 13. Способ *a*, растворитель эфир ($M=Mg$), выход 71%. Способ *б*, растворитель эфир ($M=Mg$), выход 60%, т. кип. 143-145 °С (0,05 мм рт. ст.) [79]. То же, только без эксперимента, в работе [82].



Тетраметил-3-изопропилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (129). 1H ЯМР (бензол- d_6), δ , м.д.: 1,19 д; 2,50 м; 2,55 дд; 3,49 с; 3,52 с. ^{13}C ЯМР (бензол- d_6), δ , м.д.: 21,7; 23,4; 43,9; 44,2; 52,7; 53,1; 165,1; 167,0 [63].

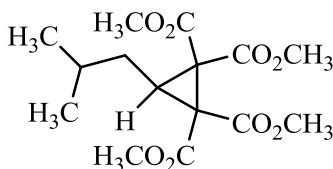
1. См. общую методику 11. Пропущено 3,2 F электричества на моль эфира, выход 71%, т. кип. 164-166 °C (5 мм рт. ст.), т. пл. 61-63 °C [62].

2. Получен циклизацией тетраметилового эфира 1-бром-2-изопропилпропан-1,1,3,3-тетракарбоновой кислоты под действием метилата натрия. Выделен с выходом 88%, т. кип. 120 °C (0,03 мм рт. ст.) [63].



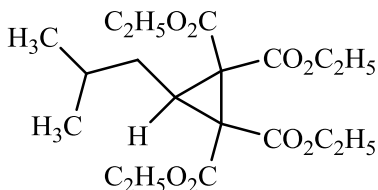
Тетраэтил-3-изопропилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (130). ^1H ЯМР (CCl_4), δ , м.д.: 1,9 м; 2,3 м; 1,31 т (J 7,1 Гц); 1,32 т (J 7,1 Гц); 4,23 кв (J 5,5 Гц); 4,25 кв (J 5,5 Гц); 1,09 д (J 5,5 Гц) [79].

См. общую методику 13 Способ а, растворитель эфир ($\text{M}=\text{Mg}$), выход 65%. Способ б, растворитель эфир ($\text{M}=\text{Mg}$), выход 52%, т. кип 129-130 °C (0,05 мм рт. ст.), т.пл. 49 °C [79]. То же, только без эксперимента, в работе [82].



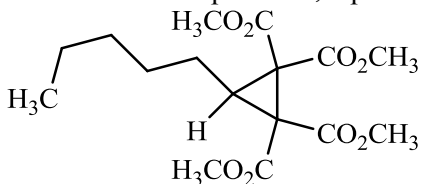
Тетраметил-3-изобутилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (131). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 0,87 д; 1,52-1,69 м; 2,32 т; 3,67 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 21,9; 28,1; 31,2; 35,8; 43,6; 52,6; 53,1; 165,1; 167,1 [63].

См. общую методику 12. В качестве медиатора использовали иодид натрия, пропускали 2 F электричества на моль эфира. Продукт выделяли с выходом 80% после дополнительного пропуска 1F/моль электричества через реакционную смесь, т. кип. 131-132 °C (0,05 мм рт. ст.) [63].



Тетраэтил-3-изобутилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (132). ^1H ЯМР (CCl_4), δ , м.д.: 2,30 т (J 7,3 Гц); 1,30 т (J 7,0 Гц); 4,23 кв (J 7,0 Гц); 4,24 кв (J 7,0 Гц); 1,6 м; 1,85 м; 0,99 д (J 5,5 Гц) [79].

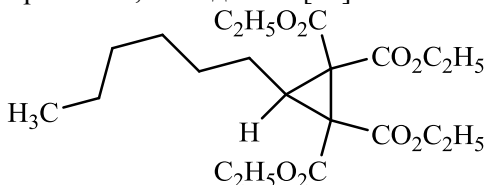
См. общую методику 13. Способ б, растворитель эфир ($\text{M}=\text{Mg}$), выход 60%, т. кип. 140-143 °С (0,05 мм рт. ст.) [79]. То же, только без эксперимента, в работе [82].



Тетраметил-3-н-пентилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (133).

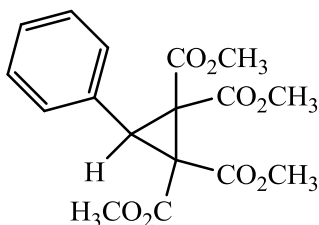
Получали совместным электролизом алкилиденмалоната, малонового эфира и медиатора – галогенида натрия.

Методика. Смесь метил гексилиденмалоната (14 ммоль), метилмалоната (14 ммоль) и бромида натрия (7 ммоль) в 20 мл метанола подвергали электролизу: Fe-катод, С-анод, постоянный ток плотностью 100 мА/см², 30 °С. Пропускали 4,0 F/моль электричества, выход 83 % [84].



Тетраэтил-3-н-гексилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (134). ^1H ЯМР (CCl_4), δ , м.д.: 2,27 т (J 7,4 Гц); 1,32 т (J 7,4 Гц); 4,23 кв (J 7,0 Гц); 4,24 кв (J 7,4 Гц); 1,6 м; 1,9 м; 0,92 т (J 7,0 Гц) [79].

См. общую методику 13. Способ б, растворитель эфир ($\text{M}=\text{Mg}$), выход 49%, т. кип 160-162 °С (0,05 мм рт. ст.) [79]. То же, только без эксперимента, в работе [82].



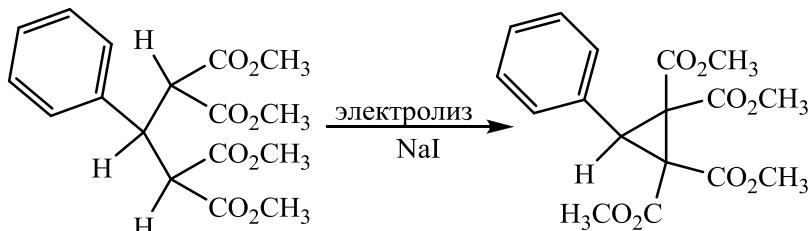
Тетраметил-3-фенилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (135). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,66 с; 3,78 с; 7,20-7,35 м [86].

1. См. общую методику 11. Выделен с выходом 77%, получен при пропускании 3,6 F электричества на моль, т. пл. 83-85 °C [62].

2. См. общую методику 12. Выделен с выходом 90 % [63].

3. Получен электроокислительной циклизацией тетраметил 2-фенилпропан-1,1,3,3-тетракарбоксилата (схема 70).

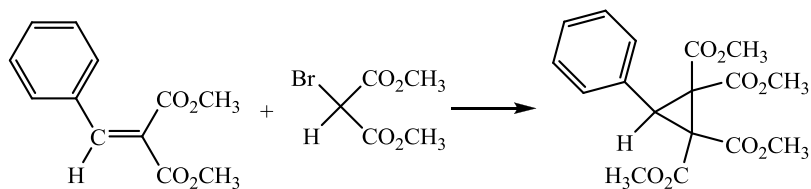
Схема 70



Методика. В бездиафрагменный электролизер с платиновым анодом и железным катодом, снабженный магнитной мешалкой и внешним охлаждением, помещали 5 ммоль 2-фенилпропантетраэфира, 4 ммоль иодида натрия и 20 мл метанола и проводили электролиз при постоянной плотности тока 20 мА/см², пропуская 3,2 F/моль электричества при 45 °C. После завершения электролиза метанол упаривали, остаток экстрагировали эфиром, промывали насыщенным раствором тиосульфата натрия, сушили сульфатом магния и эфир удаляли. Остаток перекристаллизовывали из смеси эфир-пентан. Выход 90%, т. пл. 85-86 °C (эфир-пентан) [87].

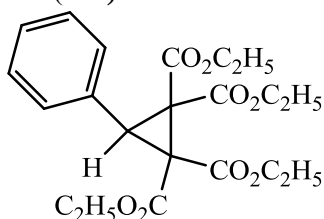
4. Получали взаимодействием монобромэфира и метилбензилиденмаланата, и последующей обработкой спиртовым раствором ацетата калия. Выход не указан, т. пл. 87 °C [88] (схема 71).

Схема 71



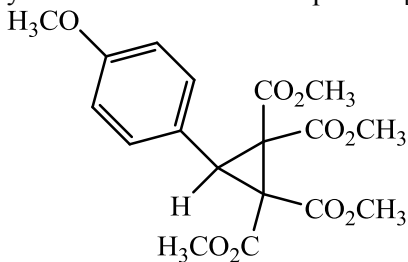
5. Получали совместным электролизом бензилиденмалоната, малонового эфира и медиатора – галогенида натрия.

Методика. Смесь метил бензилиденмалоната (14 ммоль), метилмалоната (14 ммоль) и бромида натрия (7 ммоль) в 20 мл метанола подвергали электролизу: Fe-катод, С-анод, постоянный ток плотностью 100 мА/см², 30 °С. Пропускали 4,0 F/моль электричества, выход 75 % [84]. По этой же методике циклопропан (**135**) с т. пл. 85-86 °С, был синтезирован в работе [86].



Тетраэтил-3-фенилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (136). ¹H ЯМР (CCl₄), δ, м.д.: 3,62 с; 1,11 т (J 7,1 Гц); 1,29 т (J 7,1 Гц); 4,01 кв (J 7,1 Гц); 4,19 кв (J 7,1 Гц); 7,3 м [79].

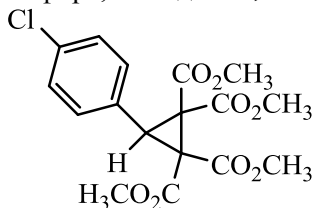
См. общую методику 13. Способ *а*, растворитель эфир, (M=Mg), выход 74%, т. кип. 165-170 °С (0,05 мм рт. ст.) [79]. Получение описано также в работе [73].



Тетраметил-3-(4-метокси-фенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (137). ИК (KBr), ν, см⁻¹: 1745, 1732, 1275, 1260, 1235. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ,

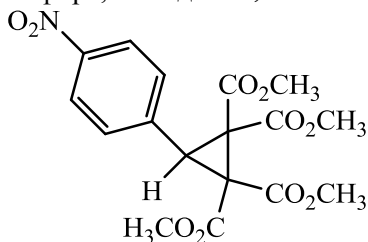
м.д.: 3,68 с; 3,72 с; 3,77 с; 3,82 с; 6,81 д (J 8 Гц); 7,35 д (J 8 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 39,78; 45,00; 52,82; 53,47; 55,18; 113,45; 122,65; 130,96; 159,10; 164,72; 167,04. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 380 (13) [M^+], 321 (47), 320 (41), 261 (100), 233(45), 151 (51) [62].

См. общую методику 11. Пропущено 3,6 F электричества на моль эфира, выход 72%, т. пл. 103-106 °C [62].



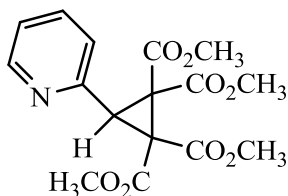
Тетраметил-3-(4-хлорфенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (138). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1747, 1732, 1275, 1260, 1235. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,68 с; 3,73 с; 3,82 с; 7,24 д (J 9 Гц); 7,40 д (J 9 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 39,42; 44,87; 52,94; 53,59; 128,15; 129,45; 131,24; 133,65; 164,55; 166,75. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 384 (3) [M^+], 327 (33), 325 (100), 265 (31), 237(45), 155 (32) [62].

См. общую методику 11. Пропущено 3,6 F электричества на моль эфира, выход 77%, т. пл. 92-94 °C [62].



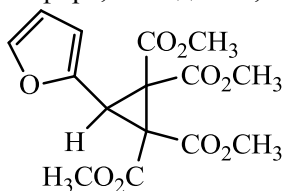
Тетраметил-3-(4-нитрофенил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (139). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1759, 1743, 1354, 1267, 1234. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,70 с; 3,82 с; 3,86 с; 7,66 (J 9 Гц); 8,16 д (J 9 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 39,21; 44,92; 53,18; 53,79; 123,10; 130,96; 138,53; 147,41; 164,43; 166,39. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 395 (2) [M^+], 337 (17), 336 (100), 248 (29), 166 (23), 59 (19) [62].

См. общую методику 11. Пропущено 3,6 F электричества на моль эфира, выход 76%, т. пл. 133-135 °C [62].



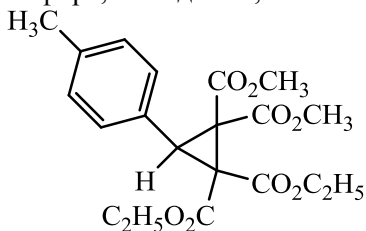
Тетраметил-3-(пирид-2-ил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (140). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1760, 1735, 1437, 1260, 1245. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,70 с, 3,82 с, 3,84 с; 7,1-7,3 м; 7,5-7,8 м; 8,4-8,5 м. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 40,11; 44,30; 52,82; 53,51; 122,57; 125,87; 135,80; 148,67; 151,07; 164,67; 166,71. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 351 (3) [M^+], 320(40) 292 (100), 260 (46), 233 (60), 202 (34) [62].

См. общую методику 11. Пропущено 3,6 F электричества на моль эфира, выход 66%, т. пл. 104-106 °C [62].



Тетраметил-3-(фур-2-ил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (141). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1759, 1739, 1337, 1261, 1217. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,62 с; 3,73 с; 3,80 с; 6,3-6,5 м; 7,4 уш.с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 32,62; 44,10; 53,06; 53,59; 110,56; 110,68; 142,40; 144,36; 163,94; 166,18. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 340 (31) [M^+], 281 (100), 249 (90), 221 (56), 193 (37), 111 (65) [62].

См. общую методику 11. Пропущено 3,2 F электричества на моль эфира, выход 67%, т. пл. 84-86 °C [62].

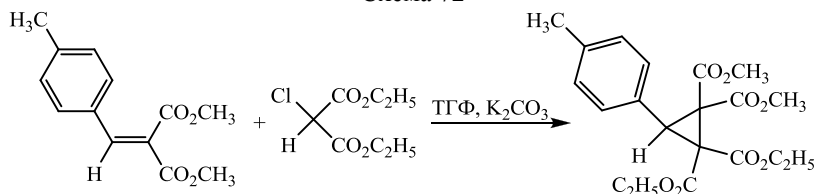


1,1-Диэтил 2,2-диметил 3-п-толилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбоксилат (142). ^1H ЯМР,

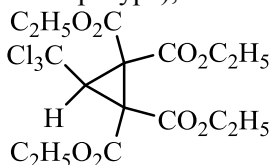
δ , м.д.: 1,17 т (J 7 Гц); 1,32 т (J 7 Гц); 2,3 с; 3,67 с; 3,75 с; 3,83 с; 4,13 кв (J 7 Гц), 4,28 (J 7 Гц), 7,07-7,33 (J 8 Гц).

Получали конденсацией метил бензилиденмалоната с хлормалоновым эфиром (схема 72).

Схема 72



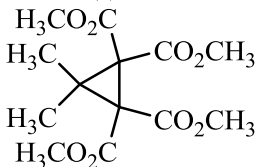
Методика. 3 ммоль галогенмалоната и 3 ммоль алкена растворяли 5 мл ТГФ. Затем добавляли 6 ммоль тонко измельченного K_2CO_3 , реакционную массу перемешивали при указанной температуре (ниже). После окончания реакции (контроль ТСХ) в реакционную массу добавляли 15 мл CH_2Cl_2 и фильтровали от примесей. Растворитель отгоняли, остаток перегоняли при пониженном давлении или перекристаллизовывали. Выход 88% (хлормалонат, 6 ч кипячение) и 50% (броммалонат, 2 ч комнатная температура), т. кип. 170-180 °С (1 мм рт. ст.). Выход 88% (хлормалонат, 6 ч кипячение) и 50% (броммалонат, 2 ч комнатная температура), т. кип. 170-180 °С (1 мм рт. ст.) [89].



Тетраэтил-3-(трихлорметил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (143). 1H ЯМР (CCl_4), δ , м.д.: 3,43 с; 1,32 т (J 7,1 Гц); 4,23 кв (J 7,1 Гц) [79].

1. См. общую методику 13. Способ а, растворитель эфир (М=Мg), выход 76%, т. кип. 155-157 °С (0,05 мм рт. ст.) [79].

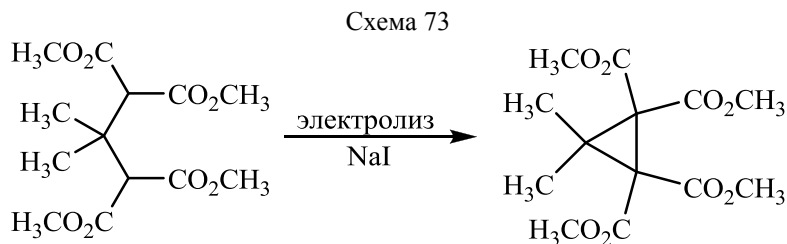
2. Соединение описано в работе [93].



Тетраметил-3,3-диметилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (144). 1H ЯМР, δ , м.д.: 1,52 с,

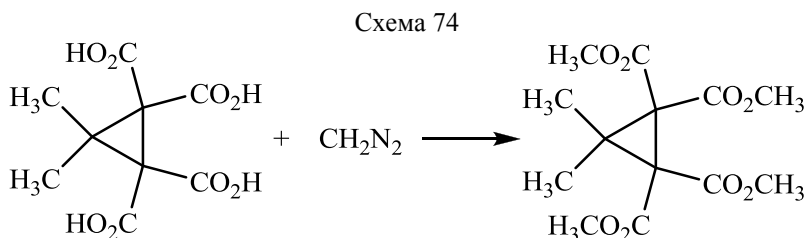
3,67 с. ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 19,06; 34,12; 46,08; 55,89; 165,84 [87].

1. Получен электрохимическим окислением тетраметил 2,2-диметил пропан-1,1,3,3-тетракарбоксилата (схема 73).

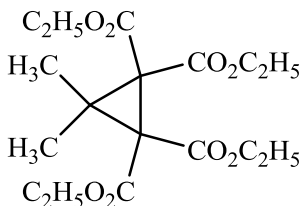


Методика. В бездиафрагменный электролизер с платиновым анодом и железным катодом, снабженный магнитной мешалкой и внешним охлаждением, помещали 5 ммоль пропантетраэфира, 4 ммоль иодида натрия и 20 мл метанола и проводили электролиз при постоянной плотности тока 20 mA/cm^2 , пропуская 5,5 F/моль электричества при 45 °С. После завершения электролиза реакционную смесь охлаждали, осадок отфильтровывали и промывали охлажденным метанолом. Выход 91%, (83% по току), т. пл. 156-157 °С (метанол) [87].

2. Получали, используя в качестве исходного соединения 3,3-диметилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбоновую кислоту, алкилируя ее диазометаном (схема 74).



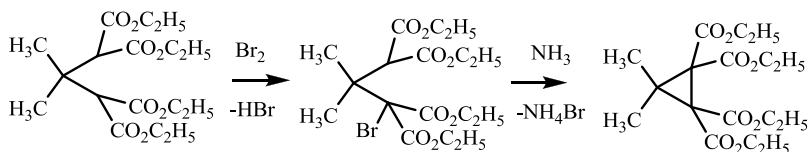
Методика. Циклопропан-1,1,2,2-тетракарбоновую кислоту 0,98 г (4 ммоль) метилировали диазометаном, выход 0,96 г (80%), т. пл. 154,5-155 °С [90].



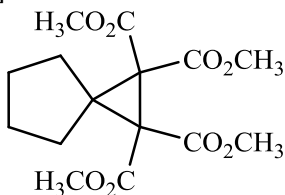
Тетраэтил-3,3-диметилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (145).

Получали (схема 75) циклизацией тетраэтил 2,2-диметилпропан-1,1,3,3-тетракарбоксилата последовательной обработкой бромом, затем водным раствором аммиака.

Схема 75



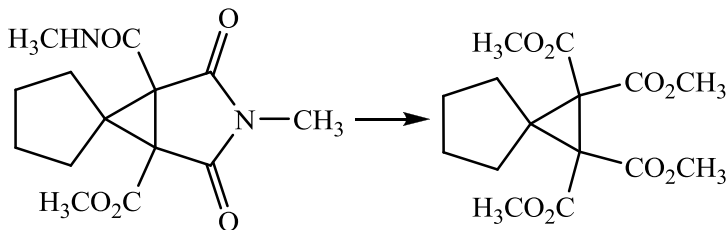
После отгонки растворителя перегоняли при пониженном давлении, отбирая фракцию с т. кип. 188-190 °С (10 мм рт. ст.) [93].



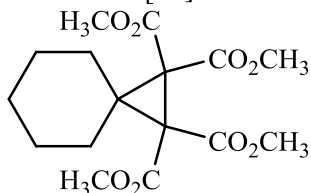
Тетраметил спиро[2.4]гептан-1,1,2,2-тетракарбоксилат (146) ^1H ЯМР (CCl_4), δ , м.д.: 6,45 с; 8,1-8,4 м.

Получали из соответствующего тетратианоциклопропана (схема 76).

Схема 76

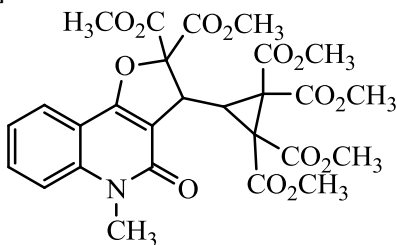


Методика. Раствор 1,47 г (5 ммоль) бицикла в 13 мл 10% гидроксида натрия и 20 мл метанола кипятили с обратным холодильником 30 мин, охлаждали, метанол удаляли на роторном испарителе, остаток экстрагировали 6 ч эфиром на непрерывном экстракторе. Водный раствор подкисляли хлороводородной кислотой и снова экстрагировали эфиром 36 ч. Выпаривали эфир, остаток растворяли в этилацетате и обрабатывали эфирным раствором диазометана. Полученный продукт перекристаллизовывали из метанола, получили 1,04 г (63,1%) тетраэфира **(146)**, т. пл. 103-104 °С [91].



Тетраметил спиро[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбоксилат (147).

Получали аналогично **(146)** из соответствующего тетрацианоциклопропильного производного, т. пл. 114,5-117 °С (разл.) [92].

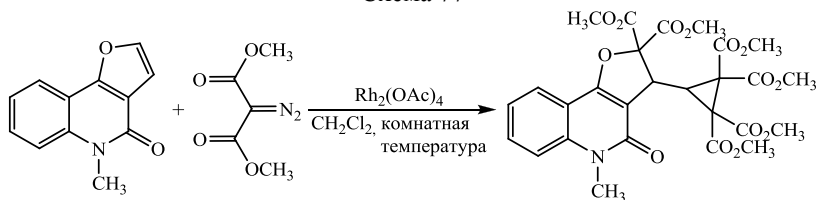


Тетраметил 3-(2,2-бис (метоксикарбонил)-5-метил-4-оксо-2,3,4,5-тетрагидрофуоро[3,2-с]хинолин-3-ил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбоксилат (148).

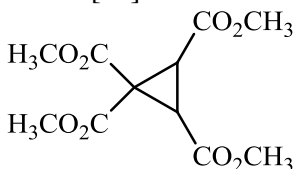
ИК (KBr), ν , см^{-1} : 3460, 3007, 2954, 1752, 1666, 1638, 1433.
 ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 2,61 д (J 11,0 Гц); 3,66 с; 3,73 с; 3,82 с; 3,87 с; 3,95 с; 3,78 с; 5,15 д (J 11,0 Гц); 7,28 м; 7,37 д (J 8,5 Гц); 7,63 т (J 7,5 Гц), 7,88 д, (J 8,0 Гц).

Получали взаимодействием производного фурана с диазомалоновым эфиром при катализе родийацетатом (схема 77).

Схема 77



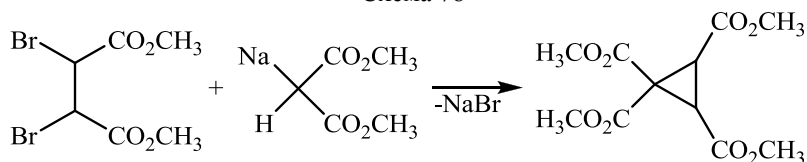
К раствору 100 мг (0,50 ммоль) фурухинолина и 5 мг (0,01 ммоль) диридия тетраацетата в 2,5 мл дихлорметана в атмосфере азота добавляли раствор 293 мг (1,85 ммоль) диметил диазомалоната в 0,5 мл дихлорметана в течение 3 ч с последующим перемешиванием при комнатной температуре в течение 17 ч (контроль ТСХ). Технический продукт отфильтровывали через слой силикагеля, промывали этилацетатом (220 мл), сушили сульфатом магния и концентрировали в вакууме. Осаток хроматографировали (флеш-хроматография, этилацетат-гексан 1:1), получали 180 мг бесцветного масла, являющегося смесью двух продуктов в соотношении 1:3, где целевой циклопропан в меньшинстве. Масло хроматографировали (высокоэффективная жидкостная хроматография с обращенной фазой, метанол:вода 7:3), получая каждое вещество в аналитически чистом виде, т. пл. 199 °C [94].



Тетраметил циклопропан-1,1,2,3-тетракарбоксилат (149).

1. Впервые был синтезирован Бюхнером в 1895 г. взаимодействием натрий малонового эфира с метиловым эфиром дибромянтарной кислоты (схема 78).

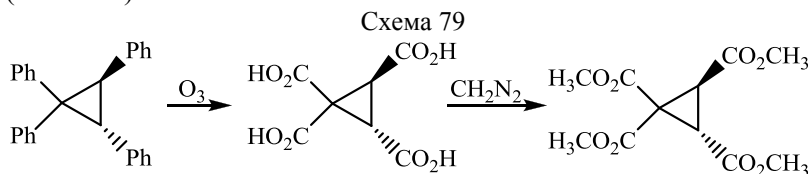
Схема 78



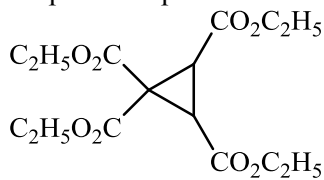
Методика. Дибромметилловый эфир янтарной кислоты (38 г) добавляли в раствор метилмалоната (33 г) и натрия (5,7 г) в абсолютном метаноле (70 мл). Поддерживали температуру реакционной смеси не выше 30 °С. Очищали продукт перегонкой, отбирая фракцию 220-230 °С (40 мм рт. ст.). Получали масло, которое закристаллизовалось, т. пл. 85 °С [95]. Аналогично был получен с использованием метилового эфира броммалеиновой кислоты.

2. Был получен взаимодействием натрийметилмалоната, метил дибромсукцинната и метил броммалеината в работе [96]. Там же было установлено, что образуется *транс*-изомер. То, что образуется *транс*-изомер доказали превращением тетраэфира (**149**) в соответствующую кислоту и разделением ее на энантиомеры (через образование солей с бруцином).

3. Был получен из *транс*-1,1,2,3-тетрафенилциклопропана (схема 79).



Вначале тетрафенилциклопропан подвергали окислительно-му озонлизу в 95%-й уксусной кислоте, а затем без выделения циклопропантетракарбоновых кислот этерифицировали диазометаном [97].



Тетраэтил циклопропан-1,1,2,3-тетракарбоксилат (150**).**

Впервые соединение описано в работе [98].

Получали аналогично тетраметилового эфиру циклопропан-1,1,2,3-тетракарбоновой кислоты взаимодействием натрий малонового эфира с диэтил дибромсукцинатом или диэтил броммалеинатом [99].

Методика. К охлажденному ледяной водой и защищенному от прямого солнечного света раствору 50 г этилового эфира ма-

леиновой кислоты в чистом сухом эфире добавляли по каплям 46,5 г сухого брома. В конце реакции (светло-желтый цвет реакционной смеси) эфирный раствор промывали серной кислотой, затем раствором карбоната натрия и в конце водой. Эфир выпаривали, остаток перегоняли при пониженном давлении, получали этил 2,3-дибромсукциннат – масло кипящее без разложения при 137-138 °С (11 мм рт. ст.).

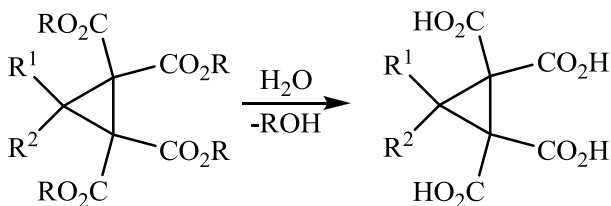
Натрий (5 г) растворяли в абсолютном спирте (80 мл), смешивали с малоновым эфиром при внешнем охлаждении ледяной водой и затем добавляли порциями диэтил дибромсукциннат (36 г), поддерживая температуру не выше 5 °С. Смесь выдерживали час, затем кипятили на водяной бане 30 мин, реакционную смесь выливали в воду, выделившееся масло экстрагировали эфиром, эфир выпаривали, остаток фракционировали при 11 мм рт. ст., отбирали три фракции, из которых третья перегонялась в интервале 180-200 °С, бесцветное масло – тетраэфир (**150**), т. кип. 187 °С при 11 мм рт. ст. [96].

4. Тетракарбоновые кислоты

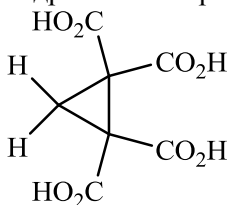
Циклопропантетракарбоновые кислоты – это производные циклопропана, замещенные четырьмя карбоксильными группами и другими заместителями не ЭАГ – алкильными или арильными. Для этих соединений возможны два позиционных изомера – с 1,1,2,2- и 1,1,2,3-расположением карбоксильных групп. 1,1,2,3-циклопропанкарбоновая кислота может существовать в виде двух диастереомеров – *цис* и *транс*, причем *транс*-изомер хирален и может быть разделен на энантиомеры. Известны двенадцать производных циклопропана, замещенных четырьмя карбоксильными группами, из которых только одна *транс*-циклопропан-1,1,2,3-тетракарбоновая кислота.

Основной метод синтеза циклопропантетракарбоновых кислот заключается в гидролизе соответствующих циклопропантетракарбоксилатов (схема 80), который осуществляют при катализе как кислотами, так и щелочами.

Схема 80



Известны также примеры получения циклопропантетракарбонатов гидролизом тетрацианоциклопропанов.



Циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонная кислота (151). ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 2,23 с. ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3300-2500, 1725, 1420, 1275. ^1H ЯМР (ацетон- d_6), τ , м.д.: -0,9 с; 7,87 с [64].

Получали гидролизом циклопропантетракарбоксилатов.

1. *Методика.* Тетраэтильный эфир гидролизovali кипячением с 10%-м этанольным раствором гидроксида калия. Этанол выпаривали на водяной бане и к остатку добавляли разбавленную хлороводородную кислоту. Полученный раствор выпаривали досуха на водяной бане, остаток быстро экстрагировали кипящим ацетоном. Ацетоновые вытяжки объединяли и концентрировали до небольшого объема и оставляли кристаллизоваться. Получали почти чистую тетракарбонную кислоту с выходом 81 %. После перекристаллизации из ацетона т. пл. 205-210 °С (разл.) [71].

2. *Общая методика 14*

К раствору 0,01 моль тетраэфира в 5 мл спирта прибавляли раствор 0,08 моль карбоната калия (двойной избыток от теоретически рассчитанного) в 10 мл воды. Смесь перемешивали в течение 24 ч при 70 °С. Далее, после охлаждения реакционную массу экстрагировали эфиром, органический слой отбрасывали, водный подкисляли холодной хлороводородной кислотой. Воду отгоняли на вакууме, остаток экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния, эфир отгоняли, в результате чего выкристал-

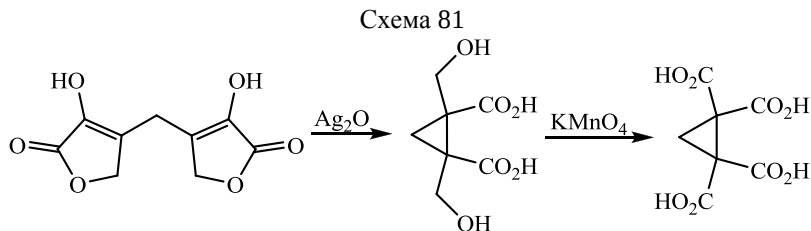
лизывается тетракислота. Для тетракислоты (**151**) выход 77%, т. пл. 224 °С [79].

3. *Методика.* Растворы 2,0 г (6,05 моль) тетраэтил циклопропан-1,1,2,2-тетракарбоксилата в 10 мл глима и 2,29 г (13,4 моль) гидроксида бария в 280 мл воды смешивали и кипятили с обратным холодильником 2 ч (до тех пор, пока реакционная смесь не стала слабо основной). В течение этого времени образовывался осадок нерастворимой бариевой соли тетракислоты. Раствор подкисляли 0,25 М серной кислотой до pH около 2. Сульфат бария отделяли фильтрованием, а фильтрат выпаривали досуха (на ротаторном испарителе) и остаток – белое кристаллическое вещество – растворяли в горячем метилэтилкетоне. Концентрировали, охлаждали и добавляли *n*-гексан, получили 0,66 г (50%) тетракислоты (**151**), т. пл. 190-200 °С, разложение с выделением CO₂ [64].

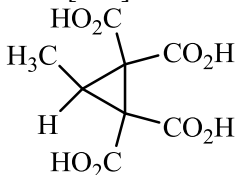
4. *Методика.* Смесь 0,150 г (0,5 ммоль) диизопропилиден 1,1,2,2-циклопропантетракарбоксилата и 2,5 мл концентрированной хлороводородной кислоты в 17,5 мл воды нагревали 19 ч на кипящей водяной бане. Небольшое количество нерастворенного остатка отделяли фильтрацией, фильтрат концентрировали в вакууме до сухого остатка. Остаток перемешивали в 75 мл эфира, нерастворимый осадок отделяли, фильтрат концентрировали до сухого остатка, получили белое кристаллическое вещество 0,069 г (63%), т. пл. 180-187 °С (разл.) [101]. В этой статье также описан щелочной гидролиз диизопропилиден 1,1,2,2-циклопропантетракарбоксилата до тетракарбоновой кислоты (**151**).

5. Синтез (**151**) гидролизом тетраэфиров описан в работах [60, 65, 69, 75, 77]. В них тетракислота получена гидролизом тетраэтилового эфира под действием концентрированной хлороводородной кислоты, т. пл. 218-220 °С (разл.) [77], т. пл. 205-210 °С (разл.) [75]; т. пл. >200 °С (разл.) [60]; т. пл. 215 °С (разл.) [65]; т. пл. 218-220 °С (разл.) [76]. В работе [69] кислота (**151**) получена в смеси с другими веществами и не выделялась в индивидуальном состоянии.

6. Один из методов получения – окисление тетраметилendioксалиловой-1,3-кислоты (схема 81).

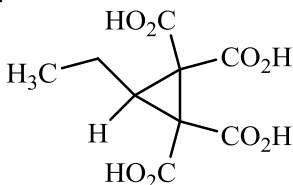


Автор в работе устанавливает строение тетраметилендиоксалиловой-1,3-кислоты (продукта конденсации формальдегида с пировиноградной кислотой), в том числе путем превращения ее в циклопропантетракарбоновую кислоту, уже известную к этому времени [100].



3-Метилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбоновая кислота (152). ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 2,50 кв (J 6,6 Гц); 1,38 д (J 6,6 Гц).

См. общую методику 14. Выход 99%, т. пл. 236 °С (разл.) [79].



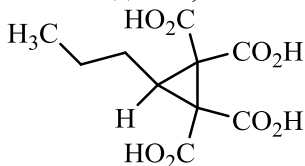
3-Этилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбоновая кислота (153). ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 2,42 т (J 7,3 Гц), 1,75 кв (J 7,3 Гц), 1,02 д (J 7,3 Гц).

1. См. общую методику 14. Выход 81%, т. пл. 168 °С (разл.) [79].

2. Получали гидролизом тетрацианоциклопропильного производного.

Методика. 10 г 3-этилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрила кипятили с обратным холодильником в 50 мл концентрированной хлороводородной кислоты 8 ч. После охлаждения над прозрачной смесью образовалась большая масса кристаллов. Кристаллы промывали небольшим количеством

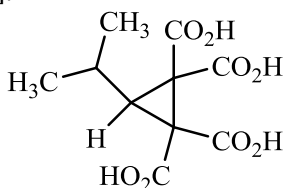
ледяной воды, тетракислоту отделяли от хлорида аммония экстракцией абсолютным спиртом. При выпаривании спирта получили продукт, который перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Выход 25%, т. пл. 286 °С (разл.) [13].



3-Пропилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбоновая кислота (154). ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 2,50 т (J 7,1 Гц); 2,4 м; 1,2 м; 1,2 т (J 7,1 Гц).

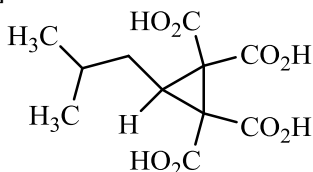
1. См. общую методику 14. Выход 95%, т. пл. 162 °С (разл.) [79].

2. Получали аналогично тетракислоте (153) из пропилтетрацианоциклопропана с невысоким выходом, т. пл. 271 °С [13].



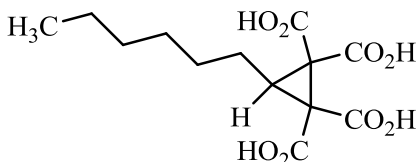
3-Изопропилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбоновая кислота (155). ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 2 м; 2,5 м; 1,12 д (J 7,0 Гц).

См. общую методику 14. Выход 96%, т. пл. 172 °С (разл.) [79].



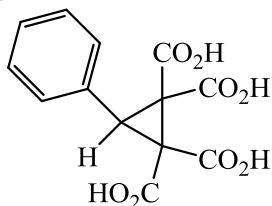
3-Изобутилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбоновая кислота (156). ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 2,55 т (J 7,0 Гц); 1,90 д (J 6,0 Гц); 1,5 м; 1,2 м; 1,00 д (J 6,0 Гц).

См. общую методику 14. Выход 99%, т. пл. 161 °С (разл.) [79].



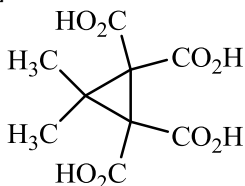
3-*n*-Гексилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбоновая кислота (157). ^1H ЯМР (D_2O), δ , м.д.: 2,46 т (J 7,0 Гц); 1 м; 2,1 м; 0,88 т (J 7,0 Гц).

См. общую методику 14. Выход 95%, т. пл. 163 °С (разл.) [79].



3-Фенилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбоновая кислота (158). ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 3,87 с, 6,84 с.

См. общую методику 14. Выход 72%, т. пл. 223 °С (разл.) [79].

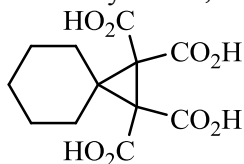


3,3-Диметилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбоновая кислота (159).

Получали гидролизом диметилтетрацианоциклопропана.

Методика. Раствор 1,34 г (5 ммоль) диметилтетрацианоциклопропана в 13 мл 10%-го раствора гидроксида натрия и 20 мл метанола кипятили с обратным холодильником 30 мин, затем охлаждали, спирт удаляли выпариванием при пониженном давлении. Остаток экстрагировали эфиром 6 ч на непрерывном экстракторе. Экстракт отделяли, а водный раствор подкисляли хлороводородной кислотой и вновь экстрагировали на непрерывном экстракторе в течение 36 ч. Эфирный экстракт сушили безводным сульфатом натрия, разбавляли 10 мл этилацетата. Оса-

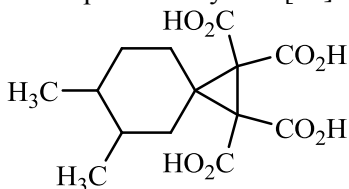
док отделяли и перекристаллизовывали из смеси этилацетат-пентан. Получили 0,87 г (70,7%), т. пл. 166-169 °С [90].



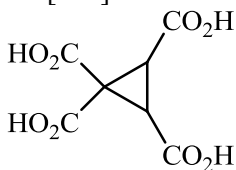
Спиро[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбоновая кислота (160).

Получали гидролизом 1'-метоксикарбонил-5'-метилкарбамоил-2'.4'-диоксо-N-метил-спиро(циклогексан-1.6'-[3]азабицикло[3.1.0]гексана) (его в свою очередь получали многостадийным синтезом исходя из 3,3-пентаметилентетрацианоциклопропана [91]).

Методика. Раствор 11 г 1'-метоксикарбонил-5'-метилкарбамоил-2'.4'-диоксо-N-метил-спиро(циклогексан-1.6'-[3]азабицикло[3.1.0]гексана) в 145 мл метанола и 95 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия кипятили с обратным холодильником на водяной бане в течение 30 мин, затем метанол отгоняли на роторном испарителе. Остаток подкисляли концентрированной соляной кислотой, экстрагировали эфиром 12 ч на аппарате Кучера – Стеудела (Kutscher – Steudel). После отгонки эфира конечное соединение выделяется в виде желтоватого масла, которое не кристаллизуется [92].



5,6-Диметилспиро[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбоновая кислота (161). Соединение описано в работе [102].



Циклопропан-1,1,2,3-тетракарбоновая кислота (162).

Известен только *транс*-изомер тетракислоты (**162**). Получали ее гидролизом тетраметилового и тетраэтилового эфиров. Впервые описана в работе [98], т. пл. 192 °С, а затем была получена более чистая тетракислота, т. пл. 196-198 °С [95, 96].

Методика. Тетраэфир кипятили с соляной кислотой, при охлаждении выкристаллизовывался дигидрат (т. пл. 100 °С). Сушили осторожным нагреванием до 110-115 °С в течение 3 ч, получили тетракислоту, т. пл. 198-200 °С (декарбоксилирование).

Разделение на энантиомеры. Тетракарбоновую кислоту (18 г) растворяли в горячей воде (500 мл) и перемешивали с бруцином (140 г), затем нагревали на водяной бане, после чего избыточный бруцин отфильтровывали, раствор охлаждали. Бруциновую соль, которая выделилась при охлаждении, отфильтровывали и перекристаллизовывали из 500 мл воды, отбирая осадки при 68 °С и 45 °С, промывая их теплой водой. Эти соли несколько раз перекристаллизовывали аналогичным способом, пока не получили постоянную величину угла вращения плоско поляризованного света $[\alpha]_D^{18} = 43,01^\circ$ (6,1% в хлороформе). Соль бруцина разрушали аммиаком, после выделения аммонийной соли ее обрабатывали рассчитанным количеством соляной кислоты, сушили досуха, остаток обрабатывали тщательно высушенным ацетоном, экстракт держали в вакууме над оксидом фосфора, остаток перекристаллизовывали из воды, т. пл. 195-196 °С $[\alpha]_D^{18} = 1,40^\circ$ (0,65% в воде).

Другой метод основан на гидролизе триэтил 1,2,3-трицианоциклопропан-1,2,3-трикарбоксилата, т. пл. 200 °С (декарбоксилирование) [103], а затем теми же авторами при гидролизе тетраэтил 2,3-дицианоциклопропан-1,1,2,3-тетракарбоксилата, 190-200 °С [104].

5. Циклопропаны, замещенные тремя сложноэфирными группами и одной цианогруппой

В литературе описаны семнадцать производных циклопропана, замещенных тремя сложноэфирными и одной цианогруппой, и два представителя цианоциклопропантрикарбоновых кислот. Все приведенные методы синтеза основаны на применении стратегии **В**, причем в качестве двухуглеродного фрагмента

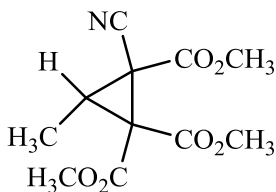
вводят активированный двумя ЭАГ алкен, и реакция на первом этапе по существу является вариантом присоединения по Михаэлю. Цианогруппа в зависимости от метода может входить в состав как алкена, так и метиленактивного соединения, но выходы целевых циклопропанов существенно выше, если цианогруппа входит в состав алкена. Всего предложено два основных подхода к синтезу.

Первый состоит в проведении электролиза смеси активированного алкена с метиленактивным соединением в спирте в присутствии медиатора – галогенида щелочного металла. Выходы циклопропановых производных, полученных этим способом, высокие, к недостаткам следует отнести необходимость в электрохимическом оборудовании.

Второй метод – металлорганический синтез, в реакцию вводят активированный алкен и цинкорганическое производное, полученное *in situ* из цинка и диброммалонового эфира.

В обоих методах теоретически возможно образование диастереомеров по взаимному положению сложноэфирной группы и алкильного заместителя, однако как указывают авторы, преимущественно образуются *транс*-изомеры, то есть цианогруппа и алкильный заместитель находятся по одну сторону.

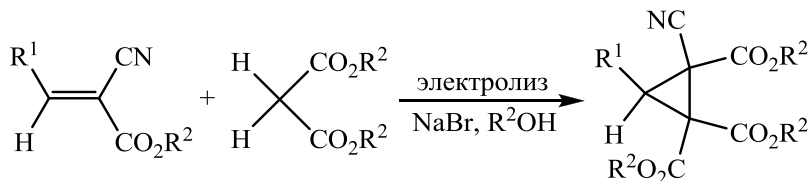
Ниже приводятся структуры, характеристики и методы синтеза известных производных цианоциклопропантрикарбоновой кислоты.



Триметил 3-метил-2-цианоциклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (164). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2256, 1756, 1744, 1444, 1240. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,45 д (J 6,7 Гц); 2,67 кв (J 6,7 Гц); 3,70 с; 3,79 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 9,6; 31,0; 31,8; 47,0; 53,61; 53,8; 54,4; 112,6; 163,2; 164,4; 164,9. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 255 (2) [M^+], 224 (8), 196 (51), 164 (32), 137 (7), 92 (11), 59 (100). Структура доказана методом РСА монокристалла.

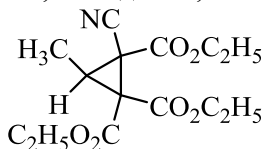
Получали совместным электролизом метил этилиденциан-ацетата с метил малоновым эфиром в спирте в присутствии медиатора – бромида натрия (схема 82, $R^1=R^2=CH_3$).

Схема 82



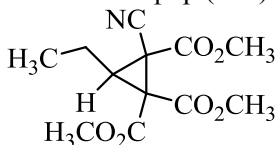
Общая методика 15

Раствор алкилиденцианоацетата (10 ммоль), малоната (10 ммоль) и бромида натрия (7 моль) в метаноле или этаноле подвергали электролизу в бездиафрагменной цилиндрической ячейке, снабженной графитовым анодом и железным катодом (площадь электродов 5 см^2) при 5°C и постоянной плотности тока 100 мА/см^2 , пропуская определенное количество электричества. Обычно продукт реакции частично выкристаллизовывался из реакционной смеси. Выпавший циклопропан отфильтровывали, промывали холодным этанолом. Фильтрат упаривали и экстрагировали хлороформом. Хлороформ отгоняли, полученный остаток кристаллизовали из смеси ацетон-гексан, получали дополнительное количество циклопропана. Для (**164**) пропускали 2,6 F/моль, выход 85%, т. пл. $87\text{--}89^\circ\text{C}$ [86, 105].



Триэтил 3-метил-2-цианоциклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (165).

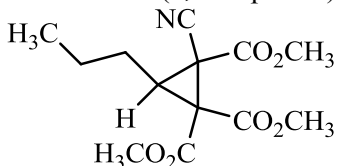
Этиловый эфир (**165**) описан в работе [109].



Триметил 3-этил-2-цианоциклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (166). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2252, 1755, 1748, 1436, 1238. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,03 т (J 7,3 Гц); 1,68–1,84 м; 2,61 т (J 7,3 Гц); 3,72 с; 3,81 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.:

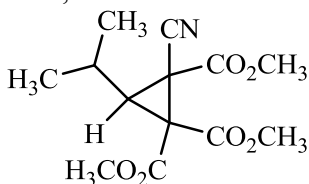
12,2; 18,0; 30,4; 38,2; 46,8; 53,5; 53,7; 54,3; 112,5; 163,25; 164,4; 164,8. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 269 (5) [M^+], 238 (12), 210 (63), 178 (57), 146 (29), 133 (37), 59 (100).

См. общую методику 15. Пропускали 2,7 F/моль электричества. Очищали вакуумной дистилляцией. Бесцветное масло, т. кип. 131-143 °С (0,1 мм рт. ст.), выход 79% [86, 105].



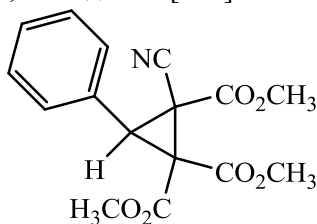
Триметил 3-*n*-пропил-2-цианоциклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (167). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2252, 1748, 1742, 1436, 1236. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 0,98 т (J 7,3), 1,46-1,58 м; 1,73-1,83 м; 2,62 т; 3,73 с; 3,82 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 13,3; 21,2; 26,2; 30,4; 36,7; 46,6; 53,4; 53,5; 54,2; 112,6; 163,3; 164,4; 164,9. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 283 (2) [M^+], 252 (17), 224 (71), 192 (65), 160 (28), 132 (88), 59 (100).

См. общую методику 15. Пропускали 2,7 F/моль электричества. Очищали вакуумной дистилляцией. Бесцветное масло, выход 75%, т. кип. 130-142 °С (0,08 мм рт. ст.) [86, 105].



Триметил 3-*изо*-пропил-2-цианоциклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (168).

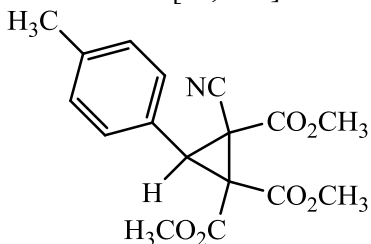
См. общую методику 15. Пропускали 3,0 F/моль электричества, выход 74% [105].



Триметил 3-фенил-2-цианоциклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (169). ^1H ЯМР (CD_3CN), δ , м.д.: 3,70 (с, 3H, CH_3O), 3,79 с; 3,88 с; 3,96 с; 7,38 м. ^{13}C ЯМР

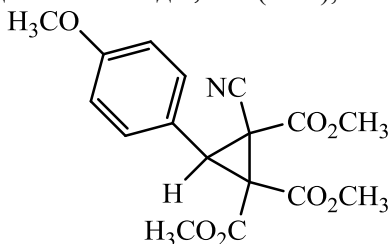
(CDCl₃), δ , м.д.: 30,6; 39,6; 47,7; 53,5; 53,7; 54,5; 112,4; 128,5; 128,7; 128,8; 129,3; 162,7; 164,27; 164,8. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 317 (8) [M^+], 286 (9), 258 (100), 198 (71), 121 (52), 59 (72). ИК (KBr), ν , см⁻¹: 2252, 1772, 1756, 1436, 1232.

См. общую методику 15. Пропускали 3,0 F/моль электричества. После выпаривания реакционной смеси чистили флеш-хроматографией, белое кристаллическое вещество. Выход 92%, т. пл. 140-142 °С [86, 105].



Триметил 3-(4-толил)-2-цианоциклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (170). ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 2,34 с; 3,72 с; 3,83 с; 3,89 с; 3,91 с; 7,18 д (J 8,3 Гц); 7,25 д (J 8,3 Гц). ¹³C ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 21,0; 30,5; 39,4; 47,6; 53,4; 53,6; 54,4; 112,4; 127,0; 128,2; 129,4; 138,5; 162,6; 164,2; 164,8. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 331 (13) [M^+], 300 (7), 272 (68), 212 (100), 135 (52), 59 (76). ИК (KBr), ν , см⁻¹: 2252, 1756, 1748, 1436, 1232.

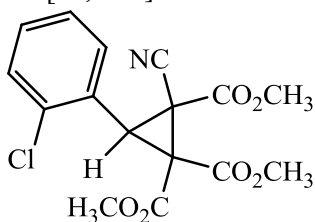
См. общую методику 15. После выпаривания реакционной смеси чистили флеш-хроматографией, белое кристаллическое вещество. Выход 2,75 г (83%), т. пл. 72-74 °С [86].



Триметил 3-(4-метоксифенил)-2-цианоциклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (171). ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 3,72 с; 3,80 с; 3,82 с; 3,87 с; 3,91 с; 6,88 д (J 8,2 Гц); 7,29 (J 8,2 Гц). ¹³C ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 30,7; 39,3; 47,8; 53,5; 53,7; 54,5; 55,2; 112,5; 114,2; 124,2; 129,7; 159,7; 162,7; 164,3; 164,8. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 347 (57) [M^+], 316 (3),

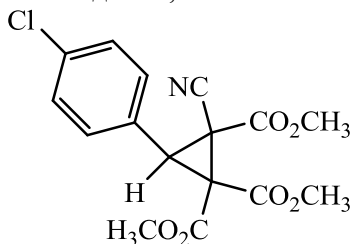
288 (13), 228 (100), 170 (39), 151 (38), 59 (82). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2252, 1756, 1752, 1440, 1240.

См. общую методику 15. Пропускали 2,4 F/моль электричества. Белое кристаллическое вещество, выход 87%, т. пл. 110-112 °C [86, 105].



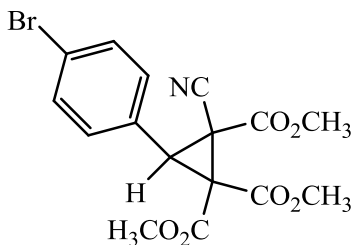
Триметил 3-(2-хлорфенил)-2-цианоциклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (172). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,78 с; 3,83 с; 3,88 с; 3,94 с; 7,25-7,48 м. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 31,4; 38,6; 47,4; 53,6; 53,7; 54,7; 112,2; 127,1; 127,5; 129,9; 130,1; 134,9; 162,9; 164,2; 164,8. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 351 (8) [M^+], 320 (7), 292 (100), 232 (36), 155 (33), 59 (89). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2256, 1760, 1748, 1440, 1236.

См. общую методику 15. Пропускали 3,0 F/моль электричества. Выход 81%, т. пл. 97-99 °C [86, 105].



Триметил 3-(4-хлорфенил)-2-цианоциклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (173). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,76 с; 3,84 с; 3,87 с; 3,93 с; 7,23-7,45 м. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 30,5; 38,6; 47,5; 53,5; 53,6; 54,6; 112,1; 127,7; 129,0; 129,8; 134,8; 162,4; 164,0; 164,5. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 351 (M^+ , 8), 320 (6), 292 (72), 232 (51), 174 (21), 155 (36), 59 (100). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2256, 1756, 1744, 1440, 1232.

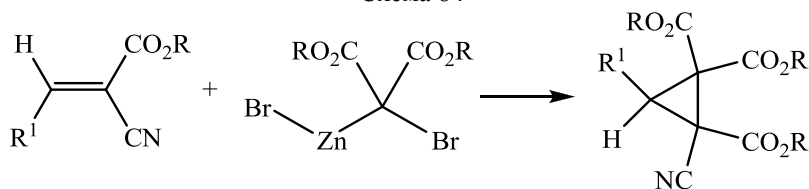
См. общую методику 15. Выход 87%, т. пл. 73-75 °C [86].



Триметил 3-(4-бромфенил)-2-цианоциклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (174). ИК, ν , см^{-1} : 1730, 2235. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 3,66 с; 3,77 с; 3,83 с; 3,87 с; 7,15 д; 7,45 д [106].

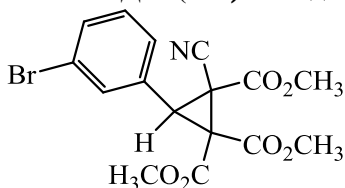
Получали взаимодействием арилиденцианоацетата с цинкорганическим производным, синтезируемым *in situ* из диброммалонового эфира (схема 83, $\text{R}^1=4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$).

Схема 84



Общая методика 16

К 2 г измельченного в мелкую стружку цинка, 7 мл эфира и 14 мл ТГФ добавляли 0,024 моль диалкилового эфира диброммалоновой кислоты. Смесь нагревали до начала кипения, после чего реакция шла самостоятельно. После окончания реакции смесь кипятили 5 мин, охлаждали, декантировали с цинка в колбу, содержащую 0,02 моль арилиденпроизводного и 1,5 мл ГМФТА, и кипятили 60 мин. Затем охлаждали, гидролизовали 5%-й уксусной кислотой, продукт реакции экстрагировали бензолом, отгоняли растворители и остаток перекристаллизовывали из метанола. Для (174) выход 68%, т. пл. 92-93 °С [106].

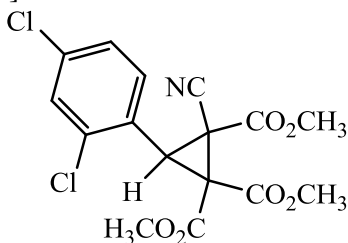


Триметил 3-(3-бромфенил)-2-цианоциклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (175). ИК (KBr), ν ,

см⁻¹: 2268, 1756, 1746, 1440, 1232. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 3,73 с; 3,80 с; 3,87 с; 3,89 с; 7,20-7,33 м; 7,40-7,50 м. ¹³C ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 30,4; 38,4; 47,3; 53,6; 53,7; 54,6; 111,9; 122,4; 128,1; 130,3; 131,46; 131,53; 131,7; 162,4; 163,8; 164,4. Масс (70 эВ), *m/z* (*I*_{отн}, %): 397 (15) [M⁺], 395 (14) [M⁺], 364 (3), 366 (2), 338 (61), 336 (78), 278 (28), 276 (34), 201 (25), 199 (27), 59 (100) [86].

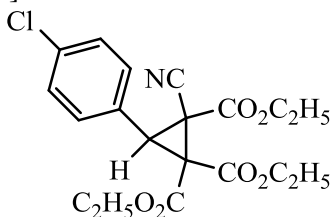
1. См. общую методику 15. Желтый кристаллический порошок. Выход 98%, т. пл. 89-91 °С [86].

2. См. общую методику 16. Выход 65%, т. пл. 104-106 °С [106].



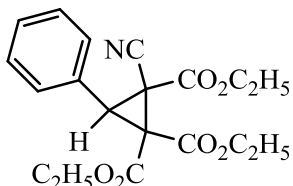
Триметил 3-(2,4-дихлорфенил)-2-цианоциклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (176). ИК, ν, см⁻¹: 1735, 2245. ¹H ЯМР, δ, м.д.: 3,78 с; 3,81 д (*J* 1,0 Гц); 3,83 с; 3,94 с; 7,29 дд (*J* 8,4; 2,0 Гц); 7,34 дд (*J* 8,4; 1,0 Гц); 7,46 д (*J* 2,0 Гц) [106].

См. общую методику 16. Выход 66%, т. пл. 116-117 °С [106].



Триэтил 3-(4-хлорфенил)-2-цианоциклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (177). ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1,08 т (*J* 7,1 Гц), 1,24 т (*J* 7,1 Гц), 1,35 т (*J* 7,1 Гц), 3,91 с; 4,15-4,45 м; 7,20-7,45 м. ¹³C ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 13,47; 13,53; 13,8; 33,1; 38,2; 46,7; 62,8; 62,9; 64,1; 112,4; 128,9; 129,4; 129,9; 133,8; 163,4; 166,1; 167,5. Масс (70 эВ), *m/z* (*I*_{отн}, %): 393 (6) [M⁺], 348 (7), 320 (100), 246 (98), 202 (91), 174 (78), 169 (78). ИК (KBr), ν, см⁻¹: 2252, 1752, 1736, 1440, 1260.

См. общую методику 15. Очищали флеш-хроматографией (элюент – смесь этилацетат гексан 1:1), бесцветное масло. Выход 83% [86].

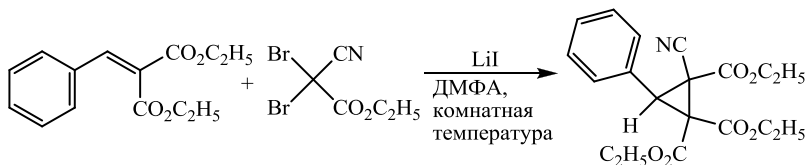


Триэтил 3-фенил-2-цианоциклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (178). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,12 т (J 7,1 Гц); 1,29 т (J 7,1 Гц); 1,38 т (J 7,1 Гц); 3,93 с; 4,12 кв (J 7,1 Гц); 4,20-4,45 м; 7,25-7,51 м. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 13,4; 13,6; 13,8; 30,6; 39,0; 47,7; 62,7; 62,8; 64,0; 112,5; 128,5; 128,6; 128,9; 129,6; 162,3; 163,7; 164,2. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 359 (3) [M^+], 314 (5), 286 (100), 258 (32), 212 (23), 140 (32), 105 (17). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2256, 1752, 1448, 1264, 1232.

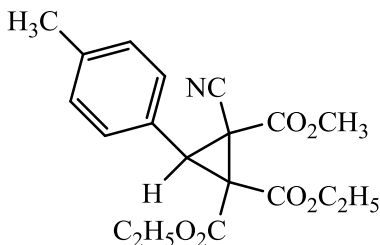
1. **См. общую методику 15.** Пропускали 3,0 F/моль электричества. Очищали дистилляцией в вакууме, бесцветное масло, выход 82% [86, 105].

2. Получали реакцией бензилиденмалонового эфира с дибромциануксусным эфиром в среде ДМФА в присутствии иодида лития (схема 84).

Схема 84



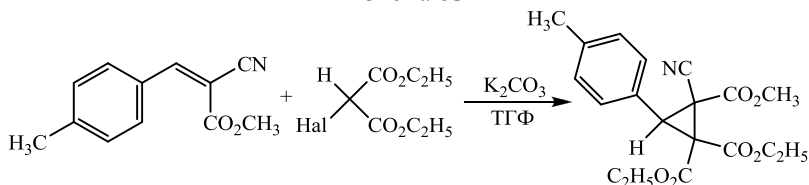
Методика. К смеси 162 мг (0,60 ммоль) этил дибромцианоацетата и 54 мг (0,40 ммоль) иодида лития в 1 мл ДМФА добавляли 149 мг (0,60 ммоль) бензилиденмалонового эфира и смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Продукт экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой и сушили сульфатом натрия. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток хроматографировали на силикагеле (элюент смесь гексан-этилацетат 2:1, затем этилацетат). Получили 52 мг (24%) белого вещества, (соотношение *цис*- и *транс*- изомеров 45:55) [58]. Этот же результат приведен в работе [107].



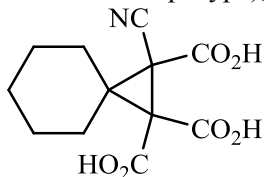
1,1-Диэтил-2-метил 2-циано-3-*p*-толилциклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (179). ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,1 т (J 7 Гц); 1,27 т (J 7 Гц); 2,3 с; 3,86 с; 3,86 с; 4,1 кв (J 7 Гц); 4,23 кв (J 7 Гц); 7,06 д (J 8 Гц); 7,23 д (J 8 Гц).

Соединение (179) – единственный представитель смешанного эфира метанола и этанола цианоциклопропантрикарбоновой кислоты. Был получен взаимодействием хлормалоната с активированным алкеном в ТГФ в присутствии карбоната калия (схема 85).

Схема 85

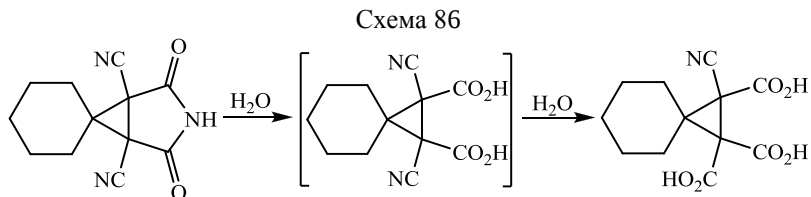


Методика. К раствору 3 ммоль хлормалоната и 3 моль алкена в 5 мл ТГФ добавляли 6 ммоль тонко измельченного K_2CO_3 . Реакционную массу перемешивали в течение определенного срока и при указанной в литературе температуре. Ход реакции контролировали с помощью ТСХ (этилацетат:гексан 20:80). После окончания реакции прибавляли 15 мл CH_2Cl_2 , фильтровали от неорганических примесей, растворитель отгоняли, остаток чистили перегонкой или перекристаллизацией. Выход 92% (10 ч комнатная температура), т. кип. 175-185 °С (1 мм рт. ст.) [89].

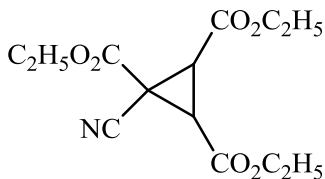


2-Цианоспиرو[2.5]октан-1,1,2-трикарбоновая кислота (180).

Получали гидролизом имида (схема 86).



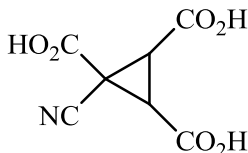
Методика. Имид гидролизовали избытком гидроксида калия несколько часов. После подкисления реакционной смеси выделили кислую калиевую соль. Соль кристаллизуется из спирта в виде игл с т. пл. 237 °С (декарбоксилирование). После обработки соляной кислотой была получена свободная цианоциклопропантрикар-боновая кислота. Кислота (**180**) кристаллизуется из воды в виде сросшихся в звезды призм, т. пл. 169 °С (с декарбоксилированием) [108].



Триэтил цианоциклопропан-
1,2,3-трикарбоксилат (181).

Получали взаимодействием натрий циануксусного эфира с диэтил 2,3-дибромсукцинатом. Образуется только *транс*-изомер.

Методика. Натрий (5 г) растворяли в абсолютном спирте (80 мл), смешивали с этил цианацетатом (25 г) и диэтилдибромсукцинатом (36 г), добавляя их при охлаждении ледяной водой по каплям и при постоянном перемешивании. Реакционную смесь выдерживали ночь, затем кипятили на водяной бане 1 ч, выливали в воду. Выделившееся масло экстрагировали эфиром, эфир отгоняли, остаток фракционировали, получили 26 г масла 200-205 °С (18 мм рт. рт.) [96].



транс-Цианоциклопропан-1,2,3-трикарбоновая кислота (182). Описана в работе [103] как продукт гидролиза триэтил 1,2,3-трицианоциклопропан-1,2,3-трикарбоксилата.

6. Циклопропаны, замещенные двумя цианогруппами и двумя сложноэфирными

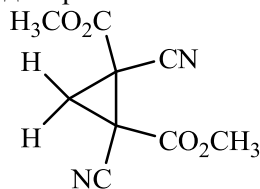
Для соединений с таким набором заместителей возможно существование нескольких позиционных изомеров. Это эфиры 1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоновой кислоты, 2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты, 2,3-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты и 3,3-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоновой кислоты. В первом случае возможно существование диастереомерии, связанной с относительным расположением циано- и сложноэфирной групп относительно друг друга и относительно третьего заместителя. Нередко в ходе синтеза образуется один из возможных стереоизомеров, как правило, наименее стерически затрудненный изомер с *транс*-расположением объемных заместителей. Однако чаще всего образуется смесь двух или более изомеров. Приведенные в литературе методики обычно в таких случаях ограничиваются получением и описанием смеси диастереомеров, разделение которой не проводилось. В ряде работ, особенно старых, авторы вовсе не уделяют внимания на возможность диастереомерии и описывают соединения без указания особенностей пространственного строения.

Эфиры 1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоновой кислоты

Основные методы синтеза этих производных основаны на использовании доступных эфиров циануксусной кислоты (в литературе описаны метиловый и этиловый эфиры), либо их производных (галогензамещенных, продуктов конденсации с кар-

бонильными соединениями). Некоторые методики предусматривают в качестве исходных веществ эфиры дицианофумаровой и малеиновой кислот. Методы получения, как правило, основаны на тех же принципах, что и методы получения тетрацианоциклопропанов, несколько модифицированные в части выделения и очистки, особенно в тех случаях, когда проводилось разделение пространственных изомеров.

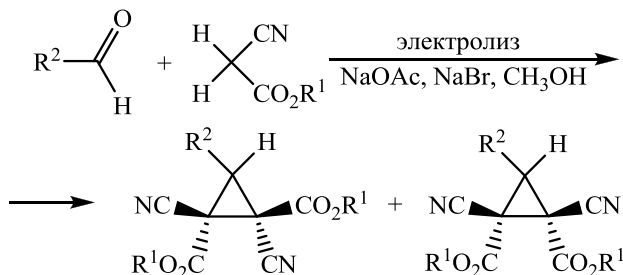
Ниже приводятся структуры, характеристики и методы синтеза известных производных 1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоновой кислоты.



Диметил 1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (183) *trans* ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 2,68 с; 3,95 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 25,6; 28,2; 53,8; 112,1; 162,0. ***cis*** ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 2,36 д (J 6,3); 2,57 д (J 6,3); 3,84 [110].

1. Современным и эффективным методом получения является электролиз циануксусного эфира с карбонильными соединениями в присутствии медиатора – галогенида щелочного металла (схема 87), стратегия Д.

Схема 87



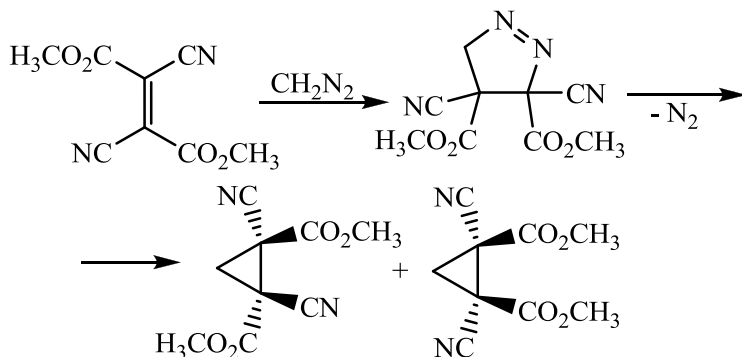
Общая методика 17

Раствор эфира циануксусной кислоты (14 ммоль), альдегида (7 ммоль) и NaBr (8 ммоль) в 20 мл спирта подвергали электролизу в бездиафрагменной ячейке, оснащенной Fe-катодом и Pt или C-анодом при 0 °С при постоянном токе плотностью 100 мА/см². Циклопропаны частично кристаллизуются из реакци-

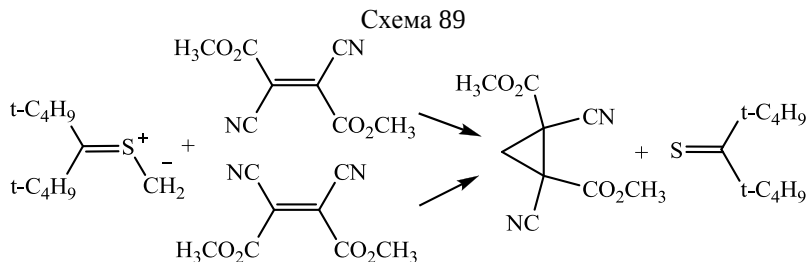
онной смеси после завершения электролиза. Растворитель отгоняли, остаток экстрагировали ацетоном, ацетон упаривали и остаток кристаллизовали из смеси ацетон-гептан или очищали перегонкой. Изомеры *цис* и *транс* разделяли колончатой хроматографией на силикагеле с элюентом эфир-гептан (1:1). При получении соединения (**183**) пропускали 1,5 F электричества, с выходом 86% выделен только *транс*-изомер, т. пл. 130-131°C [110].

2. Соединения (*транс* **183**) и (*цис* **183**) были получены взаимодействием диметил 2,3-дицианофумарата с диазаметаном (схема 88). Особенностью реакции является то, что образуются различные производные пиразола и 1,2,3-триазола. Соединения (*транс* **183**) и (*цис* **183**) образуются при термоллизе производного пиразолина в соотношении 3:2 и общим выходом 36%. Разделяли изомеры, используя препаративную тонкослойную хроматографию, элюент эфир-гексан [111, 112].

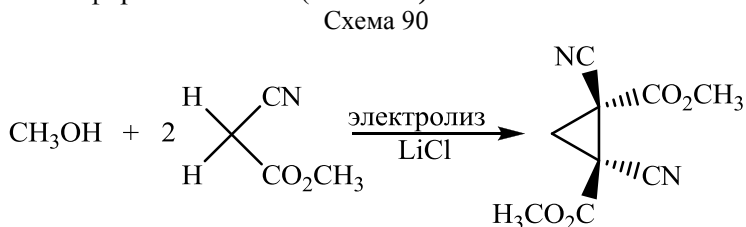
Схема 88



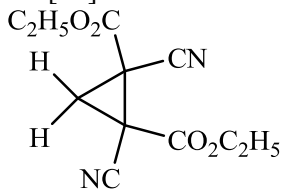
3. Другой подход к синтезу циклопропанов (**183**) основан на использовании илидов серы. Взаимодействие ди-*трет*-бутилтиокетон-S-метиличида с диметил дицианофумаратом (4 ч, толуол, 100 °C) приводит к смеси *цис* и *транс* (**183**) (1:1) с общим выходом 82% (схема 89) [113]. Аналогичный результат достигается при использовании диметил дицианомалеата [113] и илидов серы с другими объемными радикалами [114, 115].



4. *Транс* (**183**) образуется при электролизе метил циануксусного эфира в метаноле (схема 90).



Методика. В бездиафрагменный электролизер, снабженный платиновым или угольным анодом и железным катодом, магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали раствор 20 ммоль метил цианацетата, 8 ммоль хлорида лития и 20 мл метанола и пропускали 2,4 F/моль электричества при плотности тока 220 мА/см² и температуре 50 °С. Реакционную смесь упаривали, промывали водой, и экстрагировали хлороформом (50 мл). Органический слой сушили сульфатом натрия и упаривали растворитель. Остаток хроматографировали (силикагель, этилацетат гексан 1:1). Выход 50%, т. пл. 131-132 °С [68].



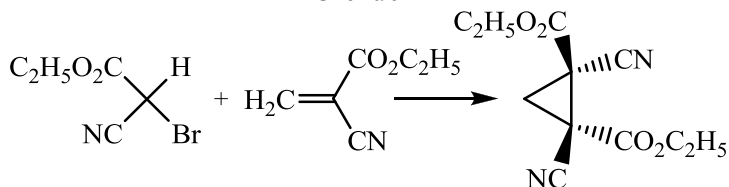
Диэтил 1,2-дицианоциклопропан-

1,2-дикарбоксилат (**184**).

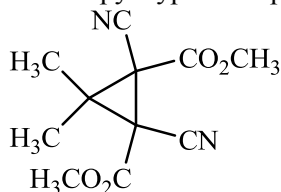
1. См. общую методику 17. Выход 87%, т. пл. 85-87 °С [110].

2. Циклопропан (**184**) синтезировали реакцией бромцианукусного эфира с этил 2-цианоакрилатом в присутствии основания – *трет*-бутилата калия (ТГФ, 20 °С, 12 ч) (схема 91).

Схема 91



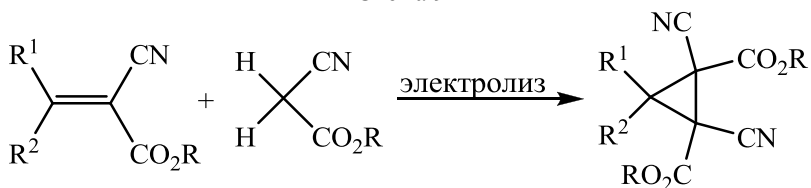
В этой работе изучалось влияние электроноакцепторных групп на структурные параметры трехчленного цикла [116].



Диметил 3,3-диметил-1,2-дициано-циклопропан-1,2-дикарбоксилат (185). *цис* ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,55 с; 1,71 с; 3,87 с. *транс* ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,65 с; 3,87 с; 3,93 с; ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 19,38; 37,20; 39,95; 54,86; 113,30; 162,86 [117].

1. Получали электролизом смеси метил цианукусного эфира и илиденцианацетата (схема 92).

Схема 92



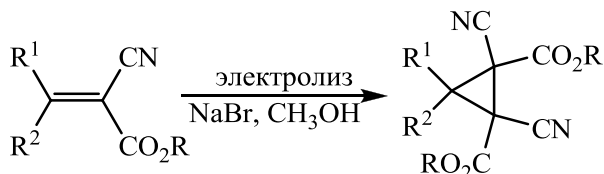
Общая методика 18

В бездиафрагменный электролизер с внешним охлаждением, снабженным Fe-катодом, С-анодом (расстояние между электродами 5 мм), магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали 14 ммоль эфира, 14 ммоль активированного алкена, 7 ммоль электролита (медиатора), 20 мл растворителя и проводили электролиз в режиме постоянного тока (плотность тока 100 мА/см²), пропуская указанное количество электричества. Реакционную смесь упаривали, промывали 20 мл

воды и экстрагировали 50 мл хлороформа. Органический слой отделяли, высушивали сульфатом натрия, упаривали и перегонкой в вакууме выделяли эфиры. Для (**185**) (бромид натрия, 2,2 F/моль электричества, метанол, 0 °C). Выход 56% (соотношение *транс:цис* 2:1). *Цис*-изомер (**185**) выделяли перегонкой, т. кип. 125-127 °C (0,5 мм рт. ст.). *Транс*-изомер (**185**) выделяли кристаллизацией из реакционной смеси, т. пл. 151-152 °C [117].

2. Эти же соединения были получены электролизом метилиденцианоацетата в среде спиртов (схема 93).

Схема 93

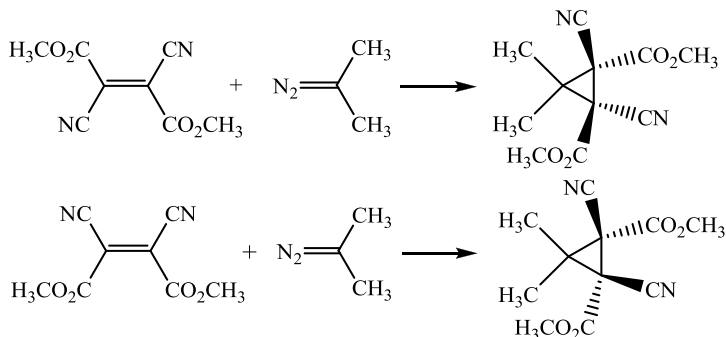


Для получения *транс*-изомера (**185**) реакцию проводили при -20 °C, продукт выделяли кристаллизацией из реакционной смеси, выход общий 85%, (*транс:цис* 5:1). Для получения *цис*-изомера (**185**) реакцию проводили при 20 °C, продукт выделяли дистилляцией, выход общий 62%, (*транс:цис* 2:1) [118].

3. Циклопропаны (**185**) были синтезированы вместе с другими продуктами при взаимодействии иллада серы с диметил 2,3-дицианофумаратом и диметил 2,3-дицианомалеатом, т. пл. (*транс* **185**) и (*цис* **185**) соответственно 148 °C и 90-92 °C [6].

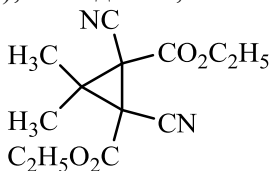
4. Циклопропаны (**185**) можно синтезировать, используя реакцию диметил дицианофумарата и малеата с диазпропаном (схема 94).

Схема 94



Методика. Раствор 217 мг диметил дицианофумарата (1,12 ммоль) в абсолютном ТГФ (20 мл), при 0 °С обрабатывали эквимольным количеством диазопропана в эфире. Красный цвет реакционной смеси исчезал через 1,5 ч, и выделялся азот при нагревании до комнатной температуры. Через 1 ч растворитель удаляли, остаток перекристаллизовывали из метанола и получали 184 мг (70%) (*транс* 185), т. пл. 184 °С.

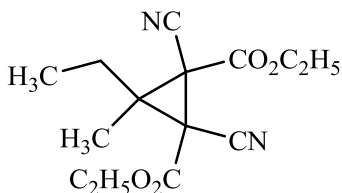
Раствор 217 мг диметил дицианомалеата (1,12 ммоль) в абсолютном ТГФ (20 мл), при 0 °С обрабатывали эквимольным количеством диазопропана в эфире. Красный цвет реакционной смеси исчезал через 1,5 ч, и азот выделялся при нагревании до комнатной температуры. Через 1 ч растворитель удаляли, остаток очищали препаративной тонкослойной хроматографией (элюент эфир-пентан 2:3) и кристаллизовывали из смеси эфир пентан. Получали бесцветные иглы (*цис* 185), выход 40%, т. пл. 90-92 °С [119].



Диэтил 3,3-диметил-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (186). *транс* ¹H ЯМР, δ, м.д.: 1,34 т; 1,62 с; 4,33 м. *цис* ¹H ЯМР, δ, м.д.: 1,29 т; 1,58 с; 1,69 с; 4,30 м [117].

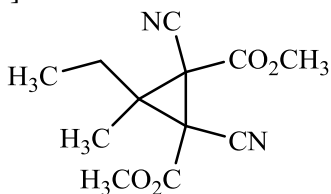
1. **См. общую методику 18.** (Бромид натрия, 2,2 F/моль электричества, этанол, 0 °С). Смесь *цис* и *транс* 3:1, т. кип. 139-142 °С (0,5 мм рт. ст.). Общий выход 95%, изомеры не разделяли [117].

2. Эти же соединения были получены электролизом этилилиденцианоацетата в среде спиртов (схема 93). (Бромид натрия, 2,2 F/моль электричества, этанол, 0 °С). Смесь *цис* и *транс* 1:1, т. кип. 139-142 °С (0,5 мм рт. ст.). Общий выход 43%, изомеры не разделяли [118].



Диэтил 3-метил-3-этил-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (187). ^1H ЯМР, δ , м.д.: 0,95 т; 1,05 т; 1,15 т; 1,30 т; 1,33 т; 1,48 с; 1,57 с; 1,66 с; 1,80-2,00 м; 4,25 м; 4,33 м.

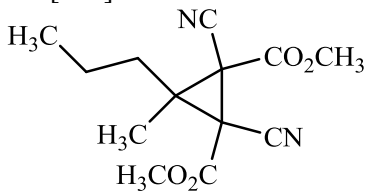
См. общую методику 18. (Бромид натрия, 2,2 F/моль электричества, этанол, 0 °C). Смесь *цис* и *транс* 2:1:1, т. кип. 133-135 °C (0,3 мм рт. ст.). Общий выход 88%, изомеры не разделяли [117].



Диметил 3-метил-3-этил-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (188). ^1H ЯМР, δ , м.д.: 0,91 т; 0,98 т; 1,05 т; 1,20-1,40 м; 1,49 с; 1,58 с; 1,68 с; 1,83-1,95 м; 3,80 с; 3,84 с; 3,90 с; 3,91 с.

1. **См. общую методику 17.** (Бромид натрия, 2,2 F/моль электричества, метанол, 0 °C). Смесь *цис* и *транс* 2:1:1, т. кип. 131-133 °C (0,3 мм рт. ст.). Общий выход 43%, изомеры не разделяли [117].

2. Эти же соединения были получены электролизом илиденцианоацетата в среде спиртов. (Бромид натрия, 2,2 F/моль электричества, метанол, 0 °C). Смесь *цис* и *транс* 2:1:1, т. кип. 132-134 °C (0,5 мм рт. ст.). Общий выход 65%, изомеры не разделяли [118].

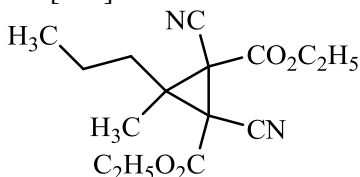


Диметил 3-метил-3-н-пропил-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (189). ^1H ЯМР, δ ,

м.д.: 0,91 т; 0,98 т; 1,05 т; 1,20-1,40 м; 1,49 с; 1,58 с; 1,68 с; 1,83-1,95 м; 3,80 с; 3,84 с; 3,90 с; 3,91.

1. **См. общую методику 18.** (Бромид натрия, 2,4 F/моль электричества, метанол, 0 °C). Смесь *цис* и *транс* 2:1:1, т. кип. 131-133 °C (0,3 мм рт. ст.). Общий выход 70%, изомеры не разделяли [117].

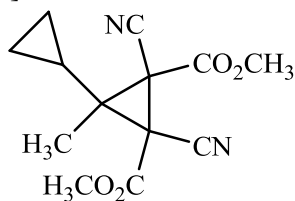
2. Эти же соединения были получены электролизом илиденцианоацетата в среде спиртов. (Бромид натрия, 2,2 F/моль электричества, метанол, 0 °C). Смесь *цис* и *транс* 3:1:1, т. кип. 131-133 °C (0,3 мм рт. ст.). Общий выход 67%, изомеры не разделяли [118].



Диэтил 3-метил-3-*n*-пропил-

1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (190). ¹H ЯМР, δ, м.д.: 0,91 т; 0,95 т; 1,02 т; 1,20-1,38 м; 1,52 с; 1,58 с; 1,68 с; 1,85-2,00 м; 4,25-4,40 м.

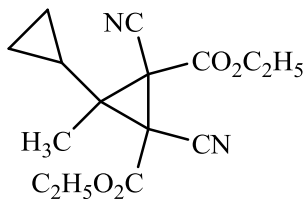
См. общую методику 18. (Бромид натрия, 2,4 F/моль электричества, этанол, 0 °C). Смесь *цис* и *транс* 2:1:1, т. кип. 138-142 °C (0,3 мм рт. ст.). Общий выход 86%, изомеры не разделяли [117].



Диметил 3-метил-3-циклопропил-

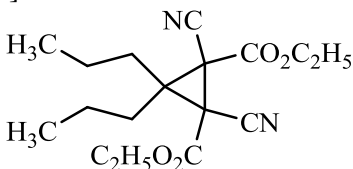
1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (191). ¹H ЯМР, δ, м.д.: 0,60-0,90 м; 1,14 с; 1,23 с; 1,34 с; 3,85 с; 3,87 с; 3,93 с; 3,94 с.

См. общую методику 18. (Бромид натрия, 2,5 F/моль электричества, метанол, 0 °C). Смесь *цис* и *транс* 4:1:1, т. кип. 154-156 °C (0,6 мм рт. ст.). Общий выход 62%, изомеры не разделяли [117].



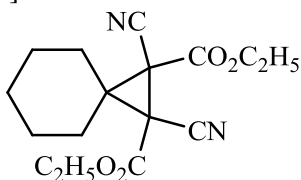
Диэтил 3-метил-3-циклопропил-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (192). ^1H ЯМР, δ , м.д.: 0,58-0,90 м; 1,12 с; 1,22 с; 1,32 с; 1,34-1,36 м; 4,22-4,40 м.

См. общую методику 18. (Бромид натрия, 2,5 F/моль электричества, этанол, 0 °C). Смесь *цис* и *транс* 3:1:1, т. кип. 148-151 °C (0,3 мм рт. ст.). Общий выход 67%, изомеры не разделяли [117].



Диэтил 3,3-ди-*n*-пропил-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (193). ^1H ЯМР, δ , м.д.: 0,88 т; 0,97 т; 1,07 т; 1,33 с; 1,37 с; 1,45-1,55 м; 1,75-1,93 м; 4,29 м; 4,38 м.

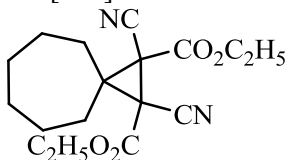
См. общую методику 18. (Бромид натрия, 2,5 F/моль электричества, этанол, 0 °C). Смесь *цис* и *транс* 3:1, т. кип. 154-158 °C (0,3 мм рт. ст.). Общий выход 78%, изомеры не разделяли [117].



Диэтил 1,2-дицианоспиро[2.5]октан-1,2-дикарбоксилат (194). ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,32 т; 1,36 т; 1,52-1,79 м; 1,90-2,05 м; 4,29 м; 4,37 м. ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 13,76; 13,81; 24,75; 28,86; 32,95; 34,11; 34,97; 43,70; 44,48; 63,77; 64,11; 112,06; 112,99; 160,40; 160,76.

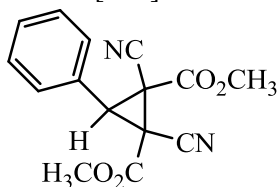
См. общую методику 18. (Бромид натрия, 2,4 F/моль электричества, этанол, 0 °C). Смесь *цис* и *транс* 1:1, т. кип.

157-160 °C (0,2 мм рт. ст.). Общий выход 95%, изомеры не разделяли [117].



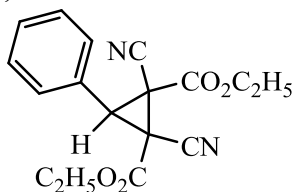
Диэтил 1,2-дицианоспиро[2.5]нонан-1,2-дикарбоксилат (195). ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,31 т; 1,35 т; 1,50-1,85 м; 1,93-2,09 м; 4,28 м; 4,35 м.

См. общую методику 18. (Бромид натрия, 2,4 F/моль электричества, этанол, 0 °C). Смесь *цис* и *транс* 1:1, т. кип. 168-173 °C (0,2 мм рт. ст.). Общий выход 84%, изомеры не разделяли [117].



Диметил 3-фенил-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (196). *транс* ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3,71 с; 3,93 с; 4,28 с; 7,3-7,6 м. ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 32,9; 40,8; 54,2; 54,7; 111,7; 113,7; 127,4; 128,6; 129,0; 129,4; 160,4; 162,7. *цис* ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3,85 с; 4,19 с; 7,3-7,6 м. ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 32,1; 38,2; 54,9; 112,6; 127,3; 128,5; 129,0; 129,3; 161,2 [110].

См. общую методику 17. Выход 70% (смесь *цис* и *транс* 2:1), т. пл. смеси 133-134 °C [110].

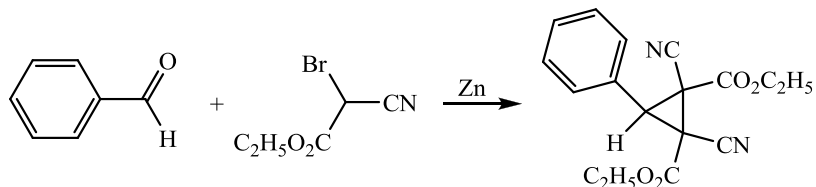


Диэтил 3-фенил-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (197). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 2255, 1760, 1264, 1204 [120]. Структура доказана методом РСА [110].

1. **См. общую методику 17.** С выходом 83% выделен *транс*-изомер, т. пл. 102-103 °C [110].

2. Получали по реакции Реформатского (схема 95) и реакцией Видеквиста, используя вместо броммалононитрила бромциануксусный эфир.

Схема 95



Общая методика 19

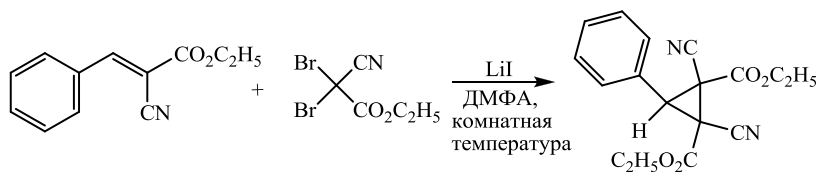
По Реформатскому. К смеси 0,1 моль альдегида, 8 г активированного цинка и 0,3 г сулемы в 50 мл ТГФ в течение 30 мин приливали по каплям 0,2 моль бромциануксусного эфира. По мере прибавления температура повышалась, и реакционная масса закипала, кипятили еще 30 мин, охлаждали, декантировали с цинка, добавляли 30 мл бензола, перемешивали 20 мин, бензольный слой отделяли, водный дважды экстрагировали бензолом (по 30 мл). Объединённый экстракт промывали раствором бисульфита натрия, раствором соды (10%) и многократно водой до нейтральной среды, сушили сульфатом магния и отгоняли растворители в вакууме в токе азота. Остаток перегоняли в вакууме в токе азота, собирая три фракции. Первые две фракции – непрореагировавшие исходники и арилиденциануксусный эфир, третья фракция – целевое соединение, выход 55%.

Общая методика 20

По Видеквисту. К раствору 8,52 г (0,08 моль) бензальдегида и 30,72 г (0,16 моль) бромциануксусного эфира в 100 мл спирта при перемешивании в течение 30 мин приливали раствор 28 г иодида калия в 75 мл воды. Постепенно начинал выпадать кристаллический осадок (иглы), который отфильтровывали через 48 ч, промывали спиртом. Для (197) т. кип. 162-164 °С (0,15 мм рт. ст.), т. пл. 97-98 °С, выход 46% [120].

3. Получали взаимодействием этил бензилиденцианоацетата с дибромциануксусным эфиром в присутствии иодида лития или триэтилбензиламмоний бромида (схема 96).

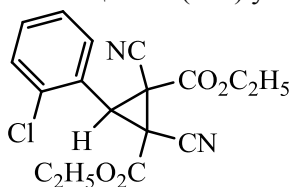
Схема 96



Методика. К смеси 77 мг (0,50 ммоль) этил дибромцианоацетата и 67 мг (0,50 ммоль) иодида лития в ДМФА (1 мл) добавляли бензилиденциануксусный эфир (0,60 ммоль) и смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Продукт экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой и сушили сульфатом натрия. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток хроматографировали на силикагеле (элюент смесь гексан-этилацетат 2:1, затем этилацетат). Получили 140 мг (90%) белого вещества (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров 47:53 [58]).

Методика. К смеси 154 мг (1,0 ммоль) дибромцианоацетата и 322 мг (1ммоль) ТЭБАБ (триэтилбензиламмоний бромид) в ТГФ (1 мл) добавляли 100 мг (0.50 ммоль) бензилиденциануксусного эфира и перемешивали 5 ч. Продукт экстрагировали эфиром, промывали водой, сушили над Na_2SO_4 . Растворитель выпаривали, остаток хроматографировали на SiO_2 (гексан-этилацетат 2:1, затем этилацетат), получили смесь (*цис* **197**) и (*транс* **197**) в соотношении (81:19) с общим выходом 67 мг (43%) [57].

4. Вещество (**197**) упоминается в работе [121].



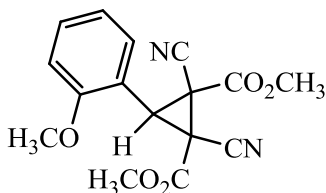
Диэтил 3-(2-хлорфенил)-1,2-дициано-циклопропан-1,2-дикарбоксилат (**198**). ИК (Nujol), ν ,

см^{-1} : 2260, 1755, 1260, 1220 [120].

1. См. общую методику 20. Размешивали 2 ч, прибавляли 40 мл насыщенного раствора бисульфита натрия и встряхивали до полного обесцвечивания реакционной смеси. Органический слой экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой, суши-

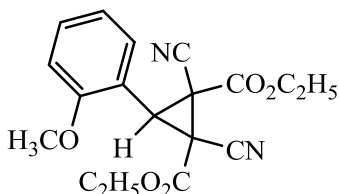
ли сульфатом магния и удаляли растворители в вакууме. Остаток перегоняли в вакууме. Отбирали фракцию с т. кип. 161-167 °С (0,1 мм рт. ст.), n_D 1,5302. Выход 3,9 г (52%) [122].

2. См. общую методику 19. Выход по Реформатскому 57%, т. кип. 163 °С (0,08 мм рт. ст.), n_D = 1,5300 [120].



Диметил 3-(2-метоксифенил)-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (199).

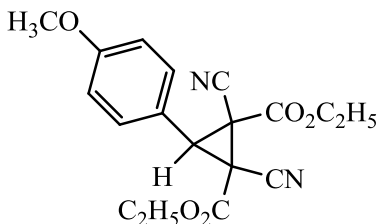
Вещество описано в работе [110].



Диэтил 3-(2-метоксифенил)-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (200). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 2260, 1758, 1258, 1208 [120].

1. См. общую методику 20. Размешивали 2 ч, прибавляли 40 мл насыщенного раствора бисульфита натрия и встряхивали до полного обесцвечивания реакционной смеси. Органический слой экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой, сушили сульфатом магния и удаляли растворители в вакууме. Остаток перегоняли в вакууме. Отбирали фракцию с т. кип. 174-175 °С (0,2 мм рт. ст.), Выход 45,1% [122].

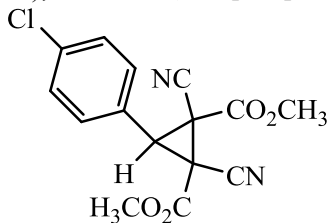
2. См. общую методику 19. По Реформатскому, выход 49%, т. кип. 173-174 °С (0,1 мм рт. ст.) [120].



Диэтил 3-(2-метоксифенил)-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (201). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 2255, 1760, 1250, 1208 [120].

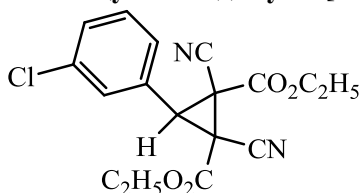
1. **См. общую методику 19.** По Реформатскому, выход 31%, т. кип. 186-188 °C (0,15 мм рт. ст.) [120].

2. **См. общую методику 20.** Размешивали 2 ч, прибавляли 40 мл насыщенного раствора бисульфита натрия и встряхивали до полного обесцвечивания массы. Органический слой экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой, сушили сульфатом магния и удаляли растворители в вакууме. Остаток перегоняли в вакууме. Отбирали фракцию с т. кип. 188-190 °C (0,2 мм рт. ст.), Выход 42,5% [122].



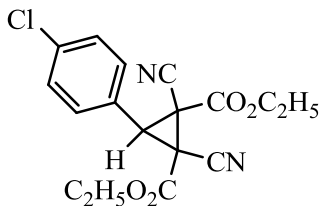
Диметил 3-(4-хлорфенил)-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (202).

См. общую методику 17 [110].



Диэтил 3-(3-хлорфенил)-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (203).

См. общую методику 20. Размешивали 2 ч, выделившийся осадок отфильтровывали, промывали водой, затем спиртом и сушили до постоянной массы. Выход 72,5 %, т. пл. 98 °C [122].



Диэтил

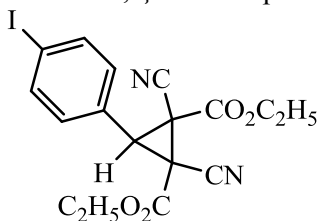
3-(4-хлорфенил)-1,2-

дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (204). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 2260, 1763, 1250, 1214 [120]. *транс* ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,25 т; 1,45 т; 3,90 с; 4,24 кв; 4,49 кв; 7,25-7,60 м. ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 13,5; 13,8; 33,6; 38,4; 63,7; 64,3; 111,4; 113,2; 129,5; 127,4; 128,9; 134,4; 160,1; 161,6; *цис* ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,38 т; 3,81 с; 4,39 кв; 7,25-7,60 кв. ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 13,6; 32,6; 35,9; 64,6; 112,3; 126,0; 127,2; 128,3; 134,2; 160,9 [110].

1. См. общую методику 19. По Реформатскому, выход 68%.

2. См. общую методику 20. Выход 32%, т. кип. 176-178 °C (0,05 мм рт.ст.), т. пл. 95-96 °C [120].

3. См. общую методику 17. Выход *транс*-изомера 45%, т. пл. 99-101 °C, *цис*-изомера – 17%, т. пл. 101-102 °C [110].

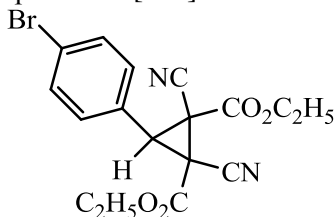


Диэтил

3-(4-иодфенил)-1,2-

дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (205).

См. общую методику 17. Выход *транс*-изомера 27%, *цис*-измера – 30% [110].

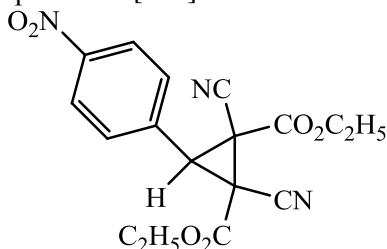


Диэтил

3-(4-бромфенил)-1,2-

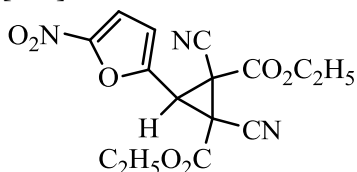
дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (206).

См. общую методику 17. Выход *транс*-изомера 45%, *цис*-изомера – 35% [110].



Диэтил 3-(4-нитрофенил)-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (207).

См. общую методику 20. Размешивают 2 ч, выделившийся осадок отфильтровывали, промывали водой, затем спиртом и сушили до постоянной массы. Выход 86 %, т. пл. 115-116,5 °С [122].

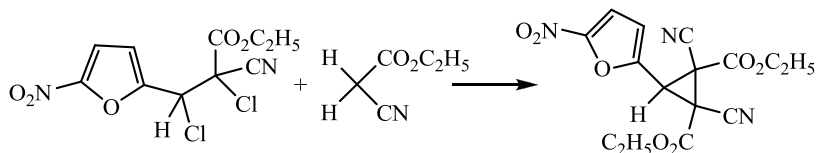


Диэтил 3-(5-нитрофур-2-ил)-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (208).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 7,56 д и 7,49 д; 7,09 д и 6,97 д; 4,5-4,0 м; 1,4-1,1 м. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 347 [M^+]. *транс* ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 160,9; 159,4; 151,3; 146,2; 115,6; 113,5; 112,4; 110,8; 64,6; 64,2; 33,0; 32,4; 31,8; 13,7; 13,4. *цис* ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 159,3; 151,9; 146,0; 115,2; 113,4; 111,8; 64,8; 33,6; 31,6; 13,6.

Получали взаимодействием циануксусного эфира с этил 2,3-дихлоро-2-циано-3-(5-нитрофур-2-ил)пропионатом (схема 97).

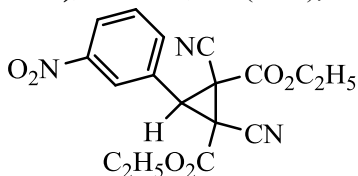
Схема 97



Методика. К раствору 0,614 г (2 ммоль) этил 2,3-дихлоро-2-циано-3-(5-нитрофур-2-ил)пропионата и 2,1 ммоль циануксусного эфира в ацетонитриле (8 мл) при перемешивании при ком-

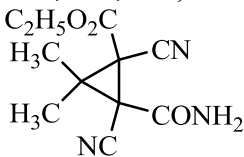
натной температуре добавляли коллидин (0,52 мл) в ацетонитриле (4 мл). Перемешивание продолжали 2 ч, затем добавляли 3% хлороводородной кислоты (15 мл) и смесь экстрагировали хлороформом (3·10 мл). Объединённые органические слои промывали водой (10 мл), сушили (Na_2SO_4), хлороформ отгоняли и остаток обрабатывали спиртом (5 мл). Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали водой и спиртом, перекристаллизовывали из смеси спирт-ацетонитрил. Получили 0,650 г (94%), т. пл. 134-138 °С, смесь диастереомеров (1:1).

Разделение изомеров. Смеси изомеров (**208**) (0,2 г) хроматографировали через силикагель (*Merck silica gel* 60; 0,063-0,200 мм, 40 г) и чистые изомеры (*транс* **208**) и (*цис* **208**) элюировали хлороформом (*транс* **208**), выход 0,05г (50%), т. пл. 145-146 °С. (*цис* **208**), выход 0,05г (50%), т. пл. 162-163 °С [59].



Диэтил 3-(3-метоксифенил)-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (**209**).

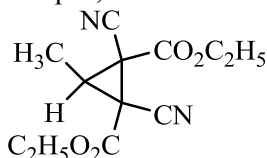
См. общую методику 20. Размешивали 2 ч, прибавляли 40 мл насыщенного раствора бисульфита натрия и встряхивали до полного обесцвечивания массы. Органический слой экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой, сушили сульфатом магния и удаляли растворители в вакууме. Остаток перегоняли в вакууме. Отбирали фракцию с т. кип. 191-192 °С (0,1 мм рт. ст.), т. пл. 83,6-85,0 °С, выход 40,1% [122].



Этил 2-карбамоил-3,3-диметил-1,2-дицианоциклопропанкарбоксилат (**210**).

Методика. Раствор гидроксида натрия (21,6 мл 2,34 М) добавляли по каплям при перемешивании к раствору этилизопрорилиденцианацетата (7,7 г) и бромцианацетамида (8,2 г) в 45мл спирта. Образующийся осадок отфильтровывали через 5 ч, про-

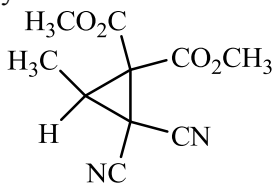
мывали 50%-м спиртом и высушивали на воздухе. Осадок содержит менее 50 % продукта (остальное продукт внутримолекулярной гетероциклизации с участием циано- и карбоксамидной групп). Для очистки продукт смешивали с 5 мл спирта и 50 мл 5 М хлороводородной кислоты, смесь перемешивали несколько минут фильтровали, промывали водой и небольшим количеством спирта, т. пл. 168 °С [123].



Диэтил 1,2-дициано-3-метициклопропан-1,2-дикарбоксилат (211). Вещество описано в работе [109].

Эфиры 2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты

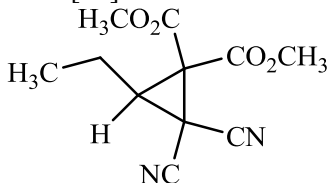
В отличие от ранее рассмотренных 1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилатов, в этом случае диастериомерия отсутствует, что упрощает получение индивидуальных соединений. Методы синтеза основаны на использовании в качестве исходных соединений малонового эфира, малононитрила, карбонильного соединения или продуктов их предварительной частичной конденсации. Методы являются развитием методик, предложенных для синтеза тетрацианоциклопропанов, в которых вместо одного моля малононитрила берется малоновый эфир. Варианты исполнения могут быть различные. Ниже приводятся известные в настоящее время представители, их характеристики и способы получения.



Диметил 3-метил-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (212). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,49 д (J 7 Гц); 2,79 к (J 7 Гц); 3,92 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 10,82; 16,32; 32,77; 45,65; 53,97; 54,55; 109,98; 111,32; 161,62; 163,55 [83].

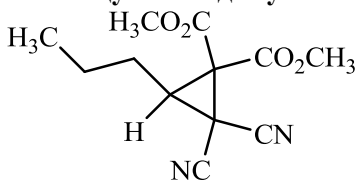
Общая методика 21

Раствор 10 ммоль малонового эфира, 10 ммоль алкилиден-или арилиденмалононитрила, 5 ммоль медиатора (галогенид натрия) в 20 мл метанола или этанола подвергали электролизу в бездиафрагменной ячейке, оснащенной С-анодом и Fe-катодом (площадь электродов 5 см²), при 20 °С постоянным током плотностью 100 мА/см², пропуская 1,9 F/моль электричества. В конце электролиза раствор охлаждали до -10 °С, осадок циклопропанового производного отфильтровывали и промывали холодным спиртом. Маточный раствор упаривали, экстрагировали хлороформом, промывали водой, сушили сульфатом натрия, растворители отгоняли, остаток перекристаллизовывали из смеси ацетон-гексан. Для (212) (иодид натрия), выход 61%, т. пл. 88-89 °С [83].



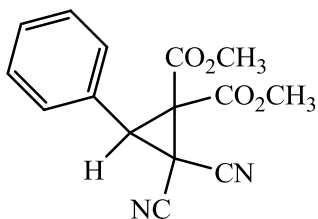
Диметил 3-этил-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (213). ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1,21 т (J 7 Гц); 1,64 м; 1,82 м; 2,65 т (J 7 Гц); 3,91 с. ¹³C ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 11,87; 15,47; 19,92; 38,89; 45,72; 53,98; 54,57; 109,98; 111,41; 161,68; 163,57 [83].

См. общую методику 21. Выход 74%, т. пл. 43-45 °С [83].



Диметил 3-н-пропил-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (214). ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1,03 т (J 7 Гц); 1,52-1,88 м; 2,68 т (J 7 Гц); 3,91 с. ¹³C ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 13,50; 15,69; 20,93; 27,91; 37,56; 45,46; 54,01; 54,61; 110,08; 111,44; 161,74; 163,63 [83].

См. общую методику 21. Выход 76%, т. пл. 62-64 °С [83].

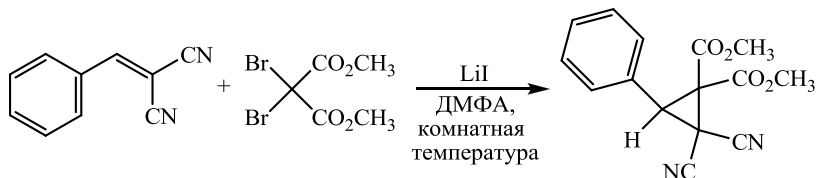


Диметил 3-фенил-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (215). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1720, 2240. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 3,75 с; 3,92 с; 4,41 с; 7,35-7,50 м. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 15,46; 40,24; 46,36; 53,97; 54,86; 109,51; 111,74; 127,08; 128,62; 129,16; 129,73; 161,42; 163,44 [83].

1. См. общую методику 21. Выход 75%, т. пл. 126-128 °С [83].

2. Получали взаимодействием бензилиденмалононитрила с метил диброммалоновым эфиром (схема 98).

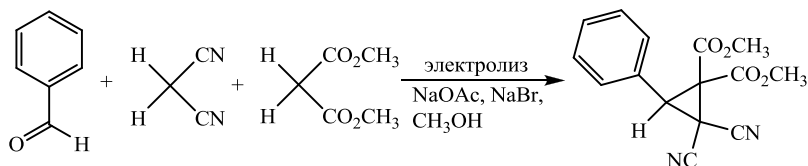
Схема 98



Методика. К смеси 145 мг (0,50 ммоль) диметил диброммалонового эфира и 67 мг (0,50 ммоль) иодида лития в ДМФА (1 мл) добавляли бензилиденмалононитрил (0,60 ммоль) и смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Продукт экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой и сушили сульфатом натрия. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток хроматографировали на силикагеле (элюент смесь гексан-этилацетат 2:1, затем этилацетат). Получили 133 мг (94%) белого вещества [58, 107].

3. Получали электролизом смеси альдегида, малононитрила и малонового эфира (схема 99).

Схема 99



Общая методика 22

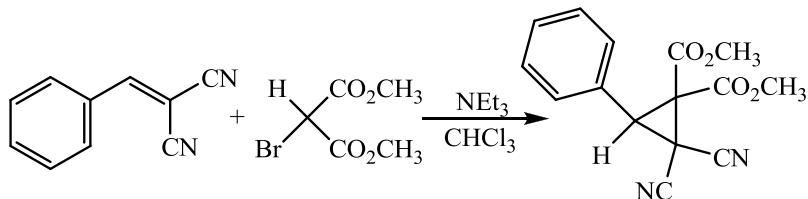
Раствор альдегида (10 ммоль), малононитрила (12 ммоль), диметилмалоната (10 ммоль), бромида натрия (5 ммоль) и ацетата натрия (5 ммоль) в метаноле (20 мл) электролизовали в бездиафрагменной ячейке, оснащенной С-анодом и Fe-катодом, термометром, внешним охлаждением и магнитной мешалкой, действием постоянного тока плотностью 100 мА/см² при 0 °С. В конце электролиза, когда 2,5 F/моль электричества было пропущено, диметил 3-замещенный-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат отфильтровывали и промывали холодным метанолом. Для (215) выход 54% [124].

Аналогичный результат опубликован в работе [125].

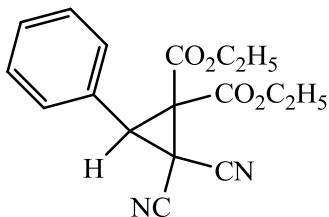
4. См. общую методику 16. Выход 76%, т. пл. 125-126 °С [106].

5. Получали взаимодействием бензилиденмалононитрила с метил моноброммалоновым эфиром в присутствии триэтиламина.

Схема 100



Методика. К раствору 0,20 ммоль арилиденпроизводного малононитрила в 1,0 мл CHCl_3 прибавляли 0,24 ммоль метил моноброммалонового эфира и 28 мл (0,20 ммоль) триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до полного завершения реакции (контроль ТСХ). Полученную смесь очищали флэш-хроматографией (элюент хлороформ). Выход 76 % [126].



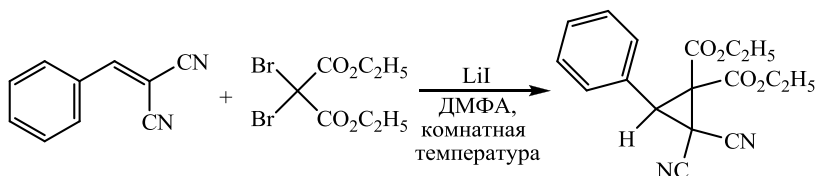
Диэтил

3-фенил-2,2-

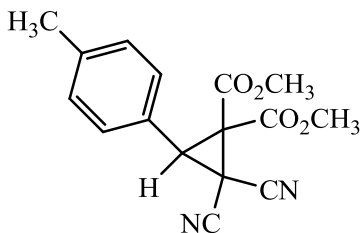
дицианоцикло-пропан-1,1-дикарбоксилат (216). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1720, 2240. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,18 т (J 7 Гц); 1,37 т (J 7 Гц); 3,97 с; 4,23 м; 4,42 к (J 7 Гц); 7,30-7,45 м. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 13,41; 13,77; 16,55; 39,88; 46,21; 63,44; 64,30; 109,61; 111,77; 127,21; 128,62; 129,91; 129,49; 160,92; 162,88 [83].

1. См. общую методику 16. Выход 69%, т. пл. 71-72 °С [106].
2. См. общую методику 21. Выход 71%, т. пл. 73-74 °С [83].
3. Получали взаимодействием бензилиденмалонитрила с этил диброммалонатом (схема 101).

Схема 101

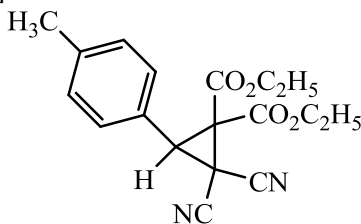


Методика. К смеси 159 мг (0,50 ммоль) диброммалонowego эфира и 67 мг (0,50 ммоль) иодида лития в ДМФА (1 мл) добавляли бензилиденмалонитрил (0,60 ммоль) и смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Продукт экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой и сушили сульфатом натрия. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток хроматографировали на силикагеле (элюент смесь гексан-этилацетат 2:1, затем этилацетат). Получили 139 мг (89%) белого вещества [58, 107].



Диметил 3-(4-толил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (217). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 2,39 с; 3,79 с; 3,98 с; 7,18-7,30 м. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 16,42; 21,07; 40,14; 46,27; 53,85; 54,75; 109,55; 111,75; 123,89; 128,38; 129,73; 139,76; 161,15; 163,64 [83].

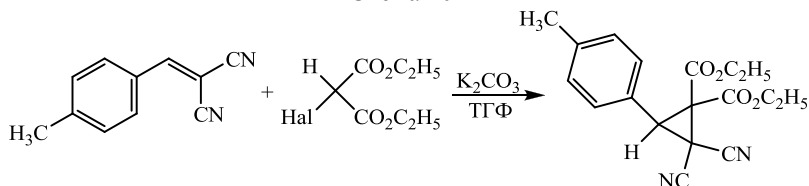
1. См. общую методику 22. Выход 52% [124, 125].
2. См. общую методику 21. Выход 79%, т. пл. 137-139 °С [83].



Диэтил 3-(4-толил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (218). ^1H ЯМР 1,2 т (J 7 Гц); 2,35 с; 3,9 с; 4,23 кв (J 7 Гц); 4,4 кв (J 7 Гц); 7,27 с [89].

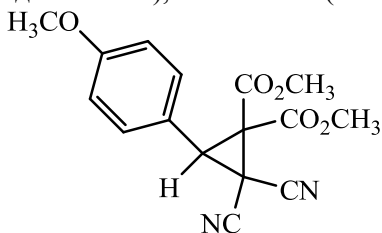
1. См. общую методику 21. Выход 88%, т. пл. 77-79 °С [83].
2. Получали взаимодействием бензилиденового производного с этил галогенмалонатом (схема 102).

Схема 102



Методика. Галогенмалонат (3 ммоль), 4-метилбензилиденмалонитрил (3 ммоль) растворяли в 5 мл ТГФ. Далее к раствору прибавляли измельченный K_2CO_3 (6 ммоль), реакционную массу перемешивали в течение указанно-

го срока и при указанной температуре. Ход реакции контролировали ТСХ (этилацетат/гексан 20:80). После этого приливали 15 мл CH_2Cl_2 . Отфильтровывали неорганические примеси, растворитель упаривали, остаток чистили перегонкой или перекристаллизацией. Выход 92% (хлормалонат, 6 ч, комнатная температура) и выход 94% (броммалонат, 2 ч, кипячение с обратным холодильником), т. пл. 77 °С (этилацетат-гексан 2:1) [89].

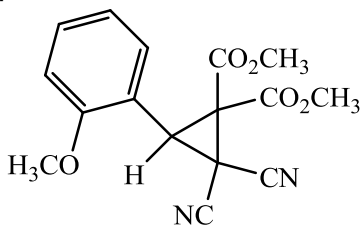


Диметил

3-(4-

метоксифенил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (219). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1725, 2245. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,78 с; 3,79 с; 3,93 с; 3,94 с; 6,91 д (J 8 Гц); 7,27 д (J 8 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 16,55; 40,06; 46,45; 53,81; 54,69; 55,24; 109,77; 111,84; 114,53; 118,80; 129,94; 160,49; 161,49; 163,43 [83].

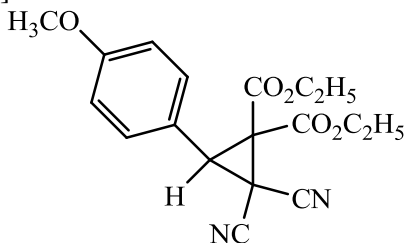
1. См. общую методику 16. Выход 67%, т. пл. 101-102 °С [106].
2. См. общую методику 21. Выход 47% [124, 125].
3. См. общую методику 20. Выход 84%, т. пл. 108-109 °С [83].



Диметил 3-(2-метоксифенил)-

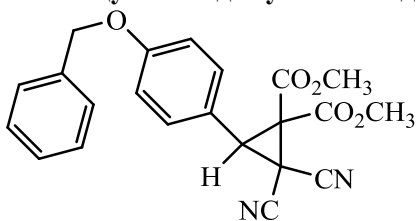
2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (220). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,80 с; 3,84 с; 3,93 с; 3,96 с; 6,90-7,00 м; 7,21 д (J 7,8 Гц); 7,33-7,44 м. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 17,2; 36,9; 46,4; 53,9; 54,7; 55,7; 110,0; 111,1; 112,4; 115,8; 120,7; 128,6; 131,3; 158,2; 162,0; 163,7. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 314 (24) [M^+], 282 (79), 255 (34), 239 (20), 223 (25), 181 (44), 59 (100). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2256, 1762, 1748, 1440, 1288 [124].

См. общую методику 22. Выход 45%, т. пл. 114-115 °С [124, 125].



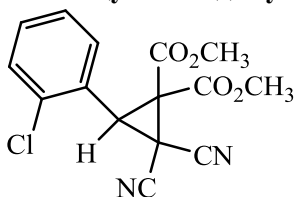
Диэтил 3-(4-метокси-фенил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (221). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1725, 2240. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,20 т (J 7,4 Гц); 1,42 т (J 7,4 Гц); 3,75 с; 3,85 с; 4,16 к (J 7,4 Гц); 4,39 к (J 7,4 Гц); 6,76-7,23 м [106].

См. общую методику 16. Выход 67%, т. пл. 75-77 °С [106].



Диметил 3-(4-феноксифенил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (222). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 13,79 с, 3,94 с, 3,99 с, 5,08 с, 7,01 д (J 8 Гц), 7,28 д (J 8 Гц), 7,30-7,50 м. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 16,56; 40,04; 46,33; 53,98; 54,86; 69,98; 109,68; 111,75; 115,36; 118,91; 127,01; 127,47; 128,14; 128,59; 129,98; 136,18; 159,61; 161,50; 163,45 [83].

См. общую методику 21. Выход 79%, т. пл. 147-148 °С [83].

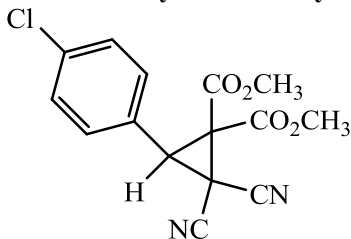


Диметил 3-(2-хлорфенил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (223). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,81 с; 3,96 с; 3,99 с; 7,25-7,55 м. ^{13}C ЯМР

(CDCl₃), δ , м.д.: 17,10; 39,11; 46,18; 54,05; 54,81; 109,27; 111,63; 125,80; 127,22; 129,09; 130,22; 130,94; 161,52; 163,17 [83].

1. См. общую методику 21. Выход 72%, т. пл. 116-117 °C [83].

2. См. общую методику 22. Выход 48% [124, 125].

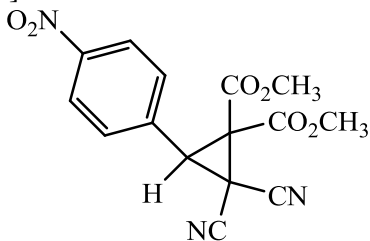


Диметил 3-(4-хлорфенил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (224). ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 3,79 с, 3,92 с, 3,98 с, 7,25-7,45 м. ¹³C ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 16,45; 39,50; 46,29; 54,13; 55,00; 109,36; 111,45; 125,57; 129,47; 129,73; 139,76; 161,23; 163,25 [83]. ИК (Nujol), ν , см⁻¹: 1720, 2245.

1. См. общую методику 21. Выход 75%, т. пл. 108-110 °C [83].

2. См. общую методику 22. Выход 58% [124, 125].

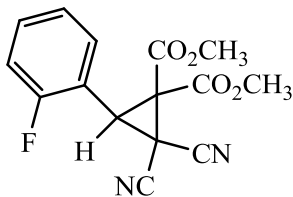
3. См. общую методику 16. Выход 77%, т. пл. 103-104 °C [106].



Диметил 3-(4-нитрофенил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (225). ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 3,85 с; 4,02 с; 4,05 с; 7,62 д (*J* 7 Гц); 8,31 д (*J* 7 Гц). ¹³C ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 16,44; 39,17; 46,23; 54,38; 55,22; 109,13; 111,19; 124,27; 130,07; 134,00; 134,06; 161,13; 163,11 [83].

1. См. общую методику 21. Выход 58%, т. пл. 140-142 °C [83].

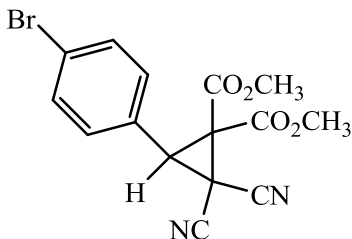
2. См. общую методику 22. Выход 58% [125].



Диметил 3-(2-фторфенил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (226). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,83 с; 3,96 с; 4,00 с; 7,12-7,22 м; 7,32-7,50 м. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 16,25; 35,4; 45,51; 53,98; 54,75; 109,21; 11,45; 114,9; 115,99; 124,59; 129,02; 131,65; 160,11; 163,09; 163,79 [127].

1. См. общую методику 21. Выход 78%, т. пл. $>350^\circ\text{C}$ [127] по методике из [83].

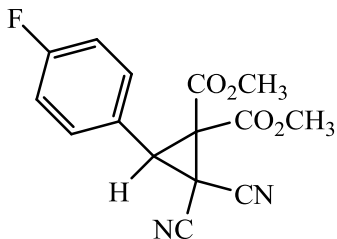
2. См. общую методику 22. Выход 46% [124, 125].



Диметил 3-(4-бромфенил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (227). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2252, 1756, 1748, 1440, 1272. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,78 с; 3,93 с; 3,97 с; 7,23 д (J 8,4 Гц); 7,53 д (J 8,4 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 16,5; 36,6; 46,3; 54,2; 55,1; 109,5; 111,6; 124,3; 126,3; 130,5; 130,5; 132,5; 132,5; 161,4; 163,3. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 364 (18) [M^+], 362 (22) [M^+], 332 (41), 330 (38), 305 (39), 303 (38), 220 (83), 218 (75), 201 (65), 199 (76), 165 (60), 59 (100) [124].

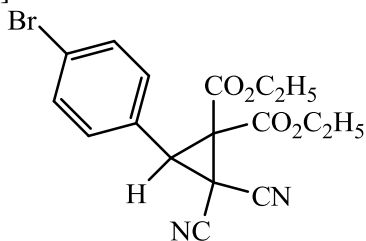
1. См. общую методику 22. Выход 46%, т. пл. $107-108^\circ\text{C}$ [124, 125].

2. См. общую методику 16. Выход 70%, т. пл. $100-102^\circ\text{C}$ [106].



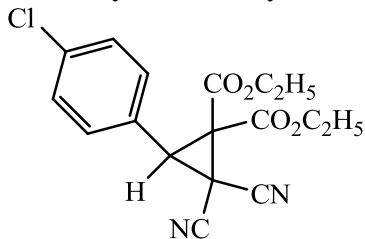
Диметил 3-(4-фторфенил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (228). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2256, 1760, 1740, 1512, 1436, 1236. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,79 с; 3,94 с; 3,98 с; 7,11 т (J 8,7); 7,38 дд (J 5,1; 8,7 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 16,6; 39,6; 46,4; 54,1; 55,0; 109,7; 111,7; 116,4 д; 123,2; 130,9; 161,5; 163,3; 163,4. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 302 (12) [M^+], 271 (67), 258 (44), 243 (50), 158 (100), 139 (90), 59 (91) [124].

См. общую методику 22. Выход 63%, т. пл. 126-127 °С [124, 125].



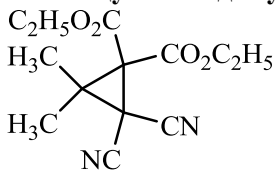
Диэтил 3-(4-бромфенил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (229). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1725, 2240. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,20 т (J 7,4 Гц); 1,42 т (J 7,4 Гц); 3,84 с; 4,16 к (J 7,4 Гц); 4,40 к (J 7,4 Гц); 7,12-7,49 м [106].

См. общую методику 16. Выход 70%, т. пл. 86-87 °С [106].



Диэтил 3-(4-хлорфенил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (230). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1725, 2240. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,19 т (J 7,4 Гц); 1,43 т (J 7,4 Гц); 3,86 с; 4,16 к (J 7,4 Гц); 4,40 к (J 7,4 Гц); 7,17-7,26 м [106].

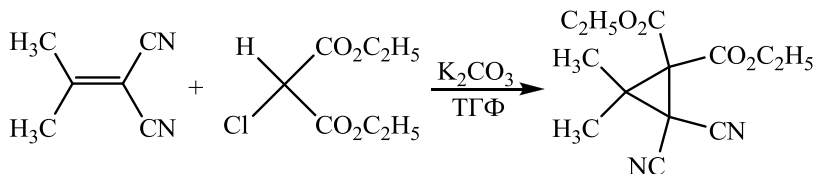
См. общую методику 16. Выход 69%, т. пл. 85-87 °С [106].



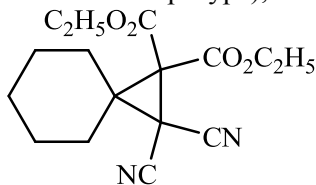
Диэтил 3,3-диметил-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (231). ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,33 т (J 7 Гц); 1,57 с; 4,27 кв (J 7 Гц).

Получали взаимодействием изопропилиденмалононитрила с этил хлормалонатом (схема 103).

Схема 103



Методика. 3 ммоль хлормалоната, 3 моль проп-2-илиденмалононитрила растворяли в 5 мл ТГФ. Далее к раствору прибавляли 6 ммоль измельченного K_2CO_3 , реакционную массу перемешивали в течение указанного срока и при указанной температуре. Ход реакции контролировали ТСХ (этилацетат/гексан 20:80). После этого приливали 15 мл CH_2Cl_2 . Отфильтровывали неорганические примеси, растворитель упаривали, остаток чистили перегонкой или перекристаллизацией. Выход 70% (48 ч, комнатная температура), т. кип. 90-100 °С (1 мм рт. ст.) [89].

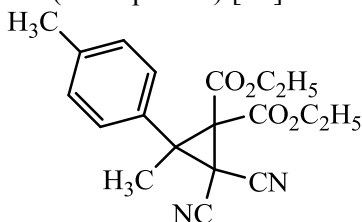


Диэтил 2,2-дицианоспиро[2.5]октан-1,1-дикарбоксилат (232). ^1H ЯМР 1,33 т (J 7 Гц); 1,4-2,0 м; 4,26 кв (J 7 Гц).

Получали аналогично циклопропановому производному (231).

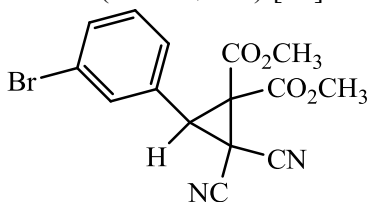
Методика. 3 ммоль галогенмалоната, 3 моль циклогексилиденмалононитрила растворяли в 5 мл ТГФ. Далее к раствору прибавляли 6 ммоль измельченного K_2CO_3 , реакционную массу

перемешивали в течение указанного срока и при указанной температуре. Ход реакции контролировали ТСХ (этилацетат/гексан 20:80). После этого приливали 15 мл CH_2Cl_2 . Отфильтровывали неорганические примеси, растворитель упаривали, остаток чистили перегонкой или перекристаллизацией. Выход 76% (48 ч, комнатная температура), т. кип. 130–140 °С (1 мм рт. ст.) [89].



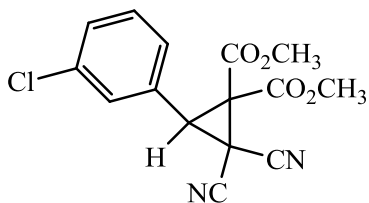
Диэтил 3-метил-3-(4-толил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (233). ^1H ЯМР 1,17 т (J 7 Гц); 1,32 т (J 7 Гц); 1,78 с; 2,33 с; 4,1 кв (J 7 Гц); 4,37 кв (J 7 Гц); 7,17 с.

Методика. Галогенмалонат (3 ммоль), толилэтилиденмалононитрил (3 ммоль) растворяли в 5 мл ТГФ. Далее к раствору прибавляли измельченный K_2CO_3 (6 ммоль), реакционную массу перемешивали в течение указанного срока и при указанной температуре. Ход реакции контролировали ТСХ (этилацетат/гексан 20:80). После этого приливали 15 мл CH_2Cl_2 . Отфильтровывали неорганические примеси, растворитель упаривали, остаток чистили перегонкой или перекристаллизацией. Выход 10% (48 ч, комнатная температура), т. пл. 122 °С (этилацетат) [89].



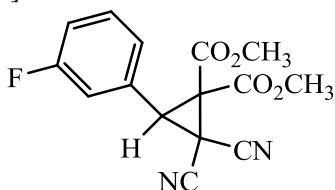
Диметил 3-(3-бромфенил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (234).

См. общую методику 22. Выход 63%, т. пл. 126–127 °С [125].



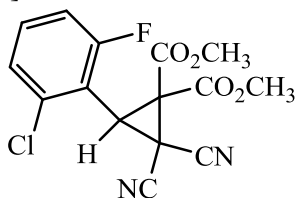
Диметил 3-(3-хлорфенил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (235).

См. общую методику 22. Выход 63%, т. пл. 126-127 °С [125].



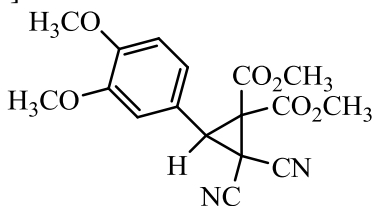
Диметил 3-(3-фторфенил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (236).

См. общую методику 22. Выход 63%, т. пл. 126-127 °С [125].



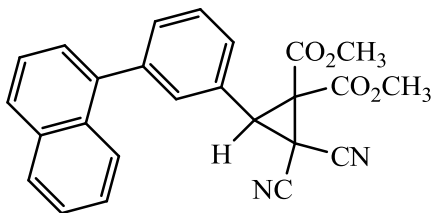
Диметил 3-(2-хлор-6-фторфенил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (237).

См. общую методику 22. Выход 63%, т. пл. 126-127 °С [125].



Диметил 3-(3,4-диметоксифенил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (238).

См. общую методику 22. Выход 63%, т. пл. 126-127 °С [125].

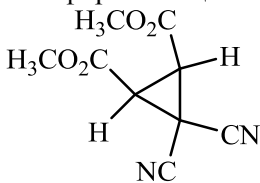


Диметил 3-(3-(нафт-1-ил)фенил)-2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (239).

См. общую методику 22. Выход 63%, т. пл. 126-127 °С [125].

Эфиры 3,3-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоновой кислоты

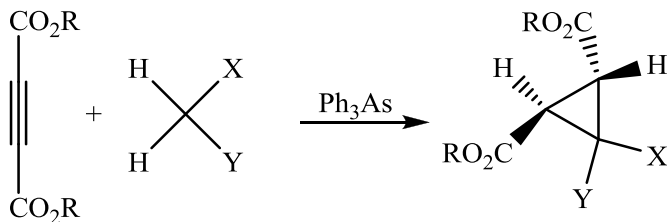
Известно только одно соединение с таким расположением сложноэфирных и цианогрупп.



транс-1,2-Диметил 3,3-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилат (240). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2254, 1736. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,19 с; 3,91 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 11,82; 33,05; 54,04; 110,15; 163,99. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 208 (23) [M^+], 176 (10), 149 (13), 133 (6), 121 (15), 105 (12), 89 (9), 75 (10), 64 (32), 59 (100), 43 (22) [128].

Получали взаимодействием метилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты с малононитрилом и трифениларсином (схема 104, $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{Y}=\text{CN}$).

Схема 104



Общая методика 23

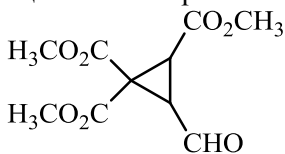
К раствору 0,153 г (0,5 ммоль) трифениларсина и СН кислоты (1 ммоль) в 10 мл растворителя при перемешивании на магнитной мешалке добавляли по каплям 1 ммоль эфира ацетилендикарбоновой кислоты при -5 °С в течение 10 мин. Состояние реакции контролировали ТСХ. Реакционную смесь нагрели до комнатной температуры. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток очищали колончатой хроматографией (силикагель, петролейный эфир/этилацетат 1:3). Триариларсин может быть восстановлен. Для (*транс* 240) реагенты: метиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты и малононитрил, растворитель – ацетон, время реакции 2 ч. Выход 80%, т. пл. 81-83 °С [128].

7. Циклопропаны, замещенные четырьмя электроноакцепторными группами, из которых некоторые являются карбонильными

Соединения такого типа отличаются большим разнообразием. Это связано с тем, что карбонильная группа может быть разного типа – альдегидной или кетонной. Кетонная, в свою очередь, может быть алифатической или ароматической. Количество самих карбонильных групп может различаться от одной до четырех, и другие ЭАГ тоже могут быть разными. Карбонильная группа может быть частью циклической системы, например фталоильной, при этом способ сочленения фталоильного заместителя с циклопропановым фрагментом может быть 1,1- или 1,2-, что также расширяет круг возможных структур. С другой стороны, общее количество циклопропановых производных, замещенных четырьмя ЭАГ и в том числе карбонильными, невелико, что связано со сравнительно высокой реакционной способностью карбонильных соединений и трудностью их синтеза. В связи с этим какая-либо логически полная классификация этих соединений теряет смысл, так как многие классы не будут представлены или представлены в единичном виде.

Ниже приводятся известные в настоящее время производные циклопропана, замещенные четырьмя ЭАГ, включая карбонильные, их характеристики и способы получения.

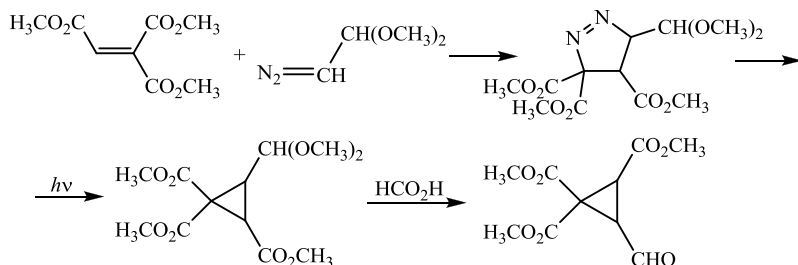
Известно всего три соединения производных циклопропана, замещенных четырьмя ЭАГ с альдегидными группами.



транс-Триметил 3-формилциклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (241). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1736. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 9,43 д (J 4,3 Гц); 3,27 д (J 6,9 Гц); 3,12 дд; 3,80; 3,78; 3,75 [129].

Получают взаимодействием активированного тремя сложноэфирными группами алкена с диазоацеталем (схема 105). Диазоацеталь – диазопроизводное, содержащее альдегидную группу, защищенную превращением в ацеталь. Процесс проводят в три этапа. На первом получают производное пирразолона, на втором его облучением превращают в циклопропановое соединение и, наконец, на третьем этапе снимают защиту с альдегидной группы гидролизом в муравьиной кислоте.

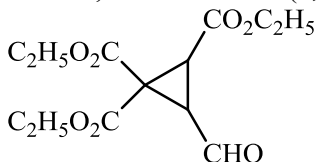
Схема 105



Методика. Раствор олефина (0,01 моль) в безводном эфире при 0 °С добавляли к раствору диазоацетала (0,011 моль). Реакционную смесь выдерживали 6 ч, эфир отделяли дистилляцией, остаток – производное пирразолина – использовали на следующей стадии.

Раствор (0,01 моль) пирразолина в 200 мл безводного бензола или толуола подвергали фотолизу при 35 °С в течение 18 ч с фильтром из стекла Рухе. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении, а остаток фракционировали, отбирая основную фракцию при 105 °С (0,01 мм рт. ст.). Полученный циклопропилацеталь обрабатывали муравьиной кислотой, выдер-

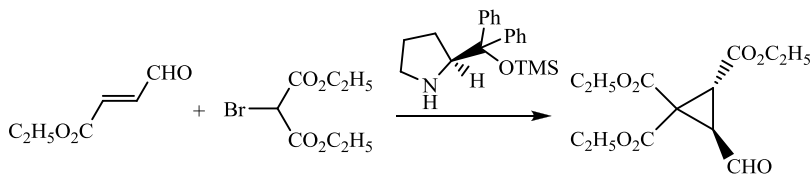
живая раствор при комнатной температуре. После этого кислоту удаляли перегонкой при пониженном давлении, а остаток очищали дистилляцией, получали формилциклопропан (**241**) с выходом 93%, т. кип. 145 °С (0,05 мм рт. ст.) [129, 130].



2R транс-Триэтил 3-формил-циклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (242). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 9,40 д (J 4,6 Гц); 4,33-4,14 м; 3,27 д (J 6,7 Гц); 3,12 дд (J 4,5; 6,9 Гц); 1,27 м. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 194,3; 166,9; 165,0; 164,0; 63,0; 62,5; 62,1; 43,1; 38,3; 32,2; 14,0; 13,9; 13,9. $[\alpha]_D^{25} = -42,2^\circ$ ($c=1$ в CHCl_3) [129].

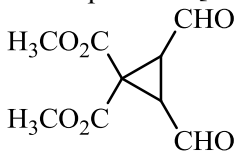
Формилциклопропан (**242**) – гомолог соединения (**241**), получали, используя другой подход (схема 106). В реакцию вводили алкен, активированный сложноэфирной и альдегидной группами, с этил броммалонатом в присутствии вторичного амина. Вторичный амин в ходе основного процесса вступает в реакцию с альдегидом, образуя иминовый интермедиат, защищающий альдегидную группу от атаки броммалонового эфира и гидролизующийся на завершающем этапе. При использовании оптически активного амина реакция идет энантиоселективно.

Схема 106



Методика. К смеси (*E*) этил 4-оксо-бутаноата (*транс* 2-этоксикарбонилакролеин) (0,3 моль), триэтиламина (0,25 ммоль) и диэтил броммалоната (0,25 ммоль) добавляли при перемешивании раствор катализатора ((*S*)-2-(дифенил(триметилсилилокси)метил) пирролидина в хлороформе (1 мл). Реакционную смесь интенсивно перемешивали в течение 14 ч. Затем технический продукт хроматографировали (силикагель, пентан (толуол)/этилацетат). Получили бесцветное масло, выход 50%. Соот-

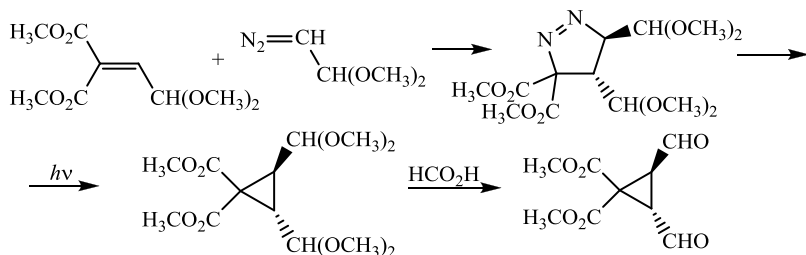
ношение *транс*- и *цис*-изомеров 25:1 (по ^1H ЯМР), соотношение энантиомеров 93:1 [131, 132].



Диметил 2,3-диформилциклопропан-1,1-дикарбоксилат (243). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 1728, 1708. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 9,52 с; 3,36 с; 3,83 с [130].

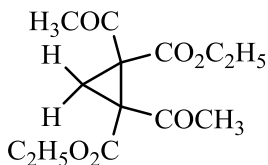
Получали аналогично циклопропану (241), используя диазоацеталь и алкен, активированный двумя сложноэфирными группами (схема 107).

Схема 107



Методика. К раствору 2,8 г (0,01 моль) олефина в безводном эфире (15 мл) при 0 °С добавляли раствор 1,2 г (0,011 моль) диазоацетала. Реакция протекала практически сразу, эфир отделяли дистилляцией, остаток (производное пирразолина) использовали на следующей стадии.

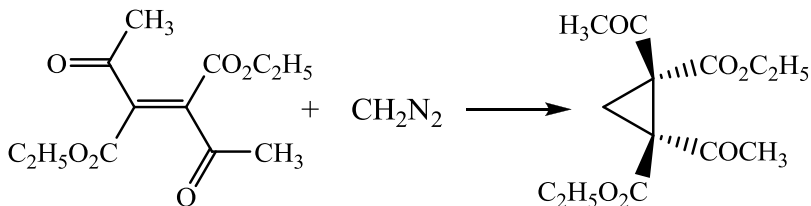
Раствор (0,01 моль) пирразолина в 200 мл безводного бензола или толуола подвергали фотолизу в течение 20 ч. Растворитель удаляли при пониженном давлении, остаток фракционировали, отбирая основную фракцию при 140 °С (0,05 мм рт. ст.). Полученный циклопропилацеталь (1,5 г) обрабатывали муравьиной кислотой (2,3 г), выдерживая раствор при комнатной температуре в течение ночи. После этого кислоту удаляли перегонкой при пониженном давлении, а остаток очищали дистилляцией, получали диформилциклопропан (243) с выходом 96%, т. кип. 120 °С (0,05 мм рт. ст.) [130].



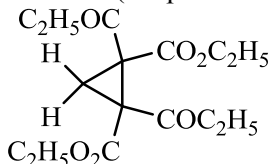
(1R*,2R*)-1,2-Диэтил 1,2-диацетил-циклопропан-1,2-дикарбоксилат (244). ИК, ν , см^{-1} : 3060, 1720, 1710. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,28 т (J 7 Гц); 2,12 с; 2,33 с; 4,20 кв (J 7 Гц) [133].

Получали реакцией алкена, активированного двумя сложноэфирными и двумя ацетильными группами, с диазометаном (схема 108).

Схема 108



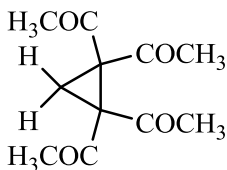
Методика. Раствор диэтил диацетилфумарата (0,5 ммоль) в диэтиловом эфире (10 мл) смешивали с эфирным раствором диазметана (1,6 ммоль) при 0 °С. Через ночь растворитель упаривали и получили циклопропан. Белые иглы (0,12 г, 95 %), т. пл. 68-70 °С (петролейный эфир) [133].



(1R*,2R*)-Диэтил 1,2-дипропионил-циклопропан-1,2-дикарбоксилат (245). ИК, ν , см^{-1} : 3100, 1720 см^{-1} . ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,16 м; 2,01 с; 2,59 кв (J 7 Гц); 4,09 кв (J 7,4 Гц) [133].

Получали аналогично циклопропану (244) (схема 108).

Методика. Раствор диэтил дипропионилфумарата (0,5 ммоль) в диэтиловом эфире (10 мл) смешивали с эфирным раствором диазметана (1,6 ммоль) при 0 °С. Через 12 ч растворитель упаривали и получили циклопропан (245) [133].

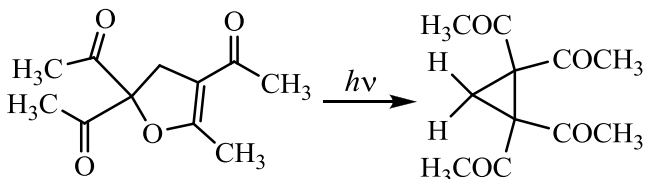


1,1',1'',1'''-(циклопропан-1,1,2,2-тетра-ил)тетраэтанон (1,1,2,2-Тетраацетилциклопропан) (246). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3100, 1715, 1695. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 2,28 с; 2,14 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 23,6; 29,9; 57,0; 201 [134, 135].

Тетраацетилциклопропан получали двумя методами.

1. Окислением тетраацетилпропана синтезируют производное дигидрофурана, которое затем изомеризируют в циклопропановое производное (схема 109).

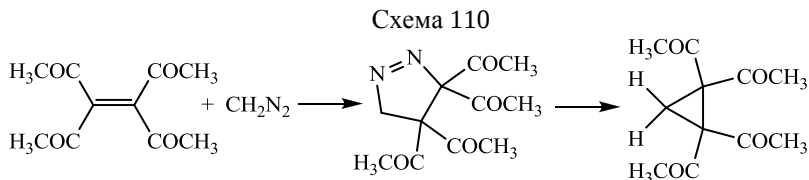
Схема 109



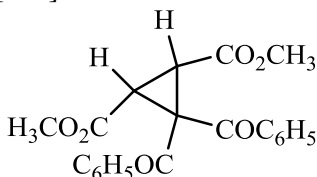
Методика. В раствор 21 г (0,10 моль) 1,1,3,3-тетраацетилпропана и 17 г (0,20 моль) гидрокарбоната натрия в воде (400 мл) добавляли при перемешивании при комнатной температуре в течение 1 ч 300 мл водного раствора 22,5 г (0,10 моль) иода и 45 г (0,30 моль) иодида натрия. Затем смесь перемешивали 30 ч. Полученный светло-коричневый раствор экстрагировали эфиром. Растворитель выпаривали и полученное масло (5-метил-2,2,4-триацетил-2,3-дигидрофуран) использовали для дальнейших превращений без дополнительной очистки.

Раствор сырого 5-метил-2,2,4-триацетил-2,3-дигидрофурана (3,0 г) в безводном эфире (300 мл) облучали под ртутной лампой высокого давления в течение 21 ч. Получили 1,0 г продукта (246) (33%), перекристаллизовывали из смеси бензол-петролейный эфир, т. пл. 96-97 °С [134].

2. Второй способ основан на реакции diazometана с алкеном, активированным четырьмя ацетильными группами, в качестве промежуточного продукта выделяется пирразолиновое производное (схема 110).

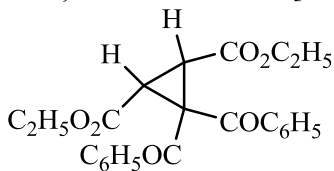


Методика. Суспензию тетраацетилэтилена (3 г) в эфире (12 мл) обрабатывали диазаметаном (0,67 г) при 0 °С и оставляли при 0 °С на 48 ч. Выделившийся осадок отфильтровывали. Получили 2,9 г (80%) тетраацетилпиррозолина. Перекристаллизация из легкого петролейного эфира (т. кип. 30-50 °С) дает 1,1,2,2-тетраацетилциклопропан (**246**) 2,35 г (73%), т. пл. 97-99 °С [135].



транс-1,2-Диметил 3,3-дibenзо-илцикло-пропан-1,2-дикарбоксилат (247). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2956, 1737, 1672, 1579. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,53 с; 3,61 с; 7,41 т (J 7,8 Гц); 7,52 т (J 7,4 Гц); 8,05 д (J 7,3 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 31,54; 52,48; 53,60; 128,67; 129,57; 134,01; 135,24; 168,10; 189,70. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 366 (6) [M^+], 335 (3), 275 (2), 261 (1), 247 (1), 115 (2), 105 (100), 89 (2), 77 (47), 59 (2), 51 (7) [128]. Структура доказана методом PCA (CCDC 716768).

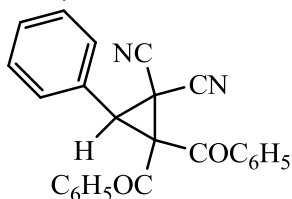
См. общую методику 23. Реагенты: метиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты и дибензоилметан, растворитель этанол, время реакции 90 мин. Продукт реакции белый осадок, выход 95%, т. пл. 174-176 °С [128].



транс-1,2-Диэтил 3,3-дibenзо-илциклопропан-1,2-дикарбоксилат (248). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1740, 1680, 1605. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,04 т (J 7,1 Гц);

3,60 с; 3,96 кв (J 7,1 Гц); 7,40 т (J 7,8 Гц); 7,52 т (J 7,4 Гц); 8,08 д (J 7,3 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 13,77; 31,55; 53,62; 61,63; 128,61; 129,64; 133,96; 135,32; 167,61; 189,67. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 394 (2) [M^+], 349 (3), 341 (27), 321 (35), 279 (7), 257 (9), 176 (3), 167 (18), 137 (17), 123 (25), 111 (23), 105 (7), 97 (38), 81 (52), 69 (100), 57 (62), 51 (34), 43 (53) [128].

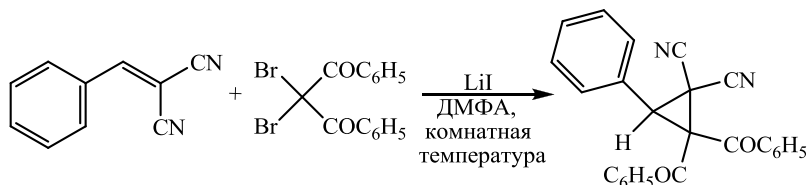
См. общую методику 23. Реагенты: этиловый эфир уксусной кислоты и дибензоилметан, растворитель этанол, время реакции 90 мин. Продукт реакции белый осадок, выход 90%, т. пл. 202-204 °С [128].



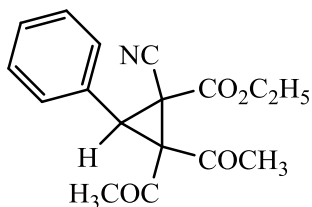
2,2-Дибензоил-3-фенилциклопропан-1,1-дикарбонитрил (249). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 4,38 с; 7,20-7,64 м; 7,68-7,77 м; 7,98-8,08 м. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 16,5; 41,2; 56,0; 110,0; 112,3; 127,5; 128,4; 128,7; 128,9; 129,1; 129,1; 129,4; 129,5; 133,7; 134,7; 135,1; 187,7; 188,0.

Получали взаимодействием бензилиденмалононитрила с дибромдибензоилметаном (схема 111).

Схема 111



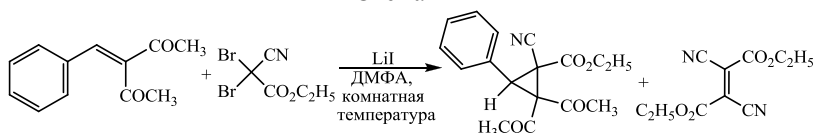
Методика. К смеси 191 мг (0,50 ммоль) дибромдибензоилметана и 67 мг (0,50 ммоль) иодида лития в ДМФА (1 мл) добавляли 77 мг (0,60 ммоль) бензилиденмалононитрила и смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Продукт экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой и сушили сульфатом натрия. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток хроматографировали на силикагеле (элюент смесь гексан-этилацетат 2:1, затем этилацетат). Получили 139 мг (74%) белого вещества [58].



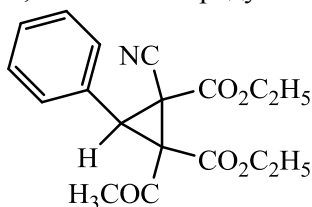
Этил 2,2-диацетил-1-циано-3-фенилциклопропанкарбоксилат (250).

Получали взаимодействием дибромциануксусного эфира с бензилиденацетилацетоном (схема 112).

Схема 112

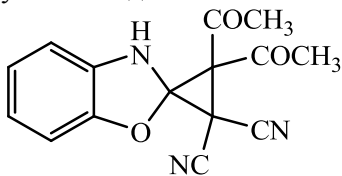


Целевой циклопропан (250) образуется в следовых количествах, а основной продукт – диэтил дицианофумарат [58].



1,2-Диэтил 2-ацетил-1-циано-3-фенилциклопропан-1,2-дикарбоксилат (251).

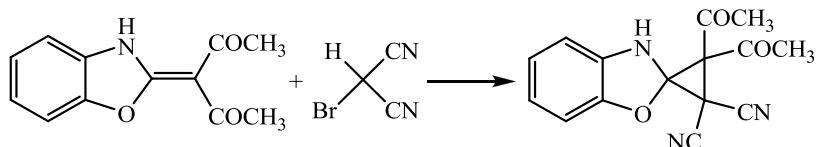
Получали аналогично соединению (250). Циклопропан (251) получен в следовых количествах [58].



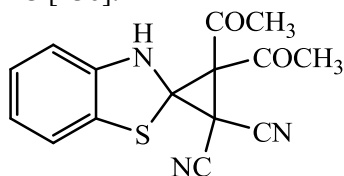
3,3-Диацетил-2,2-дицианоспиро [циклопропан-1,2'-беноксазол] (252). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3450, 3050, 2980, 2220-2210, 1710, 1520. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 9,60; 8,00-7,50 м [136].

Получали взаимодействием алкена, активированного двумя ацетильными группами, с броммалонитрилом (схема 113).

Схема 113



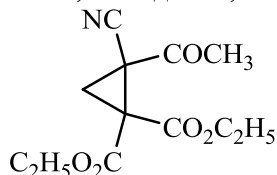
Методика. Смесь бензоксазола (0,01 моль) и броммалононитрила (0,01 моль) растворяли в 30 мл спирта. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 2 ч, образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из спирта, получили белые кристаллы с выходом 82%, т. пл. 167-169 °С [136].



Спиро[3,3-диацетил-2.2-дицианоциклопропан-1,2'-бензотиазол] (253). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3471, 3105, 2921, 2217, 2202, 1682. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 8,5 с; 7,8-7,2 м; 2,4 с [137].

Синтез осуществляли аналогично соединению (252), используя в качестве исходного реагента бензтиазол вместо бензоксазола.

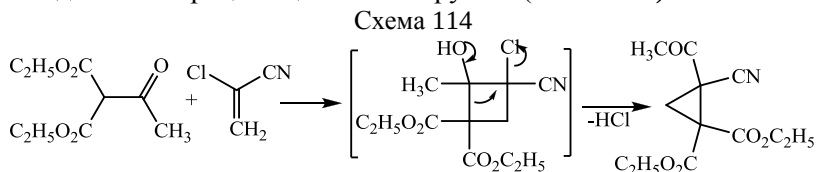
Методика. Эквимольную смесь (0,01 моль) броммалононитрила и производного бензтиазола растворяли в 30 мл водного этилового спирта, реакцию перемешивали при комнатной температуре 4 ч, образующийся твердый продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали из спирта. Бесцветные иглы, выход 70%, т. пл. 68 °С [137].



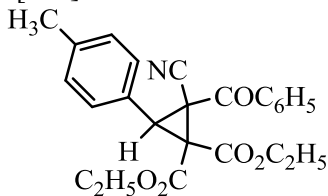
Диэтил 2-ацетил-2-цианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (254).

Был синтезирован с выходом 71% реакцией α -хлоракрилонитрила с этил ацетилмалонатом. Механизм образо-

вания трехчленного цикла необычен и включает перегруппировку четырехчленного цикла, в результате чего формально наблюдается миграция ацетильной группы (схема 114).

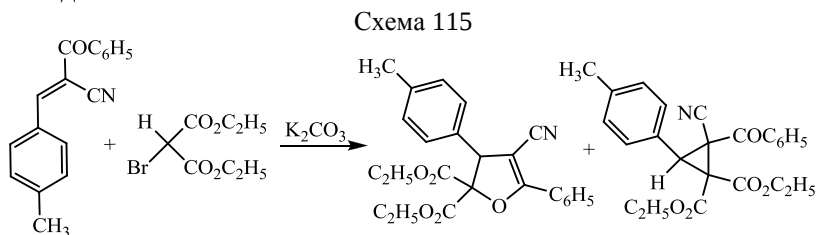


Методика. Раствор этил ацетилмалоната и *трет*-бутилата калия (22 ммоль) в бензоле (20 ммоль) перемешивали в атмосфере азота при комнатной температуре 20 мин, затем по каплям добавляли α -хлоракрилонитрил (22 ммоль). Через час добавляли дополнительное количество α -хлоракрилонитрила (4,4 ммоль) и основания – *трет*-бутилата калия (4,4 ммоль). После отгонки растворителя остаток хроматографировали на силикагеле [138].

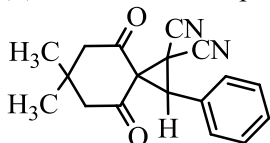


Диэтил 2-бензоил-3-(4-толил)-2-цианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (255). ИК, ν , cm^{-1} : 2210, 1730, 1695 cm^{-1} . ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 0,93 т (J 7 Гц); 1,2 т (J 7 Гц); 2,32 с; 3,93 кв (J 7 Гц); 4,02 с; 4,23 кв (J 7 Гц); 7-8,2 м [139].

Получали конденсацией этил броммалоната с алкеном, активированным нитрильной и бензоильной группами, в присутствии основания (схема 115). В качестве конкурирующего направления реакции выступает образование дигидрофуранового производного.



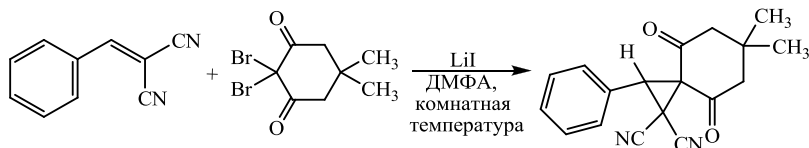
Методика. Реагенты: 2-бензоил-3-пара-толилакрилонитрил, броммалоновый эфир и карбонат калия (эквимольные количества) смешивали в ТГФ и кипятили с обратным холодильником. При использовании броммалононитрила производные дигидрофурана и циклопропан (**255**) образуются в смеси в соотношении 3:1. Данные на циклопропан, т. пл. 99 °С [139].



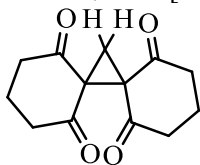
4,8-Диоксо-6,6-диметил-2-фенил-спиро[2.5]октан-1,1-дикарбонитрил (256). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,21 (с, 6H), 2,60-2,83 (м, 4H), 4,12 с; 7,10-7,20 м; 7,30-7,40 м. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 22,1; 28,5; 29,0; 30,2; 44,3; 49,4; 53,2; 54,4; 109,5; 111,0; 127,1; 128,4; 128,8; 128,9; 195,9; 198,0 [58].

Синтез осуществляли конденсацией 2,2-дибромдимедона с алкеном, активированным двумя нитрильными группами, используя в качестве восстановителя иодид лития (схема 116).

Схема 116



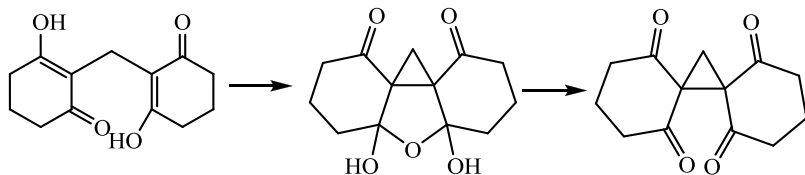
Методика. К смеси 149 мг (0,50 ммоль) дибромдимедона и 67 мг (0,50 ммоль) иодида лития в ДМФА (1 мл) добавляли 92 мг (0,60 ммоль) бензилиденмалононитрила и смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Продукт экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой и сушили сульфатом натрия. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток хроматографировали на силикагеле (элюент смесь гексан-этилацетат 2:1, затем этилацетат). Получили 131 мг (90%) белого вещества [58].



Диспиро[5.0.5.1]тридека-1,5,8,12-тетраон (257). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3081, 2997, 1748, 1715, 1020.

Циклопропан (**257**) легко образует моногидрат, являющийся по существу производным фурана. Моногидрат также образуется при окислении метилен бис-1,3-циклогександиона (схема 117). Получают тетракарбонильное производное перегонкой моногидрата в вакууме или перекристаллизацией из некоторых безводных растворителей, например муравьиной кислоты.

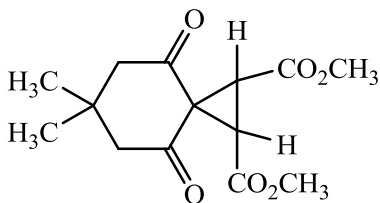
Схема 117



Методика. К перемешиваемому раствору 7,08 г (30 ммоль) метилен бис-1,3-циклогександиона в 50%-м водном этаноле (4000 мл) добавляли порциями в течение 15 мин 250 мл свежеприготовленного 0,36 М водного раствора хлорида железа (III) и 250 мл 0,36 М гексацианоферрата (III) калия. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 3 ч и затем экстрагировали хлороформом (10 по 200 мл). Экстракт высушивали сульфатом магния, отфильтровывали и удаляли растворитель при пониженном давлении. К полученному маслу добавляли ацетонитрил, получали кристаллический продукт 1,53 г (23%). Продукт растворяли в ДМСО, нерастворимый остаток отфильтровывали, продукт осаждали добавлением хлороформа, промывали этанолом и высушивали в вакууме, т. пл. 150 °С.

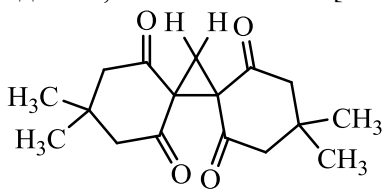
Гидрат (100 мг) перегоняли при $1,5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., 135-145 °С (температура в бане). Полученное вязкое масло, содержащее исходные вещества и два новых кетона, растворяли в хлороформе и отфильтровывали. Добавление гексана привело к кристаллизации целевого продукта (пластинки, 25 мг, т.пл. 97-99 °С (разл.) [140].

Гидрат (252 мг, 1 ммоль) растворяли в муравьиной кислоте (2 мл, 97-100%) при 30 °С. Прозрачный раствор выпаривали досуха под вакуумом и остаток перекристаллизовывали из этанола (99,5%) получали чистый (**257**) (104 мг, 45 %), т. пл. 96-98 °С [141]. Тот же способ приведен в работах [142, 143, 144].



транс-Диметил 4,8-диоксо-6,6-диметилспиро[2.5]октан-1,2-дикарбоксилат (258). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1743, 1725. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,17 с; 2,61 д (J 16,8 Гц); 2,66 д (J 16,8 Гц); 3,32 с; 3,72 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 28,42; 30,32; 38,60; 47,48; 52,68; 53,40; 166,17; 201,93. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 282 (15) [M^+], 251 (18), 224 (8), 223 (28), 208 (38), 191 (25), 179 (19), 156 (33), 139 (23), 125 (20), 108 (12), 91 (19), 83 (78), 59 (100), 55 (75), 41 (56) [128]. Структура доказана методом PCA (CCDC 716766).

См. общую методику 23. Реагенты: метиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты и димедон, растворитель ацетонитрил, время реакции 120 мин. Продукт реакции белый осадок, выход 82 %, т. пл. 107-109 °С [128].

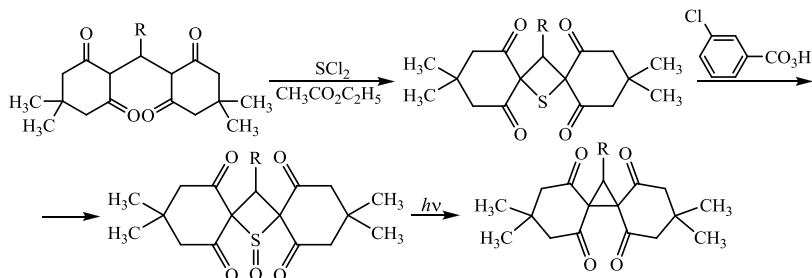


3,3,10,10-Тетраметилдиспиро [5.0.5]тридека-1,5,8,12-тетраон (259). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,04 с; 1,15 с; 2,23 с; 2,62 уш.с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3) 23,0; 28,0; 29,5; 31,0; 55,3; 56,6; 199 [134]. ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1690, 1705, 1720, 1730 [145].

Разработано несколько методов получения циклопропанов, замещенных двумя остатками димедона.

1. Метод, основанный на циклизации бисдимедонового соединения в тиеган под действием хлорида серы. Далее тиеган окисляют в соответствующий сульфоксид и под действием облучения проводят экструзию оксида серы, в результате чего формируется циклопропановая структура (схема 118).

Схема 118



Общая методика 24

К перемешиваемому раствору альдегиддимедонового производного (0,01 моль) в этилацетате (100 мл) при охлаждении на ледяной бане добавляли по каплям раствор дихлорида серы (0,01 мл) в этилацетате (10 мл) с 20-минутным периодом. После прибавления перемешивали еще 2 ч при этой температуре и 10 ч при комнатной. Удаляли растворитель при пониженном давлении, получили тьетан (кристаллический продукт белого цвета).

К перемешиваемому раствору тьетана (2 ммоль) в бензоле (100 мл) при охлаждении на ледяной бане добавляли по каплям раствор *мета*-хлорнадбензойной кислоты (2 ммоль) в бензоле (50 мл) с интервалом 10 мин. После прибавления перемешивали 1 ч при этой температуре и 19 ч при комнатной. Осадок *мета*-хлорбензойной кислоты отделяли фильтрованием, фильтрат промывали водой, 5%-м холодным раствором Na_2CO_3 и затем холодной водой. Сушили (Na_2SO_4), выпаривали растворитель. Получили сульфоксид (твердая субстанция), который фракционировали перекристаллизацией.

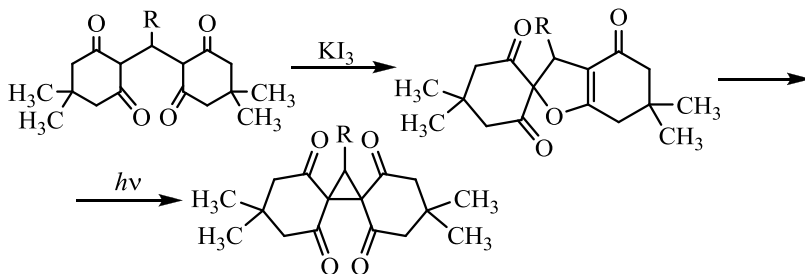
Раствор сульфоксида в бензоле (6 ммоль/л) облучали в сосуде из стекла марки Рутех или в кварцевом сосуде 1 ч. Облучение проводили с внешней ртутной лампой высокого давления (Toshiba SHL-100UV, 75 W) при температуре кипящей воды. Растворитель выпаривали, получали белый порошок, который перекристаллизовывали в подходящем растворителе. Если получалась смесь, то ее хроматографировали на силикагеле используя гексан, гексан-бензол, и затем бензол в качестве элюента.

При синтезе (259) промежуточный тьетан образуется с выходом 80% после перекристаллизации из этанола, т. пл. 220-

221 °С, окисление дает сульфоксид с выходом 63 % после перекристаллизации из бензола, т. пл. 238-240 °С. Облучение приводит к диспирану (**259**) с выходом 100%, т. пл. 175-176 °С (этанол) [145].

2. Второй метод также в качестве исходного соединения предполагает использование *бис*-димедонового аддукта. Его окисляют иодом в присутствии иодида калия в дигидрофуран, который далее облучением изомеризуют в циклопропан (схема 119).

Схема 119

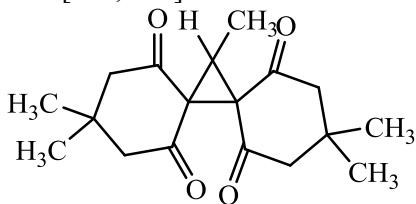


Общая методика 25

К раствору 5,65 г (0,024 моль) метиленбис(4,4-диметил-2,6-диоксоциклогексила) (аддукт димедона с формальдегидом, т. пл. 192-193 °С) в 150 мл воде, содержащему 6,3 г (0,075 моль) гидрокарбоната натрия, медленно добавляли 75 мл водного раствора 22,5 г (0,15 моль) иодида калия и 12,7 г (0,05 моль) иода, затем смесь перемешивали при комнатной температуре и оставляли на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали последовательно 5%-м водным тиосульфатом натрия, 5%-м гидрокарбонатом натрия и водой. Перекристаллизация из смеси этанол-петролейный эфир дала 4,4 г (78%) спиро[4-кето-6,6-диметил-5,6,7,8-тетрагидробензофуран-2(3*H*)-1',4',4'-диметилциклогексан-2',6'-дион], т. пл. 205-210 °С.

Раствор дигидрофуранового производного (3 г) в ацетонитриле (600 мл) облучали ртутной лампой низкого давления (Eikosha, 60 W) в токе азота при комнатной температуре 6 ч. Растворитель выпаривали при пониженном давлении, получали бесцветный твердый продукт, который перекристаллизовывали из смеси бензола и петролейного эфира, получили 2,34 г (78%) тетракетона (**259**), т. пл. 147-148 °С [134].

Этот способ (без описания эксперимента) использовали в работах [146, 147].



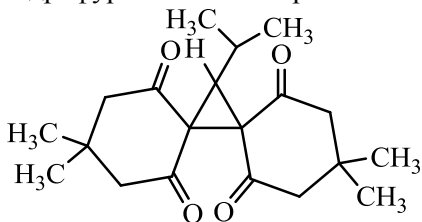
3,3,10,10,13-Пентаметил-

диспиро[5.0.5.1]тридека-1,5,8,12-тетраон (260). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1690, 1720. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,08 с; 1,17 с; 2,60 уш.с; 1,46 д (J 6,7 Гц), 2,66 кв (J 6,7 Гц) [134].

1. **См. общую методику 24.** Промежуточный тиетан образуется с выходом 80% после перекристаллизации из этилацетата, т. пл. 179-180 °С, окисление дает сульфоксид с выходом 30 % после перекристаллизации из бензола, т. пл. 215-217 °С. Облучение приводит к диспирану (260) с выходом 100%, т. пл. 110-111 °С (метанол) [145].

2. **См. общую методику 25.** Аналогично при использовании аддукта ацетальдегида с димедоном были получены дигидрофурановый прекурсор (т. пл. 202-203 °С) с выходом 81% и из него циклопропан (260) с выходом 81% и т. пл. 109-110 °С [134].

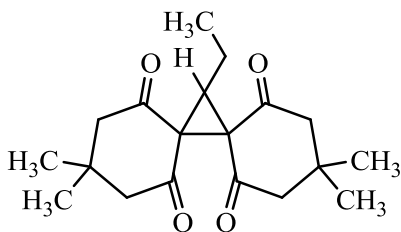
Следует отметить, что о синтезе спираана (260) и других производных (259) Радулеску (Rădulescu) сообщал еще в 1927 г, [148]. Их синтез осуществляли при взаимодействии димедона с соответствующим альдегидом при катализе пиридином, но судя по т. пл. на самом деле были выделены и охарактеризованы дигидрофурановые изомеры.



13-Изопропил-3,3,10,10-тет-

раметилдиспиро[5.0.5.1]тридека-1,5,8,12-тетраон (261). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1688, 1705, 1735 см^{-1} . ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,06 д (J 6,0 Гц); 1,09 с; 1,90-2,32 м; 2,50 с.

См. общую методику 24. Промежуточный тиетан образуется с выходом 80% после перекристаллизации из спирта, т. пл. 198-199 °С, окисление дает сульфоксид с выходом 30 % после перекристаллизации из бензола, т. пл. 218-220 °С. Облучение приводит к диспирану (**261**) с выходом 100%, т. пл. 167-168 °С (этанол) [145].

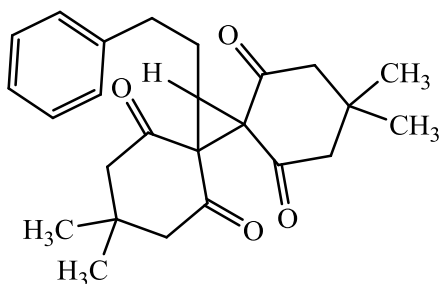


13-Этил-3,3,10,10-

тетраметил-диспиرو[5.0.5.1]тридека-1,5,8,12-тетраон (262).

ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1700,1730. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,06 с; 1,09 т; 1,13 с; 1,74 м; 2,51 т (J 6,8 Гц); 2,56 уш.с [134].

См. общую методику 25. Аналогично получали дигидрофурановый прекурсор (т. пл. 151-153 °С) с выходом 75% и затем после фотоизомеризации циклопропан (**262**) с выходом 70% и т. пл. 136-137 °С [134].

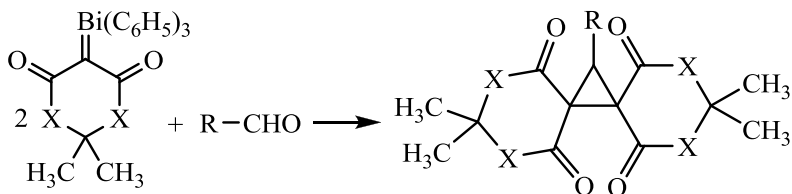


13-(2-Фенилэтил)-3,3,10,

10-тетраметилдиспиرو[5.0.5.1]тридека-1,5,8,12-тетраон (263).

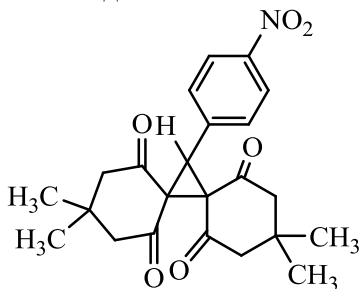
Ряд циклопропановых производных, замещенных двумя остатками димедона, получили реакцией альдегидов с димедоновым илидом висмута (схема 120).

Схема 120



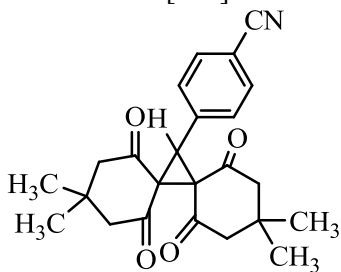
Общая методика 26

Илид (1,00 ммоль) и альдегид (1,00) нагревали или выдерживали в сухом растворителе (5 мл). Кристаллические продукты выделяли и очищали обычными способами. Синтез циклопропана (**263**) осуществляли в бензоле при комнатной температуре в течение 8 ч. После очистки получили кристаллический продукт с выходом 46% и т. пл. 124-125 °С [149].



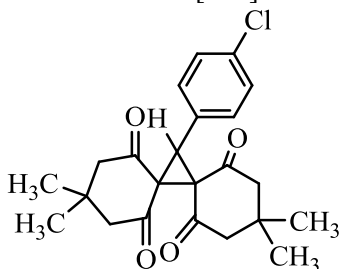
13-(4-Нитрофенил)-3,3,10,10-тетраметилдиспиро[5.0.5.]тридека-1,5,8,12-тетраон (264).

См. общую методику 26. Синтез циклопропана (**264**) осуществляли в бензоле при нагревании до 70 °С в течение 4 ч. После очистки получили кристаллический продукт с выходом 25% и т. пл. 81-83 °С [149].



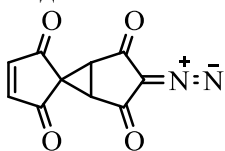
13-(4-Цианофенил)-3,3,10,10-тетраметилдиспиро[5.0.5.]тридека-1,5,8,12-тетраон (265).

См. общую методику 26. Синтез циклопропана (265) осуществляли в бензоле при нагревании до 70 °С в течение 4 ч. После очистки получили кристаллический продукт с выходом 28% и т. пл. 173-176 °С [149].



13-(4-Хлорфенил)-3,3,10,10-тетраметилдиспиро[5.0.5.1]тридека-1,5,8,12-тетраон (266). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,02 с; 1,13 с; 2,35 (J 13,7 Гц); 2,63 с; 2,68 (J 13,7 Гц); 3,66 с; 7,26 м.

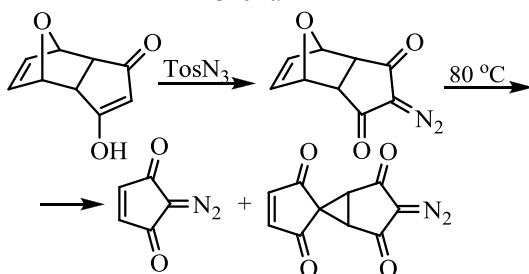
См. общую методику 26. Синтез циклопропана (266) осуществляли в бензоле при комнатной температуре в течение 24 ч. После очистки получили бесцветный кристаллический продукт с выходом 43% и т. пл. 157-160 °С [149].



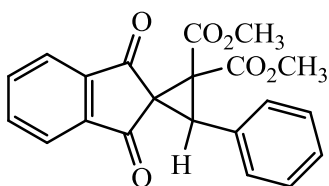
3-Диазоспиро[бикло[3.1.0]гексан-6,1'-циклопент[3]ен]-2,2',4,5'-тетраон (267). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2160, 1710, 1680, 1340. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,06 с; 7,40 с [150].

Получается с небольшим выходом в ходе синтеза диазоспиро[биклопентендиона (схема 121).

Схема 121



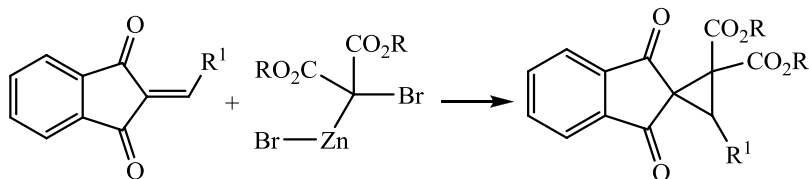
Выход циклопропанового производного (**267**) 5%, т. пл. 185-188 °С (разл.) [150].



Диметил 1',3'-диоксо-3-фенил-1',3'-дигидроспиро[циклопропан-1,2'-индан]-2,2-дикарбоксилат (**268**). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1690, 1725. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,72 с; 3,85 с; 4,14 с; 7,28-7,29 м; 7,85-7,86 м.

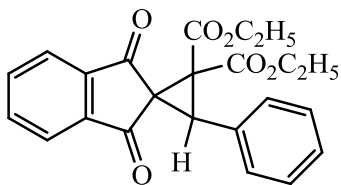
Синтез осуществляли на основе реакции алкена, активированного фталоильным фрагментом, с цинкорганическим соединением, полученным из диброммалонового эфира (схема 122).

Схема 122



Общая методика 27

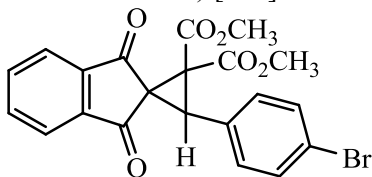
К измельченному в мелкую стружку цинку (2 г) в эфире (7 мл) и ТГФ (14 мл) добавляли диалкиловый эфир диброммалоновой кислоты (0,065 моль). Смесь нагревали до начала кипения, после чего реакция шла самостоятельно. После окончания реакции смесь кипятили 15-20 мин, охлаждали и декантировали с цинка в другую колбу. Затем к ней добавляли ариленпроизводное метиленактивного соединения (0,05 моль), ТГФ (2 мл) и толуол (10 мл), кипятили 50-60 мин. Охлаждали, гидролизовали 5%-й уксусной кислотой. Продукт реакции экстрагировали бензолом, экстракт сушили сульфатом натрия, отгоняли растворители и остаток перекристаллизовывали. Для соединения (**268**) выход 47%, т. пл. 128-130 °С (этилацетат-ацетон) [151].



Диэтил 1',3'-диоксо-3-фенил-

1',3'-дигидроспиро[циклопропан-1,2'-индан]-2,2-дикарбоксилат (269). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 1695, 1720. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,17 т (J 7,4 Гц); 1,31 т (J 7,4 Гц); 4,20 с; 4,18 кв (J 7,4 Гц); 4,31 кв (J 7,4 Гц); 7,25-7,31 м; 7,82-7,85 м.

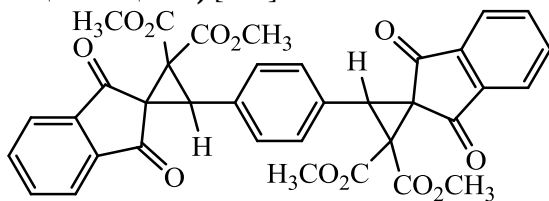
См. общую методику 27. Выход 44%, т. пл. 109-111 °С (этилацетат-ацетон) [151].



Диметил 1',3'-диоксо-3-(4-

бромфенил)-1',3'-дигидроспиро[циклопропан-1,2'-индан]-2,2-дикарбоксилат (270). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 1695, 1725. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,72 с; 3,84 с; 4,05 с; 7,17-7,42 м; 7,85-7,88 м.

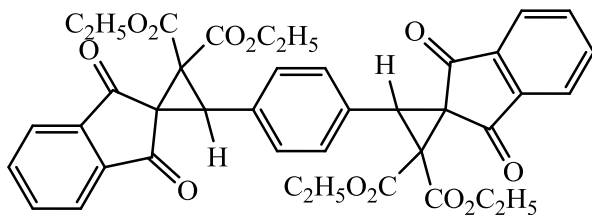
См. общую методику 27. Выход 40%, т. пл. 166-168 °С (этилацетат-ацетон) [151].



Диметил 2-{4-

[3,3-бис(метоксикарбонил)-1',3'-диоксаспиро(циклопропан-2,2'-индан)-1-ил]фенил}-1',3'-диоксаспиро(циклопропан-2,2'-индан)-1,1-дикарбоксилат (271). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 1700-1745. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,60 с; 3,69 с; 3,89 с; 7,10-7,27 м; 7,80-7,90 м.

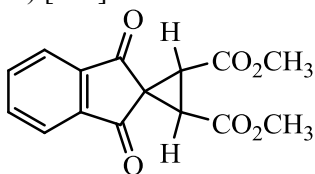
См. общую методику 27. Выход 43%, т. пл. 241-243 °С (метанол) [151].



Диэтил 2-{4-

[3,3-бис(метоксикарбонил)-1',3'-диоксаспиро(циклопропан-2,2'-индан)-1-ил]фенил}-1',3'-диоксаспиро(циклопропан-2,2'-индан)-1,1-дикарбоксилат (272). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 1700-1745. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,14 т (J 7,4 Гц); 1,18 т (J 7,4 Гц); 1,21 т (J 7,4 Гц); 1,28 т (J 7,4 Гц); 3,99 с; 4,16-4,22 м; 7,19-7,23 м; 7,88-7,95 м.

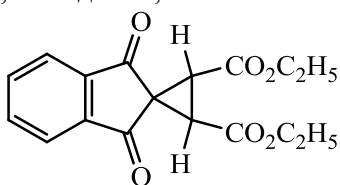
См. общую методику 27. Выход 45%, т. пл. 109-111 °С (метанол) [151].



1,2-Ди(метоксикарбонил)-бензо[е]

спиро[2,4]октан-4,7-дион (*транс*-273). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1732, 1710, 1592. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,47 с; 3,77 с; 7,88 дд (J 5,6; 3,1 Гц); 8,01 дд (J 5,6; 3,1 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 35,04; 42,24; 52,76; 123,28; 135,65; 141,98; 165,53; 193. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 288 (56) [M^+], 256 (91), 229 (100), 213 (5), 197 (51), 185 (20), 170 (57), 163 (40), 141 (11), 128 (18), 114 (42), 104 (32), 88 (16), 76 (54), 59 (43), 50 (18), 41 (3) [128].

См. общую методику 23. Для (*транс* 273) реагенты: метиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты и индандион, растворитель – спирт, время реакции 100 мин. Светло-розовый осадок, выход 90%, т. пл. 151-153 °С [128].

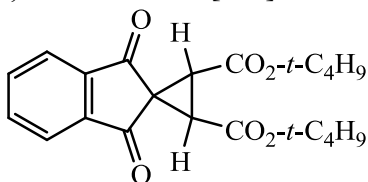


1,2-Ди(этоксикарбонил)бензо[е]

спиро[2,4]октан-4,7-дион (*транс*-274). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3039,

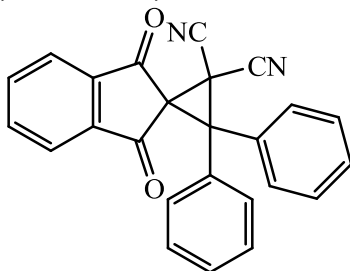
2992, 1753, 1715, 1597. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,28 т (J 7,1 Гц), 3,46 с; 4,21 кв (J 7,1 Гц); 7,87 дд (J 5,6; 3,1 Гц); 8,01 дд (J 5,6; 3,1 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 14,05; 35,37; 42,43; 61,97; 123,23; 135,65; 141,98; 165,53; 193,00. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 316 (32) [M^+], 271 (100), 243 (44), 215 (32), 198 (48), 170 (97), 128 (8), 115 (37), 103 (11), 88 (10), 76 (27), 63 (8), 51 (21). Структура установлена методом PCA (CCDC 716767) [128].

См. общую методику 23. Для (*транс* 274) реагенты: этиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты и индандион, растворитель – спирт, время реакции 90 мин. Белый осадок, выход 88%, т. пл. 91-93 °С [128].



1,2-Ди(*трет*-бутоксикарбонил)-бензо[е]спиро[2,4]октан-4,7-дион (*транс*-275). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3050, 2974, 1728, 1719, 1598. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,45 с; 3,32 с; 7,85 дд (J 5,6; 3,1 Гц); 7,99 дд (J 5,6; 3,1 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 27,89; 36,75; 42,82; 82,69; 123,08; 135,43; 142,03; 164,30; 193,43 [128].

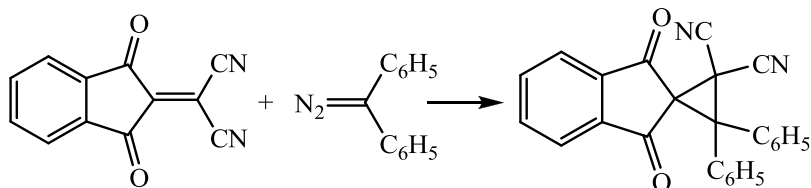
См. общую методику 23. Для (*транс* 275) реагенты: *трет*-бутиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты и индандион, растворитель – спирт, время реакции 120 мин. Оранжевый осадок, выход 96%, т. пл. 150-153 °С [128].



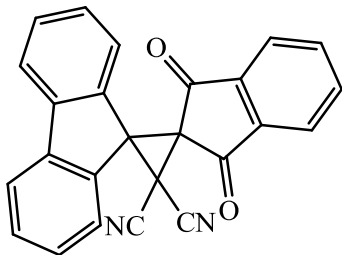
1',3'-Диоксо-3,3-дифенил-1',3'-дигидроспиро[циклопропан-1,2'-индан]-2,2-дикарбонитрил (276). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2230, 1710, 1668.

Получали реакцией диазосоединения с алкеном, активированным двумя карбонильными и двумя цианогруппами (схема 123). Пирразолиновый интермедиат не выделяли.

Схема 123



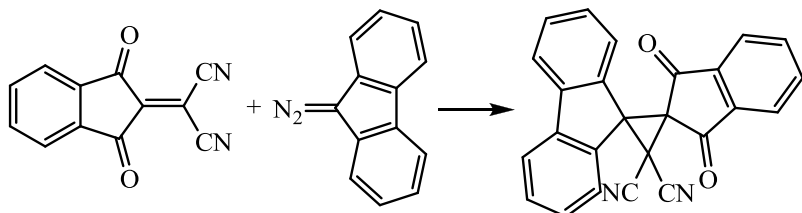
Методика. К раствору 1,04 г (5 ммоль) дицианметилидениндандиона в 70 мл толуола при перемешивании приливали раствор 0,39 г (5 ммоль) дифенилдиазометана в 20 мл толуола. Реакционную массу перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре, выпавший осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из ксилола. Выход 1,25 г (67 %). 230-232 °С [152].



1'',3''-Диоксодиспиро[флуорен-9,1'-циклопропан-2'.2''-индан]-3',3'-дикарбонитрил (277).

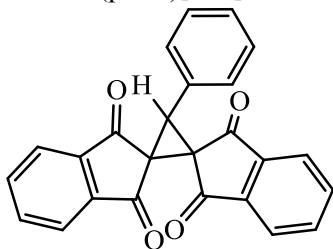
Синтез осуществляли аналогично соединению (276), используя в качестве реагента диазофлуорен (схема 124).

Схема 124



Методика. К раствору 2,08 г (0,01 моль) дицианметилидениндандиона в 50 мл толуола при перемешивании и охлаждении прибавляли раствор 1,92 г (0,01 моль) 9-диазофлуорена в толуо-

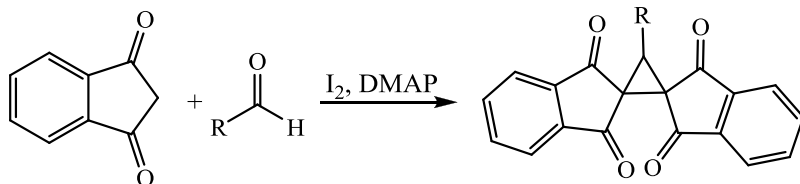
ле. Выпавший осадок отфильтровывали 2,20 г (59 %) (277) т. пл. 243-245 °С (разл.)[152].



3'-Фенилдиспиرو[индан-2,1'-цик-лопропан-2',2''-индан]-1,1'',3,3''-тетраон (278). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1719, 1591, 1462, 1412, 1353, 1241, 1156, 1092, 1031, 748, 693, 565, 433. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7,98-7,95 м; 7,91-7,87 м; 7,81-7,75 м; 7,35-7,27 м; 4,86 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 191,3; 189,3; 142,5; 141,0; 135,6; 135,5; 130,3; 129,4; 128,2; 128,1; 123,4; 52,3; 41,2.

Ряд циклопропанов, замещенных двумя фталоильными остатками, синтезировали реакцией индандиона с альдегидами и иода в присутствии DMAP (схема 125).

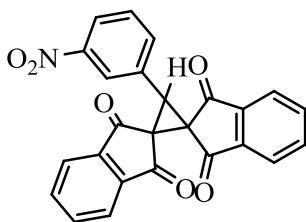
Схема 125



Общая методика 28

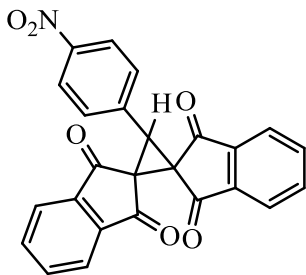
Смесь 79 мг (0,54 ммоль) 1,3-индандиона, альдегида (0,2 ммоль), 61 мг (0,5 ммоль) DMAP и 84 мг (0,33 ммоль) иода объединяли вместе со стальными шариками диаметром 7,0 мм внутри банки из нержавеющей стали (5 мл). Такое же количество смеси вводили в другую банку параллельно. Оба реактора крепко закрывали и закрепляли в вибрирующих руках мельничного аппарата, затем подвергали вибрации с частотой 30 Гц при комнатной температуре в течение 60 мин. После завершения реакции смесь извлекали и растворяли в этилацетате. Раствор отфильтровывали от осадка и высушивали в вакууме досуха. В конце полученное твердое вещество хроматографировали на

силикагеле, используя смесь этилацетат-петролейный эфир в качестве элюента. Для **(278)** выход 69%, т. пл. 210-212 °С [153].



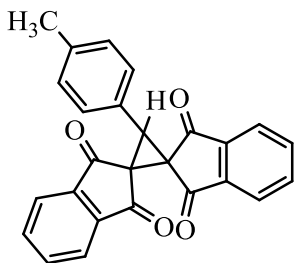
3'-(3-Нитрофенил)диспиро[индан-2,1'-циклопропан-2',2''-индан]-1,1'',3,3''-тетраон (279). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3064, 1759, 1719, 1597, 1527, 1485, 1347, 1245, 1157, 1111, 1042, 973, 926, 816, 761, 743, 681, 573, 440. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 8,21 д; 8,20 с; 8,00-7,97 м; 7,93-7,90 м; 7,84-7,80 м; 7,66 д; 7,53 т; 4,86 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 190,4; 189,1; 148,0; 142,4; 141,1; 136,7; 135,9; 135,8; 131,7; 129,1; 125,6; 126,3; 123,5; 123,2; 51,9; 39,3. Структура установлена методом РСА [153].

См. общую методику 28. Выход 88% т. пл. 198-199 °С [153].



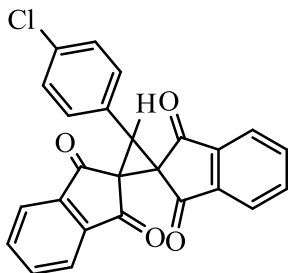
3'-(4-Нитрофенил)диспиро[индан-2,1'-циклопропан-2',2''-индан]-1,1'',3,3''-тетраон (280). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1757, 1721, 1596, 1517, 1345, 1243, 1158, 1111, 853, 747, 699, 566, 438. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 8,20 д (J 8,5 Гц); 8,01-7,96 м; 7,95-7,89 м; 7,85-7,78 м; 7,49 д (J 8,5 Гц); 4,86 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 190,4; 189,1; 147,6; 142,3; 141,1; 137,2; 135,9; 135,8; 131,5; 123,6; 123,5; 123,3; 51,9; 39,5.

См. общую методику 28. Выход 92%, т. пл. 214-216 °С [153].



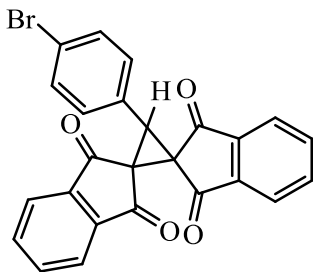
3'-(4-Метилфенил)диспиро[индан-2,1'-циклопропан-2',2''-индан]-1,1'',3,3''-тетраон (281). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1755, 1720, 1595, 1424, 1351, 1245, 1159, 1119, 1041, 966, 828, 775, 752, 571, 474, 434. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7,97-7,94 м; 7,91-7,87 м; 7,79-7,76 м; 7,17 д (J 8,3 Гц); 7,14 д (J 8,3 Гц); 4,84 с; 2,36 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 191,4; 189,3; 142,5; 141,0; 137,8; 135,6; 135,4; 130,2; 129,0; 126,3; 123,4; 52,5; 41,4; 21,4.

См. общую методику 28. Выход 60%, т. пл. 180-181 °С [153].



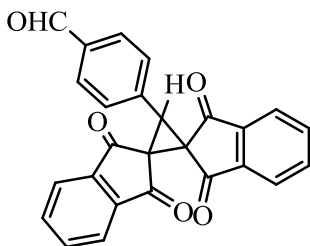
3'-(4-Хлорфенил)- диспиро[индан-2,1'-циклопропан-2',2''-индан]-1,1'',3,3''-тетраон (282). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2955, 2925, 1758, 1720, 1593, 1494, 1402, 1352, 1329, 1243, 1157, 1111, 1016, 895, 827, 756, 709, 566, 441. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7,98-7,95 м; 7,92-7,89 м; 7,82-7,77 м; 7,31 д (J 8,5 Гц); 7,25 д (J 8,5 Гц); 4,79 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 190,9; 189,2; 142,4; 141,0; 135,7; 135,6; 134,0; 131,7; 128,4; 128,0; 123,4; 123,3; 52,1; 40,2.

См. общую методику 28. Выход 83%, т. пл. 176-178 °С [153].



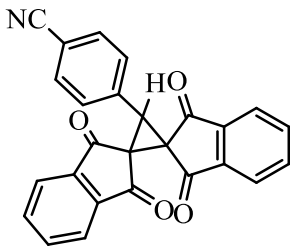
3'-(4-Бромфенил)-диспиро[индан-2,1'-циклопропан-2',2''-индан]-1,1'',3,3''-тетраон (283). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1754, 1720, 1595, 1491, 1423, 1350, 1329, 1242, 1155, 1115, 1043, 1012, 966, 893, 822, 750, 697, 566, 495, 438. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7,98-7,95 м; 7,92-7,89 м; 7,82-7,78 м; 7,46 д (J 8,1 Гц); 7,19 д (J 8,1 Гц); 4,77 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 190,9; 189,2; 142,4; 141,0; 135,7; 135,6; 132,1; 131,4; 128,6; 123,5; 123,4; 122,3; 52,2; 40,4.

См. общую методику 28. Выход 82%, т. пл. 194-195 °С [153].



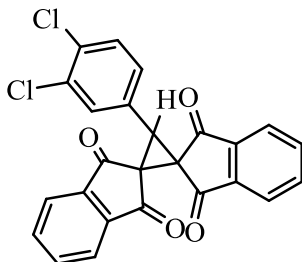
3'-(4-формилфенил)-диспиро[индан-2,1'-циклопропан-2',2''-индан]-1,1'',3,3''-тетраон (284). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1756, 1721, 1700, 1604, 1350, 1243, 1158, 1105, 1037, 966, 896, 831, 787, 750, 687, 566, 436 cm^{-1} . ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 10,0 с; 7,99-7,96 м; 7,92-7,89 м; 7,86 д (J 8,1 Гц); 7,83-7,79 м; 7,47 д (J 8,1 Гц); 4,87 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 191,8; 190,7; 189,1; 142,4; 141,1; 136,5; 135,9; 135,8; 135,7; 131,2; 129,5; 123,5; 123,4.

См. общую методику 28. Выход 75%, т. пл. 192-194 °С [153].



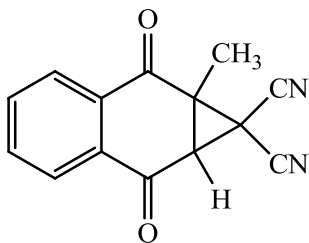
3'-(4-цианофенил)-диспиро[индан-2,1'-циклопропан-2',2''-индан]-1,1'',3,3''-тетраон (285). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2223, 1755, 1722, 1591, 1353, 1242, 1155, 1125, 966, 896, 832, 749, 573, 434. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7,99-7,96 м; 7,92-7,88 м; 7,84-7,77 м; 7,63 д (J 8,2 Гц); 7,44 д (J 8,2 Гц); 4,83 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 190,5; 189,1; 142,4; 141,1; 135,9; 135,8; 135,2; 131,9; 131,3; 123,6; 123,5; 118,7; 112,1; 52,0; 40,0.

См. общую методику 28. Выход 84%, т. пл. 207-210 °С [153].



3'-(3,4-дихлорфенил)-диспиро[индан-2,1'-циклопропан-2',2''-индан]-1,1'',3,3''-тетраон (286). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 3073, 1760, 1722, 1596, 1471, 1427, 1349, 1327, 1242, 1157, 1124, 1034, 976, 914, 818, 763, 747, 575, 435. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7,98-7,95 м; 7,93-7,89 м; 7,83-7,76 м; 7,43 д (J 2,2 Гц); 7,40 д (J 8,4 Гц); 7,18 дд (J 8,4; 2,2 Гц); 4,74 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 190,6; 189,1; 142,4; 141,1; 135,8; 135,7; 132,4; 132,3; 132,2; 130,1; 129,9; 129,8; 123,5; 52,0; 39,4.

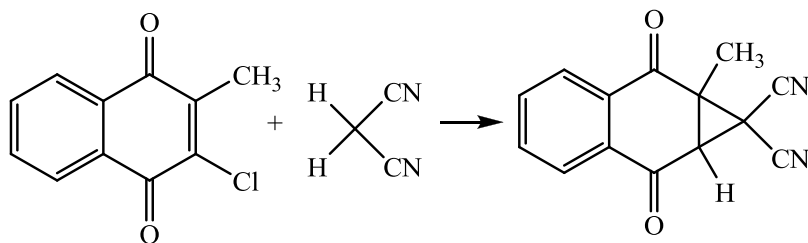
См. общую методику 28. Выход 80%, т. пл. 193-194 °С [153].



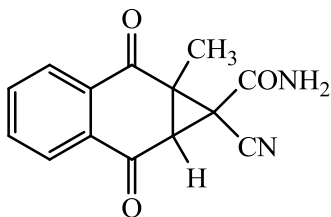
1a-Метил-2,7-диоксо-1a,2-гидро-1H-циклопропа[b]нафталин-1,1(7H,7aH)-дикарбонитрил (287). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2240, 1685, 1590, 1290. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,87 с; 3,26 с; 7,8-8,2 м. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 236, 208 (11), 182 (20), 168 (32), 153 (15), 104 (64), 76 (77), 50 (48).

Синтез осуществляли конденсацией малононитрила с хлоралкеном, активированным фталоильным фрагментом (схема 126).

Схема 126



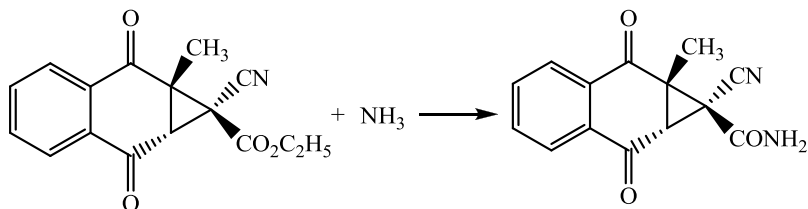
Методика. 2-Хлор-3-метил-1,4-нафтохинон (0,92 г) и малононитрил (0,60 г) растворяли в смеси этанола (10 мл) и диоксана (10 мл). Концентрированный водный раствор аммиака (2 мл) добавляли в реакционную смесь и перемешивали при комнатной температуре 16 ч. После подкисления серной кислотой раствор выливали в воду и экстрагировали эфиром. Экстракт промывали насыщенным водным раствором гидрокарбоната и водой, сушили (MgSO_4) и выпаривали, получая в остатке коричневое масло. Его кристаллизовали из этанола, получили белые кристаллы вещества (287) 0,4 г, 38%, т. пл. 200-202 °С (разл.) [154].



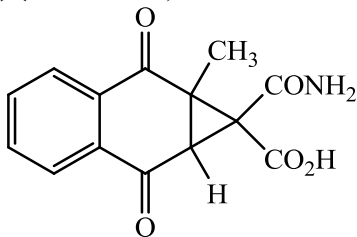
экзо-1-Циано-1а-метил-2,7-диоксо-1а,2,7,7а-тетрагидро-1Н-циклопропа[б]нафталин-1-карбоксамид (288). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3430, 3330, 3280, 3200, 2230, 1700, 1690, 1675, 1610, 1590 cm^{-1} . ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,68 с; 3,64 с; 5,78 с; 6,34 с; 7,6-8,3 м. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 254 [M^+], 237, 209, 181, 153, 127, 104, 76, 51, 50.

Сольволитическими реакциями на основе циклопропанового соединения (290) были синтезированы несколько соединений. Карбоксамид (288) был синтезирован аммонолизом (схема 127).

Схема 127



Методика. *эндо-1-Циано-экзо-1-этоксикарбонил* изомер (290) (0,35 г) растворяли в спирте (10 мл) и добавляли концентрированный водный аммиак (3 мл). Через 2 ч при комнатной температуре образовывался белый осадок, после отделения и перекристаллизации которого из этилацетата был получен (*экзо-288*) (0,10 г, 32%), т. пл. 226 °С (разл.) [154].

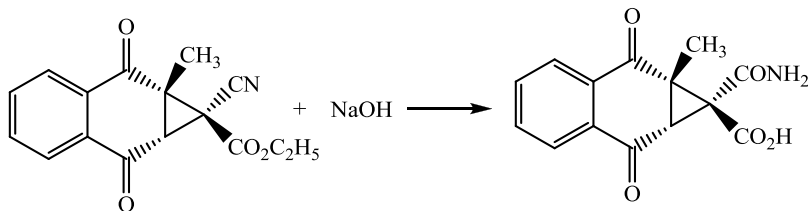


1-Карбамоил-1а-метил-2,7-диоксо-1а,2,7,7а-тетрагидро-1Н-циклопропа[б]нафталин-1-карбоновая кислота (289). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3350, 3180, 1745,

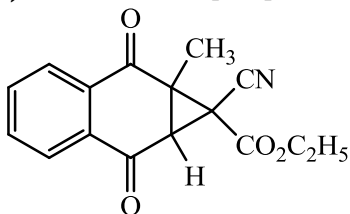
1700, 1680, 1670, 1630, 1595. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7,05 с; 7,89 м. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 229, 212 (78), 184 (100), 128 (38), 76 (21). Структура установлена методом PCA.

Был синтезирован гидролизом (**290**) при катализе гидроксидом натрия (схема 128).

Схема 128



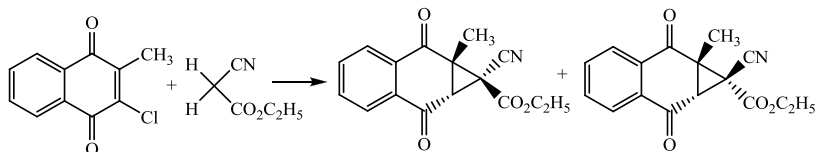
Методика. Этиловый эфир (**290**) (0,30 г) нагревали в 0,01 М водном гидроксиде натрия (30 мл) до полного растворения. Раствор охлаждали и отфильтровывали. Фильтрат подкисляли серной кислотой и оставляли стоять 16 ч при 0 °С. Полученный белый твердый осадок отделяли (0,22 г) и перекристаллизовывали из воды. Получили *эндо*-1-карбамоил-*экзо*-1-карбоксиизомер (**289**) с т. пл. 180 °С [154].



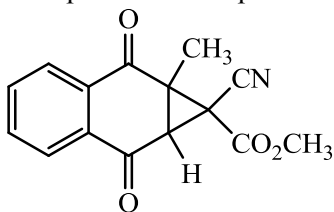
Этил 1-циано-1а-метил-2,7-диоксо-1а,2,7,7а-тетрагидро-1Н-циклопропа[б]нафталин-1-карбоксилат (290). *экзо*-Циано-*эндо*-этоксикарбонил ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2230, 1745, 1685, 1590, 1260, 1230. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,36 т; 1,66 с; 3,50 с; 4,35 кв; 7,6-8,2 м. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 13,1; 14,1; 32,7; 42,1; 42,9; 64,5; 113,2; 127,1; 127,8; 133,1; 133,2; 135,4; 135,7; 162,6; 187,4; 188,7. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 283 [M^+] (100), 255 (26), 237 (90), 211 (76), 210 (74), 182 (26), 153 (20), 127 (25), 104 (34), 76 (36). *экзо*-Циано-*эндо*-этоксикарбонил ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2240, 1740, 1685, 1590, 1290. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,06 т; 1,83 с; 3,05 с; 3,93 кв; 7,6-8,2 м. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 13,5; 18,0; 34,5; 39,8; 42,4; 64,2; 126,6; 127,2; 134,7; 161,9; 186,5; 189,0.

Смесь стереоизомеров (**290**) получали аналогично (**287**), используя вместо малононитрила циануксусный эфир (схема 129).

Схема 129



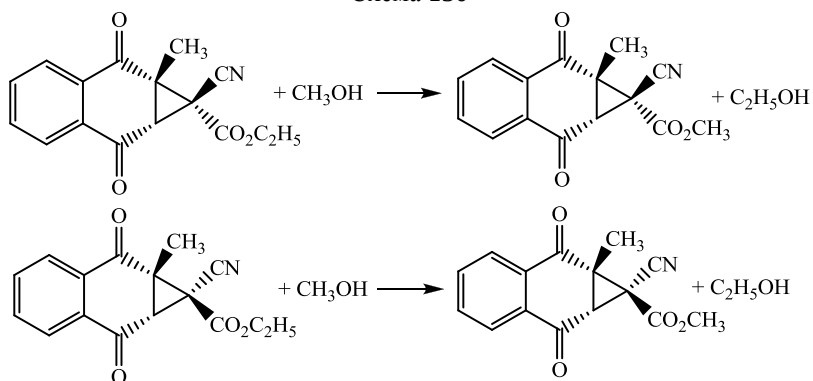
Методика. 2-Хлор-3-метил-1,4-нафтахинон (1,4 г) и этилцианоацетат (1,6 г) растворяли в смеси этанола (420 мл) и диоксана (20 мл). Затем добавляли концентрированный водный аммиак (2 мл) и получали реакционную смесь темно-красного цвета, которую перемешивали при комнатной температуре 16 ч. После подкисления серной кислотой смесь разбавляли водой и экстрагировали эфиром. Зеленый эфирный экстракт отмывали насыщенным водным карбонатом натрия, пока промывные воды не стали бесцветными. Эфирный слой промывали водой, сушили сульфатом магния и выпаривали. Остаток – коричневое масло – кристаллизовали из этанола и получали смесь изомеров, бесцветные кристаллы (1,55 г, 75%). Изомеры разделяли фракционной кристаллизацией из этанола. *эндо*-Циано-*экзо*-этоксикарбонил изомер имеет т. пл. 114 °С. *экзо*-Циано-*эндо*-этоксикарбонил изомер имеет т. пл. 124 °С [154].



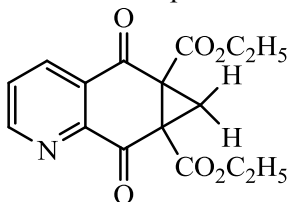
Метил 1-циано-1a-метил-2,7-диоксо-1a,2,7,7a-тетрагидро-1H-циклопропа[b]нафталин-1-карбоксилат (291**).** *эндо*-1-Циано-*экзо*-1-метоксикарбонил-изомер ИК (KBr), ν , см⁻¹: 2240, 1755, 1690. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1,67 с; 3,52 с; 3,91 с; 7,6-8,2 м. *экзо*-1-Циано-*эндо*-1-метоксикарбонил-изомер ИК (KBr), ν , см⁻¹: 2240, 1740, 1685. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1,88 с; 3,10 с; 3,56 с; 7,6-8,2 м [154].

Получали из (**290**) метанолизом (схема 130).

Схема 130



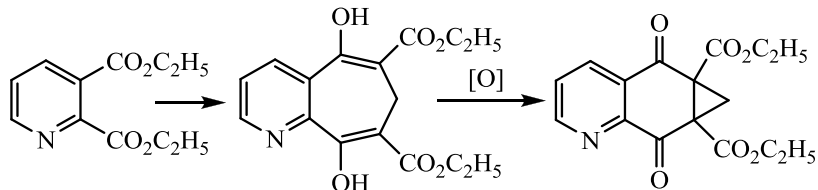
Методика. Этиловый эфир (100 мг), растворяли в метаноле (5 мл) и добавляли триэтиламин (10 капель). Раствор выдерживали при 0 °С 16 ч, получали белый кристаллический продукт (40 мг), перекристаллизовывали из метанола. *эндо*-1-Циано-*экзо*-1-метоксикарбонил-изомер, т. пл. 145 °С и *экзо*-1-Циано-*эндо*-1-метоксикарбонил-изомер, т. пл. 152 °С [154].



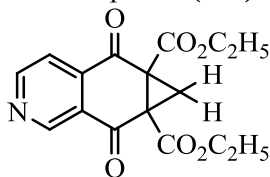
Диэтил-5а,6,6а,7-тетрагидро-5,7-диоксо-5Н-циклопропа[г]хинолин-5а,6а-дикарбоксилат (292). ИК (CHCl₃), ν , см⁻¹: 1745, 1698. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1,3 т; 2,15 д (*J* 6 Гц); 2,9 д (*J* 6 Гц); 4,3 кв; 7,8 дд (*J* 5; 8,5 Гц), 8,5 дд (*J* 8,5; 1,7 Гц); 9,1 дд (*J* 5,0; 1,7 Гц).

Ряд циклопропанов, замещенных фталоильным радикалом или его гетероциклическим аналогом по связям 1,2-, в том числе и соединение (292), синтезировали из соответствующих эфиров арилдикарбоновых кислот в два этапа. На первом этапе проводили конденсацию Кляйзена с глутаровым эфиром. На втором – окислительную циклизацию, приводящую к производным циклопропана (схема 131).

Схема 131



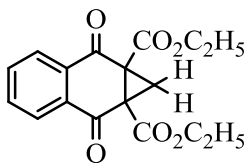
Методика. Раствор диэтилового эфира 5,9-дигидрокси-7H-циклогепта[b]пиридин-6,8-дикарбоновой кислоты (синтезируют из эфира пиридиндикарбоновой кислоты конденсацией Кляйзена с глутаровым эфиром) (3 г) в бензоле (50 мл), содержащий тетраацетат свинца (8,9 г), кипятили 8 ч. Выпаривали бензол, остаток нейтрализовывали бикарбонатом натрия, экстрагировали хлороформом и после его отгонки получали масло. Экстракция горячим бензолом с последующим охлаждением экстракта дала циклопропан (**292**) 2,5 г (85%), т. пл. 155-156 °С [155].



Диэтил-5a,6,6a,7-тетрагидро-5,7-диоксо-5H-циклопропа[g]изохинолин-5a,6a-дикарбоксилат (293). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1748 1698, см^{-1} . ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,3 т; 2,1 д (J 6 Гц); 2,9 д (J 6 Гц); 4,3 кв; 7,85 д (J 5 Гц); 9,05 д (J 5 Гц); 9,3 с.

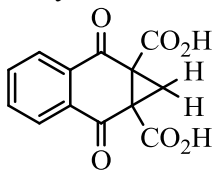
Синтез осуществляли аналогично соединению (**292**), используя в качестве исходного вещества диэтил пиридин-3,4-дикарбоксилат.

Окисление проводили тетраацетатом свинца с выходом 90%, т. пл. 94-95 °С (бензол) [155]. Соединения (**292**) и (**293**) были также синтезированы из соответствующих циклогептапиридинов бромированием NBS с последующей обработкой триэтиламинном и окислением DDQ при кипячении в бензоле. Выходы с применением этих реагентов ниже, чем при окислении тетраацетатом свинца.



Диэтил 2,7-диоксо-1a,2,7,7a-тетрагидро-1H-циклопропа[b]нафталин-1a,7a-дикарбоксилат (294).
¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 2,50 кв; 3,20 т; 4,28 кв; 7,7-8,2 м [156].

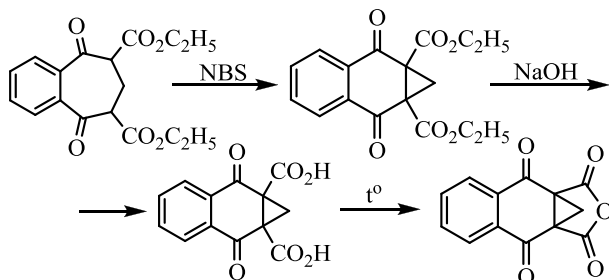
Синтез проводили аналогично соединениям (292) и (293), используя этиловый эфир фталевой кислоты [156].



2,7-Диоксо-1a,2,7,7a-тетрагидро-1H-циклопропа[b]нафталин-1a,7a-дикарбоновая кислота (295).

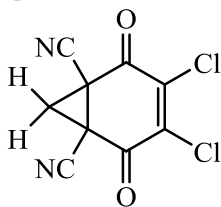
Кислоту (295) и ее ангидрид (схема 132) получали из эфира (294) гидролизом с последующей термической обработкой.

Схема 132



Методика. Диэтиловый эфир 5,9-диоксо-6,7,8,9-тетрагидро-5H-бензо[7]аннулен-6,8-дикарбоновой кислоты (5 г), N-бромсукцинимид (2,9 г) и бензоилпероксид (каталитические количества) кипятили с обратным холодильником 15 мин в смеси хлороформа (25 мл) и тетрахлорметана (25 мл). Выделившийся сукцинимид отделяли от раствора фильтрацией, и раствор промывали 5%-м раствором гидроксида натрия (25 мл), а затем водой (25 мл). Концентрированием в вакууме получили 4,9 г циклопропана (294), т. пл. 115-116 °С (бесцветные иглы после перекристаллизации из этанола).

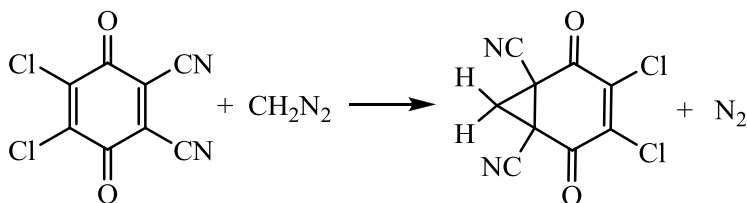
Эфир (**294**) кипятили с обратным холодильником 3 мин в смеси водного раствора гидроксида натрия (5 моль/л, 4 мл) и спирта (1 мл). Подкисляли хлороводородной кислотой (р 1,17), выделившийся осадок (бесцветные иглы) отделяли фильтрованием, перекристаллизовывали из воды, получали моногидрат дикарбоновой кислоты (**295**), т. пл. 165-185 °С (разл.). Перекристаллизация из смеси ацетон-бензол и высушивание при 100 °С/1 мм рт. ст. в течение 4 ч приводит к слабо-фиолетовым призмам ангидрида дикислоты (**295a**) [157].



3,4-Дихлоро-2,5-диоксибикло[4.1.0]гепт-3-ен-1,6-дикарбонитрил (296**).**

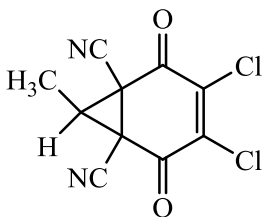
Синтез (**296**) был впервые осуществлен Беккером (Becker) с сотрудниками взаимодействием дихлордицианохинона с диазометаном (схема 133), но ему ошибочно была приписана структура оксирана.

Схема 133



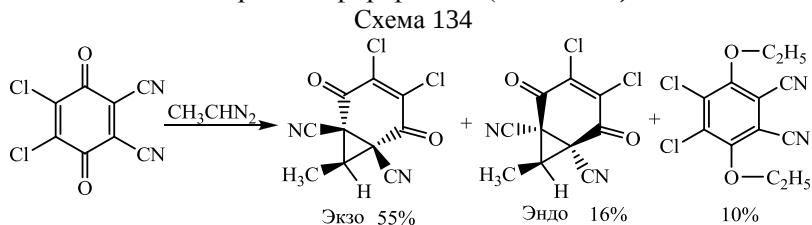
Методика. Эфирный раствор диазометана по каплям прибавляли к раствору дихлордицианохинона (1,135 г) в бензоле (75 мл) до тех пор, пока желтый цвет, обусловленный хиноном, не исчез. При обесцвечивании раствора образовался кристаллический осадок, который отфильтровывали и перекристаллизовывали из кипящего метанола добавлением небольшого количества воды. Выход 1,12 г (93%), т. пл. 250 °С (разл.) [158].

Точная структура (**296**) была предложена в работе [159].



3,4-Дихлоро-2,5-диоксо-7-метилбицикло[4.1.0]гепт-3-ен-1,6-дикарбонитрил (297). *Экзо-изомер* ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2269, 1702, 1558, 1260, 1178, 987, 792. ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 1,75 д (J 6,2 Гц); 3,77 кв (J 6,2 Гц). ^{13}C ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 13,2; 39,3; 40,1; 111,8; 141,7; 176,7. *Эндо-изомер* ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2260, 1688, 1556, 1253, 1168, 802. ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 1,63 д (J 6,8 Гц); 3,53 кв (J 6,8 Гц).

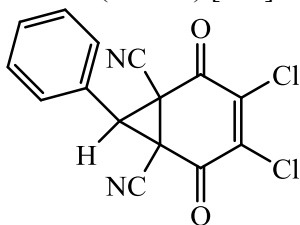
Получали аналогично циклопропану (296), используя в качестве реагента диазопропан. В ходе реакции образуется смесь *экзо*- и *эндо*-изомеров, и эфир фенола (схема 134).



Методика. Эфирный раствор диазоэтана добавляли по каплям при перемешивании к раствору 800 мг (3,52 ммоль) дихлордицианохинона в бензоле (20 мл) при 25 °С до исчезновения глубокой оранжево-красной окраски, обусловленной образованием комплекса с переносом заряда хинона и бензола. В процессе обесцвечивания образуется осадок. Через 1 ч перемешивания осадок отфильтровывали и промывали бензолом (три раза по 10 мл) и получили изомер (*экзо*-297) (403 мг, 45%), т. пл. 245-246 °С (ацетон).

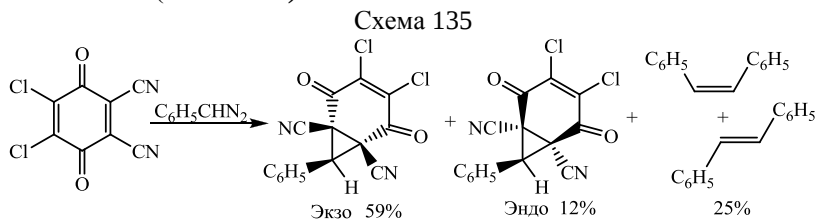
Фильтрат и промывной бензол объединяли и выпаривали досуха. Остаток разделяли хроматографически на силикагеле. При элюировании смесью петролейный эфир-бензол (1:1) получили продукт восстановления (87 мг, 9%). При последующем элюировании бензолом получили дополнительно 90 мг (*экзо*-

297) (10%) и минорный изомер (*эндо*-**297**) 142 мг (16%), т. пл. 236-238 °С (ацетон) [160].



3,4-Дихлоро-2,5-диоксо-7-фенилбисцикло[4.1.0]гепт-3-ен-1,6-дикарбонитрил (298). *Экзо*-изомер ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2253, 1707, 1559, 1172, 834 cm^{-1} . ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 5,16 с; 7,1-7,6 м. *Эндо*-изомер ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2256, 1699, 1548, 1282, 836 cm^{-1} . ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 5,03 с; 7,4-7,7 м.

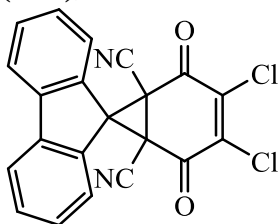
Синтезирован аналогично циклопропану (**296**) с использованием в качестве реагента фенилдиазометана. В ходе реакции образуется смесь *экзо*- и *эндо*-изомеров и смесь *цис*- и *транс*-стильбенов (схема 135).



Методика. К раствору 480 мг (2,1 ммоль) дихлордицианохинона в бензоле (10 мл) при перемешивании при 25 °С добавляли по каплям в течение 10 мин раствор 400 мг (3,4 ммоль) фенилдиазометана в бензоле (5 мл). Затем 1 ч перемешивали и выделившийся осадок отфильтровывали, промывали бензолом (три раза по 10 мл) и эфиром (два раза по 5 мл), и получили *экзо*-изомер (**298**) (280 мг, 42%), т. пл. 215-216 °С (метанол).

Фильтрат и промывной бензол объединяли и выпаривали досуха. Остаток разделяли хроматографически на силикагеле. При элюировании смесью петролейный эфир-бензол (5:1) получили смесь *цис*- и *транс*-стильбена (78 мг, 25%). При последующем элюировании бензолом получили дополнительно

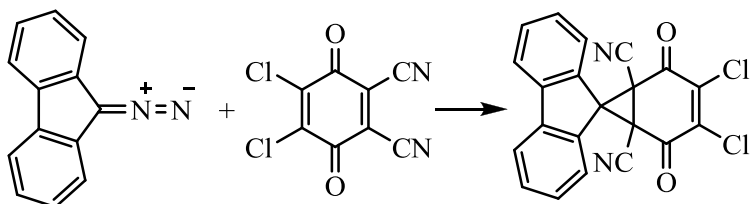
110 мг (*экзо*-**298**) (17%) и минорный изомер (*эндо*-**298**) 80 мг (12%), т. пл. 208-209 °С (метанол) [160].



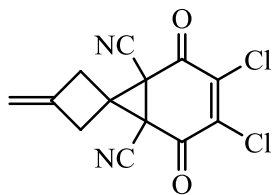
3,4-Дихлоро-2,5-диоксоспиро[бицикло [4.1.0]гепт[3]ен-7,9'-флуорен]-1,6-дикарбонитрил (299). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2250, 1710, 1450, 1280, 730 см^{-1} . ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 40,97; 53,93; 112,60; 122,37; 123,50; 123,83; 126,66; 129,37; 130,24; 132,70; 132,70; 134,41; 136,43; 142,09; 144,27; 147,39; 175,73. Структура установлена методом РСА.

Получали аналогично циклопропану (**296**), используя в качестве реагента диазофлуорен (схема 136).

Схема 136



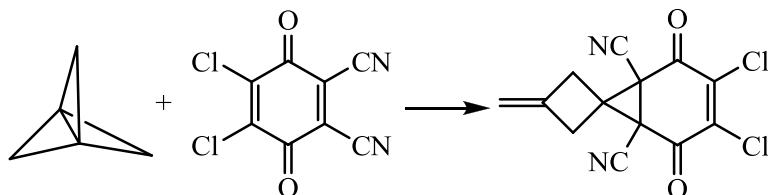
Методика. К раствору 3,63 г (16 ммоль) дихлордицианохинона в ацетонитриле (100 мл) при перемешивании в течение 40 мин при 22-27 °С добавляли по каплям раствор 2,88 г (15 ммоль) 9-диазофлуорена в ацетонитриле (50 мл). Сразу начал выделяться азот. Перемешивание продолжали до тех пор, пока не прекратилось выделение азота, после чего выделившийся оранжево-желтый флуоресцирующий осадок отфильтровывали и промывали небольшим количеством охлажденного ацетонитрила. Дополнительно некоторое количество осадка было получено при концентрировании раствора. Кристаллический продукт объединяли и перекристаллизовывали из дихлорметана, получили (**299**) 5,45 г (93%) в виде желтого порошка, т. пл. 183 °С (разл.) [161].



3,4-Дихлоро-3'-метилден-2,5-диоксоспиро [бицикло[4.1.0]гепт[3]ен-7,1'-циклобутан]-1,6-дикарбонитрил (300). ^1H ^{13}C ЯМР (CD_3CN), δ , м.д.: 5,17 кв (J 2,5 Гц); 5,06 кв (J 2,5 Гц); 3,40 уш.с; 3.13 уш.с.

Синтез осуществляли взаимодействием [1.1.1]пропелана с дихлордицианохиноном (схема 137).

Схема 137



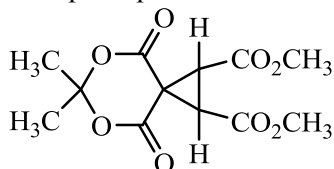
Методика. Трубку, содержащую 0,5 мл CD_3CN и 32 мг 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона заморозили, дважды помещая в жидкий азот, и затем 9 мг пропелана (1 эквивалент) вакуумом перенесли в трубку. Трубку запечатывали под вакуумом и осторожно нагревали до -78°C . Затем трубку нагревали до комнатной температуры. ^1H ЯМР показал образование одного вещества. Вещество изолировали, после флеш-хроматографии на силикагеле (элюент пентан, эфир 5:1) получили 27 мг (68%) (300) [38].

8. Циклопропаны, замещенные четырьмя электроноакцепторными группами, некоторые из которых являются частью гетероциклической системы

В данном разделе описаны производные циклопропана, замещенные одним или двумя остатками гетероциклических систем, проявляющих электроноакцепторные свойства. К таким системам относятся производные 1,3-диоксана – кислоты Мельдрума, производные 1,3-диазина – барбитуровой кислоты и производные пиразолина – пиразолиноны. Их синтез осуществ-

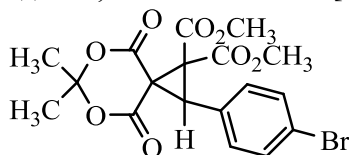
ляли, используя подходы обычные для других электрон-дефицитных циклопропанов.

Ниже приводятся известные в настоящее время представители, их характеристики и способы получения.



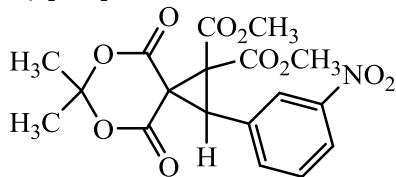
транс-1,2-Ди(метоксикарбонил)-6,6-диметил-5,7-диоксаспиро[2,5]октан-4,8-дион (301). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 1777, 1750. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,89 с; 3,54 с; 3,79 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 27,65; 33,17; 37,46; 53,18; 106,31; 163,59; 164,64. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 286 (1) [M^+], 271 (6), 255 (3), 229 (19), 197 (63), 185 (49), 168 (19), 156 (100), 141 (48), 125 (43), 98 (10), 82 (8), 69 (31), 59 (41), 43 (74).

См. общую методику 23. Для (**транс-301**) реагенты: метиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты и кислота Мельд-рума, растворитель – спирт, время реакции 2 ч. Желтый осадок, выход 85%, т. пл. 195–197 °С [128].



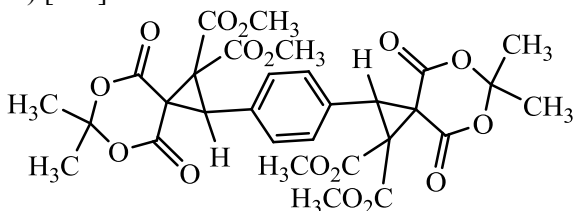
Диметил 2-(4-бромфенил)-6,6-диметил-4,8-доксо-5,7-диоксаспиро[2,5]октан-1,1-дикарбоксилат (302). ИК (Nujol), ν , см^{-1} : 1720, 1745. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,79 с; 1,99 с; 3,70 с; 3,79 с; 4,21 с; 7,09-7,39 м.

См. общую методику 27. Выход 46%, т. пл. 130-132 °С (метанол) [151].



Диметил 6,6-диметил-2-(3-нитрофенил)-4,8-диоксо-5,7-диоксаспиро[2,5]октан-1,1-дикарбоксилат (303). ИК (Nujol), ν , см^{-1} : 1720, 1745. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,85 с; 2,06 с; 3,80 с; 3,87 с; 4,37 с; 7,25-8,31 м.

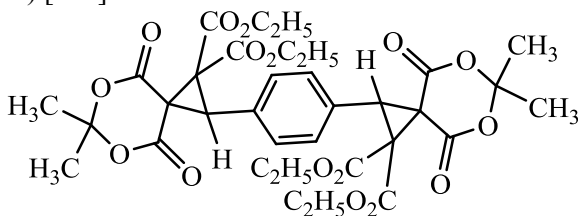
См. общую методику 27. Выход 44%, т.пл. 110-112 °С (метанол) [151].



Диметил 2-{4-

[2,2-бис(метоксикарбонил)-6,6-диметил-4,8-диоксо-5,7-диоксаспиро[2.5]окт-1-ил]фенил}-6,6-диметил-4,8-диоксо-5,7-диоксаспиро[2.5]октан-1,1-дикарбоксилат (304). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 1720, 1735. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,75 с; 1,92 с; 3,67 с; 3,70 с; 4,04 с; 7,62 с.

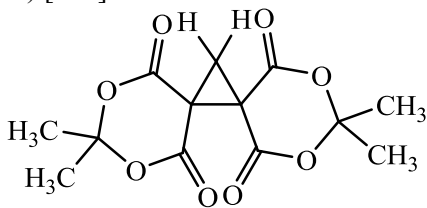
См. общую методику 27. Выход 44%, т. пл. 255-257 °С (метанол) [151].



Диэтил 2-{4-

[2,2-бис(метоксикарбонил)-6,6-диметил-4,8-диоксо-5,7-диоксаспиро[2.5]окт-1-ил]фенил}-6,6-диметил-4,8-диоксо-5,7-диоксаспиро[2.5]октан-1,1-дикарбоксилат (305). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 1720, 1740. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,17 кв (J 9,3 Гц), 1,76 с; 1,94 с; 4,03 с; 4,09-4,27 м; 7,28 с.

См. общую методику 27. Выход 53%, т. пл. 210-212 °С (метанол) [151].



Диизопропилиден 1,1,2,2-

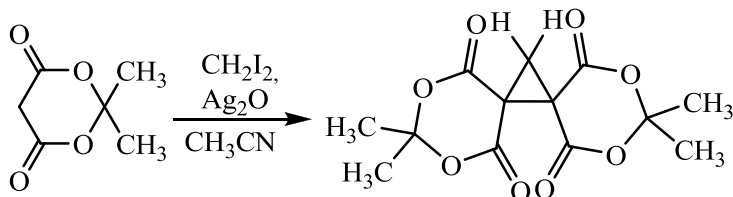
циклопропантетракарбоксилат (306). ИК, ν , cm^{-1} : 1804, 1758, 1398, 1284, 1253, 1209, 1197, 1058, 971. ^1H ЯМР (CD_3CN), δ , м.д.:

2,75 с; 1,67 с; 1,60 с. ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 161,8; 108,0; 40,5; 27,8; 27,4; 27,1.

Для синтеза циклопропана (**306**) использовали несколько методов.

1. Окислительная конденсация кислоты мельдрума с метилениодидом и оксидом серебра в ацетонитриле (схема 138).

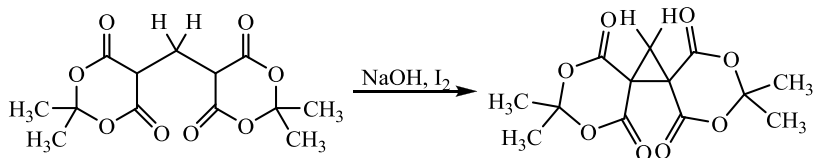
Схема 138



Методика. К перемешиваемой на магнитной мешалке суспензии 6,5 г (28 ммоль) оксида серебра и 6,7 г (25 ммоль) метилениодида в 15 мл ацетонитрила при 0 °С добавляли по каплям в течение 10 мин 3,6 г (25 ммоль) изопропилиденмалоната в 12 мл ацетонитрила. После прибавления перемешивание продолжали при комнатной температуре 2 ч. В конце этого периода серый осадок отфильтровывали и промывали ацетонитрилом. Раствор в ацетонитриле концентрировали в вакууме (температура в бане 45 °С) и получали красное масло. Добавление 30 мл холодной воды приводило к выделению кристаллов. Водно-ацетоновый слой декантировали, а к смеси масла и осадка добавляли ацетон, отфильтровывали и промывали ацетоном. Получили 0,35 г серых кристаллов, т. пл. 226-228 °С (разл.) и возгоняющихся при 200 °С. Ацетоновый раствор после промывки концентрировали в красное масло, добавляли эфир и выделившийся осадок отфильтровывали, промывали ацетоном. Операцию повторяли трижды, получив в итоге дополнительно 0,15 г продукта. Общий выход (**306**) 0,50 г (13%). Сырой продукт очищали, растворяя в ацетонитриле, отфильтровывали от нерастворившегося остатка и добавляли двойной объем эфира. Дважды перекристаллизовывали из смеси ацетонитрил-эфир и получили аналитически чистый (**306**), т. пл. 226-227 °С (разл.).

2. Циклизация диизопропилиден метилендималоната (продукта конденсации кислоты мельдрума с альдегидом) под действием гидроксида натрия и иода (схема 139).

Схема 139



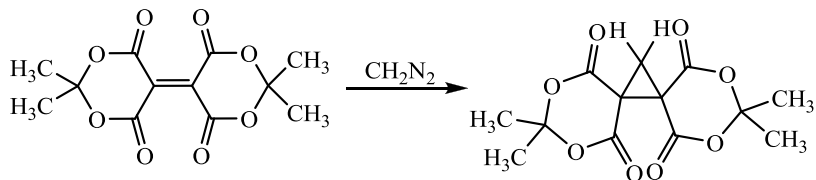
Методика. К раствору диизопропилиден 0,6 г (2 ммоль) метилентдималоната в 2 мл раствора гидроксида натрия (2 моль/л) и 23 мл воды быстро добавляли при перемешивании 1,04 г (4 ммоль) кристаллического иода. Перемешивание продолжали при комнатной температуре, и белый осадок медленно образовывался в течение 45 мин. Осадок отфильтровывали, несколько оставшихся кристаллов иода механически отделяли и остальное промывали водой, получили 0,47 г (79%) соединения (**306**) с т. пл. 226-227 °С (разл.).

3. Метод аналогичен предыдущему, но в качестве основания использовали бикарбонат натрия.

Методика. К раствору 0,3 г (1 ммоль) диизопропилиден метилентдималоната в приблизительно 4 мл 5%-го раствора бикарбоната натрия и 12 мл воды при комнатной температуре добавляли 0,25 г (1 ммоль) кристаллического иода. Медленно сформировался белый осадок, который отфильтровывали, промывали водой и получили 0,23 г (77%) соединения (**306**) с т. пл. 225-227 °С (разл.).

4. Метод, основанный на реакции диазометана с алкеном, активированным двумя остатками кислоты Мельдрума (схема 140).

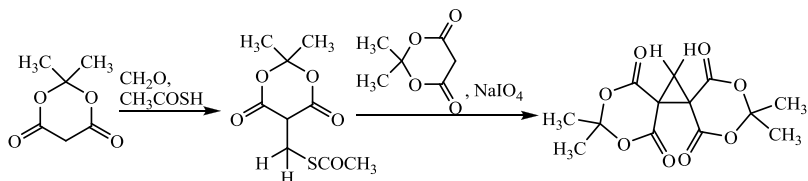
Схема 140



Методика. Суспензию нескольких миллиграммов диизопропилиден этилентетракарбоксилата в 10 мл эфирного раствора диазометана оставляли стоять при комнатной температуре. Через 24 ч желтый цвет раствора исчезал и осадок соединения (**306**) отфильтровывали, с т. пл. 226-227 °С [101].

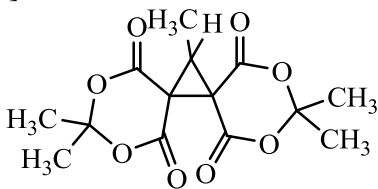
5. Синтез осуществляли в два этапа (схема 141). Вначале в реакцию вводили кислоту Мельдрума с формальдегидом и тиоуксусной кислотой в присутствии основания. Второй этап – окислительная конденсация со вторым эквивалентом кислоты Мельдрума, в качестве окислителя использовали периодат.

Схема 141



Методика. Кислоту Мельдрума (10,0 г; 69,4 ммоль), тиоуксусную кислоту (90%; 6,0 мл; 75,6 ммоль), формалин (37%; 6,9 мл; 92,1 ммоль) и ацетат пиперидина (7 ммоль) в 10 мл ацетонитрила перемешивали при комнатной температуре в течение 20 ч. Продукт реакции отфильтровывали, промывали водой и смесью эфир-пентан 1:5, сушили под вакуумом. Получили 12,5 г (75%) изопропилиден 2-(ацетилтио)этан-1,1-дикарбоксилата, т.пл. 108-109 °С (этилацетат-гексан).

Раствор 2,90 г (13,6 ммоль) периодата натрия в 40 мл воды при перемешивании добавляли по каплям при 5 °С в течение 10 мин к раствору 3,02 г (13,0 ммоль) изопропилиден 2-(ацетилтио)этан-1,1-дикарбоксилата и 1,90 г (13,2 ммоль) кислоты Мельдрума в ацетонитриле. Смесь окрашивалась в красный цвет и образовывался осадок, через 15 мин добавляли воду, осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой и дихлорметаном (100 мл). Сушили в вакууме, получили 2,21 г (57%) (306). Перекристаллизовывали из ацетонитрила, т. пл. 206 °С (разл.) [162].



Диизопропилиден 3-метил-1,1,2,2-циклопропантетракарбоксилат (307).

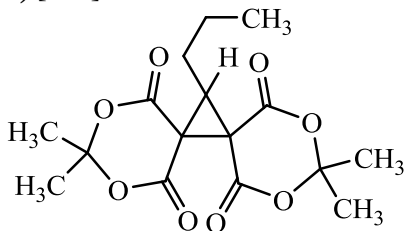
Получали аналогично циклопропану (306), используя продукт конденсации уксусного альдегида с кислотой Мельдрума.

1. Циклизация под действием бикарбоната натрия и иода.

Методика. К раствору 1,57 г (5 ммоль) диизопропилиден этилидендималоната в 17 мл 5%-го раствора бикарбоната натрия, 3 мл воды и 10 мл диметилформамида добавляли 1,27 г (5 ммоль) кристаллического иода. Через 12 ч при комнатной температуре добавляли небольшой объем ацетонитрила, нагревали смесь на паровой бане 15 мин, охлаждали и выделившийся осадок отфильтровывали, получили 0,2 г (13%) белого порошка соединения (**307**), т. пл. 216-217 °С (разл.). Перекристаллизация из ацетонитрила и затем из ацетона приводит к аналитически чистому (**307**), т. пл. 208-210,5 °С (разл.).

2. Циклизация под действием метилата натрия и брома.

Методика. К раствору метилата натрия, приготовленного из 0,41 г натрия и 25 мл абсолютного метанола, добавляли 2,79 г (8,9 ммоль) диизопропилиден этилидендималоната. К полученному мутному раствору быстро добавляли 1,42 г (8,9 ммоль) брома. Смесь разогревалась, и сразу выделялся осадок. Смесь охлаждали, осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и получили 1,85 г белого порошка соединения (**307**), т. пл. 208-209,5 °С (разл.). Вторая порция вещества образовывалась в водно-метанольном фильтрате (0,05 г). Общий выход 1,90 г (69%) [101].

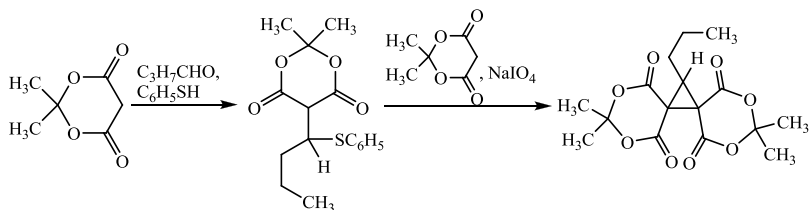


Диизопропилиден 3-

пропил-1,1,2,2-циклопропантетракарбоксилат (308). ИК, ν , см^{-1} : 1801, 1764, 1398, 1386, 1282, 1269, 1251, 1232, 1205. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,23 т (J 7,8 Гц), 2,05 м; 1,84 с; 1,77 с; 1,63 м; 1,03 т (J 7,5 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 161,7; 159,2; 106,1; 42,3; 40,7; 28,1; 26,9; 25,2; 21,3; 13,6.

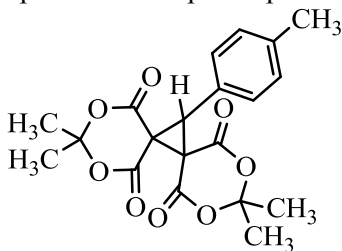
Синтез осуществляли в два этапа (схема 142). На первом – конденсация кислоты Мельдрума с масляным альдегидом и тиофенолом, на втором – окислительная конденсация со вторым эквивалентом кислоты Мельдрума.

Схема 142



Методика. Кристаллический пиперидин ацетат (5 ммоль) добавляли при перемешивании к охлажденному до 5 °С раствору 10,00 г (69,4 ммоль) кислоты Мельдрума, 5,25 г (72 ммоль) бутиральдегида и 7,92 г (72 ммоль) тиюфенола в 20 мл ацетонитрила. Через 1 ч охлаждающую баню убрали и перемешивание продолжали 24 ч (контроль реакции ТСХ). Реакционную смесь нейтрализовывали медленно добавляемым избытком водной 10% лимонной кислоты. Выделившийся твердый продукт отфильтровывали, промывали последовательно водой, смесью эфир-пентан 1:5 и, наконец, сушили в высоком вакууме. Получили изопропилиден 2-(фенилтио)пентан-1,1-дикарбоксилат 19,70 г (92%), т. пл. 83-84 °С (этилацетат-гексан).

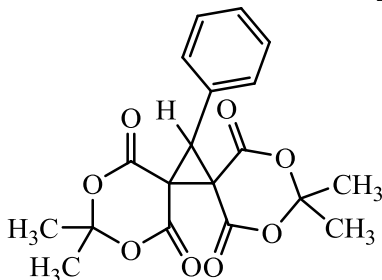
Раствор 3,00 г (14,0 ммоль) NaIO_4 в воде (40 мл) добавляли по каплям при 5 °С в течение 10 мин при перемешивании к раствору 4,0 г (13,0 ммоль) изопропилиден 2-(фенилтио)пентан-1,1-дикарбоксилата и 1,90 г (13,2 ммоль) кислоты Мельдрума в 40 мл ацетонитрила. Смесь стала красной, и образовался осадок. Через 15 мин, добавляли воду и осадок отфильтровывали, тщательно промывали водой (100 мл) и эфиром (100 мл). Сушили в высоком вакууме, получили 4,01 г (91 %) соединения (308). Перекристаллизованный из смеси этилацетат-гексан продукт разлагается при нагревании до 191 °С [162].



Диизопропилиден 3-(4-толил)-1,1,2,2-циклопропантетракарбоксилат (309). ^1H ЯМР (CDCl_3),

δ , м.д.: 1,75 с; 1,82 с; 2,35 с; 4,31 с; 7,18 д (J 8,6 Гц); 7,31 (J 8,6 Гц).

См. общую методику 26. Синтез циклопропана (309) осуществляли в дихлорметане при нагревании до 45 °С в течение 10 ч. После очистки получили кристаллический продукт с выходом 30% и т. пл. 185-186 °С [149].

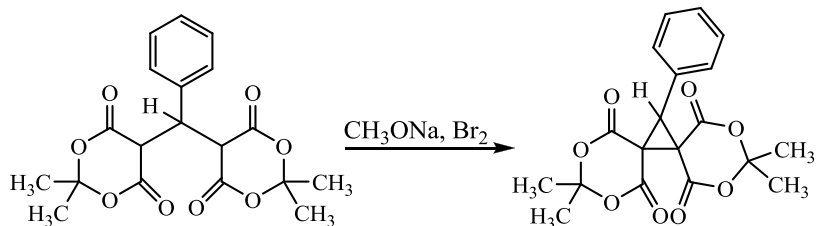


Диизопропилиден 3-фенил-1,1,2,2-циклопропантетракарбоксилат (310).

1. **См. общую методику 26.** Синтез циклопропана (310) осуществляли в дихлорметане при нагревании до 45 °С в течение 7 ч. После очистки получили кристаллический продукт с выходом 40% и т. пл. 155-156 °С [149].

2. Циклизацией диизопропилиден бензилидендималоната (продукта конденсации бензальдегида с кислотой Мельдрума) под действием брома и метилата натрия (схема 143).

Схема 143

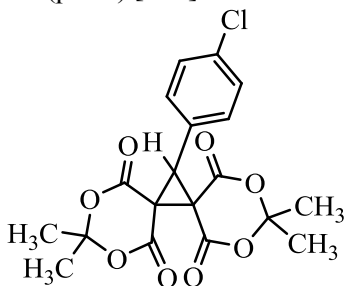


Методика. Раствор метилата натрия готовили из 0,35 г натрия и 25 мл метанола. Диизопропилиден бензилидендималонат 2,82 г (7,5 ммоль) добавляли к раствору метилата натрия в метаноле, при этом полного растворения не происходило. К полученной суспензии добавляли 1,2 г (7,5 ммоль) брома. Осадок начал формироваться спустя 15 мин при комнатной температуре. Через 20 мин продукт реакции отфильтровывали, промывали

метанолом, получили 1,1 г вещества с т. пл. 160-163 °С (разл.). Добавление воды к маточному раствору дает вторую порцию продукта 0,25 г, общий выход 1,35 г (48%). Обработка технического продукта 5%-м раствором карбоната калия, с последующей перекристаллизацией из смеси ацетон-вода дает 1,2 г (43%) почти чистого (**310**), т. пл. 185-187 °С (разл.). Повторная перекристаллизация из смеси ацетон-вода приводит к аналитически чистому (**310**), т. пл. 181-182,5 °С (разл.) [101].

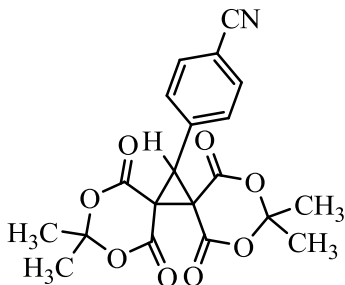
3. Циклизацию диизопропилиден бензилидендималоната осуществляли также под действием гидроксида натрия с иодом.

Методика. К раствору диизопропилиден бензилидендималоната 0,5 г (1,26 ммоль) в 1,25 мл (2,5 ммоль) раствора гидроксида натрия (2 моль/л) и 8 мл воды быстро добавляли при перемешивании 0,32 г (1,26 ммоль) кристаллического иода. Раствор несколько минут встряхивали и затем помещали в ледяную баню на 1 ч. К смеси добавляли ацетон, при этом выделялся клейкий осадок, смешанный с непрореагировавшим иодом. Вторая часть осадка образовывалась в водно-ацетоновом фильтрате. Фильтрация дала 0,23 г. Перемешивание продолжали при комнатной температуре и белый осадок медленно образовывался в течение 45 мин. Осадок отфильтровывали, несколько оставшихся кристаллов иода механически отделяли и остальное промывали водой, получили 0,47 г (79%) соединения (**306**) с т. пл. 226-227 °С (разл.) [101].



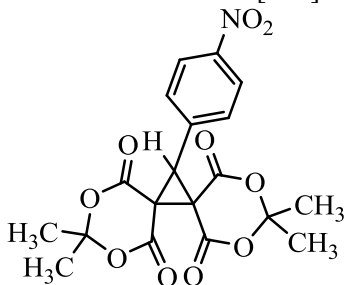
Диизопропилиден 3-(4-хлорфенил)-1,1,2,2-циклопропантетракарбоксилат (**311**).

См. общую методику 26. Синтез циклопропана (**311**) осуществляли в дихлорметане при нагревании до 45 °С в течение 5 ч. После очистки получили кристаллический продукт с выходом 45% и т. пл. 131-135 °С [149].



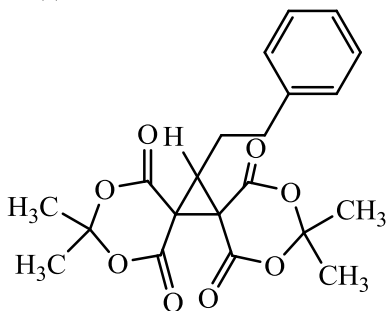
**Диизопропилиден 3-(4-
цианофенил)-1,1,2,2-циклопропантетракарбоксилат (312).**

См. общую методику 26. Синтез циклопропана (312) осуществляли в дихлорметане при нагревании до 45 °С в течение 5 ч. После очистки получили кристаллический продукт с выходом 36% и т. пл. 184-186 °С [149].



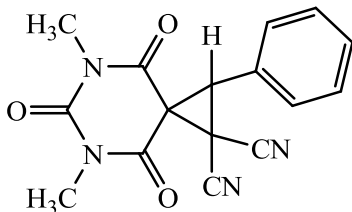
**Диизопропилиден 3-(4-нитро-
фенил)-1,1,2,2-циклопропантетракарбоксилат (313).**

См. общую методику 26. Синтез циклопропана (313) осуществляли в дихлорметане при нагревании до 45 °С в течение 5 ч. После очистки получили кристаллический продукт с выходом 30% и т. пл. 187-190 °С [149].



**Диизопропилиден 3-(4-(2-
фенилэтил))-1,1,2,2-циклопропантетракарбоксилат (314).**

См. общую методику 26. Синтез циклопропана (**314**) осуществляли в дихлорметане при нагревании до 45 °С в течение 3 ч. После очистки получили кристаллический продукт с выходом 74% и т. пл. 182-184 °С [149].

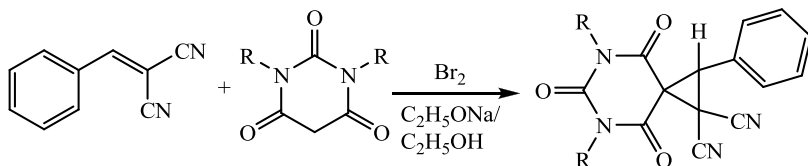


5,7-Диметил-4,6,8-триоксо-2-фе-нил-5,7-дiazаспи́ро[2.5]октан-1,1-дикарбонитрил (315**).**

ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2252, 1704, 1456, 1444, 1424, 1392, 1300, 752. ^1H ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 7,44-7,50 м; 7,32-7,40 м; 4,36 с; 3,28 с; 3,12 с. ^{13}C ЯМР ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м.д.: 162,93; 160,50; 150,88; 129,20; 128,61; 128,21; 128,16; 112,37; 110,82; 43,88; 41,29; 29,02; 28,55; 23,50. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 308, 281, 251, 194, 166, 139.

1. Синтез осуществляли конденсацией бензилиденмалонитрила с барбитуровой кислотой и бромом в присутствии основания (схема 144).

Схема 144

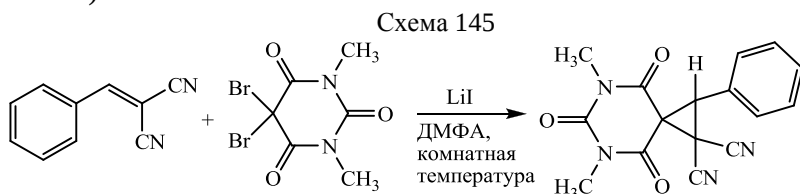


Общая методика 29

К 10 мл спиртового раствора бензилиденмалонитрила (10 ммоль) и барбитуровой кислоты (10 ммоль) добавляли 0,82 г (12 ммоль) этилата натрия в 10 мл этанола в течение 1 мин. Затем 0,51 мл (10 ммоль) брома добавляли в течение 1 мин без внешнего охлаждения. Смесь перемешивали при комнатной температуре 3 ч. После этого твердую фазу отфильтровывали, промывали теплой водой и сушили в эксикаторе над P_2O_5 , получили чистый продукт – производное циклопропана.

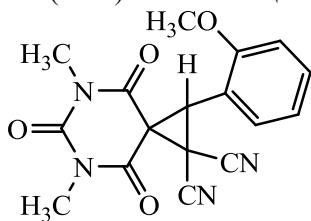
Для соединения (**315**), выход 95%, т. пл. 259-260 °С [163].

2. Синтез осуществляли конденсацией бензилиденмалонитрила с дибромбарбитуровой кислотой и иодидом лития (схема 145).



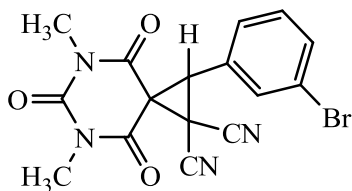
В работе проводилась оптимизация применяемой соли и растворителя и прочих условий, в методике приводим условия, дающие наибольшие выходы.

Методика. К смеси дибром-*N,N*-диметилбарбитуровой кислоты 157 мг (0,50 ммоль) и иодида лития 67 мг (0,50 ммоль) в ДМФА (1 мл) добавляли бензилиденмалонитрил 92 мг (0,60 ммоль) и смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. Продукт экстрагировали эфиром, экстракт промывали водой и сушили сульфатом натрия. Затем растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток хроматографировали на силикагеле (элюент смесь гексан-этилацетат 2:1, затем этилацетат). Получили 111 мг (72%) белого вещества [58].



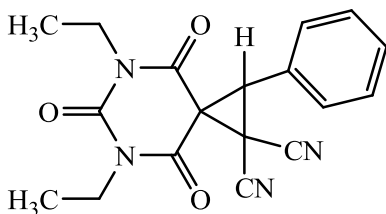
2-(2-Метоксифенил)-5,7-диметил-4,6,8-триоксо-5,7-диазаспиро[2.5]октан-1,1-дикарбонитрил (316). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2252, 1704, 1684, 1460, 1444, 1424, 1388, 768. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 7,36-7,42 м; 6,96-7,08 м; 4,01 с; 3,73 с; 3,30 с; 3,14 с. ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 163,12; 160,48; 156,80; 150,70; 130,26; 130,07; 120,28; 116,11; 112,41; 110,98; 110,86; 55,59; 41,01; 40,79; 29,07; 28,54; 23,63. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 338 (26) [M^+], 307 (70), 273 (34), 243 (16), 224 (56), 181 (100).

См. общую методику 29. Выход 81%, т. пл. 229-230 °С [163].



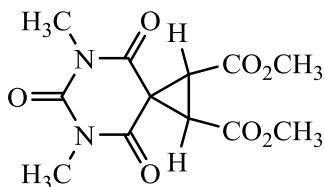
2-(3-Бромфенил)-5,7-диметил-4,6,8-триоксо-5,7-дiazаспи́ро[2.5]октан-1,1-дикарбонитрил (317). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2252, 1708, 1680, 1460, 1424, 1388, 1300, 752. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 7,77-7,79 м; 7,50-7,57 м; 7,35 т (J 7,9 Гц); 4,39 с; 3,28 с; 3,12 с. ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 162,70; 160,58; 150,89; 132,05; 131,35; 131,09; 130,23; 128,28; 121,17; 112,12; 110,64; 42,44; 41,24; 29,01; 28,56; 23,60. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 388 (11) [M^+], 386 (11) [M^+], 361 (8), 359 (8), 331 (8), 329 (8), 307 (28), 274 (21), 272(20), 193 (100).

См. общую методику 29. Выход 87%, т. пл. 217-219 °С [163].



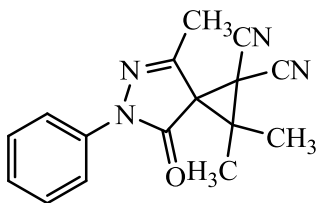
5,7-Диэтил-4,6,8-триоксо-2-фенил-5,7-дiazаспи́ро[2.5]октан-1,1-дикарбонитрил (318). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2252, 1704, 1684, 1456, 1444, 1408, 1380, 1316. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 7,36-7,46 м; 7,22-7,32 м; 4,29 с; 4,10 кв (J 7,0 Гц); 3,95 д.кв (J 7,1; 1,3 Гц); 1,33 т (J 7,0 Гц); 1,18 т (J 7,0 Гц). ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 162,49; 160,13; 149,91; 129,09; 128,67; 128,19; 128,07; 112,41; 110,86; 43,84; 41,41; 38,67; 37,55; 23,47; 12,63; 12,53. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 237 (6) [M^+], 194 (96), 166 (100), 139 (58), 70 (78), 56 (62).

См. общую методику 29. Выход 75%, т. пл. 186-188 °С [163].



транс-1,2-Ди(метоксикарбонил)-5,7-диметил-5,7-дiazаспиро[2,5]октан-4,6,8-трион (319). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2947, 1734, 1671 см^{-1} . ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,34 (с, 6H, 2NCH₃), 3,50 с; 3,78 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 29,08; 36,42; 39,04; 52,97; 150,85; 164,62; 165,10. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 298 (25) [M^+], 239 (100), 195 (36), 180 (32), 93 (21), 59 (51), 51 (54).

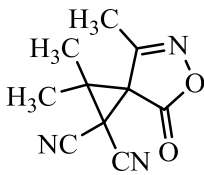
См. общую методику 23. Для (**транс-319**) реагенты: метиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты и N,N-диметилбарбитуровая кислота, растворитель – спирт, время реакции 90 мин. Белый осадок, выход 90%, т. пл. 125-127 °С [128].



2,2,4-Триметил-7-оксо-6-фенил-5,6-дiazоспиро[2.4]гепт-4-ен-1,1-дикарбонитрил (320).

Получали взаимодействием броммалононитрила с производным пиразолинона в присутствии гидроксида натрия.

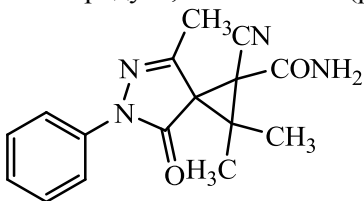
Методика. 1-Фенил-3-метил-4-изопропилиден-2-пиразолин-5-он (4,3 г) растворяли в 250 мл горячего этанола, раствор сразу охлаждали до комнатной температуры и добавляли броммалононитрил (2,90 г). Сразу после растворения добавляли при перемешивании по каплям 8,4 мл раствора (2,39 моль/л) гидроксида натрия. Вскоре стал образовываться осадок, который отфильтровывали через 4 ч, промывали 50%-м этанолом, выход 4,5 г. Перекристаллизовывали из этанола, т. пл. 163 °С (разл.) [33].



2,2,7-Триметил-4-оксо-5-окса-6-азаспиро[2.4]гепт-6-ен-1,1-дикарбонитрил (321).

Получали аналогично соединению (320), используя изоксазолинон.

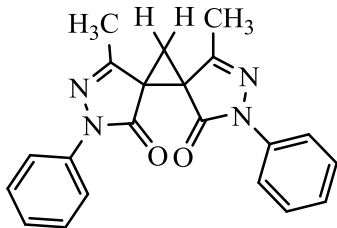
Методика. Броммалононитрил (4,35 г) добавляли к раствору 3-метил-4-изопропилиден-2-изоксазолин-5-она (4,17 г) в 150 мл этанола. Сразу начал образовываться осадок. Через 4 ч его отфильтровывали и промывали 50%-м спиртом, выход 4,95 г, бесцветный продукт, т. пл. 173 °С (разл.) [33].



1-Циано-2,2,4-триметил-7-оксо-6-фенил-5,6-дiazаспиро[2.4]гепт-4-ен-1-карбоксамид (322).

Получали аналогично соединению (320), используя бромцианацетамид.

Методика. 1-Фенил-3-метил-4-изопропилиден-2-пиразолин-5-он (4,3 г) и бромцианацетамид (3,3 г) растворяли в 250 мл этанола. К холодному раствору добавляли при перемешивании каплями 8,4 мл раствора (2,39 моль/л) гидроксида натрия. На следующий день осадок отфильтровывали, промывали холодным 50%-м этанолом, выход 3,7 г, т. пл. 160 °С (разл.) [33].



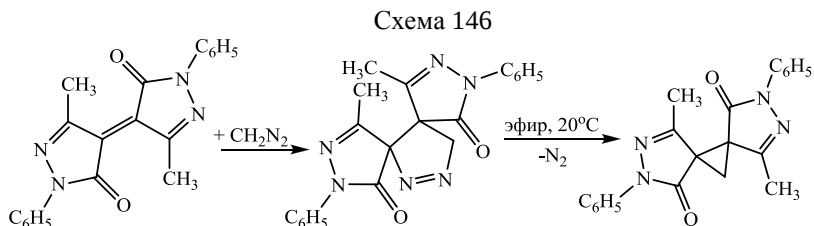
4,10-Диметил-2,8-дифенил-2,3,8,9-тетраазадиспиро[4.0.4.1]ундека-3,9-диен-1,7-дион (323).

ИК, ν , cm^{-1} : 1705. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 2,39 с; 2,74 с; 7,12-7,53 м;

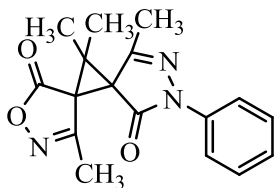
7,86 д. ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 18,0; 156,0; 47,2; 167,5; 24,5; 137,7; 118,9; 128,8; 125,4.

В литературе описан *транс*-изомер (323).

Синтез осуществляли, используя реакцию диазометана с активированным двумя пиразолиновыми циклами алкеном (схема 146).



Методика. К раствору пиразолона голубого 3,4 г (0,01 моль) в 50 мл эфира при комнатной температуре порциями добавляли 100 мл раствора диазометана в эфире. Выделившийся осадок, отфильтровывали и перекристаллизовывали из спирта. Выход 1,7 г (47%), т. пл. 171-172 °С [164].



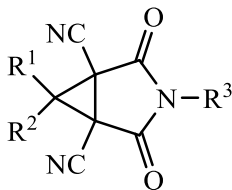
4,10,11,11-Тетраметил-2-фенил-8-окса-2,3,9-триазадиспиро[4.0.4.1]ундека-3,9-диен-1,7-дион (324).

Получали конденсацией бромпроизводного метиленактивного соединения с активированным алкеном.

Методика. 1-Фенил-3-метил-4-бром-2-пиразолин-5-он (5,07 г) растворяли в спиртовом растворе гидроксида натрия (10 мл спирта, 8,27 мл водного гидроксида) и сразу выливали в раствор 3-метил-4-изопропилиден-2-изосазолин-5-она (2,78 г) в спирте (75 мл). Образующийся осадок отфильтровывали, промывали водой и этанолом выход 5,90 г, т. пл. 160 °С (разл.) [33].

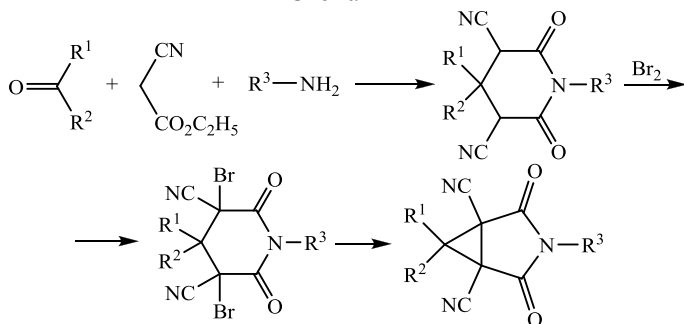
9. Циклопропаны, конденсированные с гетероциклом, в состав которого входят электроноакцепторные группы

Соединения с общей формулой

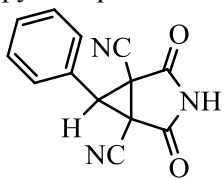


, где R^1, R^2 и R^3 – углеводородные радикалы, известны под названием имида Гуаресчи (Guareschi). Эти вещества изучались в конце XIX – начале XX века, поэтому спектральных данных на них, как правило, нет. Основной метод синтеза этих соединений, разработанный Гуаресчи, основан на последовательности (схема 147).

Схема 147



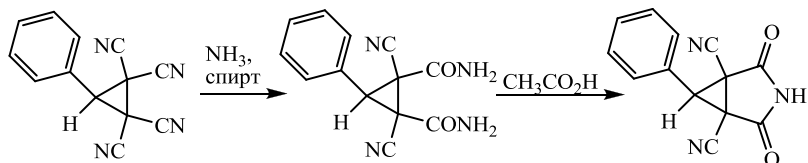
Взаимодействием карбонильного соединения с циануксусным эфиром и первичным амином синтезируют N-4,4-замещенный 3,5-дицианопиперидин-2,6-дион. Затем на него действуют бромом, после чего происходит спонтанная или инициируемая реакция образования трехчленного цикла.



2,4-Диоксо-6-фенил-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (325). ИК, ν , см^{-1} : 3200, 3090, 2265, 1800, 1735.

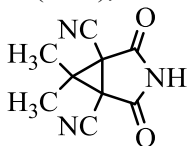
Метод получения основан на сольволитических превращениях в тетрацианоциклопропановом производном. Действием аммиака в спирте вначале синтезируют циклопропандикарбоксамид, который в дальнейшем превращают в имид действием уксусной кислоты (схема 148).

Схема 148



Методика. Раствор 3-фенил-1,1,2,2-тетрацианоциклопропана в 43 мл насыщенного спиртового раствора аммиака оставляют на 3 дня, выделившийся осадок отфильтровывают, промывают спиртом. Получают 3-фенил-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоксамид, выход 2 г (57,2 %), бесцветные призмы, т. пл. > 350 °С (разл.).

Полученный диамид (1,1 г) растворяли в ледяной уксусной кислоте (минимальное количество), кипятили с углем в течение нескольких минут и фильтровали. Выделившийся после охлаждения осадок отфильтровывали, промывали спиртом. Выход 0,45 г (44%), бесцветные призмы, т. пл. > 360 °С (разл.) [165].

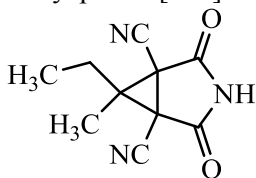


6,6-Диметил-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (326).

Получали методом Гуаресчи. Циклизацию проводили под действием брома (схема 147).

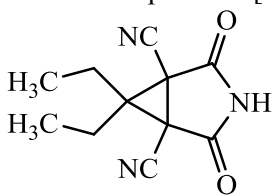
Методика. К 0,1 моль тонко измельченного дицианоимида, суспендированного в 160 мл воды, постепенно добавляли 32 г брома с сильным встряхиванием. Суспензию дибромпроизводного обрабатывали 160 мл 80%-й муравьиной кислоты и смесь медленно нагревали до кипения с постоянным перемешиванием для предотвращения вспенивания. В конце кипятили несколько минут. После охлаждения осадок отфильтровывали, получили также небольшое количество вещества из маточного водного

раствора, т. пл. 242 °С [108]. Ранее циклопропан (326) синтезирован Гуаресчи [166] и Рамбергом (Ramberg) [30].



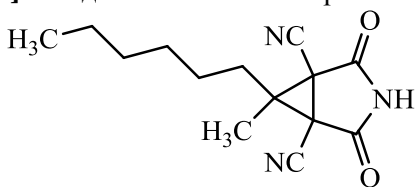
6-Этил-6-метил-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (327).

Получали методом Гуаресчи. Без эксперимента описан в работе [167], т. пл. 225-227 °С (этанол). Это соединение исследовалось также в работах [108, 168-171].



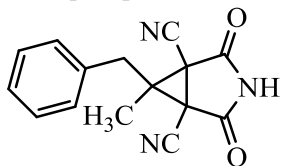
6,6-Диэтил-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (328).

Получали методом Гуаресчи. Выход 60%, т. пл. 202-204 °С [172]. Соединение описано в работе [173].

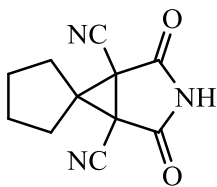


6-Гексил-6-метил-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (329).

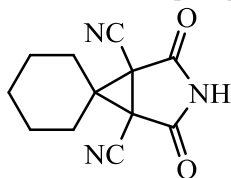
Получали методом Гуаресчи, т. пл. 154-155 °С [171]. Описан в работе [172].



6-Бензил-6-метил-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (330). Выход 100%, т. пл. 261-261 °С [172].



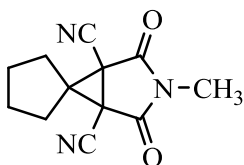
2,4-Диоксо-3-азаспиро[бицикло[3.1.0]гексан-6,1'-циклопентан]-1,5-дикарбонитрил (331). Выход 100%, т. пл. 195-196 °С [172], т. пл. 202-203 °С [167].



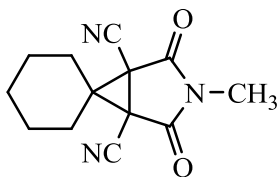
2,4-Диоксо-3-азаспиро[бицикло[3.1.0]гексан-6,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрил (332).

Получали модифицированным методом Гуаресчи.

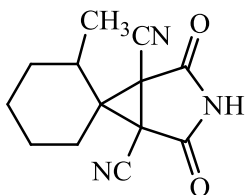
Методика. К 0,1 моль тонко измельчённого дицианоимида, суспендированного в 160 мл воды, постепенно добавили с сильным встряхиванием 32 г брома. Суспензию дибромпроизводного обрабатывали 160 мл 80%-й муравьиной кислоты и смесь медленно нагревали до кипения при постоянном перемешивании для предотвращения вспенивания, в конце кипятили несколько минут. После охлаждения осадок отфильтровывали, из маточного водного раствора выделяли небольшое дополнительное количество вещества. Получили вещество с т. пл. 233 °С [108]. Описан также в работе [92]. Впервые синтезирован Гуаресчи, т. пл. 238-240 °С [174].



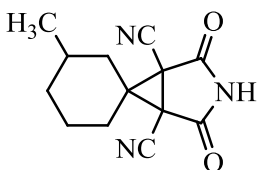
2,4-Диоксо-3-метил-3-азаспиро[бицикло[3.1.0]гексан-6,1'-циклопентан]-1,5-дикарбонитрил (333). Получали метилированием (331) диазо-метаном в среде метанол-эфир, т. пл. 247-248 °С [91].



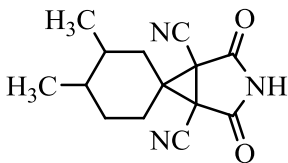
2,4-Диоксо-3-метил-3-азаспиро[би-цикло[3.1.0]гексан-6,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрил (334). Получен методом Гуаресчи, т. пл. 222 °С. Описан в работе [175].



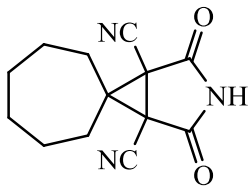
2'-метил-2,4-диоксо-3-азаспиро[бицикло[3.1.0]гексан-6,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрил (335). Получен методом Гуаресчи, описан в работе [175], т. пл. 235-236 °С.



3'-метил-2,4-диоксо-3-азаспиро[би-цикло[3.1.0]гексан-6,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрил (336). Синтезирован Гуаресчи, т. пл. 241-242 °С [176].



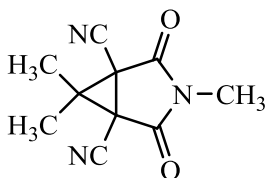
3',4'-диметил-2,4-диоксо-3-азаспиро[бицикло[3.1.0]гексан-6,1'-циклогексан]-1,5-дикарбонитрил (337). Получали методом Гуаресчи, т. пл. 185 °С [102].



2,4-Диоксо-3-метил-3-азаспиро[бицикло[3.1.0]гексан-6,1'-циклогептан]-1,5-дикарбонитрил (338).

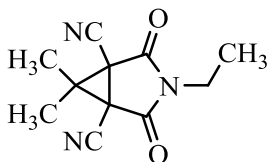
Получен методом Гуаресчи.

Методика. Суспензию ω-имида α,α'-дициано-1,1-циклогептандиуксусной кислоты 7,3 г в 50 мл воды обрабатывали порциями брома (4 мл). Получали дибромпроизводное (11 г, т. пл. 162 °С (C₆H₆)). В течение 1 ч при комнатной температуре суспензию дибромпроизводного (10 г) в воде (40 мл) обрабатывали 80%-й муравьиной кислотой (40 мл), медленно нагревали до кипения и кипятили 10 мин. Получили 5,6 г соединения (338), т. пл. 210 °С [177].



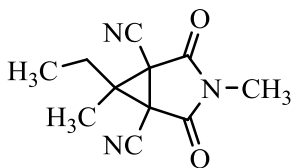
3,6,6-Триметил-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (339). ¹H ЯМР (CD₃CN), τ, м.д.: 8,50 с; 8,57 с [90].

Синтез осуществляли из тетрацианоциклопропана, т. пл. 242 °С [90] и методом Гуаресчи, т. пл. 241,5 °С (этанол) [168].



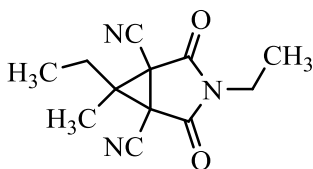
3-Этил-6,6-диметил-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (340).

Синтез осуществляли методом Гуаресчи, т. пл. 211 °С (этанол) [168].



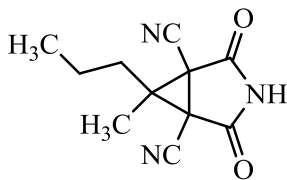
6-Этил-3,6-диметил-2,4-диоксо-3-азабicyclo[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (341).

Синтез осуществляли методом Гуаресчи, т. пл. 161-162 °С (этанол) [168].



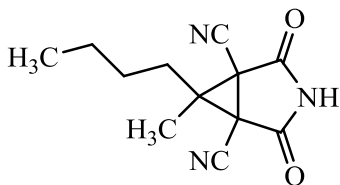
3,6-Диэтил-6-метил-2,4-диоксо-3-азабicyclo[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (342).

Синтез осуществляли методом Гуаресчи, т. пл. 155,5 °С (уксусная кислота) [168].



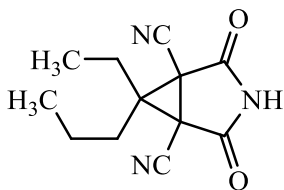
6-Метил-2,4-диоксо-6-пропил-3-азабicyclo[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (343).

Синтез осуществляли методом Гуаресчи, т. пл. 183-184 °С [168] и модифицированным методом Гуаресчи, т. пл. 183 °С [178].



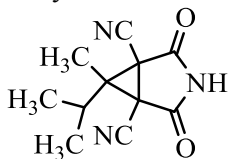
6-Бутил-6-метил-2,4-диоксо-3-азабicyclo[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (344).

Получен методом Гуаресчи, т. пл. 188-189 °С [168].



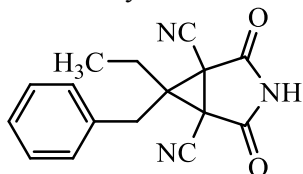
6-Пропил-6-этил-2,4-диоксо-3-аза-бицикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (345).

Получен методом Гуаресчи, т. пл. 186-186,5 °С [168].



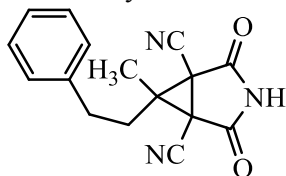
6-Изопропил-6-метил-2,4-диоксо-3-аза-бицикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (346).

Синтез осуществляли методом Гуаресчи, т. пл. 240 °С [178].



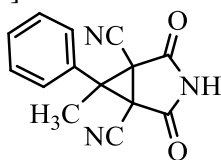
6-Бензил-6-этил-2,4-диоксо-3-аза-бицикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (347).

Синтез осуществляли методом Гуаресчи [179].



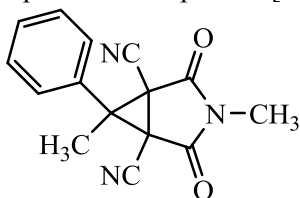
6-(2-Фенилэтил)-6-метил-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (348).

Синтез осуществляли методом Гуаресчи, т. пл. 203-205 °С [168].

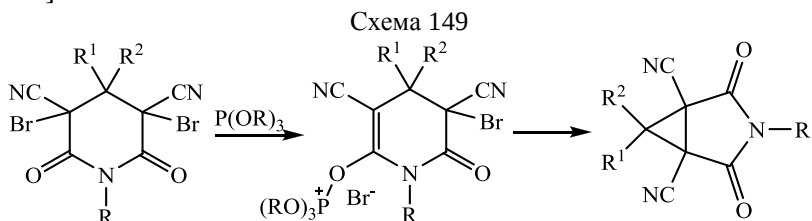


6-Метил-2,4-диоксо-6-фенил-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (349). ИК (Nujol), ν , см⁻¹: 1740, 1799, 2250, 2265.

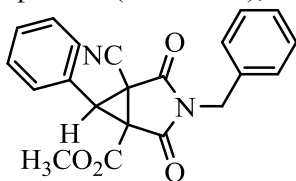
Синтез осуществляли циклизацией 3,5-дибром-4-метил-4-фенил-3,5-дицианопиперидин-2,6-диона под действием фосфитов, выход 20%, т. пл. 250 °С [180]. Аналогичный метод получения приводится в работе [181].



3,6-Диметил-2,4-диоксо-6-фенил-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбонитрил (350). ИК, ν , см^{-1} : 1792, 1718, 2250. ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 1.98 с; 2.39 с [182, 183].



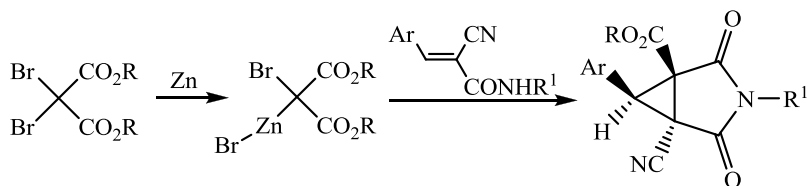
Синтез осуществляли взаимодействием N-метил-3,5-дибром-4-метил-4-фенил-3,5-дицианопиперидин-2,6-диона с триарилфосфитами (схема 149), выход не указан, т. пл. 218 °С [182].



Метил 3-бензил-5-циано-2,4-диоксо-6-фенил-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксилат (351). ИК (Nujol), ν , см^{-1} : 1705, 1720, 1780, 2240. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,25 с; 3,67 с; 4,58 с; 7,25-7,34 м.

Метод получения основан на реакции арилиденпроизводного цианацетамида с цинкорганическим соединением, получаемым *in situ* из диброммалонового эфира и цинка. Реакция включает присоединение по Михаэлю и последовательные циклизации, приводящие к формированию трехчленного и пиррольного циклов (схема 150).

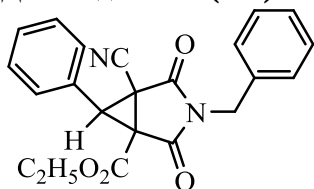
Схема 150



Общая методика 30

К 2 г измельченного в мелкую стружку цинка в 7 мл эфира и 10 мл тетрагидрофурана прибавляли 0,024 моль диалкилового эфира диброммалоновой кислоты. Смесь нагревали до начала взаимодействия, после чего реакция шла самопроизвольно. После окончания реакции смесь кипятили 5 мин, охлаждали, декантировали с цинка в колбу, содержащую 0,01 моль N-замещенного амида 3-арил-2-цианопропеновой кислоты и 1,5 мл ГМФТА, и кипятили 30-40 мин. Смесь охлаждали, гидролизовали 5%-й уксусной кислотой, продукт экстрагировали бензолом, отгоняли растворитель и остаток перекристаллизовывали из метанола.

Для соединения **(351)** выход 66%, т. пл. 163-164 °С [184].



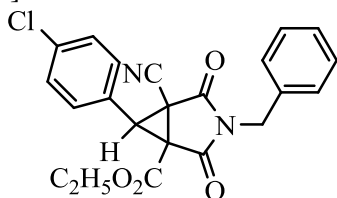
Этил

3-бензил-5-циано-2,4-

диоксо-6-фенил-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксилат

(352). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 1705, 1725, 1785, 2245. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,06 т; 3,27 с; 4,11 кв; 4,58 с; 7,20-7,40 м.

См. общую методику 30. Выход 61%, т. пл. 144-145 °С [184].

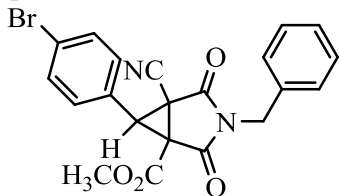


Этил 3-бензил-6-(4-хлорфенил)-

5-циано-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксилат

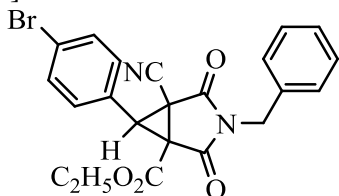
(353). ИК (Nujol), ν , см^{-1} : 1705, 1720, 1790, 2245. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,09 т; 3,23 с; 4,09 кв; 4,56 с; 7,10-7,30 м.

См. общую методику 30. Выход 67%, т. пл. 142-143 °С [184].



Метил 3-бензил-6-(4-бромфенил)-5-циано-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксилат (354). ИК (Nujol), ν , см^{-1} : 1705, 1720, 1785, 2240. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,16 с; 3,63 с; 4,50 с; 7,00-7,42 м.

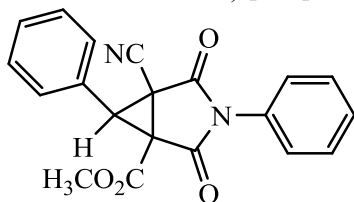
См. общую методику 30. Выход 63%, т. пл. 149-150 °С [184].



Этил 3-бензил-6-(4-бромфенил)-5-циано-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксилат (355). ИК (Nujol), ν , см^{-1} : 1705, 1720, 1780, 2240. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,07 т; 3,14 с; 4,08 кв; 4,53 с; 7,01-7,42 м.

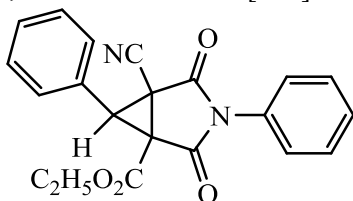
См. общую методику 30. Выход 69%, т. пл. 143-144 °С [184].

Получение соединения (355) ранее опубликовано в работе (метод синтеза тот же) [185].



Метил 5-циано-2,4-диоксо-3,6-дифенил-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксилат (356). ИК (Nujol), ν , см^{-1} : 1705, 1725, 1800, 2240. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,64 с; 3,74 с; 7,10-7,50 м.

См. общую методику 30. Получали аналогично, выделяли иначе. Продукт реакции кристаллизуется из реакционной смеси при ее охлаждении до комнатной температуры. Затем его отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата, выход 67%, т. пл. 234-235 °С. [184].

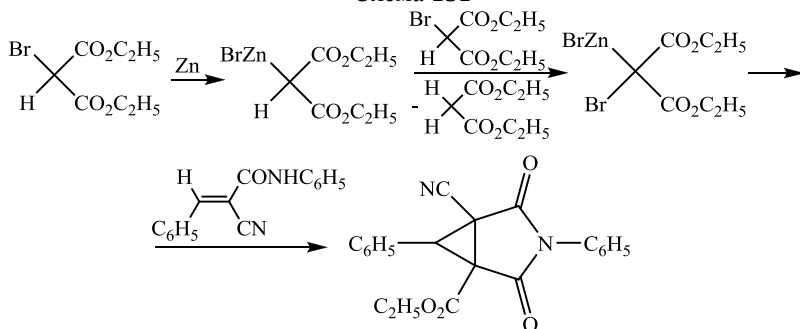


Этил 5-циано-2,4-диоксо-3,6-дифенил-3-азабicyclo[3.1.0]гексан-1-карбоксилат (357). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 1700, 1725, 1795, 2240. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,09 т (J 7,5 Гц); 3,63 с; 4,14 кв (J 7,5 Гц); 7,10-7,50 м.

1. **См. общую методику 30.** Получали аналогично, выделяли иначе. Продукт реакции кристаллизуется из реакционной смеси при ее охлаждении до комнатной температуры. Затем его отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата, выход 64%, т. пл. 181-182 °С. [184].

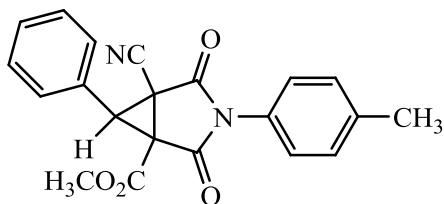
2. Получали взаимодействием арилиденпроизводного цианацетамида с цинкорганическим соединением, синтезированным *in situ* из цинка и броммалонового эфира (схема 151).

Схема 151



Методика. Мелкую стружку цинка (2 г) помещали в смесь 5 мл эфира и 7 мл ТГФ и к ней добавляли 0,03 моль броммалонового эфира. Смесь нагревали до начала взаимодействия, после чего реакция шла самопроизвольно. После окончания реакции смесь кипятили 5 мин, охлаждали, декантировали с цинка в кол-

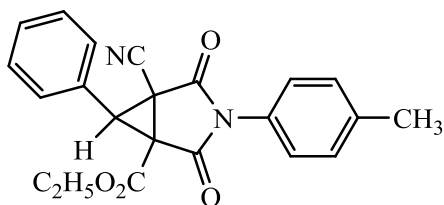
бу, содержащую 0,01 моль N,3-дифенил-2-цианоакриламида и 1,5 мл ГМФТА, и кипятили 30-40 мин. Смесь охлаждали, гидролизovali 5%-м раствором уксусной кислоты, продукт экстрагировали эфиром, отгоняли растворитель и остаток перекристаллизовывали из метанола. Получили 2,4 г (60%) белого вещества с т.пл. 190-191 °C[186].



Метил 5-циано-2,4-

диоксо-6-фенил-3-(4-толил)-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксилат (358). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 1705, 1725, 1800, 2240. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 2,31 с; 3,66 с; 4,31 с; 7,05-7,30 м.

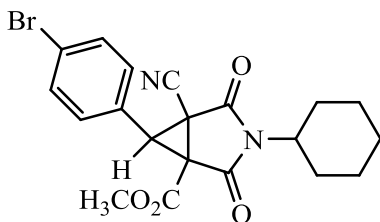
См. общую методику 30. Получали аналогично, выделяли иначе. Продукт реакции кристаллизуется из реакционной смеси при ее охлаждении до комнатной температуры. Затем его отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата, выход 71%, т. пл. 224-225 °C [184].



Этил 5-циано-2,4-

диоксо-6-фенил-3-(4-толил)-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксилат (359). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 1700, 1725, 1795, 2240. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,03 т; 2,30 с; 3,63 с; 4,13 кв; 7,05-7,35 м.

См. общую методику 30. Получали аналогично, выделяли иначе. Продукт реакции кристаллизуется из реакционной смеси при ее охлаждении до комнатной температуры. Затем его отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата, выход 68%, т. пл. 199-201 °C [184].

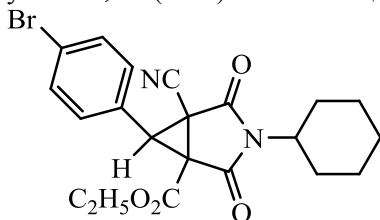


Метил 6-(4-бромфенил)-5-циано-3-циклогексил-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксилат (360). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 1705, 1725, 1780, 2245. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 1,05-2,20 м; 3,63 с; 3,65 м; 4,14 с; 7,15 д; 7,54 д.

1. См. общую методику 30. Получали аналогично, выделяли иначе. Продукт реакции кристаллизуется из реакционной смеси при ее охлаждении до комнатной температуры. Затем его отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата, выход 73%, т. пл. 250-252 °С [184].

2. Получали аналогично соединению (357) (схема 151).

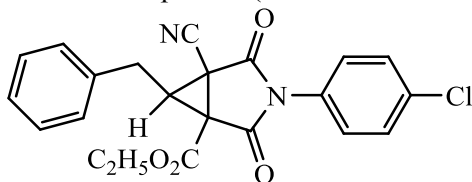
Методика. Мелкую стружку цинка (2 г) помещали в смесь 5 мл эфира и 7 мл ТГФ, и к ней добавляли 0,03 моль метилброммалонового эфира. Смесь нагревали до начала взаимодействия, после чего реакция шла самопроизвольно. После окончания реакции смесь кипятили 5 мин, охлаждали, декантировали с цинка в колбу, содержащую 0,01 моль N-циклогексил-3-(4-бромфенил)-2-циано-акриламида и 1,5 мл ГМФТА, и кипятили 30-40 мин. Смесь охлаждали, гидролизovali 5%-м раствором уксусной кислоты, продукт экстрагировали эфиром, отгоняли растворитель и остаток перекристаллизовывали из метанола. Получили 2,7 г (63%) белого вещества с т. пл. 250-251 °С [186].



Этил 6-(4-бромфенил)-5-циано-3-циклогексил-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбок-силат (361). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 1705, 1720, 1780,

2240. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,08 т; 1,10-2,19 м; 3,15 с; 3,79 м; 4,10 кв; 7,11 д; 7,32 д.

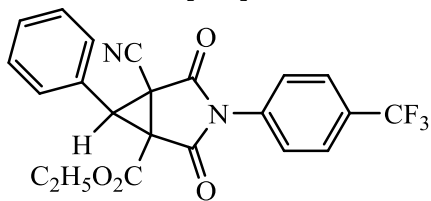
См. общую методику 30. Получали аналогично, выделяли иначе. Продукт реакции кристаллизуется из реакционной смеси при ее охлаждении до комнатной температуры. Затем его отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилацетата, выход 78%, т. пл. 221-222 °С [184]. Получение соединения (**361**) ранее опубликовано в работе (метод синтеза тот же)[185].



Этил 6-бензил-3-(4-хлорфенил)-5-циано-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксилат (362). ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 1670, 1720, 1780, 2250. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,11 т (J 7,5 Гц); 3,20 с; 4,13 кв (J 7,5 Гц); 4,58 с; 7,15-7,40 м.

Получали аналогично соединению (**357**) (схема 151).

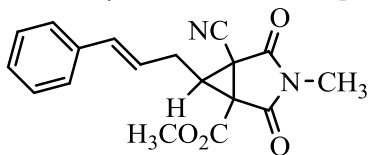
Методика. Мелкую стружку цинка (2 г) помещали в смесь 5 мл эфира и 7 мл ТГФ, и к ней добавляли 0,03 моль броммалонового эфира. Смесь нагревали до начала взаимодействия, после чего реакция шла самопроизвольно. После окончания реакции смесь кипятили 5 мин, охлаждали, декантировали с цинка в колбу, содержащую 0,01 моль 3-бензил-2-циано-акриламида и 1,5 мл ГМФТА, и кипятили 30-40 мин. Смесь охлаждали, гидролизovali 5%-м раствором уксусной кислоты, продукт экстрагировали эфиром, отгоняли растворитель и остаток перекристаллизовывали из метанола. Получили 2,4 г (56%) белого вещества с т.пл. 140-141 °С [186].



Этил 6-фенил-3-(4-трифторметилфенил)-5-циано-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]

гексан-1-карбоксилат (363). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7,75 д (J 8,7 Гц); 7,40-7,49 м; 4,19-4,23 м; 3,73 с; 1,11 (J 7,1 Гц).

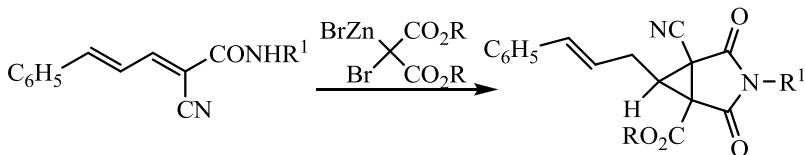
Методика. Смесь диметил 2-(2-циано-3-оксо-1-фенил-3-(4-(трифторметил)фениламино)пропил)малоната (0,2 ммоль) с 88 мг (0,4 ммоль) PhIO в 2 мл ТГФ обрабатывали при охлаждении до 0°C 148 мг (0,4 ммоль) тетрабутиламмоний иодида. Реакционную смесь перемешивали при 0°C в течение 1 ч. По окончании реакции (ТСХ) реакционную смесь нейтрализовывали насыщенным раствором соды (25 мл) и экстрагировали этилацетатом (3 раза по 25 мл). Органический слой сушили над Na_2SO_4 и концентрировали в вакууме. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (этилацетат:гексан). Выход 23%, т. пл. $203\text{--}205^\circ\text{C}$ [187].



(E)-Метил 5-циано-3-метил-2,4-диоксо-6-стирил-3-азабicyclo[3.1.0]гексан-1-карбоксилат (364). ИК, ν , cm^{-1} : 1705, 1725, 1800, 2240. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 2,31 с; 3,66 с; 3,30 дд; 6,18 дд; 6,51 д; 7,05-7,15 м.

Синтез проводили, используя модифицированную реакцию Реформатского, взаимодействием активированного алкена с циклоорганическим соединением, полученным *in situ* из цинка и диброммалоната. После реакции присоединения следует формирование трехчленного и пиррольного циклов (схема 152).

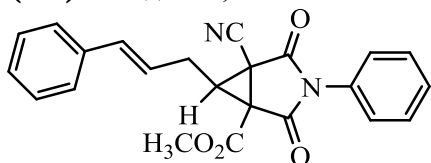
Схема 152



Общая методика 31

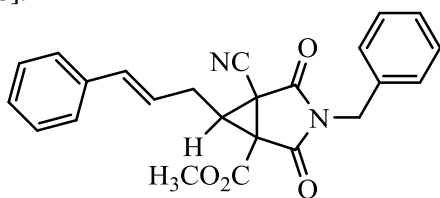
К 2 г измельченного в мелкую стружку цинка в 7 мл эфира и 14 мл ТГФ добавляли 0,024 моль диалкилового эфира диброммалоновой кислоты. Смесь нагревали до начала кипения, после чего реакция шла самостоятельно. После окончания реакции смесь кипятили 5 мин, охлаждали, декантировали с цинка в кол-

бу, содержащую 0,01 моль N-замещенного амида 3-арил-2-цианопропеновой кислоты и 1,5 мл ГМФТА, и кипятили 30 мин. Затем охлаждали, гидролизовали 5%-м раствором уксусной кислотой, продукт реакции экстрагировали бензолом, отгоняли растворители и остаток перекристаллизовывали из метанола. Для **(310)** выход 71%, т. пл. 144-145 °С [188].



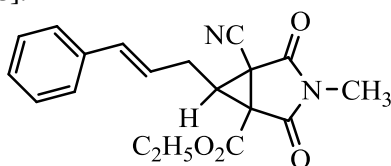
(E)-Метил 5-циано-2,4-диоксо-3-фенил-6-стирил-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксилат (365). ИК, ν , см^{-1} : 1705, 1720, 1780, 2240. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 3,25 дд; 3,67 с; 6,23 дд; 6,61 д; 7,25-7,34 м.

См. общую методику **31**. Выход 66%, т. пл. 181-183 °С [188].



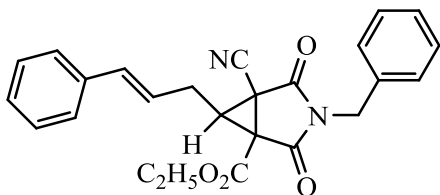
(E)-Метил 3-бензил-5-циано-2,4-диоксо-6-стирил-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксилат (366). ИК, ν , см^{-1} : 1705, 1720, 1780, 2240. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 2,95 дд; 3,67 с; 4,58 с; 6,23 дд; 6,61 д; 7,25-7,34 м.

См. общую методику **31**. Выход 66%, т. пл. 146-148 °С [188].



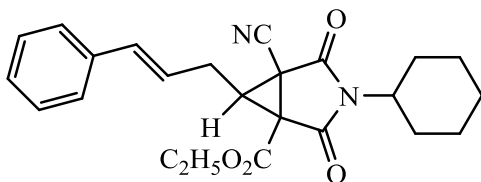
(E)-Этил 5-циано-3-метил-2,4-диоксо-6-стирил-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксилат (367). ИК, ν , см^{-1} : 1700, 1725, 1795, 2240. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,03 т; 2,30 с; 3,33 дд; 4,13 к; 6,20 дд; 6,58 д; 7,10-7,20 м.

См. общую методику **31**. Выход 68%, т. пл. 113-115 °С [188].



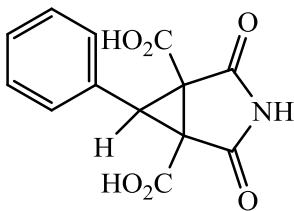
(E)-Этил 3-бензил-5-циано-2,4-диоксо-6-стирил-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксилат (368). ИК, ν , см^{-1} : 1705, 1725, 1785, 2245. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,06 т; 3,27 дд; 4,11 к; 4,58 с; 6,20 дд; 6,63 д; 7,20-7,40 м.

См. общую методику 31. Выход 61%, т. пл. 154-156 °С [188].



(E)-Этил 5-циано-3-циклогексил-2,4-диоксо-6-стирил-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксилат (369) ИК, ν , см^{-1} : 1705, 1720, 1780, 2240. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,08 т; 1,10-2,19 м; 3,15 дд; 3,79 м; 4,10 к; 6,23 дд; 6,61 д; 7,11-7,25 м.

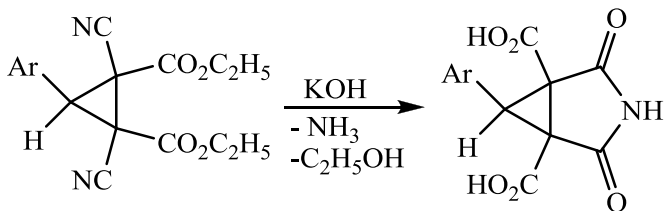
См. общую методику 31. Выход 78 %, т. пл. 125-128 °С [188].



6-Фенил-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбоновая кислота (370). ИК, ν , см^{-1} : 3300-3340, 2800-2550, 1800, 1745, 1708.

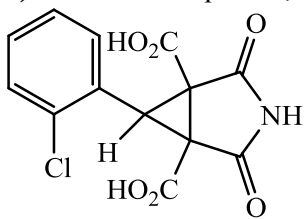
Получали гидролизом соответствующих этиловых эфиров 3-арил-1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоновых кислот под действием гидроксида калия (схема 153).

Схема 153



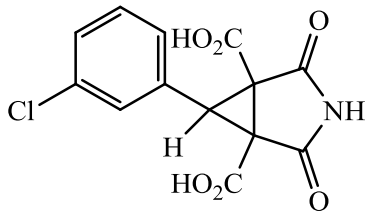
Общая методика 32

Циклопропан 3,12 г смешивали с 32 мл 2М раствора гидроксида калия и кипятили 1,5 ч. После охлаждения раствор экстрагировали эфиром, водный слой подкисляли 16 мл HCl (1:1) и многократно экстрагировали эфиром. После сушки экстракта (MgSO_4) и отгонки растворителя получали 2,7 г вязкого масла, которое кристаллизуется при растирании с бензолом. Перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты, получили 2 г (98%) бесцветные призмы, т. пл. 218,5-219,5 °С [165].



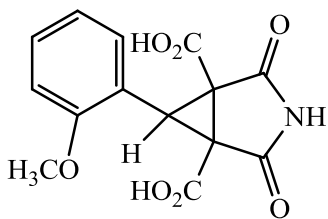
6-(2-Хлорфенил)-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбоновая кислота (371). ИК, ν , см^{-1} : 3190, 3100, 2800-2500, 1790, 1755-1735, 1720-1710.

См. общую методику 32. Кристаллизовали из смеси этилацетат-петролейный эфир, выход 93,8 %, т. пл. 227-229 °С [165].



6-(3-Хлорфенил)-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбоновая кислота (372). ИК, ν , см^{-1} : 3320, 3180, 2740, 1796, 1750, 1720-1715.

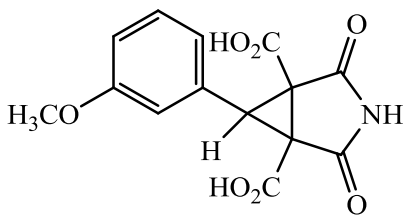
См. общую методику 32. Кристаллизовали из смеси этилацетат-петролейный эфир, выход 100 %, т. пл. 217-218 °С [165].



6-(2-Метокисфенил)-2,4-диоксо-3-азабикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбоновая кислота (373).

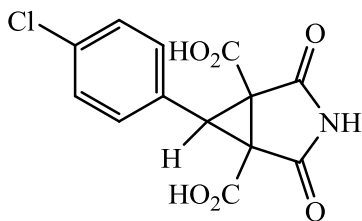
ИК, ν , см^{-1} : 3270, 2800-2550, 1791, 1750-1735, 1720-1710.

См. общую методику 32. Кристаллизовали из смеси этилацетат-петролейный эфир, выход 83,5 %, т. пл. 188,5-189 °С [165].



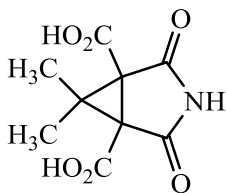
6-(3-метокисфенил)-2,4-диоксо-3-азабикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбоновая кислота (374). ИК, ν , см^{-1} : 3335-3200, 2740-2600, 1795, 1755, 1735-1715.

См. общую методику 32. Масло кристаллизуется после кипячения в этилацетате с углем с последующим упариванием до суха, выход 77,5 %, т. пл. 188,5-189 °С (хлорбензол) [165].



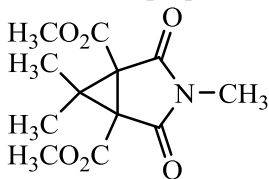
6-(4-хлорфенил)-2,4-диоксо-3-азабикло[3.1.0]гексан-1,5-дикарбоновая кислота (375). ИК, ν , см^{-1} : 3340, 3200, 2800-2550, 1788, 1740, 1720.

См. общую методику 32. Кристаллизовали из смеси этилацетат-петролейный эфир, выход 86 %, т. пл. 207-209 °С [165].



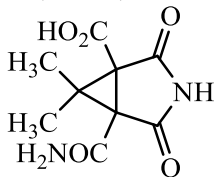
6,6-Диметил-2,4-диоксо-3-азабicyclo[3.1.0]гексан-1,5-дикарбоновая кислота (376).

Методика. Раствор 1,70 г (0,01 моль) 3,3-диметил-1,1,2,2-тетрацианоциклопропана в 40 мл 2М раствора гидроксида калия кипятили 9 ч, нейтрализовывали (красный конго) соляной кислотой и экстрагировали эфиром 36 ч. Эфирный слой отфильтровывали, фильтрат сушили безводным сульфатом натрия, обрабатывали активированным углем и растворитель выпаривали на ротаторном испарителе. Перекристаллизация остатка из смеси этилацетат-пентан дала 1,88 г (82,8%) белых кристаллов (376), т. пл. 167-168 °С [90].



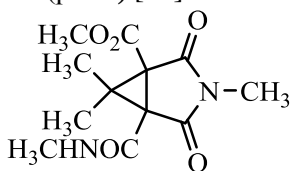
Диметил 3,6,6-триметил-2,4-диоксо-3-азабicyclo[3.1.0]гексан-1,5-дикарбоксилат (377).

Методика. Раствор 2,27 г (0,01 моль) соединения (376) в 50 мл абсолютного метанола охлаждали на водяной бане, добавляли эфирный раствор диазометана небольшими порциями, пока не перестал выделяться газ, а реакционная смесь стала светло-желтого цвета. Растворитель и легколетучие реагенты выпаривали, остаток перекристаллизовывали из метанола, получили 2,49 г (91,1%) соединения (377), т. пл. 106-107 °С.



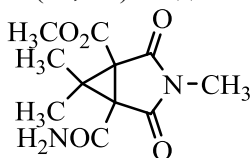
5-Карбамоил-6,6-диметил-2,4-диоксо-3-азабicyclo[3.1.0]гексан-1-карбоновая кислота (378). ¹Н ЯМР (ДМСО-*d*₆), τ, м.д.: 1.14 с, 2.39 с.

Методика. Раствор 2,8 г (0,016 моль) 3,3-диметил-1,1,2,2-тетрацианоциклопропана в 40 мл метанола и 30 мл 25%-го водного гидроксида калия кипятили с обратным холодильником 3 ч. Спирт удаляли на ротаторном испарителе и оставшуюся жидкость экстрагировали эфиром на непрерывном экстракторе 4 ч. Получали некий продукт. Водный раствор подкисляли (гон-го красный) разбавленной хлороводородной кислотой и снова экстрагировали эфиром 24 ч. Фильтрация экстракта дала твердый продукт, после перекристаллизации из воды было получено 2,81 г (80,1%) белых кристаллов соединения (378), т. пл. 196-197 °С (разл.) [90].



Метил 3,6,6-триметил-5-(метилкарба-моил)-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксилат (379).

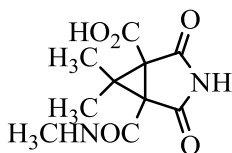
Методика. Раствор 1,2 г (5 ммоль) соединения (381) в 50 мл абсолютного метанола охлаждали на водяной бане, добавляли эфирный раствор диазометана небольшими порциями, пока не перестал выделяться газ, а реакционная смесь стала светло-желтого цвета. Растворитель и легколетучие реагенты выпаривали, остаток перекристаллизовывали из метанола, получили 1,25 г (93,3%) соединения (379), т. пл. 154-155 °С [90].



Метил 5-карбамоил-3,6,6-триметил-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксилат (380).

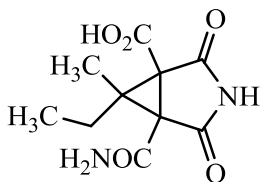
Методика. Раствор 2,26 г (0,01 моль) соединения (378) в 50 мл абсолютного метанола охлаждали на водяной бане, добавляли эфирный раствор диазометана небольшими порциями, пока не перестал выделяться газ, а реакционная смесь стала светло-желтого цвета. Растворитель и легколетучие реагенты выпари-

вали, остаток перекристаллизовывали из метанола, получили 2,4 г (98 %) соединения (380), т. пл. 195-195,5 °С [90].



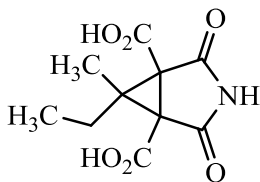
6,6-Диметил-5-(метилкарбамоил)-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоновая кислота (381).

Методика. Раствор, содержащий 2,54 г (0,01 моль) соединения (380), 35 мл метанола и 25 мл 10%-го раствора гидроксида натрия кипятили 30 мин, затем охлаждали, метанол выпаривали, остаток подкисляли соляной кислотой и оставляли в холодильнике на ночь. Выделившиеся кристаллы отфильтровывали, получили 2,15 г (90%), т. пл. 204-205 °С [90].



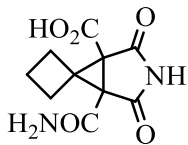
5-Карбамоил-6-этил-6-метил-2,4-диоксо-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоновая кислота (382).

Получен аналогично соединению (378) гидролизом 3-метил-3-этилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрила под действием гидроксида калия, т. пл. 205 °С [15].



6-Этил-6-метил-2,4-диоксо-3-азабицикло [3.1.0]гексан-1,5-дикарбоновая кислота (383).

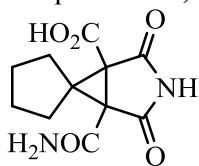
Синтезирована аналогично соединению (376), т. пл. 183 °С [169].



1-Карбамоил-2,4-диоксо-3-азаспиро[бицикло[3.1.0]гексан-6,1'-циклобутан]-5-карбоновая кислота (384).

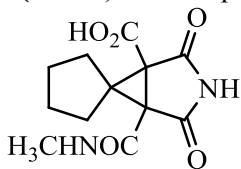
Синтез осуществляли гидролизом циклопропана (**64**) под действием щелочи.

Методика. Раствор 2,82 г (0,01 моль) тетрацианоциклопропанового производного в 40 мл 2М водного раствора гидроксида калия кипятили 25 мин, охлаждали и выдерживали в холодильнике 2 дня. Выделившийся осадок отделяли фильтрованием и перекристаллизовывали из метанола. Получили 1,14 г (44,9%) белых кристаллов, т. пл. 218-219 °С [91].



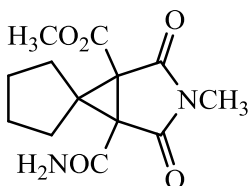
1-Карбамоил-2,4-диоксо-3-азаспиро[бицикло[3.1.0]гексан-6,1'-циклопентан]-5-карбоновая кислота (385).

Методика. Раствор 3,14 г (0,016 моль) 1,1,2,2-тетрацианоспиро[2.4]гептана в 30 мл метанола и 30 мл 25%-го водного гидроксида калия кипятили с обратным холодильником 3 ч. Спирт удаляли на ротаторном испарителе и оставшуюся жидкость экстрагировали эфиром на непрерывном экстракторе 4 ч. Получали не кислый продукт. Водный раствор подкисляли (конго красный) разбавленной хлороводородной кислотой и снова экстрагировали эфиром 24 ч. Фильтрация экстракта дала твердый продукт, после перекристаллизации из воды было получено 3,1 г (76,9%) белых кристаллов, т. пл. 187-188 °С (разл.) [91].



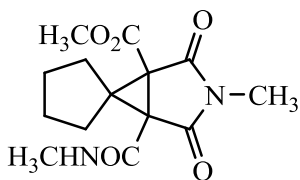
5-(метилкарбамоил)-2,4-диоксо-3-азаспиро[бицикло[3.1.0]гексан-6,1'-циклопентан]-1-карбоновая кислота (386).

Методика. Раствор 2,80 г (0,01 моль) (**380**) в 35 мл метанола и 25 мл 10%-го водного гидроксида натрия кипятили 30 мин, охлаждали до комнатной температуры и метанол удаляли на роторном испарителе. Раствор подкисляли хлороводородной кислотой до сильноокислой реакции и оставляли в холодильнике на ночь. Получившиеся кристаллы перекристаллизовывали из метанола и получили продукт с выходом 80,6%, т. пл. 180-181 °С (разл.) [91].



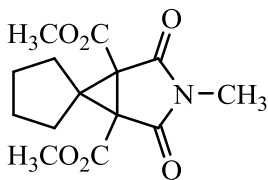
Метил 1-карбамоил-3-метил-2,4-диоксо-3-азаспиро[бицикло[3.1.0]гекса-6,1'-циклопентан]-5-карбоксилат (387).

Методика. Раствор (0,01 моль) соединения (**378**) в 50 мл абсолютного метанола охлаждали на водяной бане, добавляли эфирный раствор диазометана небольшими порциями, пока не перестал выделяться газ, а реакционная смесь стала светло-желтого цвета. Растворитель и легколетучие реагенты выпаривали, остаток перекристаллизовывали из метанола, получили 2,49 г (91,1%) соединения (**387**), т. пл. 133-134 °С [91].



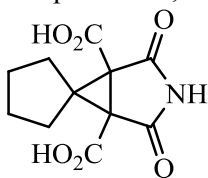
Метил 3-метил-5-(метилкарбамоил)-2,4-диоксо-3-азаспиро[бицикло[3.1.0]гексан-6,1'-циклопентан]-1-карбоксилат (388).

Раствор 0,26 г (1 ммоль) (**386**) в 5 мл абсолютного метанола обрабатывали избытком эфирного диазометана и полученный продукт перекристаллизовывали из метанола, получили 0,27 г (93 %), т. пл. 118-119 °С [91].



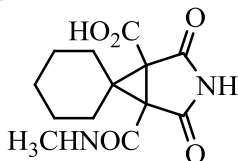
Диметил 3-метил-2,4-диоксо-3-азаспиرو[бицикло[3.1.0]гексан-6,1'-циклопентан]-1,5-дикарбоксилат (389).

Методика. Раствор 1,26 г (5ммоль) (385) в 30 мл 10%-го раствора гидроксида натрия кипятили 3,5 ч, подкисляли раствором соляной кислоты и экстрагировали эфиром 36 ч. Растворитель упаривали, остаток растворяли в метаноле и добавляли при охлаждении эфирный раствор диазометана. Растворители выпаривали, остаток перекристаллизовывали из метанола. Получили белые кристаллы, выход 83,5 %, т. пл. 101-102 °С [91].



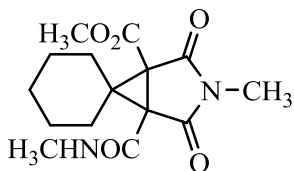
2,4-Диоксо-3-азаспиرو[бицикло[3.1.0]гексан-6,1'-циклопентан]-1,5-дикарбоновая кислота (390).

Методика. Раствор 1,26 г (5ммоль) (385) в 30 мл 10%-го раствора гидроксида натрия кипятили 3,5 ч, подкисляли раствором соляной кислоты и экстрагировали эфиром 36 ч. Растворитель упаривали, остаток перекристаллизовывали из смеси этилацетат-пентан, получили белые кристаллы, т. пл. 135-136,5 °С [91].



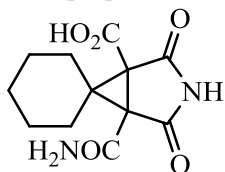
5-(Метилкарбамоил)-2,4-диоксо-3-азаспиرو[бицикло[3.1.0]гексан-6,1'-цикологексан]-1-карбоновая кислота (391).

Получали аналогично соединению (379), выход 82%, т. пл. 194 °С [92].



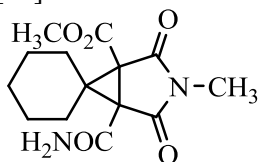
Метил 3-метил-5-(метилкарбамоил)-2,4-диоксо-3-азаспиро[бицикло[3.1.0]гекс-сан-6,1'-циклогексан]-1-карбоксилат (392).

Получали аналогично соединению (388), выход 83%, т. пл. 148,5 °С [92].



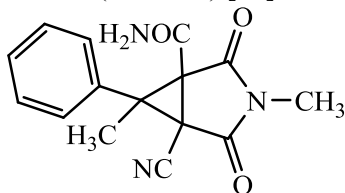
1-карбамоил-2,4-диоксо-3-азаспиро[бицикло[3.1.0]гексан-6,1'-циклогексан]-5-карбоновая кислота (393).

Получали аналогично соединению (378), перекристаллизовывали из воды, выход 92,4 %, белые кристаллы, т. пл. 202,5-203 °С [91].



Метил 1-карбамоил-3-метил-2,4-диоксо-3-азаспиро[бицикло[3.1.0]гексан-6,1'-циклогексан]-5-карбоксилат (394).

Получали аналогично соединению (387), выход 97%, т. пл. 147-148 °С (метанол) [91].

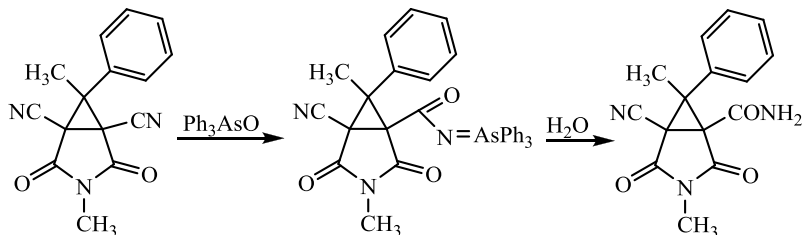


5-Циано-3,6-диметил-2,4-диоксо-6-фенил-3-азабипицикло[3.1.0]гексан-1-карбоксамид (395).

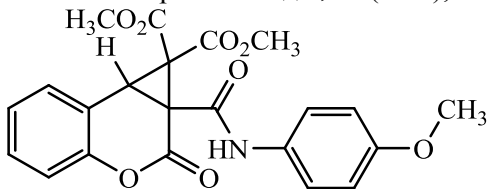
ИК (Nujol), ν , cm^{-1} : 3430, 3300, 2246, 1780, 1702, 1664. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,92 с; 2,37 с; 7,5 м; 7,66 с; 8,35 с.

Получали модификацией циклопропанового производного (**350**) взаимодействием с трифениларсиноксидом с последующим гидролизом (схема 154).

Схема 154



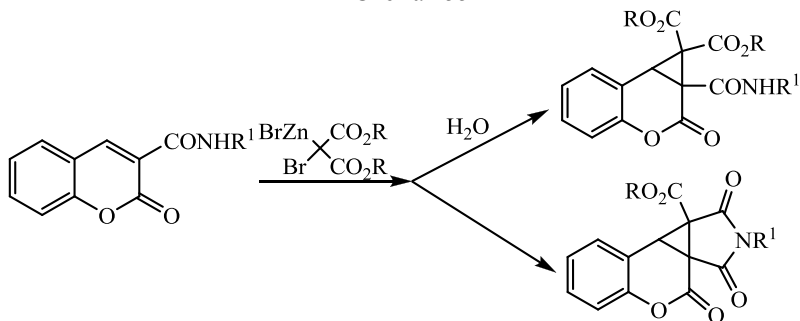
Методика. Смесь 1,3 г (5 ммоль) соединения (**350**) и 4,8 г (5 ммоль) трифениларсиноксида кипятили 17 ч в сухом толуоле. Растворитель выпаривали при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывали из эфира, получали арсоран. Арсоран (1,3 г) в 95%-м спирте (20 мл) кипятили 3 мин, охлаждали и выделившийся осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из спирта. Выход 0,4 г (60%), т. пл. 198 °С [189].



Диметил 1а-(4-

метоксифенилкарбамоил)-2-оксо-1а,2-дигидроциклопропа[с]хромен-1,1(7bH)-дикарбоксилат (**396**). ИК, ν , cm^{-1} : 1680-1755, 3415. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 3,68 с; 3,85 с; 4,21 с; 6,20-7,30 м.

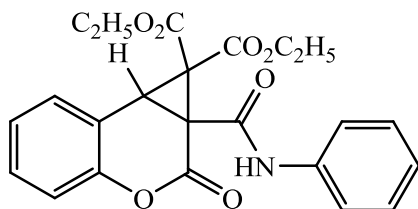
Схема 155



Общая методика 33

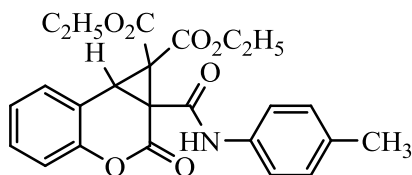
К 2 г измельченного в мелкую стружку цинка, 7 мл эфира и 14 мл ТГФ добавляли 0,024 моль диалкилового эфира диброммалоновой кислоты. Смесь нагревали до начала кипения, после чего реакция шла самостоятельно. После окончания реакции смесь кипятили 5 мин, охлаждали, декантировали с цинка в колбу, содержащую 0,01 моль N-замещенного амида 2-оксохромен-3-карбоновой кислоты и 1,5 мл ГМФТА, и кипятили 30-40 мин. Смесь охлаждали, гидролизовали 5%-м раствором уксусной кислоты, продукт реакции экстрагировали бензолом, отгоняли растворитель и остаток перекристаллизовывали из метанола.

Для (396) выход 46%, т. пл. 186-187 °С [190].



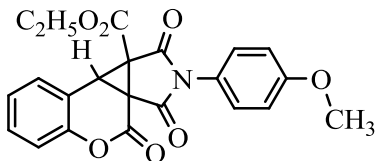
Диэтил 2-оксо-1а-(фенилкарбамоил)-1а,2-дигидроциклопропа[с]хромен-1,1(7bH)-дикарбоксилат (397). ИК, ν , cm^{-1} : 1680-1750, 3410. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,31 т; 4,20 с; 4,30 к; 6,31-7,20 м.

См. общую методику 33. Выход 37%, т. пл. 183-184 °С [190].



Диэтил 2-оксо-1а-(p-толилкарбамоил)-1а,2-дигидроциклопропа[с]хромен-1,1(7bH)-дикарбоксилат (398). ИК, ν , cm^{-1} : 1680-1755, 3420. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,25 т; 2,19 с; 4,15 с; 4,22 к; 6,15-7,10 м.

См. общую методику 33. Выход 48%, т. пл. 171-172 °С [190].

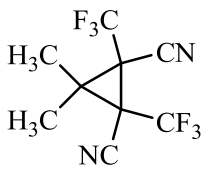


Этил 2-(4-метоксифенил)-

1,3,4-триоксо-2,3-дигидро-1*H*,9*bH*-хромено[3',4:1,3]цикло-пропа[1,2-с]пиррол-9с-карбоксилат (399). ИК, ν , см^{-1} : 1705, 1755, 1785. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 0,90 т; 3,78 с; 3,94 к; 4,59 с; 6,92-7,53 м.

См. общую методику 33. На второй стадии добавляли 10 мл толуола. Выход 43%, т. пл. 229-230 °C [190].

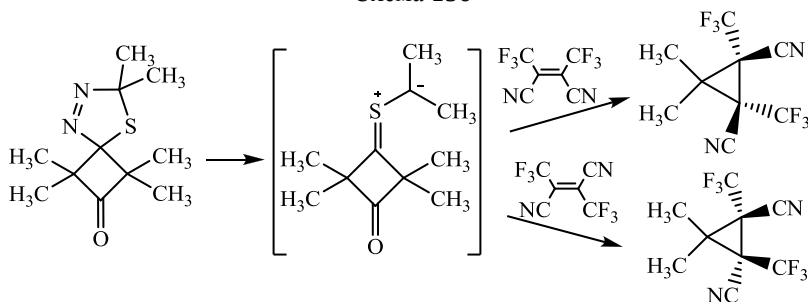
10. Циклопропаны с другими электроноакцепторными группами



3,3-Диметил-1,2-бис(трифторметил)циклопропан-1,2-дикарбонитрил (400). *цис* ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1.75 с. *транс* ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1.69 с, 182 с.

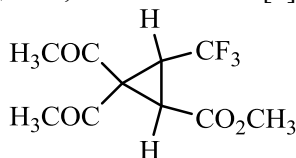
Получены вместе с другими продуктами при взаимодействии иллада серы (образуется *in situ* из 8-тия-5,6-дiazоспиро[3.4]окт-5-ен-2-она) с 2,3-ди(трифторметил)малеодинитрилом и 2,3-ди(трифторметил)фумародинитрилом соответственно (схема 156).

Схема 156



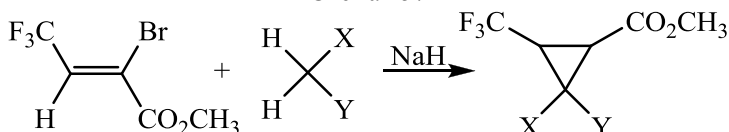
Методика. 1,1,3,3,7,7-Гексаметил-8-тия-5,6-дiazоспиро[3.4]окт-5-ен-2-он нагревали с 2,3-ди(трифторметил)малеодинитри-

лом в хлороформе 1 ч при 80 °С. Получили (*цис*-**400**), выход 94%, т. пл. 81-82 °С. Аналогично реакцией с 2,3-ди(трифторметил)фумародинитрилом получен (*транс*-**400**), выход 90%, т. пл. 52-53 °С [6].



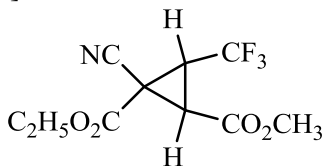
Метил 2,2-диацетил-3-(трифторметил)циклопропанкарбоксилат (**401**).

Схема 157



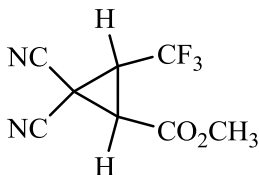
Общая методика 34

К перемешиваемому раствору метиленактивного соединения 181 мг (1ммоль) в ТГФ (2мл) добавляли NaH (40 мг, 60% в минеральном масле) при комнатной температуре в атмосфере аргона. Образовавшуюся смесь перемешивали 10 мин при той же температуре. Затем смесь охлаждали до -30 °С, добавляли метил (*Z*)-2-бром-4,4,4-трифтор-2-бутеноат и смесь перемешивали 30 мин. Затем температуру смеси доводили до комнатной и перемешивали 2ч, промывали водой, насыщенным раствором NH₄Cl и экстрагировали эфиром (30 мл). Органическую фазу сушили безводным Na₂SO₄ и концентрировали. Технический продукт очищали флеш-колончатой хроматографией на силикагеле (этилацетат/гексан = 1:10). Для (**401**) выход 80% [191].



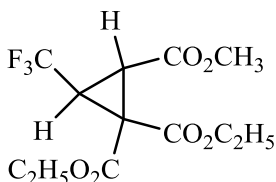
1-Этил 2-метил 1-циано-3-(трифторметил)циклопропан-1,2-дикарбоксилат (**402**).

См. общую методику 34. Выход 75 % [191].



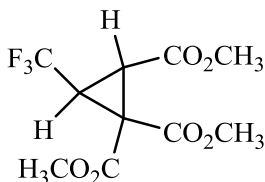
Метил 2,2-дициано-3-(трифторметил)циклопропанкарбоксилат (403).

См. общую методику 34. Выход 68 % [191].



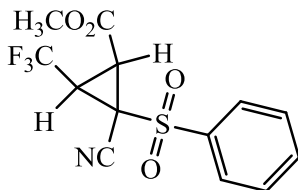
1,1-Диэтил 2-метил 3-(трифторметил)циклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (404).

См. общую методику 34. Выход 85 % [191].



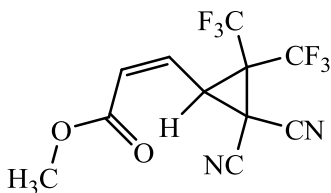
Триметил 3-(трифторметил)циклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (405).

См. общую методику 34. Выход 87 % [191].



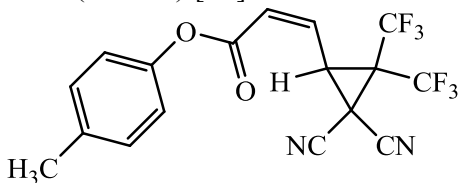
Метил 2-циано-2-(фенилсульфонил)-3-(трифторметил)циклопропанкарбоксилат (406). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 8,02 д (J 7,6 Гц); 7,83 т (J 7,4 Гц); 7,69 т (J 7,7 Гц); 3,89 с; 3,41-3,44 м; 3,14 д (J 8,2 Гц). ^{19}F ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 13,1.

См. общую методику 34. Выход 276 мг (83 %) [191].



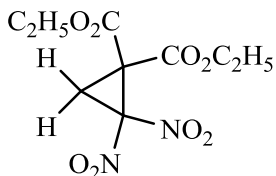
(Z)-Метил 3-(2,2-дициано-3,3-бис(трифторметил)циклопропил)акрилат (407). ИК, ν , см^{-1} : 705, 718, 1188, 1229, 1253, 1269, 1656, 1725, 2260. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 3,84 с; 4,4 дд; 6,14 м; 6,42 дд. ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 14,7; 32,4; 43,7; 52,5; 107,7; 109,3; 120,2; 120,3; 129,6; 130,3; 165,2. ^{19}F ЯМР, δ , м.д.: -59,46; -64,45.

Синтез осуществляли аналогично тетрацианоциклопропановому производному (15). Выделение: остаток после выпаривания растворителя перегоняли при пониженном давлении, затем хроматографировали (силикагель, дихлорметан/петролейный эфир 6:4) и вновь перегоняли. Получили бесцветное масло, закристаллизовывается, выход 73%, т. пл. 72-73 °C (пентан) [23].

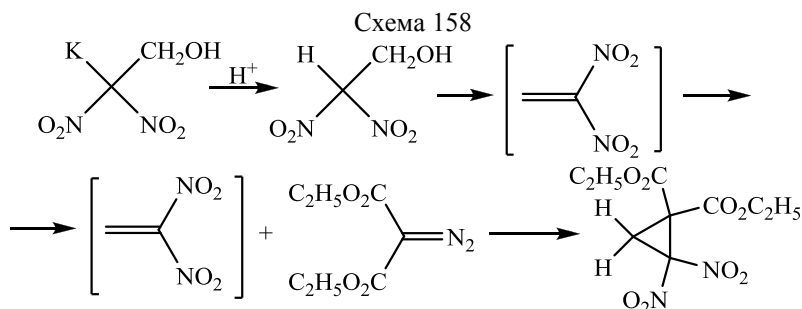


(Z)-*p*-Толил 3-(2,2-дициано-3,3-бис(трифторметил)циклопропил)акрилат (408). ИК, ν , см^{-1} : 693, 710, 819, 1174, 1201, 1294, 1343, 1507, 1552, 1647, 1737, 2260. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 2,35 с; 4,44 д; 6,26 м; 6,61 дд. ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 14,5; 20,9; 32,1; 43,8; 107,5; 108,9; 120,0; 120,1; 120,9; 130,0; 130,2; 131,3; 136,4; 147,7; 163,4. ^{19}F ЯМР, δ , м.д.: -59,8, -64,8.

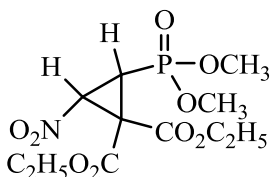
Синтез осуществляли аналогично тетрацианоциклопропановому производному (15). Выделение: остаток после выпаривания растворителя перегоняли при пониженном давлении, затем хроматографировали (силикагель, дихлорметан/петролейный эфир 1:1) и вновь перегоняли. Получили бесцветное масло, выход 65% [23].



Диэтил 2,2-динитроциклопропан-1,1-дикарбоксилат (409). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,30 т (J 7,1 Гц); 2,99 с; 4,29 кв (J 7,1 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 13,7; 25,9; 44,3; 64,1; 98,0; 161,8.



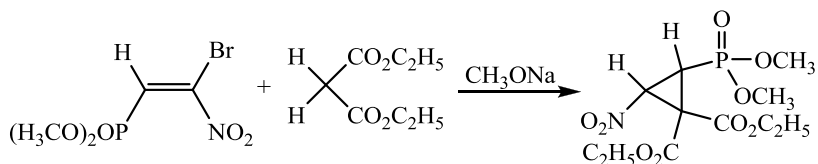
Методика. Смесь диазомалонового эфира (2,9 ммоль) и 2,2-динитроэтанола (получен из калиевой соли в том же растворителе) в хлорбензоле (5 мл) кипятили с молекулярным серебром 4 Å в течение 4 ч. После охлаждения полученную смесь концентрировали в вакууме. Продукт выделяли колончатой хроматографией (гексан-хлороформ 1:1) масло $R_f=0,8$ (хлороформ), выход 35% [192].



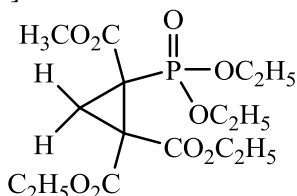
Диэтил 2-(диметоксифосфорил)-3-нитроциклопропан-1,1-дикарбоксилат (410).

Соединение получали реакцией малонового эфира с (*E*)-бис(2-хлорэтил)2-бром-2-нитровинилфосфонатом в присутствии метилата натрия (схема 159).

Схема 159

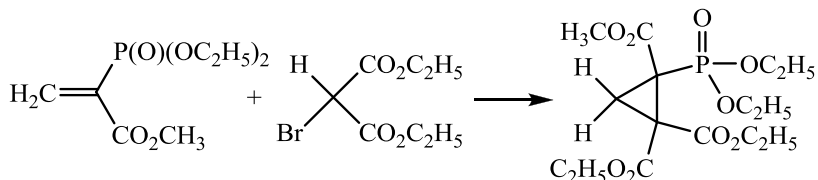


Экспериментальные подробности в статье не приводятся [193].



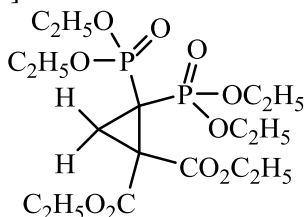
1,1-Диэтил 2-метил 2-(диэтоксифосфорил)циклопропан-1,1,2-трикарбоксилат (411). ИК, ν , см^{-1} : 1745, 1270, 1130, 910. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 4,55-4,00 м; 3,75 с; 2,26 д (J 2 Гц); 2,00 с; 1,6-1,1 м. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 380, 335, 307, 243.

Схема 160



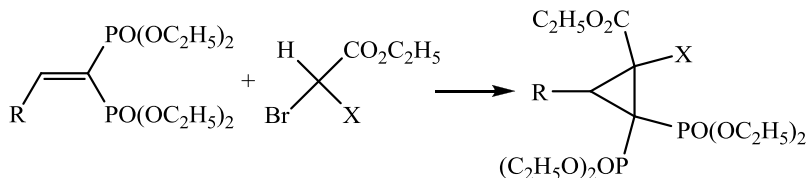
Методика. К смеси 40 мл дихлорметана и 4,1 мл 9,5М водного гидроксида натрия (0,04 моль) добавляли 100 мг бензилтриэтиламмония хлорида (ТЭБАХ). Через систему продували азот и охлаждали до 0 °С в ледяной бане. К этому раствору при 0 °С и хорошем перемешивании в течение 10 мин добавляли смесь по 0,4 моль этил броммалоната и метил 2-(диэтоксифосфорил)акрилата. Затем перемешивание продолжали 1 ч при 0 °С и 2 ч при комнатной температуре. Раствор разбавляли 35 мл воды, органическую фазу отделяли, сушили (Na_2SO_4). После удаления растворителя добавляли безводный эфир и катализатор отделяли фильтрацией. Выпариванием получили масло, которое хроматографировали (оксид алюминия,

эфир/петролейный эфир 1:20). Выход 65 %, бесцветное масло [194].



Диэтил 2,2-бис(диэтоксифосфорил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (412). ^{31}P ЯМР, δ , м.д.: 19,6. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,2-1,4 м; 2,2 т (J 15,4 Гц); 4,1-4,3 м. ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 13,8; 16,3; 19,3; 24,3; 42,0; 62,5; 63,0; 63,5; 165,2.

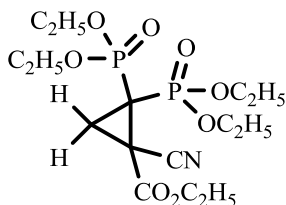
Схема 161



Общая методика 35

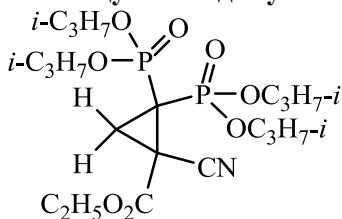
К раствору 1,6 мл диизопропиламина (11 ммоль) в 30 мл ТГФ при -70°C под атмосферой азота добавляли 4,4 мл (11 ммоль) *n*-бутиллития (2,5 М в гексане). После 10 мин перемешивания при этой температуре добавляли раствор 1,7 г (10 ммоль) этилбромацетата в ТГФ (5 мл). Реакционную смесь перемешивали 10 мин, температуру поднимали до -30°C , прибавляли раствор 3 г (10 ммоль) тетраэтилиден-1,1-бисфосфоната в ТГФ (5 мл). Охлаждающую баню после добавления немедленно убирали и дали реакционной смеси нагреться до комнатной температуры примерно за 15 мин. Добавляли 30 мл водного раствора NH_4Cl (1 М), затем упаривали ТГФ в вакууме и экстрагировали этилацетатом (2 по 40 мл). Органические слои объединяли и сушили Na_2SO_4 , отфильтровывали и концентрировали в вакууме. Хроматографировали (этилацетат) масляный остаток и получили бесцветное масло.

Для (412) выход 63% [195].



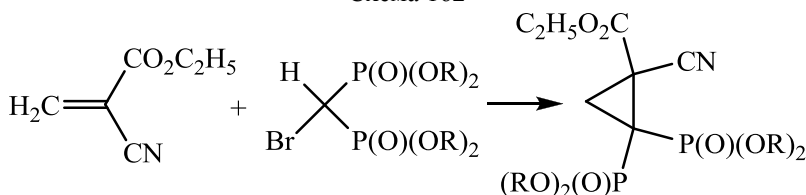
Этил 1-циано-2,2-бис(диэтоксифосфорил)циклопропанкарбоксилат (413). ^{31}P ЯМР, δ , м.д.: 15,8 д; 16,8 д. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,3-1,6 м; 2,2-2,4 м; 4,1-4,5 м. ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 13,6; 16,2; 20,6; 25,4; 26,8; 63,5; 115,2; 162,3.

См. общую методику 35. Выход: 80% [195].



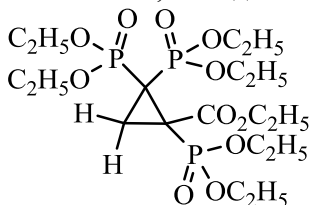
Этил 1-циано-2,2-бис(диизопропоксифосфорил)циклопропанкарбоксилат (414). ИК, ν , см^{-1} : 2242, 1753, 1252, 996. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,31 м; 2,07 д (J 18 Гц); 2,24 д (J 18 Гц); 4,22 кв (J 7 Гц); 4,80 м. ^{31}P ЯМР, δ , м.д.: 12,66 д (J 35 Гц); 14,36 д (J 35 Гц).

Схема 162



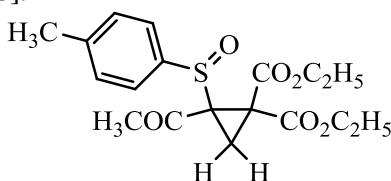
Методика. Тетраэтил бромметиленис(фосфонат) 1,47 г (4 ммоль) растворяли в сухом свежеперегнанном ТГФ (30 мл) и перемешивали 10 мин под азотом при комнатной температуре в трехгорлой колбе. Затем добавляли в течение 20 мин при перемешивании 0,283 мл (4 ммоль) этилата таллия, а после этого добавляли 0,37 мл (5,6 ммоль) этил 2-цианоакрилата и смесь кипятили 6 ч. После этого реакционную массу охлаждали и отфильтровывали осадок бромид таллия. Фильтрат концентрировали в вакууме. Технический продукт очищали флеш-хроматографией

на силикагеле, используя циклогексан-ацетон (1:1) в качестве элюента. Масло, выход 57% [196].



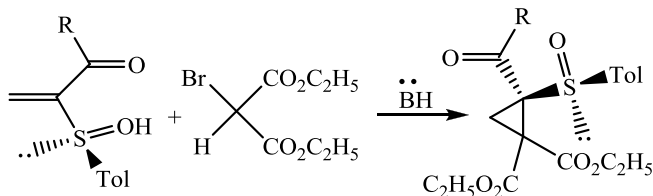
Этил 1,2,2-трис(диэтоксифосфорил) циклопропанкарбоксилат (415). ^{31}P ЯМР, δ , м.д.: 22,0-23,2. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,1-1,3 м; 3,5 м; 4,0-4,2 м. ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 13,8; 16,1; 22,9; 34,4 дт (J 133, 12); 43,2 ддд (J 128, 11, 4); 61,3; 62,5; 168,2.

См. общую методику 35. Бесцветное масло, выход 34% [195].

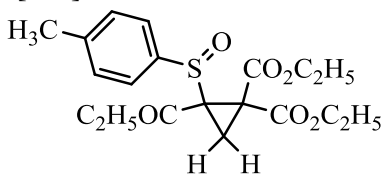


Диэтил 2-ацетил-2-(*n*-толилсульфинил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (416).

Схема 163

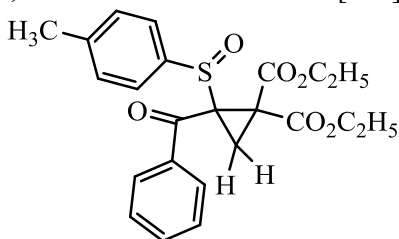


Броммалонат обрабатывали основанием (*втор*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$) при 0°C в ТГФ, затем к полученной смеси добавляли алкен при 0°C и через 15 ч выделяли продукт, выход 45%, оптическая чистота 82% [197].



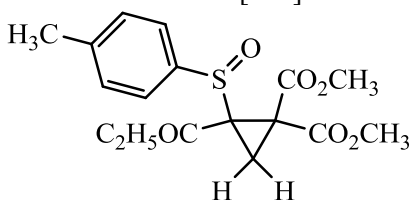
Диэтил 2-пропионил-2-(*n*-толилсульфинил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (417).

Методика. Броммалонат обрабатывали основанием (NaN) в ТГФ при 0 °С, затем к полученной смеси добавляли алкен при комнатной температуре и через 16 ч выделяли продукт, выход 50%, оптическая чистота 72% [197].



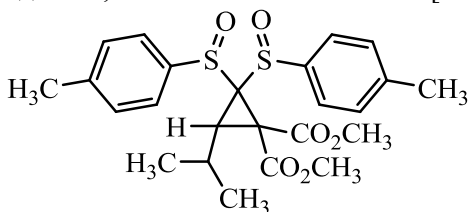
Диэтил 2-бензоил-2-(*n*-толилсульфинил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (418).

Методика. Броммалонат обрабатывали основанием (*втор*-C₄H₉Li) при 0 °С в ТГФ, затем к полученной смеси добавляли алкен при 0 °С и через 18 ч выделяли продукт, выход 50%, оптическая чистота 84% [197].



Диметил 2-пропионил-2-(*n*-толисульфинил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (419).

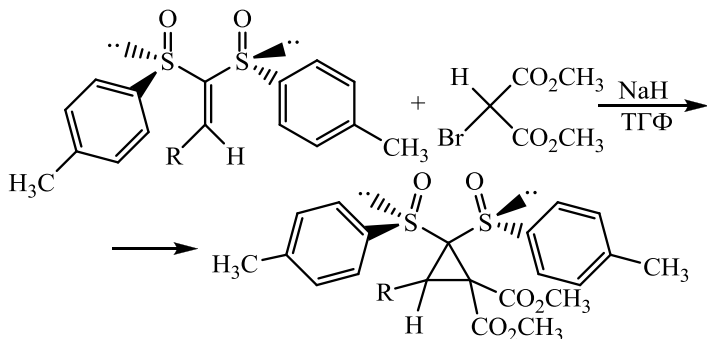
Методика. Диметил броммалонат обрабатывали основанием (*втор*-C₄H₉Li) при 0 °С в диметоксиэтаноле, затем к полученной смеси добавляли алкен при 0 °С и через 16 ч выделяли продукт, выход 54 %, оптическая чистота 74% [197].



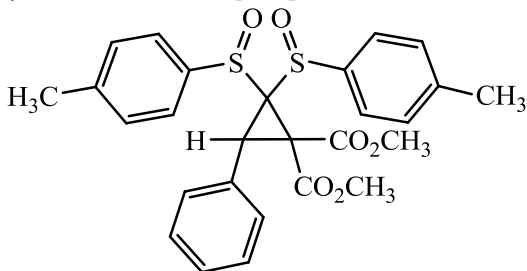
(SS,SS,3R)-Диметил 3-изопропил-2,2-бис(*n*-толилсульфинил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (420). ИК, ν , см⁻¹: 2990, 1730, 1590, 1490, 1430, 1300, 1250, 1090, 1050. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 0,79 д (*J* 6,6 Гц); 1,21 д (*J* 6,4 Гц); 2,42 с; 2,47 с; 2,50 м; 2,64 д (*J* 11,0); 3,72 с; 3,85

с; 7,20 м; 7,34 д (J 8,1 Гц); 7,78 д (J 8,1 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 21,8; 21,9; 22,7; 23,2; 34,5; 42,0; 53,3; 53,9; 66,4; 127,5; 129,6; 129,7; 130,2; 137,1; 143,8; 143,9; 165,1; 166,2. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +16,8$. (Абсолютная конфигурация установлена РСА).

Схема 164



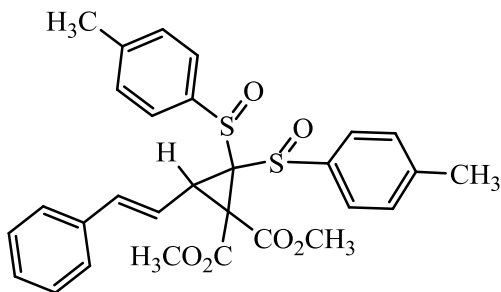
Методика. К раствору алкилиден биссульфоксида (схема 164, $\text{R}=\text{i-Pr}$) (1 моль) и диметил броммалоната (1,5 моль) в ТГФ (10 мл/ммоль алкилиденбиссульфоксида) добавляли при комнатной температуре NaH 60 % (1,5 моль). Реакционную смесь, которая со временем становилась молочной, перемешивали до завершения реакции (от 15 мин до 16 ч). Затем раствор разбавляли CH_2Cl_2 и насыщенным раствором NH_4Cl , концентрировали в вакууме, удаляя ТГФ, остаток экстрагировали CH_2Cl_2 , промывали водой, сушили MgSO_4 , фильтровали и концентрировали в вакууме. Остаток хроматографировали на силикагеле, элюент (пентан – этилацетат 90:10). Получили белые кристаллы, выход 96%, т.пл. 162-163 °С [198].



(SS,SS,3R) Диметил 3-фенил-2,2-бис(p -толилсульфинил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (421). ИК, ν , cm^{-1} : 3000, 1750, 1600, 1500, 1440,

1320, 1260, 1240, 1190, 1060. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 2,36 с; 2,38 с; 3,21 с; 3,87 с; 3,92 с; 6,25 д (J 8,1 Гц); 6,86 д (J 8,1 Гц); 6,91 дд (J 7,6; 1,0 Гц); 7,13 м; 7,33-7,37 м. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 21,5; 41,9; 47,9; 53,7; 54,0; 74,7; 125,1; 126,4; 128,8; 129,2; 129,3; 129,6; 129,9; 131,2; 137,3; 137,7; 141,5; 142,9; 164,8; 165,0. $[\alpha]_D^{20}$ -380,0.

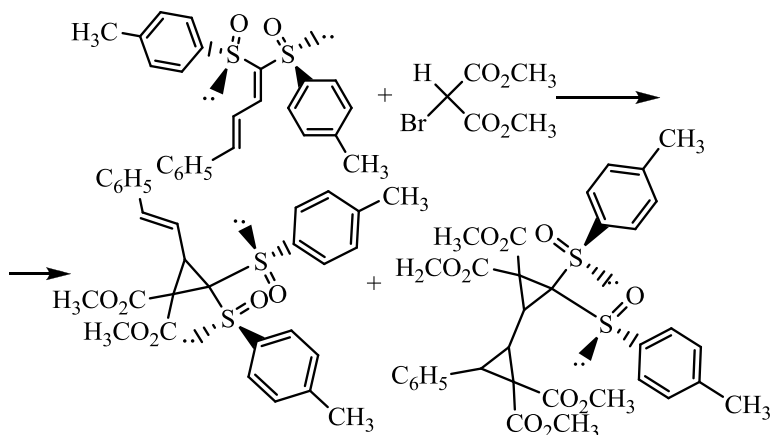
Методика. К раствору алкилиден бис-сульфоксида (1 моль) (схема 164, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) и диметилброммалоната (1,5 моль) в ТГФ (10 мл/ммоль алкилиденбиссульфоксида) добавляли при 0 °С NaN 60 % (1,5 моль). Реакционную смесь, которая со временем становилась молочной, перемешивали до завершения реакции (от 15 мин до 16 ч). Затем раствор разбавляли CH_2Cl_2 и насыщенным раствором NH_4Cl , концентрировали в вакууме, удаляя ТГФ, остаток экстрагировали CH_2Cl_2 , промывали водой, сушили MgSO_4 , фильтровали и концентрировали в вакууме. Остаток хроматографировали на силикагеле, элюент (пентан – этилацетат 70:30), получили белые кристаллы, выход 97 %, т. пл. 146-147 °С [198].



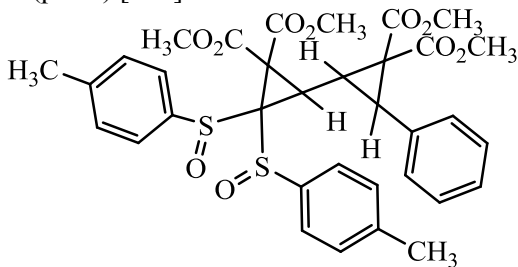
(SS,SS,3R) (E)-

Диметил 3-стирил-2,2-бис(р-толилсульфинил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат (422). ИК, ν , cm^{-1} : 2952, 1733, 1491, 1434, 1233, 1085, 1048, 806, 749. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 2,29 с; 2,33 с; 3,19 д (J 10,2); 3,77 с; 3,81 с; 6,13 дд (J 15,8; 10,2 Гц); 6,50 д (J 15,8); 6,56 д (J 8,1 Гц); 7,07 д (J 8,6 Гц); 7,19-7,29 м; 7,61 д (J 8,1 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 21,4; 21,5; 36,7; 45,7; 53,5; 53,7; 71,3; 119,3; 125,9; 126,4; 127,6; 128,4; 128,8; 129,5; 129,9; 137,0; 135,8; 136,6; 136,7; 142,3; 143,5; 164,3; 164,5. $[\alpha]_D^{20}$ -375.

Схема 165



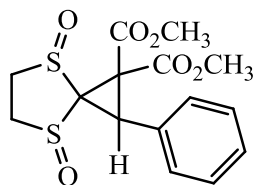
Методика. К раствору алкилиден бис-сульфоксида 100 мг (0,25 ммоль) и диметил броммалоната (0,5 ммоль) в ТГФ (10 мл/ммоль) добавляли NaNH (60% суспензия в минеральном масле; 0,5 ммоль) при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакционную смесь перемешивали 2 дня. Затем ее разбавляли CH_2Cl_2 , насыщенным раствором NH_4Cl , концентрировали на роторном испарителе при пониженном давлении до удаления ТГФ и экстрагировали CH_2Cl_2 . Экстракт промывали водой, сушили (MgSO_4), фильтровали и концентрировали на роторном испарителе при пониженном давлении. Остаток хроматографировали на силикагеле, элюируя смесью пентан – этилацетат от 70:30 до 50:50, получали смесь (**422**) (85%) и (**423**) (9%). Смесь разделяли повторным хроматографированием. Получили (**422**), белый порошок, т. пл. $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ (разл.) [199].



Тетраметил 3'-фенил-3,3-бис(*n*-толилсульфинил)би(циклопропан)-2,2,2',2'-тетракарбоксилат (423**).** ИК, ν , cm^{-1} : 2995, 1735, 1725, 1430,

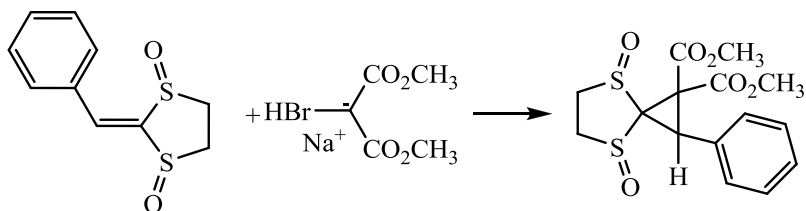
1295, 1215, 1080. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 2,33; 2,48 с; 2,58 д (J 10,2); 3,00 дд (J 10,2; 8,1); 3,29 д (J 8,1); 3,38 с; 3,41 с; 3,51 с; 3,82 с; 6,45 д (J 8,1 Гц); 7,08 д (J 8,2 Гц); 7,12 д (J 7,1 Гц); 7,20-7,29 м; 7,37 д (J 8,2 Гц); 7,95 д (J 8,1 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 21,5; 21,7; 26,3; 32,2; 36,6; 44,3; 45,0; 52,8; 52,9; 53,5; 53,8; 73,2; 126,0; 127,7; 127,9; 128,5; 129,7; 130,2; 133,4; 136,8; 137,0; 141,9; 143,2; 164,9; 165,0; 166,4; 166,5. Характеристические сигналы для минорного диастереомера ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 2,34 с; 2,41 с; 2,68 д (J 10,1 Гц); 3,41 с; 3,81 с; 6,87 д (J 8,3 Гц); 7,75 д (J 8,4 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 21,7; 21,8; 25,7; 28,0; 37,1; 42,9; 43,7; 52,6; 53,4; 53,7; 53,9; 68,2; 126,6; 128,3; 128,7; 129,1; 129,8; 133,9; 136,3; 143,5; 144,0; 164,6; 164,8; 166,3; 167,5. $[\alpha]_D^{20}$ -60.

Получают совместно с циклопропановым производным (422). Соединение (423) образуется как смесь двух диастереомеров в соотношении (90:10), белый порошок, т. пл. 105 °С (разл.) [199].

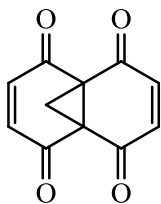


Диметил 2,2-(тетраметилендисульфидил)-3-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилат (424)

Схема 166



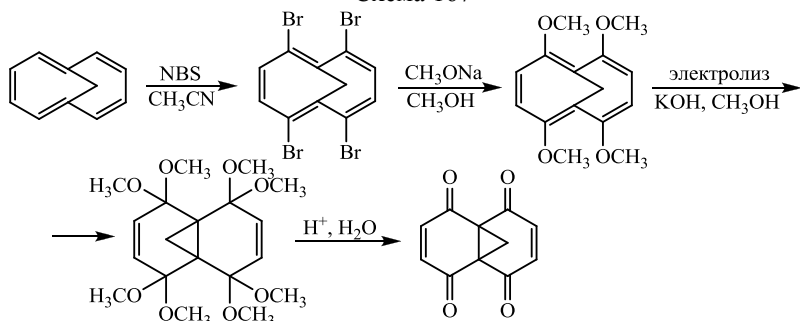
Образуется один из возможных стереомеров, выход количественный [200].



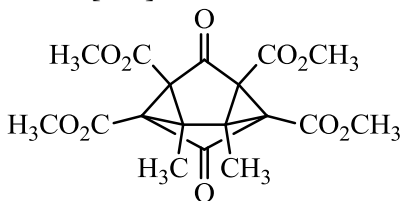
Трицикло[4.4.1.0^{1,6}]ундека-3,8-диден-2,5,7,10-тетрон (425).

Многостадийный синтез (схема 167).

Схема 167



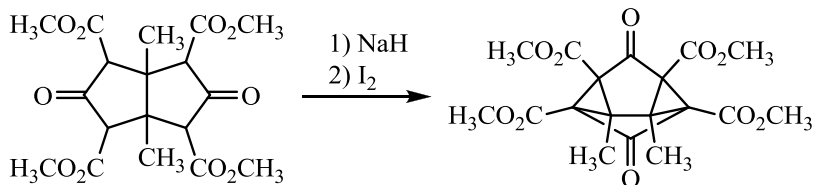
Методика. Тетрабромпроизводное получали бромированием NBS в ацетонитриле. NBS (5,5 моль) добавляли при 20-25 °С, затем кипятили в течение 15 ч. Выход 42%, т. пл. 128-129 °С (этанол). Тетраметоксипроизводное получали замещением атомов брома действием метилата натрия в метаноле при 0 °С. Выход 73%, т. пл. 79 °С. Электролиз проводили с платиновым анодом (анодный ток 20 мА/см²) в 1%-м метанольном растворе гидроксида калия при 0 °С. Получали октаметилацеталь, выход 55%, т. пл. 95-96 °С. Гидролиз проводили при комнатной температуре действием смеси 1:2 ацетона и 3%-го раствора соляной кислоты. Выход циклопропанового производного (425) 62%, т. пл. 200 °С [201].



Тетраметил 1,5-диметил-тетрацикло[3.3.0^{1,5}.0^{2,8}.0^{4,6}]октан-3,7-дион-2,4,6,8-тетракар-

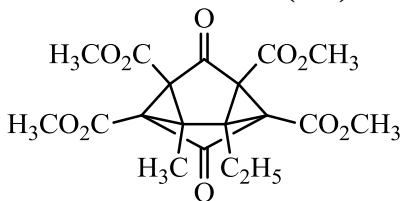
боксилат (426). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,78 с; 1,73 с. ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 189,0; 162,0; 53,24; 48,1; 30,0; 8,4. ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 2985, 1754, 1747, 1718, 1436, 1317, 1300, 1237, 1145.

Схема 168



Методика. Раствор 22 г (0,055 моль) тетраметил 1,5-диметил-*цис*-бицикло[3.3.0]октан-3,7-дион-2,4,6,8-тетракарбоксилата (синтез исходника в работе [202]) в хлороформе (300 мл) добавляли по каплям к перемешиваемому раствору 19,45 г (0,122 моль) брома в хлороформе (50 мл) при комнатной температуре. Смесь выдерживали при комнатной температуре 3 ч и затем охлаждали на ледяной бане. Добавляли триэтиламин 24,6 г (0,244 моль) по каплям к этому раствору при охлаждении и перемешивании. Температуру смеси доводили до комнатной и оставляли на 4 ч, пока все летучие вещества не удалились выпариванием при пониженном давлении. Остаток обрабатывали водой (50 °С) и образовавшийся осадок отделяли фильтрацией под вакуумом (17,8 г, 82%). Перекристаллизацией из метанола получили чистый дикетон (**426**) (15,2 г, 70%). Белые кризлы: т. пл. 184-185 °С [203].

Аналогично вещество (**426**) получали в работах [204, 205].



Тетраметил 1-этил-5-метил-тетрацикло[3.3.0^{1,5}.0^{2,8}.0^{4,6}]октан-3,7-дион-2,4,6,8-тетракарбоксилат (427). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 3,77 с; 3,76 с; 2,21 кв (J 7,3 Гц); 1,78 с; 1,11 т (J 7,3 Гц). ^{13}C ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 189,67; 162,19; 161,99; 53,53; 53,23; 50,09; 47,58; 16,45; 12,25; 8,55. ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 3013, 2960, 2895, 1744, 1721, 1434,

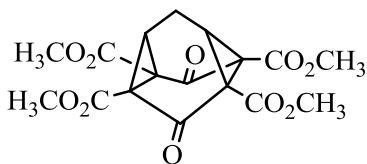
1386, 1340, 1329, 1260, 1200, 1108, 1089. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 437 (6), 409 (20), 381 (36), 377 (100), 349 (36).

Методика. а) Из тетраметил 1-этил-5-метил-*цис*-бицикло[3.3.0]-окта-2,6-диен-3,7-диол-4-*экзо*,8-*экзо*-2,6-тетра-карбоксилата (главный изомер конденсации Weiss-Cook диметил 1,3-ацетондикарбоксилата с 2,3-пентандионом). Раствор 0,9 г (0,0054 моль) брома в хлороформе (1 мл) добавляли при перемешивании к раствору 1,0 г (0,00245 моль) диенола при комнатной температуре. Через 5 ч смесь охлаждали на ледяной бане и добавляли 1,1 г (0,011 моль) триэтиламина. Смеси дали нагреться до комнатной температуры и выдерживали еще дополнительно 5 ч. Растворитель удаляли в вакууме и остаток растворяли в эфире (25 мл). Эфирный раствор промывали водой (25 мл), сушили (MgSO_4) и выпаривали в вакууме. Твердый остаток перекристаллизовывали из смеси метанол-вода и получили тетрациклический дикетон (**427**) (0,76 г, 76%). Белые призмы, т.пл. 127-128 °С.

б) Из тетраметил 1-этил-5-метил-*цис*-бицикло-[3.3.0]окта-2,6-диен-3,7-диол-4-*эндо*, 8-*экзо*-2,6-тетракарбоксилата, минорного изомера конденсации Weiss-Cook диметил 1,3-ацетондикарбоксилата с 2,3-пентандионом. Используя описанную выше методику для 4-*эндо*, 8-*экзо* изомера, получили тетрациклический дикетон (**427**) (23%).

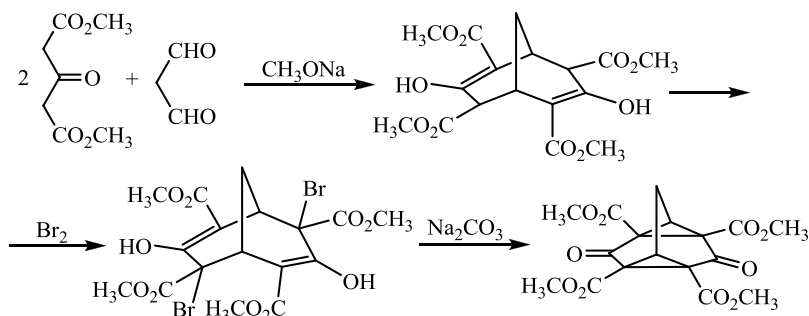
в) Из смеси 4-*экзо*,8-*экзо* и 4-*эндо*, 8-*экзо* (3:2). Смесь получена напрямую конденсацией Weiss-Cook диметил 1,3-ацетондикарбоксилата с 2,3-пентандионом. После удаления всех летучих веществ в вакууме остаток обрабатывали эфиром и твердый остаток, высаженный добавлением воды, отфильтровывали, промывали водой и сушили. Получили тетрациклический дикетон (**427**) (25 г, 59%) достаточно чистый для использования [203].

По аналогичной методике вещество получали в качестве промежуточного вещества в работе [206].

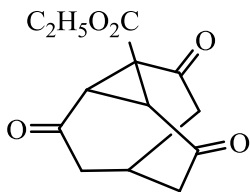


2,4,6,8-Тетракарбометокси-тетрацикло[3.3.1.0^{2,8}.0^{4,6}]нонан-3,7-дион (428). ¹H ЯМР, δ, м.д.: 2,59 т (J 2,5 Гц); 3,41 т (J 2,5 Гц); 3,79 с. ¹³C ЯМР, δ, м.д.: 16,0; 39,2; 49,1; 53,8; 164,0; 186,8. ИК (CHCl₃), ν, см⁻¹: 1745,1700,1170.

Схема 169



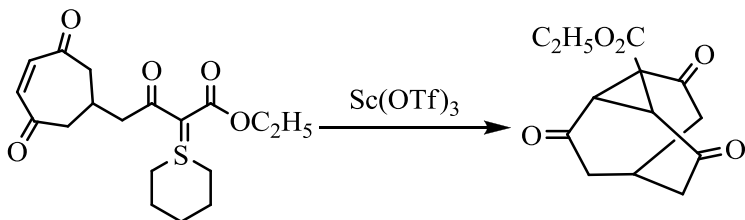
Методика. Продукт конденсации метилового эфира ацетондикарбоновой кислоты с 12,85 г (33,0 ммоль) малонового диальдегида в 100 мл сухого CHCl₃ бромировали раствором 12,4 г (77,6 ммоль) брома в сухом CHCl₃ (50 мл) в течение 4 ч. После перемешивания оставляли на ночь при комнатной температуре. Затем реакционную смесь выливали в 200 мл смеси лед-вода, содержащей 50 мл 20%-го водного раствора NaHSO₃. Насыщенный водный раствор (50 мл) Na₂CO₃ осторожно добавляли в двухфазную систему, осторожно трясли в делительной воронке. Беловатый осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Органический слой отфильтровывали от MgSO₄ и концентрировали в вакууме. Белый порошок объединяли с осадком с фильтра и перекристаллизовывали из метанола. Получили 9,0 г (74%) соединения (428), т. пл. 245-246 °С [207].



Этил 3,7,9-триоксотрицикло[3.3.2.0^{2,8}]декан-1-карбоксилат (429) ¹H ЯМР, δ , м.д.: 4,23 кв (J 7,22 Гц); 3,11 с; 2,90 д (J 4,46 Гц); 2,80 д (J 4,14 Гц); 2,57-2,53 м; 1,29 т (J 7,07 Гц). ¹³C ЯМР, δ , м.д.: 201,7; 199,5; 166,0; 62,6; 49,5; 47,9; 46,8; 42,3; 21,8; 13,6. ИК (Nujol), ν , см⁻¹: 2981, 1736, 1687, 1247. Структура установлена методом РСА.

Получали путем внутримолекулярной циклизации илида серы (схема 170). Синтез исходника осуществляли из циклогептадиенона в несколько стадий.

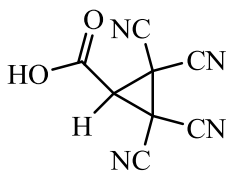
Схема 170



Реакцию проводили в разбавленном растворе в хлорбензоле (0,01 моль/л) при катализе трифторацетатом скандия при температуре 127 °С [208, 209].

Методика. Трифлат скандия 595 мг (1,21 ммоль) добавляли к раствору илида 2,86 г (8,10 ммоль) в 800 мл свежеперегнанного хлорбензола. Раствор кипятили с обратным холодильником 3 ч, затем охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь отфильтровывали через цеалит и концентрировали при пониженном давлении. Полученное масло очищали флеш-хроматографией (1:1 этилацетат:гексан), получили трикетон (**429**), белые кристаллы (1,39 г, 69%) .

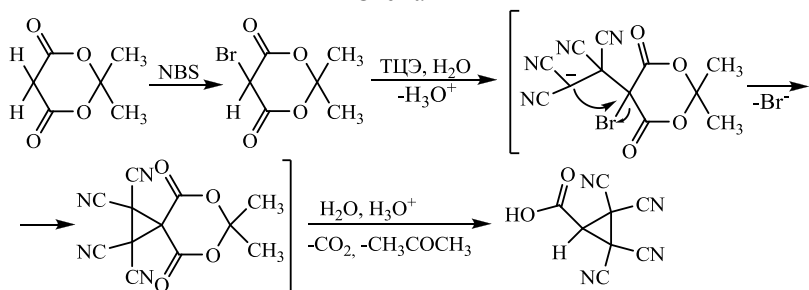
11. Циклопропаны, замещенные пятью электроноакцепторными группами



2,2,3,3-

тетрацианоциклопропанкарбоновая кислота (430). ИК, ν , см^{-1} : 3080, 2280, 1710. Спектр ^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 4,95 с; 12,15 с.

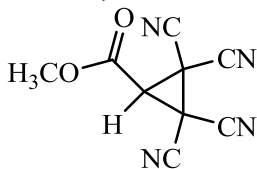
Схема 171



Методика. Кислоту Мельдрума 7,2 г (0,05 моль) при интенсивном перемешивании суспендировали в 30 мл воды. Затем небольшими порциями добавляли 8,9 г (0,05 моль) NBS так, чтобы температура в реакционной массе не превышала 25 °С. Затем перемешивали еще 15 мин, фильтровали, бесцветный осадок тщательно промывали водой и сушили в вакууме над P_2O_5 . Выход 80%, т. пл. 80-82 °С (разл.).

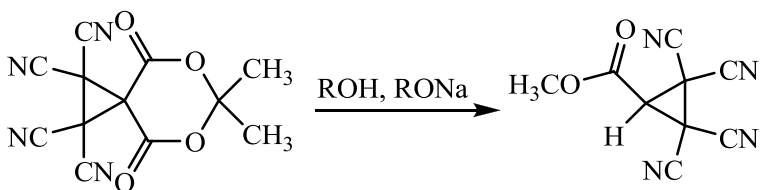
В 100 мл абсолютного 1,4-диоксана растворяли 6,4 г (0,05 моль) ТЦЭ, а затем 12,3 г (0,055 моль) монобромкислоты Мельдрума. К полученному раствору при интенсивном перемешивании небольшими порциями по 0,1-0,5 г с интервалом 10 мин добавляли лед до исчезновения в реакционной массе ТЦЭ (проба с гидрохиноном), затем добавляли 200 г тонко измельченного льда и перемешивали до его полного расплавления. Затем реакционную смесь фильтровали и оставляли фильтрат на 2 ч. Образующийся осадок отфильтровывали, промывали водой, затем

охлажденным диэтиловым эфиром, сушили в вакууме над P_2O_5 . Выход 35%, т. пл. 134-136 °C (разл.) (1,4-диоксан) [210].



Метил 2,2,3,3-тетрацианоциклопропанкарбоксилат (431). ИК, ν , cm^{-1} : 3060, 2260, 1720. 1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 3,87 с; 4,68 с.

Схема 172

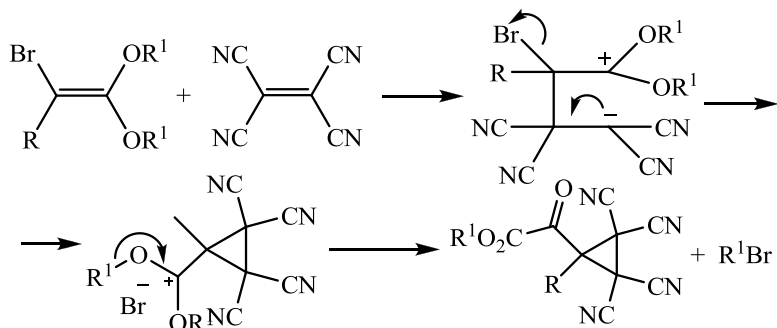


1. *Общая методика 36*

В 2 мл спирта растворяли 0,01 г (0,0005 моль) металлического натрия, затем к полученному раствору в один прием при перемешивании добавляли раствор 0,27 г (0,001 моль) спирана в 5 мл ацетонитрила. В ходе реакции раствор приобретал желтую окраску, и наблюдалось выделение газа. После окончания реакции (ТСХ) растворитель и избыток спирта выпаривали до начала образования осадка, затем охлаждали и выделившийся осадок белого цвета отфильтровывали, промывали охлажденным диэтиловым эфиром и сушили на воздухе.

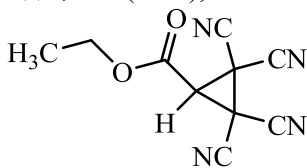
Для **(431)** выход 0,136 г (68%), т. пл. 131-133 °C (разл.) [211].

Схема 173



2. *Общая методика 37*

Тетрацианоэтилен 2,56 г (20 ммоль) растворяли в 30 мл тетрагидрофурана. Раствор в азотной атмосфере охлаждали до -10 °С. Далее медленно при перемешивании добавляли свежеперегнанный 1,1-диметокси-2-бромэтилен 4,18 г (25 ммоль) и смесь перемешивали 1 ч. Растворитель и бромметан отгоняли на ротаторном испарителе. Твердый остаток отмывали гексаном и очищали колончатой хроматографией (этилацетат:гексан 4:6). Выход 3,52 г (88%), т. пл. 175-176 °С (разл.) [212].

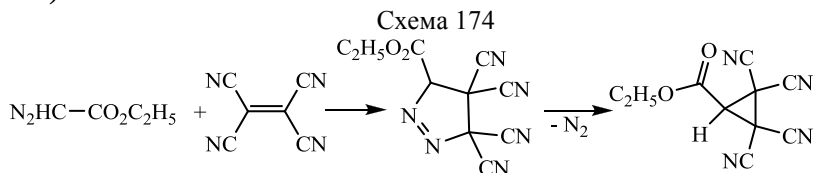


Этил 2,2,3,3-тетрацианоциклопропанкарбоксилат (432). ИК, ν , cm^{-1} : 3060, 3065, 2260, 1725. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 1,38 т; 4,33 кв; 4,63 с. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 199 (3) $[\text{M}]^+$ -15, 185 (4), 169 (75), 157 (8), 142 (100), 130 (20), 115 (15), 105 (40), 88 (20), 77 (43), 65 (35), 51 (23), 45 (50), 38 (20) [213].

1. **См. общую методику 36.** Выход 72%, т. пл. 135-139 °С (разл.) [211].

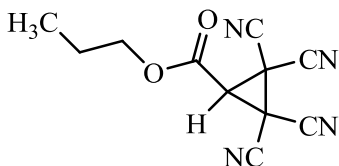
2. **См. общую методику 37.** Выход 85%, т. пл. 158-159 °С (разл.) [212].

3. Получали реакцией ТЦЭ с этил диазоацетатом (схема 174).



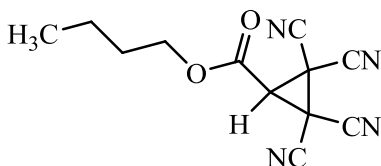
Методика. Этил диазоацетат (13 мл, 115 ммоль) добавляли в течение 3,5 ч к кипящему раствору ТЦЭ 10 г (80 ммоль) в 275 мл бромбензола. Отогоняли растворитель при пониженном давлении и получили твердый остаток, который отмывали эфиром. Сухая коричневая твердая масса, выход 10,0 г (59%), т. пл. 154-158°С. Сублимацией этого материала были получены длинные белые иглы циклопропана, т. пл. 157-159°С. Перекристаллиза-

ция из смеси этанол-петролейный эфир дала белые кристаллы с т. пл. 157-158 °С [213].



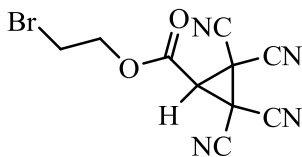
Пропил 2,2,3,3-тетрацианоциклопропанкарбоксилат (433). ИК, ν , см^{-1} : 3060, 2240, 1725. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0,95 т; 1,67 м; 4,18 т; 4,73 с. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 213 (1) $[\text{M}]^+$ -15, 169 (10), 141 (10), 115 (1), 105 (15), 88 (5), 77 (20), 65 (15), 51 (10), 42 (100).

См. общую методику 36. Выход 70%, т. пл. 140-145 °С (разл.) [211].



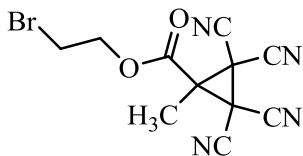
Бутил 2,2,3,3-тетрацианоциклопропанкарбоксилат (434). ИК, ν , см^{-1} : 3055, 2260, 1730. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0,98 т; 1,47 м; 1,72 м; 4,25 т; 4,62 с. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 213 (3) $[\text{M}]^+$ -29, 187 (4), 149 (9), 141 (13), 115 (3), 105 (10), 84 (5), 77 (13), 56 (100), 41 (50).

См. общую методику 36. Выход 75%, т. пл. 150-155 °С (разл.) [211].



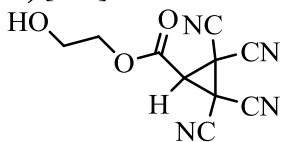
2-Бромэтил 2,2,3,3-тетрацианоциклопропанкарбоксилат (435).

См. общую методику 37. Выход 72%, т. пл. 152-153 °С (разл.) [212].



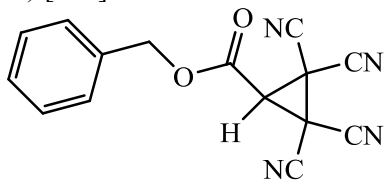
2-Бромэтил-2,2,3,3-тетрациано-1-метилциклопропанкарбоксилат (436).

См. общую методику 37. Выход 90%, т. пл. 179-180 °С (разл.) [212].



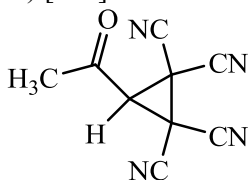
2-Гидроксиэтил-2,2,3,3-тетрациано-циклопропилкарбоксилат (437) ИК, ν , cm^{-1} : 3550, 3060, 2260, 1715. ^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 3,67 т; 4,27 м; 4,76 с. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 200 (20) $[\text{M}]^+$ -30, 187 (5), 170 (20), 142 (100), 115 (10), 105 (30), 88 (10), 77 (23), 65 (11), 51 (10), 45 (13).

См. общую методику 36. Выход 78%, т. пл. 172-175°С (разл.) [211].



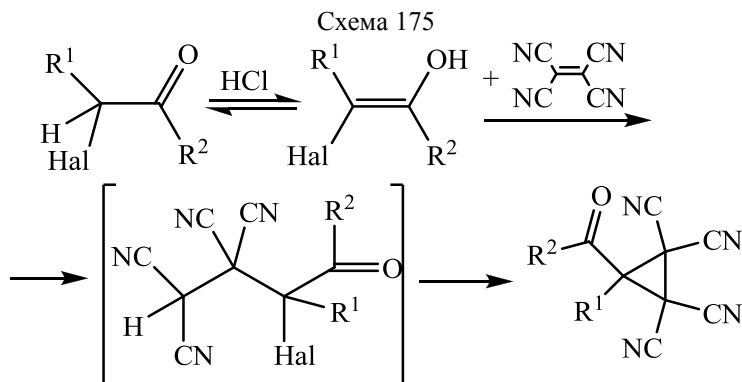
Бензил-2,2,3,3-тетрацианоциклопропилкарбоксилат (438). ИК, ν , cm^{-1} : 3055, 2250-2270, 1725. ^1H ЯМР ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м.д.: 7,38-7,51 м; 5,29 с; 4,85 с. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 276 (25) $[\text{M}]^+$, 194 (6), 155 (30), 147 (35), 120 (5), 107 (20), 91 (100), 77 (23), 65 (25), 51 (13).

См. общую методику 36. Выход 75%, т. пл. 155-157 °С (разл.) [211].



3-Ацетилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (439). ИК, ν , cm^{-1} : 3060, 2273, 1710.

1. Кетоны в енольной форме присоединяются к тетрацианэтилену, приводя к соответствующим тетрацианокетонам. При использовании α -галогенкетон (схема 175) эта реакция была успешно применена для синтеза тетрацианоциклопропил-кетон – циклопропанов, замещенных пятью электроноакцепторными группами с хорошими выходами 60-90%.

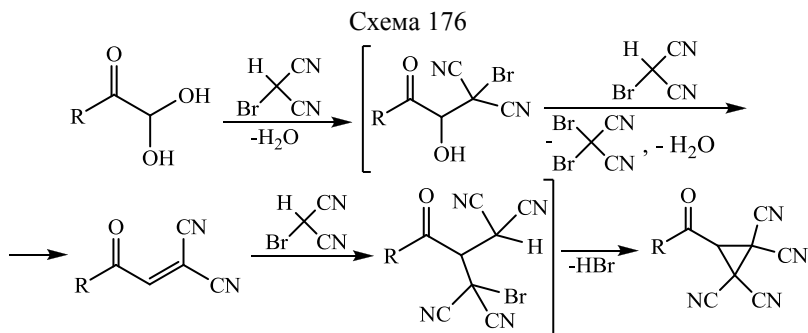


Общая методика 38

К смеси α -хлоркетона (0,05 моль) и ТЦЭ (0,01 моль) добавляли 1-2 капли концентрированной HCl и перемешивали. После того как ТЦЭ прореагировал (проба с гидрохиноном), смесь охлаждали, добавляли 30 мл воды и 10 мл эфира. Осадок отфильтровывали и промывали эфиром.

Для (439) время реакции 30 мин, выход 76 %, т. пл. 196-197 °С [214].

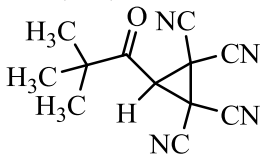
2. 3-Ацилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы активно реагируют с иодидами и поэтому их невозможно получить реакцией Видеквиста. Их синтез удалось успешно осуществить по модифицированной реакции Видеквиста. Предложенный синтез 3-ацилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов включает в себя обработку моногидратов замещенных глиокселей в среде изопропилового спирта избытком моноброммалонодинитрила (схема 176), который одновременно выступает восстановителем, превращаясь в диброммалонодинитрил.



Общая методика 39

К раствору (0,01 моль) производного глиоксаля моногидрата в 20 мл изопропилового спирта при перемешивании в одну порцию добавляли 4,35 г (0,03 моль) моноброммалондинитрила. Смесь перемешивали в течение 15 мин, выделившийся осадок отфильтровывали, последовательно промывали небольшими порциями изопропилового спирта и воды.

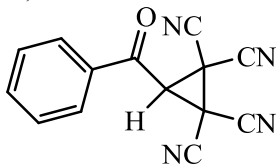
Для (439) выход 68%, т. пл. 182-183°C (разл.) [215].



3-Пивалоилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (440). ИК, ν , см^{-1} : 3055, 2270, 1700.

1. См. общую методику 38. Время реакции 2 дня, выход 78%, т. пл. 166-167 °C [214].

2. См. общую методику 39. Выход 73%, т. пл. 204-205 °C (разл.) [215].



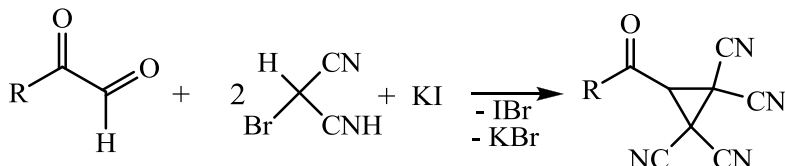
3-Бензоилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (441). ИК, ν , см^{-1} : 1692, 2264, 3033. ^1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 8,25 д; 7,8 т; 7,6 т; 5,65 с. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 246 (15) [M^+], 105 (100), 77 (60), 51 (40), 38 (10) [217].

1. См. общую методику 38. Время реакции 2 дня, выход 62%, т. пл. 215-216 °C [214].

2. См. общую методику 39. Выход 78%, т. пл. 211-212°C (разл.) [215].

3. Получали, используя реакцию Видеквиста (схема 177).

Схема 177



Методика. Фенилглиоксаль 1,52 г (0,01 моль) растворяли в 20 мл этилового спирта, затем прибавляли 2,9 г (0,02 моль) броммалонитрила и 3,32 г (0,02 моль) иодида калия в 10 мл воды. Смесь перемешивали в течение 15 мин. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали этиловым спиртом. При необходимости осадок можно перекристаллизовать из диоксана. Выход 0,52 г (21%), т. пл. 211-212 °C [216].

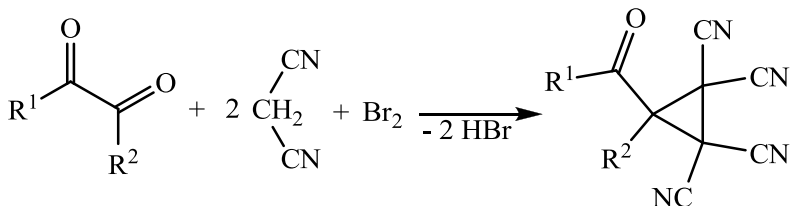
4. В качестве дебромлирующего реагента в методике 39 можно использовать малононитрил, который переходит в броммалононитрил и вновь принимает участие в реакции.

Методика. К раствору 1,52 г (0,01 моль) фенилглиоксала в 20 мл изопропилового спирта прибавляли 0,66 г (0,01 моль) малононитрила, затем в полученный раствор прибавляли 1,45 г (0,01 моль) броммалонитрила и перемешивали в течение 15 мин. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали изопропиловым спиртом. Выход 1,60 г (65%).

По аналогичной методике получали в работе [217].

5. Получали, используя *one port* технологию (схема 178).

Схема 178



Методика. К раствору 1,52 г (0,01 моль) фенилглиоксала и 1,32 г (0,02 моль) малононитрила в 10 мл изопропилового спирта по каплям при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке прибавляли раствор 1,6 г (0,02 моль) брома в 10 мл

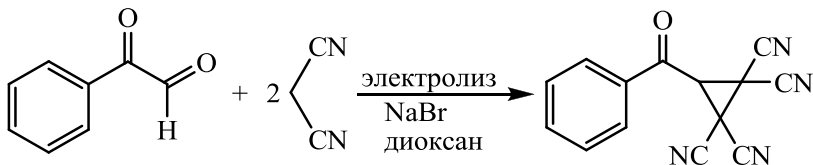
смеси изопропилового спирта и воды, взятых в отношении 1:1. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом. Выход 1,28 г (52%).

6. Получали, используя *one port* технологию без выделения фенилглиоксаля, синтезируемого окислением ацетофенона диоксидом селена.

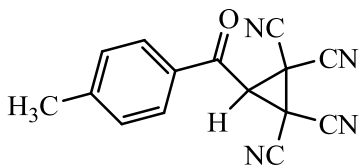
Методика. В смеси 10 мл изопропилового спирта и 5 мл воды растворяли 1,11 г (0,01 моль) оксида селена и 1,2 г (0,01 моль) ацетофенона. Раствор кипятили до полного выделения металлического селена, который затем отделяли декантацией. После охлаждения в полученный раствор при перемешивании добавляли 0,66 г (0,01 моль) малонитрила, затем 1,45 г (0,01 моль) броммалонитрила и перемешивали в течение 15 мин. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали изопропиловым спиртом. Выход 1,25 г (51%).

7. Синтез осуществляли электрохимическим окислением смеси фенилглиоксаля с малонитрилом в присутствии бромида натрия (схема 179).

Схема 179

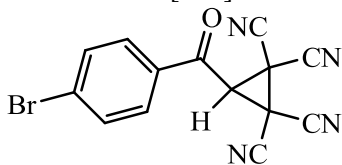


Методика. Раствор 1,52 г (0,01 моль) фенилглиоксаля, 1,32 г (0,02 моль) малонитрила и 2,06 г (0,02 моль) бромида натрия в смеси 30 мл диоксана и 30 мл воды подвергали электролизу в бездиафрагменной ячейке, снабженной С- анодом и Fe-катодом (площадь электродов 2 см²) при 20 °С и постоянной плотности тока 100 мА/см² при постоянном перемешивании. По окончании реакции (контроль ТСХ) растворитель отделяли декантацией от смолообразной жидкости, которую растирали в изопропиловом спирте. Выделившийся осадок отфильтровывали, промывали несколькими порциями изопропилового спирта и воды. Выход 0,57 г (23%) [216].



3-(4-Метилбензоил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (442). ИК, ν , см^{-1} : 3070, 2270, 1690.

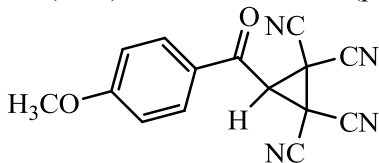
См. общую методику 38. Время реакции 2 дня, выход 60 %, т. пл. 206-207 °С [214].



3-(4-Бромбензоил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (443). ИК, ν , см^{-1} : 1691, 2261, 3052. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 8,15 д; 7,85 д; 5,6 с. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 324 (10) [M^+], 183 (100), 155 (50), 105 (30), 76 (75), 50 (80), 38 (25) [217].

1. **См. общую методику 39.** Выход 82%, т. пл. 214-215 °С (разл.) [215].

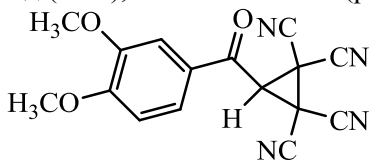
2. **Методика.** К раствору (0,01 моль) моногидрата (4-бромфенил)глиоксаля в 20 мл изопропилового спирта при перемешивании в одну порцию добавляли 4,35 г (0,03 моль) моноброммалондинитрила. Смесь перемешивали в течение 15 мин, выделившийся осадок отфильтровывали, последовательно промывали небольшими порциями изопропилового спирта и воды. Выход (85%), т. пл. 214-215 °С (разл.) [217].



3-(4-Метоксibenзоил)циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (444). ИК, ν , см^{-1} : 1670, 2260, 3023. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 8,2 д; 7,15 д; 3,9 с; 5,65 с. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 276 (25) [M^+], 171 (50), 135 (100), 107 (10), 92 (25), 77 (30), 64 (20), 38 (10).

1. См. общую методику 39. Выход 76%, т. пл. 204-205 °С (разл.) [215].

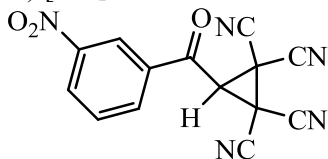
2. Методика. К раствору (0,01 моль) моногидрата (4-метоксифенил)глиоксаля в 20 мл изопропилового спирта при перемешивании в одну порцию добавляли 4,35 г (0,03 моль) моноброммалондинитрила. Смесь перемешивали в течение 15 мин, выделившийся осадок отфильтровывали, последовательно промывали небольшими порциями изопропилового спирта и воды. Выход (80%), т. пл. 204-205°С (разл.) [217].



3-(3,4-Диметоксибензоил)

циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (445). ИК, ν , cm^{-1} : 3027, 2261, 1673. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 3,86 с; 3,9 с; 5,66 с; 7,19 д; 7,65 с; 7,98 д. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 306 (10).

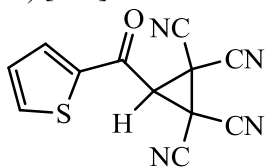
См. общую методику 39. Выход 75%, т. пл. 186-187 °С (разл.) [215].



3-(3-Нитробензоил)циклопро-

пан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (446). ИК, ν , cm^{-1} : 3061, 2271, 1698. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 5,88 с; 7,96 т; 8,42 д; 8,57 с; 8,61 д. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 291 (15).

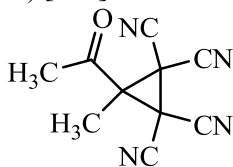
См. общую методику 39. Выход 78%, т. пл. 219-220 °С (разл.) [215].



3-(2-Тиенилкарбонил)циклопропан-

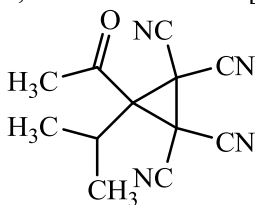
1,1,2,2-тетракарбонитрил (447). ИК, ν , cm^{-1} : 3061, 2260, 1652. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 5,54 с; 7,40 т; 8,27 д; 8,55 д. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 252 (45).

См. общую методику 39. Выход 76%, т. пл. 201-202 °С (разл.) [215].



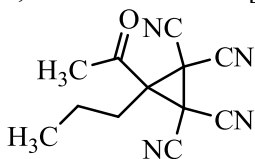
3-Ацетил-3-метилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (448). ИК, ν , см^{-1} : 2270, 1715. Структура доказана методом РСА.

См. общую методику 38. Время реакции 20 мин, выход 65 %, т. пл. 183-184 °С [214].



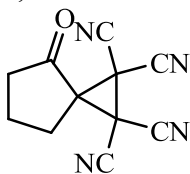
3-Ацетил-3-изопропилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (449). ИК, ν , см^{-1} : 2265, 1710.

См. общую методику 38. Время реакции 20 мин, выход 67 %, т. пл. 176-177 °С [214].



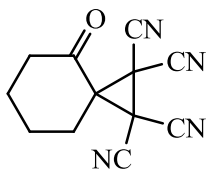
3-Ацетил-3-пропилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (450). ИК, ν , см^{-1} : 2270, 1705.

См. общую методику 38. Время реакции 20 мин, выход 64 %, т. пл. 214-215 °С [214].



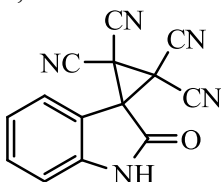
4-Оксоспиро[2.4]гептан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (451). ИК, ν , см^{-1} : 2270, 1740. Структура доказана методом РСА.

См. общую методику 38. Время реакции 20 мин, выход 75 %, т. пл. 210-211 °С [214].



4-Оксоспиرو[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (452). ИК, ν , см^{-1} : 2280, 1690.

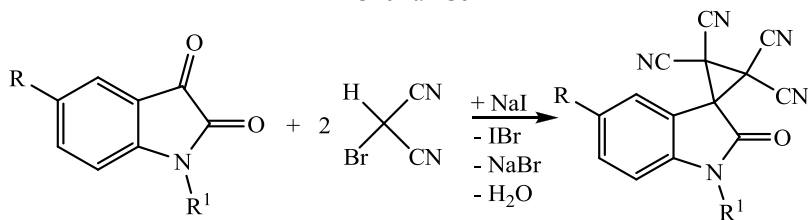
См. общую методику 38. Время реакции 20 мин, выход 80 %, т. пл. 161-162 °С [214].



2'-Оксо-1',2'-дигидроспиρο-(3H)-индол-3',3'-циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (453). ИК, ν , см^{-1} : 2260, 1695. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 11,48 с; 7,52 т; 7,28-7,18 м; 7,08 д. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 259 (95) $[\text{M}]^+$, 232 (30), 216 (60), 204 (25), 195 (100), 189 (30), 168 (50), 140 (55).

Синтез осуществляли, используя реакцию Видеквиста (схема 180).

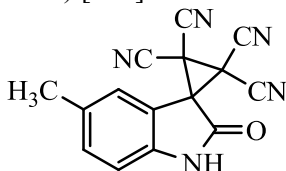
Схема 180



Общая методика 40

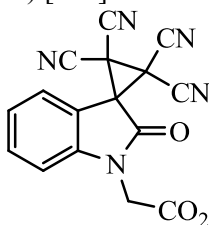
Производное изатина (0,01 моль) суспендировали в 10 мл пропан-2-ола, затем добавляли 2,9 г (0,02 моль) моноброммалондинитрила, перемешивали до полного растворения реагентов и добавляли раствор 4,5 г (0,03 моль) иодида натрия в 20 мл воды. Реакционную смесь перемешивали и оставляли на 2 ч. После этого выделившийся осадок отфильтровывали, промывали охлажденным пропан-2-олом, перекристаллизовывали и сушили в вакуум эксикаторе.

Для (453), выход 1,83 г (75%), т. пл. 143-144 °С (разл.) (пропан-2-ол) [218].



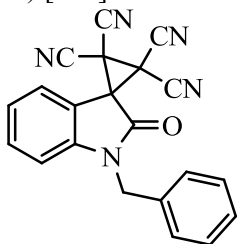
5'-Метил-2'-оксо-1',2'-дигидроспи-ро-(3H)-индол-3',3-циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (454). ИК, ν , см^{-1} : 2270, 1690. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 11,4 с; 7,3 т; 7,05-6,95 м; 2,3 с. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 273 (95) [M^+], 258 (100), 245 (25), 229 (20), 209 (60), 182 (25), 165 (15), 153 (20).

См. общую методику 40. Выход 84%, т. пл. 202-203 °С (разл.) [218].



1'-Этоксикарбонилметил-2'-оксо-1',2'-дигидроспи-ро-(3H)-индол-3',3-циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (455). ИК, ν , см^{-1} : 2270, 1725, 1690. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 7,6 т, 7,32-7,28 м; 4,7 с; 4,2 м; 1,25 т. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 345 (35) [M^+], 281 (10), 272 (90), 245 (30), 218 (30), 208 (100), 190 (20), 180 (40), 153 (30).

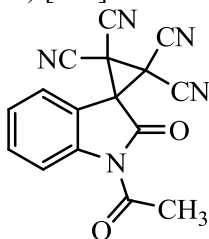
См. общую методику 40. Выход 78%, т. пл. 168-169 °С (разл.) [218].



1'-Бензил-2'-оксо-1',2'-дигидроспи-ро-(3H)-индол-3',3-циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (456). ИК, ν , см^{-1} : 2260, 1685. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 7,54-

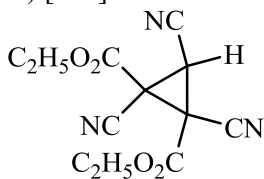
7,50 м; 7,42-7,38 т; 7,32-7,30; 7,26-7,24 т; 7,14-7,10 д; 5,05 с.
Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 349 (15) [M^+], 91 (100).

См. общую методику 40. Выход 72%, т. пл. 171-172 °С (разл.) [218].



1'-Ацетил-2'-оксо-1',2'-дигидроспиро-(3H)-индол-3',3'-циклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (457). ИК, ν , см^{-1} : 2260, 1690, 1680. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 8,30 д; 7,72-7,68 т; 7,52-7,48 т; 7,42-7,38 д; 2,71 с. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 301 (3) [M] $^+$, 259 (30), 216 (3), 195 (10), 168 (3), 140 (30), 113 (4), 87 (2), 77 (3), 64 (2), 43(100).

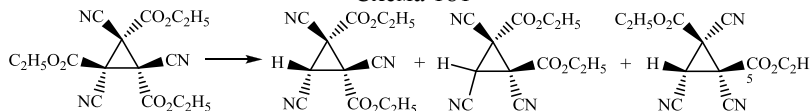
См. общую методику 40. Выход 72%, т. пл. 142-143 °С (разл.) [218].



Диэтил 1,2,3-трицианоциклопропан-1,2-дикарбоксилата (458).

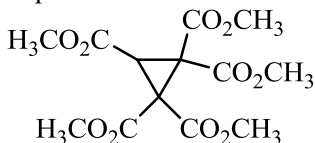
Смесь изомеров получали с невысоким выходом из 1,2,3-трицианоциклопропан-1,2,3-трикарбоксилата (схема 181).

Схема 181



Методика. Циануксусный эфир 3,4 г (0,03 моль) и гидрид натрия 1,4 г (0,03 моль) (50%-я дисперсия в минеральном масле) смешивали в 200 мл безводного глима при 10 °С. Смесь перемешивали и нагревали при 30 °С, пока не выделилось теоретическое количество газообразного водорода. К полученной смеси добавляли при 5-10 °С в течение 40 мин триэтил *транс*-1,2,3-трицианоциклопропан-1,2,3-трикарбоксилат 10,0 г (0,03 моль) в

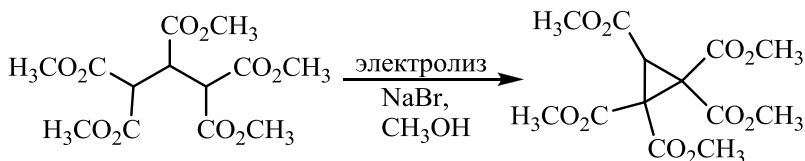
150 мл безводного глима. После перемешивания в течение ночи при комнатной температуре растворитель отогнали при пониженном давлении и остаток – красное масло (примерно 30 мл) встряхивали с тремя порциями 100 мл эфира, объединенные эфирные вытяжки сохраняли. Твердый осадок после обработки эфиром растворяли в горячей воде, отфильтровывали и фильтрат высушивали досуха. Перекристаллизация остатка из этанола дала натрий 1,2,3-трициано-1,3-дикарбоэтоксипропенид: выход 6,6 г (78%), т. пл. 295 °С (разл.). Эфирные вытяжки выпаривали, что дало смесь оранжевого масла и твердого осадка. Осадок отделяли фильтрованием, промывали холодным этанолом и высушивали, получили 1,1 г исходного циклопропана. Масло после фильтрации промыли водой и оставили при комнатной температуре на 1 нед. В течение этого времени выкристаллизовался белый осадок. Осадок отделяли фильтрованием от масла, промывали холодным этанолом и эфиром и высушивали, выход 0,6 г (8%) (**458**) (смесь диастереомеров), т. пл. 114-116 °С. Перекристаллизовали из этанола т. пл. 117-119 °С [219].



Пентаметил циклопропан-1,1,2,2,3-пентакарбоксилат (459). ^1H ЯМР, δ , м.д.: 3,18 с; 3,81с; 3,85 с. ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 33,8; 43,0; 52,7; 53,2; 53,4; 163,5; 164,9; 165,0.

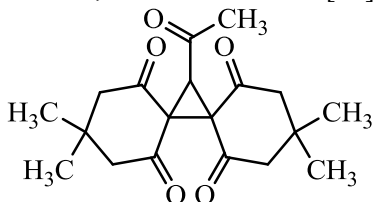
Синтез осуществляли электрохимическим окислением пентаметил пропанпентакарбоксилата (схема 182).

Схема 182



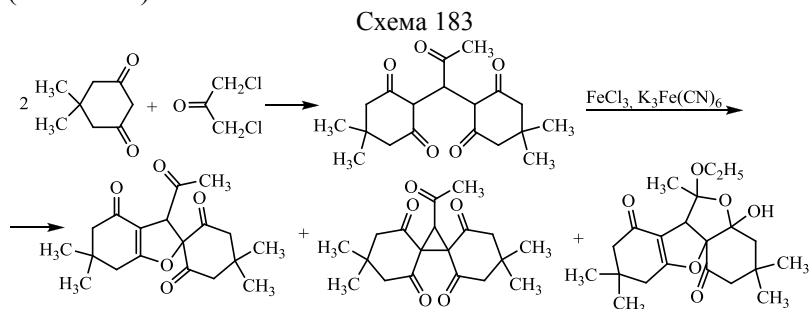
Методика. В бездиафрагменную ячейку с внешним охлаждением, снабженным Fe-катодом, Pt-анодом (расстояние между электродами 5 мм), магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали 8 ммоль эфира, 4 ммоль элек-

тролита (медиатора), 20 мл растворителя и проводили электролиз в режиме постоянного тока (плотность тока 220 мА/см^2), пропуская указанное количество электричества. Реакционную смесь упаривали, промывали 20 мл воды и экстрагировали 50 мл хлороформа. Органический слой отделяли, высушивали сульфатом натрия и упаривали и перегонкой в вакууме выделяли эфир, выход 92%, т. пл. $117-118^\circ \text{C}$ [63].



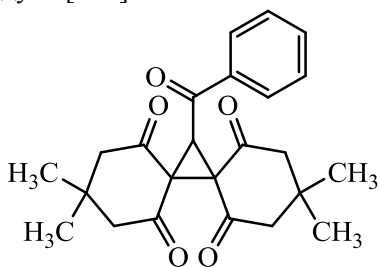
13-Ацетил-3,3,10,10-тетраметилдиспиро[5.0.5.1]тридека-1,5,8,12-тетраон (460). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 3082, 2965, 2878, 1720. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,04 с; 1,12; 1,70; 2,13 с; 2,40 с; 4,19 с.

Синтез проводилили исходя из димедона и дихлорацетона (схема 183).



Методика. Димедон 14 г (0,1 моль) и гидроксид калия 5,6 г (0,1 моль) растворяли в смеси метанола (24 мл) и воды (18 мл). Раствор быстро при перемешивании добавляли к 1,3-дихлоро-2-пропанону 6,4 г (0,05 моль). Через 1,5 ч кристаллический продукт конденсации – бис(2,6-диоксо-4,4-диметилциклогексил)-2-пропанон – отфильтровывали и отмывали водой (выход 8,7 г (52%)), перекристаллизовывали из водного этанола, т. пл. $161-163^\circ \text{C}$. Раствор бис(2,6-диоксо-4,4-диметилциклогексил)-2-пропанона 6,0 г (18 ммоль) в метаноле (900 мл) и воде (450 мл) добавляли при перемешивании к свежеприготовленному рас-

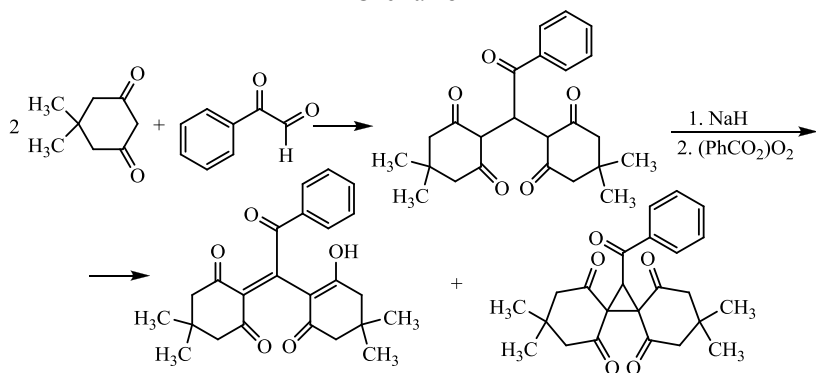
твору (450 мл) содержащему хлорид железа (III) 6,8 г (54 ммоль) и $K_3Fe(CN)_6$ 17,1 г (54 ммоль). Перемешивание продолжали 3 ч, после чего реакционную смесь экстрагировали эфиром (4 по 500 мл). Объединённые вытяжки сушили ($MgSO_4$), фильтровали, высушивали досуха и получали маслообразную смесь. Смесь кристаллизовали, растирая в этаноле, получали дигидрофурановое производное, т. пл. 146-148 °С. Оставшийся маточный раствор упаривали досуха в вакууме. Остаток растирали в этаноле и получили кристаллический продукт (**460**), выход 23%, т. пл. 137-179 °С. Из остатка маточной жидкости был выделен третий продукт [220].



13-Бензоил-3,3,10,10-тетраметилдиспиرو[5.0.5.1]тридекан-1,5,8,12-тетрон (461). ИК (KBr), ν , cm^{-1} : 1730, 1705, 1680. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1,05 с; 1,10 с; 2,73 д (J 12 Гц); 2,78 д (J 12 Гц); 2,89 д (J 12 Гц); 2,97 д (J 12 Гц); 3,96 с; 7,42-7,96 м.

Синтезировали из фенолглиоксаля и димедона (схема 184).

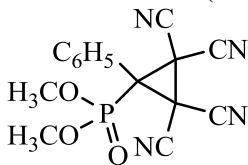
Схема 184



Методика. Свежеперегнанный фенолглиоксаль 21,7 г (0,16 моль) и димедон 50,0 г (0,36 моль) перемешивали в смеси спирт-

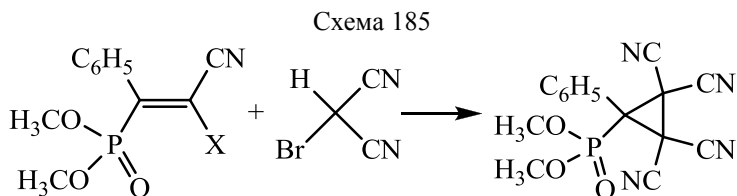
вода (1:1) (150 мл) в течение 10 мин при нагревании. При охлаждении выделилось масло, которое закристаллизовалось в ледяной бане. Полученный осадок отфильтровывали, промывали смесью спирт-вода (1:1), высушивали в эксикаторе, получили продукт конденсации – 3-гидрокси-2-[1-(2-гидрокси-4,4-диметил-6-оксациклогекс-1-енил)-2-оксо-2-фенилэтил]-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-он, 56 г (78%), т. пл. 156 °С (спирт).

Продукт конденсации 5,0 г (12,6 ммоль) в абсолютном ТГФ (200 мл) в атмосфере азота добавляли к дисперсии NaN в минеральном масле 0,75 г (80%, 25 ммоль) при легком нагревании, при этом образовалась желтая суспензия. Затем при комнатной температуре добавляли перекись бензоила 7,5 г (25 ммоль) несколькими порциями, при этом образовался темно-красный раствор. К нему добавляли еще незначительное количество перекиси бензоила и оставляли на 12 ч при комнатной температуре. Затем растворители удаляли в вакууме, к остатку добавляли воду и такой же объем CH₂Cl₂. После энергичного встряхивания с конц. H₂SO₄ водный слой стал бесцветным, а органический красным. Фазы разделяли, из органической фазы экстрагировали водным раствором NaHCO₃. Экстракт объединяли, осторожно нейтрализовали конц. H₂SO₄, образовавшийся розовый осадок отфильтровывали, сушили в эксикаторе, получили [1-(2-гидрокси-4,4-диметил-6-оксациклогекс-1-енил)-2-оксо-2-фенилэтилиден]-5,5-диметилциклогексан-1,3-дион 900 мг (18%), т. пл. 138 °С (спирт). Оставшуюся после экстракции почти бесцветную органическую фазу сушили (MgSO₄), и растворитель отгоняли в вакууме. Остаток – красноватое масло разбавляли небольшим количеством эфира и петролейного эфира и выдерживали 5 дней при -20 °С, при этом образовались бесцветные кристаллы соединения (461), выход 200 мг (4%), т. пл. 192 °С [221].



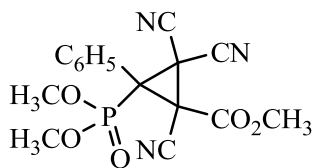
Диметил 2,2,3,3-тетрациано-1-фенилциклопропилфосфонат (462). ИК, ν , см⁻¹: 2260, 1280. ¹H ЯМР, δ , м.д.: 3,80 д (J 12 Гц).

Получали взаимодействием алкена, активированного тремя ЭАГ, в том числе одной фосфонатной, с броммалононитрилом (схема 185).



Методика. К раствору 2 ммоль фосфоната и 6 ммоль малононитрила в 15 мл метанола добавляли смесь 6 ммоль брома и карбоната натрия в 30 мл воды. Выделившийся вскоре осадок циклопропана отфильтровывали. Выход 90%, т. пл. 243°C (ацетон) [222].

Синтез соединения (**462**) без эксперимента описан в работе [223].

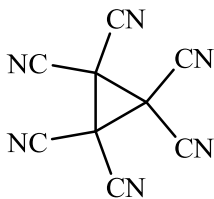


Метил 1,2,2-трициано-3-(диметокси-фосфорил)-3-фенилциклопропанкарбоксилат
(**463**). ИК, ν , cm^{-1} : 1760, 2250, 1260. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 3,8 м.

Получали аналогично соединению (**462**), выход 85 %, т. пл. 208°C (бензол) [222, 223].

12. Циклопропаны, замещенные шестью электроноакцепторными группами

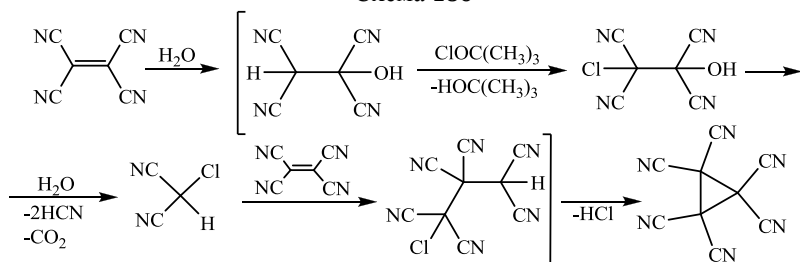
К настоящему времени известны двадцать четыре соединения производных циклопропана, полностью замещенных электроноакцепторными группами.



Циклопропангексакарбонитрил (гексациа-ноциклопропан) (464). ИК, ν , см^{-1} : 2290, 2250, 2220. ^{13}C ЯМР (CD_3CN), δ , м.д.: 106,24 (CN). Структура изучена методом РСА.

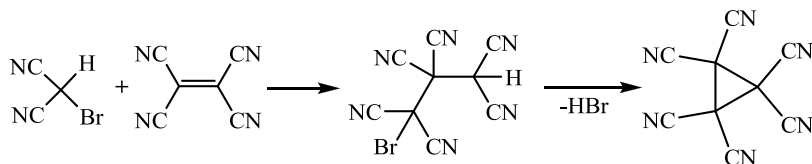
Впервые гексацианоциклопропан (ГЦЦП) был синтезирован при действии *трет*-бутилгипохлорита на тетрацианоэтилен в смеси 1,4-диоксан-вода при охлаждении ледяной водой [224]. Получение ГЦЦП объясняется протеканием ряда последовательных процессов, первый из которых это присоединение воды к тетрацианоэтилену (схема 186) и последующее галогенирование по дицианометильному фрагменту при действии *трет*-бутилгипохлорита. Дальнейшие превращения связаны с возможностью получения монохлормалонитрила.

Схема 186



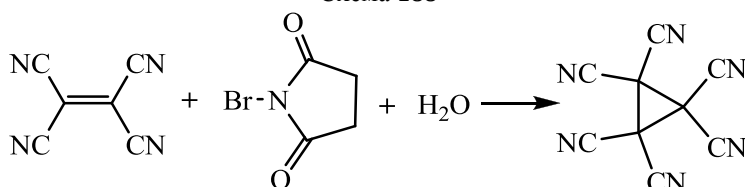
Определяющей стадией в синтезе ГЦЦП по этой схеме является присоединение монохлормалонитрила к ТЦЭ. Для подтверждения этой гипотезы была проведена реакция моноброммалондинитрила с ТЦЭ в водно-диоксановой среде (схема 187). Как и ожидалось, в результате этого эксперимента был выделен ГЦЦП с выходом 80% [225]. Последующие исследования показали, что выход ГЦЦП повышается, если в качестве растворителя использовать смесь диоксан-ацетонитрил (9:1).

Схема 187



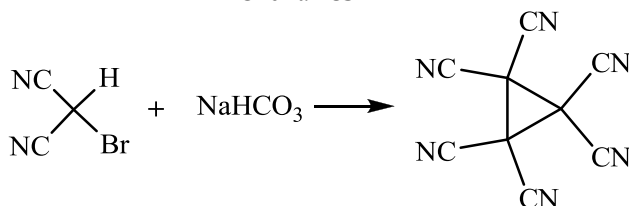
Впоследствии были разработаны и другие методы получения этого уникального соединения. Так, к ГЦЦП приводит взаимодействие тетрацианоэтилена с соединениями с «положительным» бромом, например, он был синтезирован реакцией N-бромсукцинимидом с тетрацианоэтиленом в водно-диоксановой среде с 47% выходом (схема 188).

Схема 188



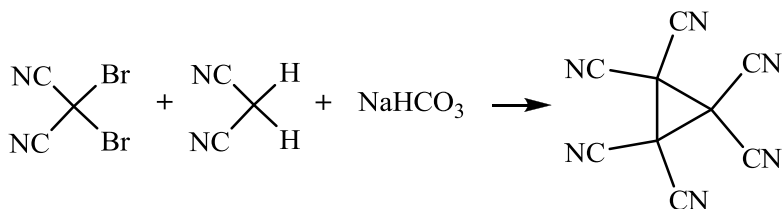
При смешении моноброммалононитрила и бикарбоната натрия (схема 189) в соотношении 3:1 и в водно-диоксановой среде при охлаждении ледяной водой ГЦЦП был выделен с выходом 63% [226].

Схема 189



Более удобным препаративным методом синтеза этого соединения является использование эквимолекулярной смеси малононитрила и диброммалононитрила в присутствии бикарбоната натрия (схема 190) [226].

Схема 190



Во всех методах получения ГЦЦП в качестве органического растворителя применяют 1,4-диоксан. Следует отметить, что использование 1,4-диоксана способствует выделению конечного продукта, так как он образует сольват с 1,4-диоксаном состава 1:3 (по данным рентгеноструктурного анализа). Интересен тот факт, что атомы кислорода молекулы 1,4-диоксана координированы как по атомам углерода циклопропанового кольца, так и по двум геминальным атомам углерода цианогрупп [224], образуя своеобразную «диоксановую шубу», предохраняющую его от других нуклеофильных реагентов, в том числе и воды. Именно использование диоксана в качестве растворителя определило успех в получении ГЦЦП с высокими выходами и позволило систематически исследовать его свойства. Следует также отметить, что диоксан, в том числе и в составе смесей, оказался лучшим растворителем для синтеза и других циклопропанов с шестью электроноакцепторными заместителями.

Методики.

1. К суспензии 0,01 моль ТЦЭ в 25 мл 1,4-диоксана прибавляли 0,02 моль *трет*-бутилгипохлорита. Суспензию охлаждали до 5 °С и добавляли по каплям 25 мл воды. Из реакционной массы выделялся кристаллический продукт – сольват ГЦЦП с диоксаном, который отфильтровывали и промывали диоксаном и водой. Перекристаллизовывали из диоксана. Выход 55 %, т. пл. (разл.) > 162 °С.

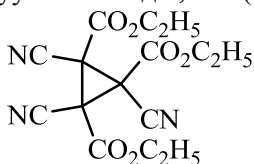
2. К раствору 6,4 г (50 ммоль) ТЦЭ и 7,25 г (50 ммоль) моноброммалонитрила в смеси 90 мл 1,4-диоксана и 10 мл ацетонитрила при слабом нагревании при интенсивном перемешивании прибавляли небольшими порциями 200 мл ледяной воды в течение 1 часа и продолжали перемешивание при охлаждении до исчезновения в реакционной массе ТЦЭ (проба по гидрохинону, исчезновение синей окраски). Выпавший осадок отфильт-

ровывали, промывали сначала холодной водой, затем 1,4-диоксаном. Осадок перекристаллизовывали из 1,4-диоксана и сушили до постоянной массы в вакууме. Выход 8,8 г (91%).

3. К раствору 1,28 г (0,01 моль) ТЦЭ в 10 мл 1,4-диоксана добавляли 1,77 г (0,01 моль) N-бромсукцинимид. Затем при интенсивном перемешивании прибавляли небольшими порциями 30 мл ледяной воды и в течение 30 мин продолжали перемешивание. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали сначала холодной водой, затем диоксаном. Перекристаллизовывали из диоксана и сушили до постоянной массы в вакууме. Выход 0,91 г (47%).

4. К раствору 4,35 г (30 ммоль) моноброммалондинитрила в 30 мл 1,4-диоксана добавляли 0,84 г (10 ммоль) гидрокарбоната натрия. Затем при интенсивном перемешивании прибавляли небольшими порциями 90 мл ледяной воды и в течение 30 мин продолжали перемешивание. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали сначала холодной водой, затем диоксаном. Перекристаллизовывали из диоксана и сушили до постоянной массы в вакууме. Выход 1,21 г (63%).

5. К раствору 7,86 г (0,036 моль) диброммалондинитрила и 2,32 г (0,035 моль) малондинитрила в 50 мл 1,4-диоксана и 10 мл ледяной воды добавляли 1,97 г (0,23 моль) гидрокарбоната натрия. Затем при интенсивном перемешивании прибавляли небольшими порциями 150 мл ледяной воды и продолжали перемешивание в течение 30 мин. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой, затем диоксаном. Перекристаллизовывали из диоксана и сушили до постоянной массы в вакууме. Выход 1,38 г (20%).

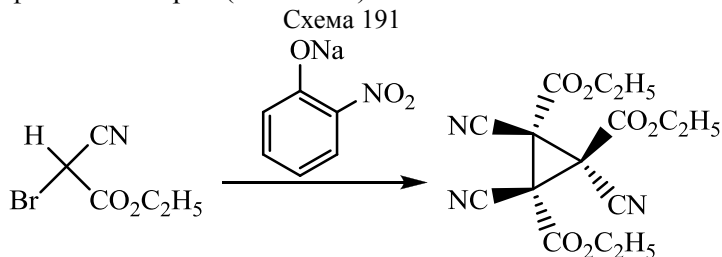


Триэтил 1,2,3-трицианоциклопропан-1,2,3-трикарбоксилат (465).

Известен только *транс*-изомер (465). Структура изучена методом РСА.

Известно много методов синтеза этого соединения исходя из этил циануксусного эфира и его производных.

1. Конденсация этил бромцианоацетата под действием 2-нитрофенолята натрия (схема 191).



Методика. К раствору 9,6 г 2-бром-2-цианоацетата в 100 мл ацетона добавляли 8,1 г натриевой соли *o*-нитрофенола. Через 10 мин отделяли непрореагировавшие реагенты фильтрованием, а фильтрат концентрировали. Выделившийся почти бесцветный осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из этанола. Выход 2,59 г, т. пл. 122-124 °С [227].

2. Получали конденсацией натриевой соли этилцианоацетата с бромцианоацетатом.

Методика. Соблюдая осторожность, смешивали 6 г металлического натрия в 100 мл сухого эфира с 29 г этилцианоацетата. На следующий день, когда весь натрий вступил в реакцию, добавляли 50,8 г этил монобромцианоацетата и перемешивали смесь в течение 2 дней. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола, получили бесцветные иглы, выход 7,5 г, т. пл. 119,5 °С [228].

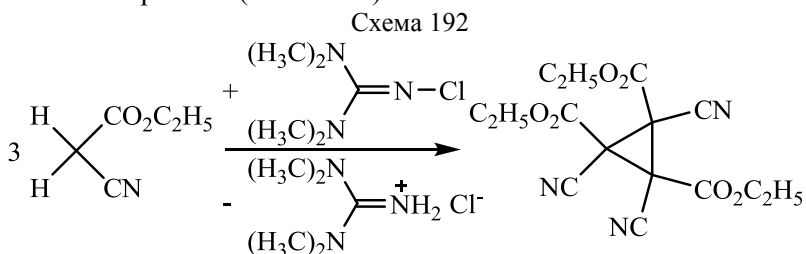
3. Конденсация этил бромцианоацетата под действием трихлорацетат натрия.

Методика. Смесь 10 г (0,05 моль) этил бромцианоацетата и 9,7 г (0,05 моль) трихлорацетата натрия в 50 мл диметилового эфира этиленгликоля кипятили с обратным холодильником в атмосфере азота 1 час. Выделившийся осадок (3г) отфильтровывали горячим и промывали горячим растворителем. Фильтрат концентрировали до состояния красного масла, затем добавляли 15 мл этанола и замораживали в морозильнике. Образовавшееся кристаллическое вещество отфильтровывали, выход 3,5 г (50%), т. пл. 122-123 °С [229].

4. Получали взаимодействием натриевой соли этилцианоацетата с бромом.

Методика. К охлажденному до 5 °С раствору 226 г (2,0 моль) этилцианоацетата в 500 мл безводного диметилового эфира этиленгликоля прибавляли 1 л охлажденного раствора 90 г (2,0 моль) 50% гидрида натрия в минеральном масле в безводном диметиловом эфире этиленгликоля. После окончания реакции смесь охлаждали до -70 °С и прибавляли 160 г (1,0 моль) брома в течение 1,5 часов. Далее реакционную массу оставляли на ночь, после чего отфильтровывали выделившийся бромид натрия, а фильтрат концентрировали при пониженном давлении до состояния желтого масла. Конечный продукт выделяли путем растирания масла с несколькими порциями петролейного эфира. Выход конечного соединения после перекристаллизации из этанола составил 45,7 г (41%) [219].

5. Окислительная конденсация этилцианоацетата под действием хлорамина (схема 192).



Методика. К раствору 0,1 моль этилцианоацетата в 10 мл бензола прибавляли 0,1 моль 2-хлоротетраметилгуанидина, при этом температура в реакционной массе не должна подниматься выше 20 °С. Далее реакционную массу перемешивали в течение 2 дней, выпавший тетраметилгуанидин гидрохлорид отфильтровывали. Фильтрат концентрировали при пониженном давлении, остаток коричневого цвета растирали с небольшим количеством метанола. Полученный кристаллический осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из этанола, выход составил 45%, т. пл. 117-119 °С [230].

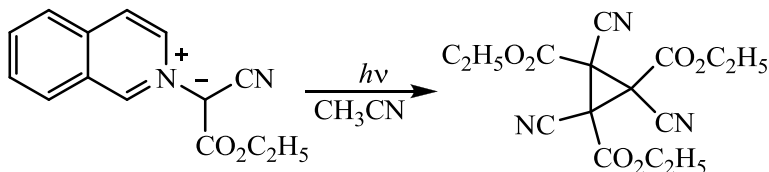
6. Окислительная конденсация этилцианоацетата под действием пероксида никеля.

Методика. В бензоле смешивали цианоуксусный эфир с трехкратным избытком пероксида никеля (27 мг кислорода/г)

при 4 °С и выдерживали, поднимая температуру до комнатной в течение 2 ч [231].

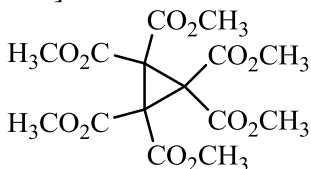
7. Получали фотолитическим разложением цианокарбэтоксиметилида изохинолина (схема 193).

Схема 193



Методика. Раствор 2 г цианокарбэтоксиметилида изохинолина в 508 мл ацетонитрила облучали под ртутной лампой высокого давления до обесцвечивания реакционной смеси. Раствор концентрировали, выпаривая растворитель, выделившийся осадок хроматографировали на силикагеле, выход 7% [232].

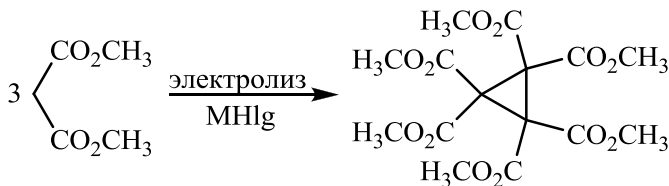
Синтез соединения (**465**) описан также в работах [103, 104, 233-240].



Гексаметил циклопропангексакар-боксилат (466). ¹Н ЯМР, δ, м.д.: 3,86 с; ¹³С ЯМР, δ, м.д.: 44,8; 53,6; 163,6. Структура изучена методом РСА [257].

1. Синтез осуществляли электрохимическим окислением метилмалонового эфира (схема 194).

Схема 194

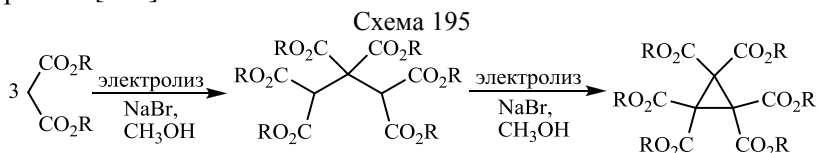


Методика. В бездиафрагменный электролизер с Pt-анодом и Fe-катодом помещали 2,1 г (16 ммоль) диметил малонового эфира, 4 ммоль бромид лития и пропускали при 50 °С 4 Ф электричества на моль исходного эфира при плотности тока 220 мА/см². По окончании реакции и охлаждении до 20 °С из реак-

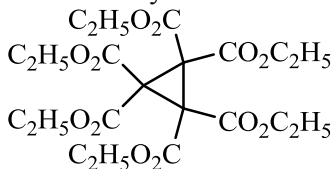
ционной смеси выкристаллизовывался гексаэфир, который отфильтровывали, промывали метанолом. Выход 50-60%, т. пл. 235-237 °С (ацетон-метанол) [241].

2. То же соединение электрохимически получали из гексаметил пропан 1,1,2,2,3,3-гексакарбоксилата в работе [87]. Исходное соединение получали присоединением малонового эфира к алкену по Михаэлю.

3. Гексаметиловый эфир был получен электрохимически в два этапа с выделением промежуточного пропана (схема 195) в работе [243].



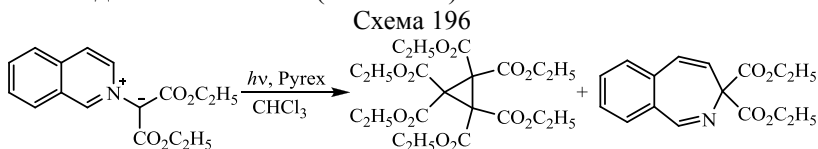
Детально эти реакции были изучены в работе [63]. При использовании хлорида лития гексаэфиры циклопропанкарбоновых кислот получают в качестве примеси [68].



Гексаэтил циклопропангексакарбоксилат (467).

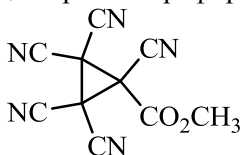
1. Впервые синтез гексаэтил циклопропангексакарбоксилата был опубликован в 1903 году, его получали взаимодействием динатриевой соли гексаэтил пропан-1,1,2,2,3,3-гексакарбоксилата с бромом [73].

2. Получали фотолитическим разложением дикарбэтоксиметилида изохинолиния (схема 196).



Методика. Раствор 1 г производного изохинолина в 1 л хлороформа облучали УФ лампой (Philips HQ 400) в емкости из

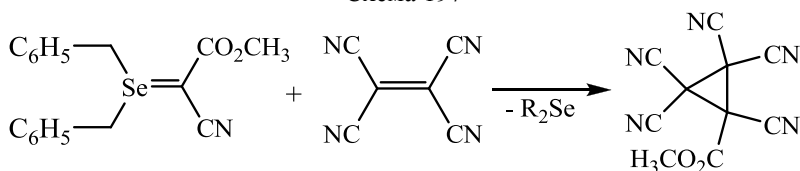
стекла марки «Рух»». Раствор концентрировали, выделившийся осадок хроматографировали на силикагеле. Выход 25% [244].



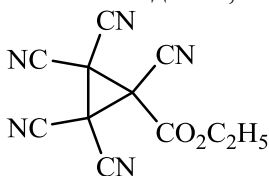
Метил пентацианоциклопропан-карбоксилат (468). ИК, ν , cm^{-1} : 2200; 1775; 128.

Получали взаимодействием ТЦЭ с цианкарбметоксиметилидом дибензилселена (схема 197).

Схема 197



Методика. ТЦЭ и селенид смешали при комнатной температуре в хлороформе и выделившийся через 2 ч осадок отфильтровывали и промывали хлороформом, очищали препаративной ТСХ. Выход 98%, т. пл. 175-177 °С [245].

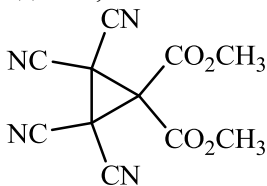


Этил пентацианоциклопропанкарбоксилат (469). ИК, ν , cm^{-1} : 2240, 2270, 1750. Структура изучена методом РСА.

Получали конденсацией этил бромцианацетата с ТЦЭ.

Методика. В 100 мл абсолютного 1,4-диоксана при слабом нагревании растворяли 6,4 г ТЦЭ, затем растворяли 6,78 г бромциануксусного эфира, охлаждали и при интенсивном перемешивании добавляли 200 г измельчённого льда небольшими порциями в течение 30-40 мин. После этого продолжали перемешивание до исчезновения ТЦЭ в реакционной массе (проба с гидрохиноном). Осадок отфильтровывали, промывали охлажденным диоксаном, диэтиловым эфиром, перекристаллизовывали

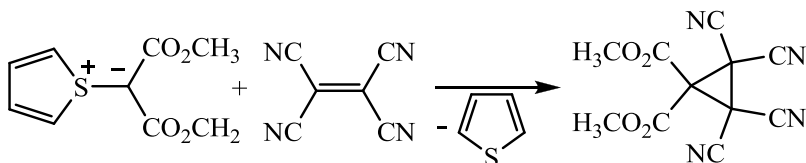
из диоксана и сушили в вакууме над P_2O_5 до постоянной массы, выход 84%, т. пл. 167-170 °C [246].



Диметил 2,2,3,3-тетрацианоциклопропандикарбоксилат (470). ИК, ν , cm^{-1} : 1770. 1H ЯМР, δ , м.д.: 4,55 с.

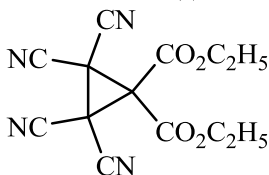
1. Получали взаимодействием дикарбометоксилида тиофена с ТЦЭ (схема 198).

Схема 198



Методика. К раствору илида 0,21 г (1 ммоль) в холодном ацетоне (6 мл) при перемешивании на магнитной мешалке добавляли ТЦЭ 0,14 г (1,1 ммоль) небольшими порциями. После каждого прибавления появлялось темно-желтое окрашивание, которое быстро исчезало. После прибавления всего реагента (2-3 мин) перемешивание продолжали при комнатной температуре 15 мин и полученный желтый раствор концентрировали на вакууме водоструйного насоса. Растирание твердого остатка с холодным бензолом дало кристаллический продукт (0,23 г, 90%), который перекристаллизовывали из 2-пропанола, т. пл. 164 °C [247].

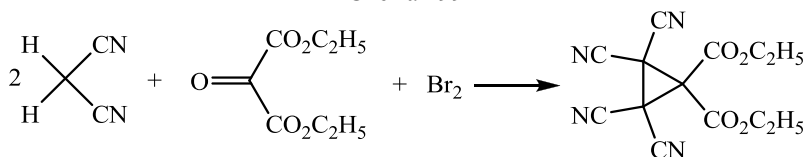
2. Аналогично был получен с применением (10*R*,11*R*)-10,11-диметокси-10,11-дигидродибензо[*b,f*]тиепин-5-илиден малоновой кислоты диметилового эфира [248].



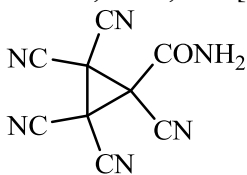
Диэтил 2,2,3,3-тетрацианоциклопропандикарбоксилат (470).

Получали взаимодействием малононитрила с диэтикетонмалонатом (схема 199).

Схема 199



Методика. К реакционной смеси, состоящей из 38 г (0,575 моль) малононитрила и 100 г (0,575 моль) диэтилкетомалоната (желтая вязкая жидкость), добавляли при перемешивании абсолютный этанол (250 мл). Затем смесь охлаждали на ледяной бане и добавляли бром 52 г (0,28 моль) порциями при перемешивании. Получившийся темный красно-коричневый раствор выливали в 1 кг льда и получили желтое масло, которое закристаллизовалось при перемешивании в течение ночи. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили над оксидом фосфора в вакууме. Получили 71,5 г (87%), т. пл. 129,4-130,8 °С. Перекристаллизация из смеси этанол-вода дает белые кристаллы с т. пл. 129,6-131,2 °С [249].

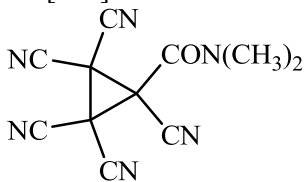


1,2,2,3,3-пентацианоциклопропанкарбоксамид (471) ИК, ν , cm^{-1} : 3180, 3350, 2240, 2270, 1700, 1610. Структура изучена методом РСА.

Синтез осуществляли конденсацией бромцианацетамида с ТЦЭ.

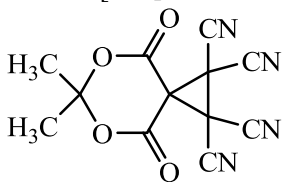
Методика. В 100 мл абсолютного 1,4-диоксана при слабом нагревании растворяли 6,4 г ТЦЭ, затем растворяли 60 ммоль бромцианацетамида, охлаждали и при интенсивном перемешивании добавляли 200 г измельченного льда небольшими порциями в течение 30-40 мин. После этого продолжали перемешивание до исчезновения ТЦЭ в реакционной массе. Осадок отфильтровывали, промывали охлажденным диоксаном, диэтиловым эфиром, перекристаллизовывали из диоксана и сушили в

вакууме над P_2O_5 до постоянной массы, выход 85%, т. пл. 200-202 °C [250].



1,2,2,3,3-пентациано-N,N-диметил-циклопропанкарбоксамид (472). ИК, ν , cm^{-1} : 2250, 2270, 1670. Структура изучена методом РСА.

Соединение (472) получали аналогично соединению (471), используя N,N-диметил бромцианацетамид, выход 78%, т. пл. 195-197 °C [250].



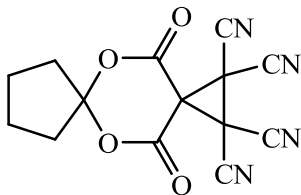
6,6-Диметил-4,8-диоксо-5,7-диоксаспи-ро[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (473). ИК, ν , cm^{-1} : 2280; 1720. 1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1,95 с. Масс (70 эВ), m/z ($I_{отн}$, %): 270 (5) [M^+], 255 (5), 168 (20), 140 (7), 128 (7), 102 (2), 88 (3), 76 (10), 58 (10), 43 (100).

Синтез осуществляли конденсацией бромкислоты Мельдрума с ТЦЭ.

Методика. Кислоту Мельдрума 7,2 г (0,05 моль) при интенсивном перемешивании суспендировали в 30 мл воды. Затем небольшими порциями добавляли 8,9 г (0,05 моль) N-бромсукцинимид так, чтобы температура в реакционной массе не превышала 25 °C. Затем перемешивали еще 15 мин, фильтровали, бесцветный осадок 5-бром-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона тщательно промывали водой и сушили в вакууме над P_2O_5 . Выход 80%, т. пл. 80-82 °C (разл.).

В 100 мл абсолютного 1,4-диоксана растворяли 4,48 г (0,035 моль) ТЦЭ, а затем 8,9 г (0,04 моль) бромкислоты Мельдрума. К полученному раствору при интенсивном перемешивании в одну порцию добавляли 200 г тонко измельченного льда (от степени измельчения зависят выход и чистота получаемого вещества),

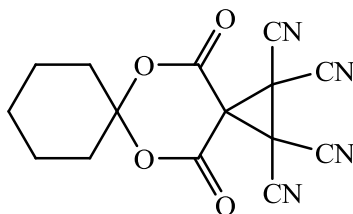
перемешивали до его полного расплавления. Образовавшийся бесцветный осадок отфильтровывали, промывали водой, затем охлажденным 1,4-диоксаном, сушили в вакууме над P_2O_5 . Выход 60%, т. пл. 110-112 °С (разл.) (1,4-диоксан) [210].



4,12-Диоксо-5,11-диоксадиспиرو

[2.2.4.2]додекан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (474). ИК, ν , cm^{-1} : 2280, 1745, 1770. 1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2,26 м; 1,77 м. Масс (70 эВ), m/z ($I_{отн}$, %): 296 (0,5) [M^+], 254 (0,5), 168 (10), 140 (5), 128 (14), 115 (15), 88 (18), 84 (100).

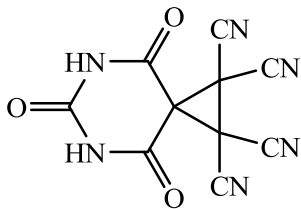
Синтез осуществляли аналогично соединению (473). Для бромпроизводного, выход 83%, т. пл. 110-113 °С (разл.). Для циклопропана (474), выход 50%, т. пл. 136-139 °С (разл.) (1,4-диоксан) [210].



4,13-Диоксо-5,12-

диоксадиспиرو [2.2.5.2]тридекан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (475). ИК, ν , cm^{-1} : 2280, 1750, 1780. 1H ЯМР (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2,2 м; 1,75 м; 1,55 м. Масс (70 эВ), m/z ($I_{отн}$, %): 310 (2) [M^+], 282 (2), 168 (2), 140 (4), 128 (12), 98 (80), 88 (20), 55 (100).

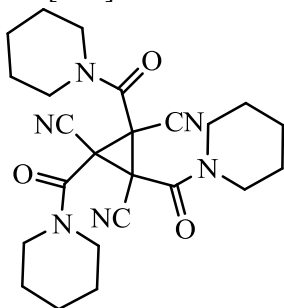
Синтез осуществляли аналогично соединению (473). Для бромпроизводного, выход 45%, т. пл. 110-113 °С (разл.). Для циклопропана (475), выход 50%, т. пл. 144-145 °С (разл.) (1,4-диоксан) [210].



2,4,6-Триоксопергидропиримидин-5-спироциклопропантетракарбонитрил (476). ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 42,52; 66,97; 159,34; 144,28; 107,7.

Синтез осуществляли конденсацией бромбарбитуровой кислоты с ТЦЭ.

Методика. В смеси 100 мл абсолютного 1,4-диоксана и 20 мл абсолютного ацетонитрила при слабом нагревании растворяли 6,4 г (0,05 моль) ТЦЭ, затем растворяли 12,48 г (0,06 моль) монобромпроизводного барбитуровой кислоты. Реакционную массу охлаждали до 5-10 °С и при интенсивном перемешивании порциями добавляли 200 г измельченного льда в течение 30-40 мин. Перемешивание продолжали до исчезновения в реакционной массе ТЦЭ (проба с гидрохиноном). После этого осадок отфильтровывали, промывали охлажденным 1,4-диоксаном, сушили в вакууме над P_2O_5 до постоянной массы. При необходимости продукт перекристаллизовывали из смеси 1,4-диоксан-ацетонитрил (1:1). Выход 85%, т. пл. (разл.) > 200 °С [251].



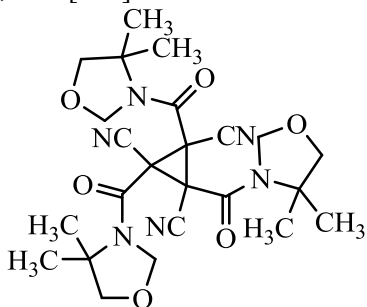
1,2,3-Три(пиперидин-1-карбонил)циклопропан-1,2,3-трикарбонитрил (477). ИК, ν , cm^{-1} : 2240, 1670. ^1H ЯМР (CDCl_3), τ , м.д.: 6,1-6,35 м; 8,27 м.

Получали окислительной конденсацией производного циан-ацетамида (схема 200, $\text{X} = (\text{CH}_2)_5$).

Схема 200



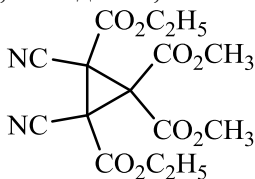
Методика. В бензоле смешивали N-(цианоацетил)пиперидин с трехкратным избытком пероксида никеля (27мг кислорода/г) при комнатной температуре в течение 30 мин. После удаления растворителя твердый остаток очищали хроматографированием, выделяя (477) с выходом 10%, т. пл. 237,5 °C [231].



1,2,3-Трис(4,4-диметилоксазолидин-3-карбонил)-циклопропан-1,2,3-трикарбонитрил (478). ИК, ν , cm^{-1} : 2260, 1690. ^1H ЯМР (CDCl_3), τ , м.д.: 4,71 с; 4,73 с; 6,14 с; 6,16 с; 8,45 с; 8,47 с; 8,5 с.

Получали аналогично соединению (477) (схема 200, $\text{X}=(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2)$).

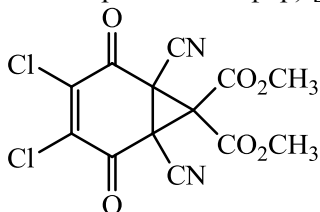
Методика. В бензоле смешивали соответствующий амид циануксусной кислоты с трехкратным избытком пероксида никеля (27мг кислорода/г) при 4 °C и выдерживали, поднимая температуру до комнатной в течение 2 ч. После удаления растворителя твердый остаток очищали сублимацией (200 °C/0,03 мм рт. ст.), выход 43%, т. пл. 235 °C [231].



Диметил транс-2,3-диэтоксикарбо-

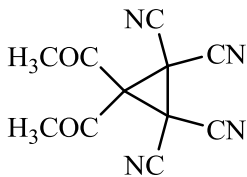
нил-2,3-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилат (479). ИК, ν , см^{-1} : 1767. ^1H ЯМР, δ , м.д.: 1,39 т; 3,88 с; 4,40 кв. Структура изучена методом РСА.

Методика. Получали аналогично соединению (470). Смесь илида 0,21 г (1 ммоль) и диэтилдицианофумарата 0,22 г (1ммоль) в ацетонитриле (6 мл) перемешивали на магнитной мешалке при 50 °С в течение 3 ч. После удаления растворителя при пониженном давлении остаток растирали с эфиром и получили белый кристаллический продукт (0,15 г), т. пл. 100-102 °С (бензол-петролейный эфир) [247].



Диметил 1,6-дициано-3,4-дихлоробибцикло[4.1.0]гепт-3-ен-2,5-дион-7,7-дикарбоксилат (480). ИК, ν , см^{-1} : 1780, 1756, 1728. ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м.д.: 3,85 с; 4,02 с. Структура изучена методом РСА.

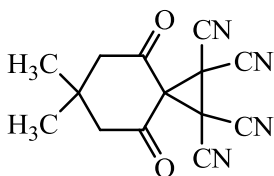
Методика. Получали аналогично соединению (470). К суспензии илида 0,107 г (0,05 ммоль) в сухом ацетоне (4 мл) при перемешивании на магнитной мешалке и охлаждении добавляли алкен 0,12 г (0,55 ммоль) небольшими порциями. В течение добавления появлялось темно-красное окрашивание раствора. Раствор оставляли в холодильнике на ночь и упаривали досуха при пониженном давлении. Оранжевый твердый остаток очищали хроматографированием на силикагеле (Woelm, 7г), используя этилацетат-метанол (98:2) в качестве элюэнта. Был получен ярко-желтый кристаллический порошок 0,142 г (80%), перекристаллизовывали из бензола, т. пл. 213-215 °С (бензол) [247].



3,3-Диацетилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (481). ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 25,06; 25,81; 29,57; 108,73; 190,94. Структура изучена методом РСА.

Получали конденсацией бромацетилаcetона с ТЦЭ.

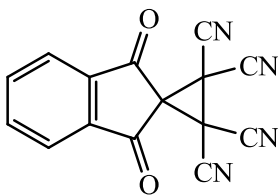
Методика. В 100 мл абсолютного 1,4-диоксана при слабом нагревании растворяли 6,4 г (0,05 моль) ТЦЭ, затем растворяли 10,74 г (0,06 моль) 3-бром-2,4-пентандиона, охлаждали и при интенсивном перемешивании добавляли 200 г измельченного льда небольшими порциями в течение 30-40 мин. После этого перемешивание продолжали до исчезновения в реакционной массе ТЦЭ (проба с гидрохиноном). Осадок отфильтровывали, промывали охлажденным 1,4-диоксаном, перекристаллизовывали из 1,4-диоксана, сушили в вакууме над P_2O_5 до постоянной массы. Выход 63%, т. пл. (разл.) $> 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ [252].



6,6-Диметил-4,8-диоксоспиро[2,5]октан-1,1,2,2-тетракарбонитрил (482). Структура изучена методом РСА.

Получали конденсацией бромдимедона с ТЦЭ.

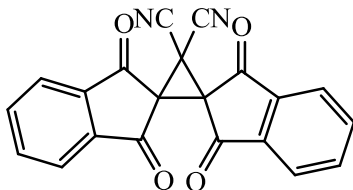
Методика. В смеси 20 мл абсолютного 1,4-диоксана и 50 мл абсолютного ацетонитрила при слабом нагревании растворяли 6,4 г (0,05 моль) ТЦЭ, затем растворяли 13,14 г (0,06 моль) 2-бром-5,5-диметил-1,3-циклогександиона. Реакционную массу охлаждали до $5-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при интенсивном перемешивании порциями добавляли 200 г измельченного льда в течение 30-40 мин. Перемешивание продолжали до исчезновения в реакционной массе ТЦЭ (проба с гидрохиноном). После этого осадок отфильтровывали, промывали охлажденным 1,4-диоксаном, сушили в вакууме над P_2O_5 до постоянной массы. При необходимости продукт перекристаллизовывали из смеси 1,4-диоксан-ацетонитрил (1:1). Выход 85%, т. пл. (разл.) $> 112\text{ }^{\circ}\text{C}$ [253].



3,3-Фталоилциклопропан-1,1,2,2-тет-ракарбонитрил (483). ^{13}C ЯМР, δ , м.д.: 25,20; 25,52; 107,9; 120,0; 124,8; 138,0; 190,1. Структура изучена методом РСА.

Получали конденсацией броминдандиона с ТЦЭ.

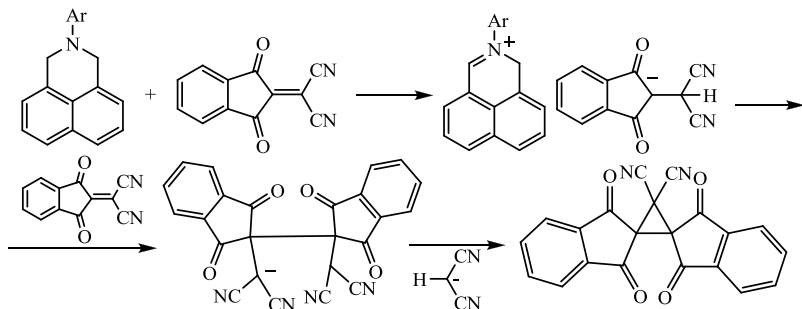
Методика. В 100 мл абсолютного 1,4-диоксана при слабом нагревании растворяли 6,4 г (0,05 моль) ТЦЭ, затем растворяли 13,5 г (0,06 моль) 2-броминдан-1,3-диона, охлаждали и при интенсивном перемешивании добавляли 200 г измельченного льда небольшими порциями в течение 30-40 мин. После этого перемешивание продолжали до исчезновения в реакционной массе ТЦЭ (проба с гидрохиноном). Осадок отфильтровывали, промывали охлажденным 1,4-диоксаном, сушили в вакууме над P_2O_5 . При необходимости перекристаллизовывали из 1,4-диоксана. Выход 90% , т. пл. (разл.) $> 170^\circ\text{C}$ [254].



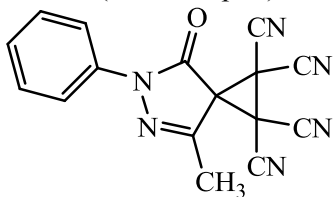
1,1,3,3-Тетраоксо[индан-2-спиро-1-циклопропан-2-спиро-2-индан]-3,3-дикарбонитрил (484). ИК (KBr), ν , см^{-1} : 2255, 1728, 1593, 1245, 1098, 819, 767, 753. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 7,90 м. ^{13}C ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 22,42; 48,12; 109,79; 122,81; 135,54; 141,87; 185,83. Масс (70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 352 (63) [M^+], 324 (25), 296 (33), 282 (11), 268 (22), 239 (13), 104 (100), 76. Структура изучена методом РСА.

Синтез осуществляли взаимодействием 2-(1,3-диоксо-1H-инден-2(3H)-илиден)малонитрила с тритичным ароматическим амином (схема 201).

Схема 201



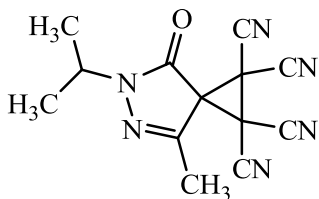
Методика. Раствор 1,0 ммоль амина и 420 мг (2,0 ммоль) дицианоалкена в 100 мл сухого этанола перемешивали при комнатной температуре в течение трех дней. В это время цвет менялся от желтого до красного, и образовывался бесцветный осадок, который отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетонитрила, получили бесцветные иглы. Выход 60%, т.пл. 239-242 °С (ацетонитрил) [255].



3-Метил-1-фенил-пиразол-2-ин-5-он-4-спироциклопропантетракарбонитрил (485). Структура изучена методом РСА.

Получали конденсацией ТЦЭ с бромпиразолином.

Методика. В 100 мл абсолютного 1,4-диоксана при слабом нагревании растворяли 6,4 г (0,05 моль) ТЦЭ, затем растворяли 0,06 моль 4-бром-3-метил-1-фенил-пиразол-2-ин-5-она, охлаждали и при интенсивном перемешивании добавляли 200 г измельченного льда небольшими порциями в течение 30-40 мин. После этого перемешивание продолжали до исчезновения в реакционной массе ТЦЭ (проба с гидрохиноном). Осадок отфильтровывали, промывали охлажденной смесью 1,4-диоксана-вода (1:2), очищали переосаждением водой из 1,4-диоксана, сушили в вакууме над P_2O_5 до постоянной массы. Выход 48%, т. пл. (разл.) > 185 °С [256].



3-Метил-1-изопропил-пиразол-2-ин-5-он-4-спироциклопропантетракарбонитрил (486).

Получали аналогично соединению (485), используя 4-бром-3-метил-1-изопропил-пиразол-2-ин-5-он, выход 70%, т. пл. (разл.) > 168 °C [256].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из представленного издания, к настоящему времени разработаны методы, позволяющие получить самые разнообразные функционально замещённые циклопропаны. Особое место занимают электронодефицитные циклопропаны, замещённые четырьмя и более электроноакцепторными группами, преимущественно карбонитрильной и карбонильной. Методы получения электронодефицитных циклопропанов в большинстве своем не отличаются от классических, хотя известны и специфические способы их синтеза. Наиболее распространенные процессы, приводящие к получению циклопропанов, это реакции циклоприсоединения и внутримолекулярного нуклеофильного замещения. В частности, это взаимодействие олефинов с карбенами (методы различаются способами генерации карбенов), циклизация замещённых кетонов, сложных эфиров и нитрилов, взаимодействие непредельных соединений, активированных электроноакцепторными заместителями с эфирами галогидзамещённых кислот, кетонов или нитрилов; взаимодействие метиленактивных соединений с замещёнными олефинами и 1,2-дигалогенэтаном; реакция Видеквиста и ее разновидности.

Высокая реакционная способность и широкий круг превращений, в которые они вступают, делает электронодефицитные циклопропаны удобными предшественниками в синтезе различных классов органических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramberg, L. Zur kenntnis der bromderivate von malonitril / L. Ramberg, S. Wideqvist // Arkiv. Kemi. 1937. № 22, 12A. P. 12.
2. Araki, S. Cyclopropanation of Electron-deficient Alkenes and Wideqvist-type Synthesis of Cyclopropanes mediated by Indium Metal / S. Araki, Y. Butsugan // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989. P. 1286-1287.
3. Elinson, M.N. A new type of cascade reaction: direct conversion of carbonyl compounds and malononitrile into substituted tetracyanocyclopropanes / M.N. Elinson, A.N. Vereshchagin, N.O. Stepanov, A.I. Ilovaisky, A.Ya. Vorontsov, G.I. Nikishin // Tetrahedron. 2009. Vol. 65. № 31. P. 6057-6062.
4. Vereshchagin, A.N. One-pot cascade assembling of 3-substituted tetracyanocyclopropanes from alkylidenemalononitriles and malononitrile by the only bromine direct action / A.N. Vereshchagin, M.N. Elinson, N.O. Stepanov, G.I. Nikishin // Mendeleev Commun. 2009. № 19. P. 324-325.
5. Torssell, K. Positiv halogen compounds IV. Bromination with dibromomalononitrile and bromotrinitromethane / Arkiv Kemi. 1965. № 23. P. 537-541.
6. Huisgen, R. Reactions of a Tetrasubstituted Thiocarbonyl Ylide; New Evidence for two-step Cycloadditions / R. Huisgen, G. Mloston // Heterocycles. 1990. Vol. 30. № 2. P. 737-740.
7. Huisgen, R. Reaktionen Aliphatischer Diazoverbindungen mit vierfach Acceptorsubstituierten Ethylenen / R. Huisgen, U. Eichenauer, E. Langhals, A. Mitra, J.R. Moran // Chem. Ber. 1987. Vol. 120. P. 153-158.
8. Elinson, M.N. Electrochemical Transformation of Malononitrile and Carbonyl Compounds into Functionally Substituted Cyclopropanes: Electrocatalytic Variant of the Wideqvist Reaction / M.N. Elinson, S.K. Feducovich, T.L. Lizunova, G.I. Nikishin // Tetrahedron. 2000. № 56. P. 3063-3069.
9. Scribner, R.M. Cyanocarbon Chemistry. XVI. 1,1,2,2-Tetracyanocyclopropane / R.M. Scribner, G.N. Sausen, W.W. Prichard // J. Org. Chem. 1960. Vol. 25. № 8. P. 1440-1442.
10. Eichenauer, U. The Reaction of Aliphatic Diazo Compounds wits Highly Electrophilic Ethylene Derivatives / U. Eichenauer, R. Huisgen, A. Mitra, J.R. Moran // Heterocycles. 1987. Vol. 25. P. 129-132.
11. Bastus, J. Pyrazolines from tetracyanoethylene / J. Bastus, J. Castells // Proceedings. 1962. P. 216-217.
12. Taniguchi, A. The Bromination of 1,1, 3, 3-Tetracyanopropane / A. Taniguchi, K. Suzuki, H. Mikawa // Bull. Chem. Soc. Jap. 1966. Vol. 39. P. 1605-1606.

13. Mariella, R.P. Organic poly nitriles. II. 1,1,2,2-Tetracyanocyclopropanes and their conversion to substituted itaconic acids. / R.P. Mariella, A.J. Roth // J. Org. Chem. 1957. № 22. P. 1130-1133.

14. Hart, H. The Synthesis and N. m. r. Spectra of Some Tetracyanocyclopropanes / H. Hart, F. Freeman // J. Org. Chem. 1963. Vol. 28, № 5. P. 1220-1222.

15. Wideqvist, S. Condensation products of monobromomalononitrile with aldehydes and ketones / S. Wideqvist, Sigvard // Arkiv. Kemi. 1945. № 4, B20. P. 8.

16. Пат. 965580 ФРГ, C07C255/45. Verfahren zur Herstellung von Cyclopropannitrilen.

17. Elinson, M.N. A new strategy of the chemical route to the cyclopropane structure: direct transformation of benzyldenemalononitriles and malononitrile into 1,1,2,2-tetracyanocyclopropanes / M.N. Elinson, S.K. Feducovich, N.O. Stepanov, A.N. Vereshchagin, G.I. Nikishin // Tetrahedron. 2008. Vol. 64. P. 708-713.

18. de Meijere, A. Die Rotationsisomerie des Bicyclopropyls, I IR- und 1H-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Bicyclopropyl, Octadeuteriobicyclopropyl und einigen Bicyclopropyl-Derivaten / A. de Meijere, W. Luttke, F. Heinrich // J. Liebigs Ann. Chem. 1974. P. 306-327.

19. Von Christl, M. Reaktion von Homobenzvalen mit Tetracyanethylen; Bildung eines Tetracyandihydrobarbaralan eines Tetracyancyclopropan-Derivats / M. von Christl, R. Lang, C. Herzog, R. Stangl, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering // Angew. Chem. 1985. Vol. 97. № 7. P. 595-596.

20. Lang, R. Reaktionen von Homobenzvalenen mit 4-Phenyl-3H-1,2,4-triazol-3,5(4H)-dion, Tetracyanethylen, Chlorsulfonylisocyanat und Schwefeldioxid. Einige konzertierte 1,4-Additionen an eine Vinylcyclopropan-Einheit / R. Lang, C. Herzog, R. Stangl, E. Brunn, M. Braun, M. Christl, E.-M. Peters, K. Peters, H.G. von Schnering // Chem. Ber. 1990. Vol. 123. P.1193-1207.

21. Kim, E. Charge-Transfer Cycloaddition of Homobenzvalene with Tetracyanoethylene / E.Kim, M.Christl, J. K. Kochi // Chem. Ber. 1990. Vol. 123. P.1209-1218.

22. Зотова, С.В. Взаимодействие циклопропеновых углеводородов с тетрацианоэтиленом / С.В. Зотова, В.С.Богданов, О.А.Несмеянова // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. Т. 28. С. 2706-2711.

23. Mloston G. Reactions of Donor-Substituted Furans with Electrophilic Ethylenes / G. Mloston, R. Huisgen // J. Heterocyclic. Chem. 1994. Vol. 31. P. 1279-1282.

24. Von Hopf, H. Neue planare n-Systeme / H. von Hopf, M. Kreutzer // Angew. Chem. 1990. Vol. 102. № 4. P. 425-426.

25. Aoyama, T. Reaction of trimethylsilyldiazomethane with olefins / T. Aoyama, Y. Iwamoto, S. Nishigaki, T. Shioiri // *Chem. Pharm. Bull.* 1989. Vol. 37. P. 253-256.
26. Kim, Y.C. Synthesis and NMR spectra of 3-aryl-1,1,2,2-tetracyclopropanes / Y.C. Kim, H. Hart // *Tetrahedron.* 1969. Vol. 25. № 17. P. 3869-3877.
27. Usha, R. The Structure of 3-(2-Methoxyphenyl)-1,1,2,2-cyclopropanetetracarbonitrile / R. Usha, K. Venkatesan, *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1980. Vol. 36. P. 335-339.
28. Huisgen, R. Cycloadditions of Thiocarbonyl Ylides with Tetracyanoethylene (Ethenetetracarbonitrile): Interception of Intermediates / R. Huisgen, G. Mloston, E. Langhals // *Helvetica Chimica Acta.* 2001. Vol. 84. P. 1805-1820.
29. Nikishin, G.I. Electrochemical transformation of malononitrile and ketones into 3,3-disubstituted-1,1,2-tetracyanocyclopropanes / G.I. Nikishin, M.N. Elinson, T.L. Lizunova, B.I. Ugrak // *Tetrahedron letters.* 1991. Vol. 32. №23. P. 2655-2656.
30. Ramberg, L. Uber dimethyl-tetracyan-cyclopropan / L. Ramberg, S. Wideqvist // *Arkiv. Kemi.-1941.-№ 37, 14B.* P. 15.
31. Hart, H. A New Synthesis of Tetracyanocyclopropanes / H. Hart, Y.C. Kim // *J. Org. Chem.* 1966. Vol. 31. № 9. P.2784-2789.
32. Kuono, K. Tricyanovinylolation of Imidazole Derivatives with Tetracyanoethylene / K. Kuono, Y. Ueda // *Chem. Pharm. Bull.* 1985. Vol. 33. № 9. P. 3998-4001.
33. Westoo, G. Studies on cyclopropanes. III. On the izomeriation of certain hexasubstituted cyclopropanes / G. Westoo / *Acta Chem. Scand.* 1959. Vol. 13. №4. P. 683-688.
34. Lee, J.-Y. Synthesis and Radical Polymerization of the Acrylate and Methacrylate Esters of 1-Methyl-2,2,3,3-tetracyanocyclopropylcarbinol / J.-Y. Lee, A.B. Padias, H.K. Hall // *Macromolecules.* 1991. Vol.24. № 1. P. 17-19.
35. Элинсон, М.Н. Электрокаталитическая трансформация малононитрила и циклоалкилиденмалононитрилов в спиро- и спиротрициклические соединения, содержащие 1,1,2,2-тетрацианоциклопропановый фрагмент / М.Н. Элинсон, С.К. Федукевич, А.Н. Верещагин, А.С. Дорофеев, Д.Е. Дмитриев, Г.И. Никишин // *Изв. АН. Сер. хим.* 2003. №10. С. 2117-2121.
36. de Meijere, A. Bicyclopropylidene: Cycloadditions onto a Unique Olefin / A. de Meijere, I. Erden, W. Weber, D. Kaufmann // *J. Org. Chem.* 1988. Vol.53. № 1. P. 152-161.

37. Von Weber, W. Drei Variationen der [2 + 2]-Cycloaddition von Bicyclopropylen / W. Weber, I. Erden, A. de Meijere // *Angew. Chem.* 1980. Vol. 92. № 5. P. 387-388.
38. Kenneth, K.B. Reactions of [1.1.1]Propellane / K.B. Wiberg, S.T. Waddell // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. Vol. 112. № 6. P. 2194-2216.
39. Wiberg, K.B. [1.1.1]Propellane: Reaction with Electron Deficient Alkenes and Alkynes / K.B. Wiberg, S.T. Waddell // *Tetrahedron Lett.* 1987. Vol. 8. № 2. P. 151-154.
40. Caglioti, L. The reaction of 3-(p-Toluensulfonylazo)cholesta-3,5-diene with dienophiles: a new class of cyclopropanic steroids / L. Caglioti, G. Rosini, P. Masi, A. Vigevani // *Gazzetta Chimica Italiana.* 1972. Vol. 102. P. 631-635.
41. Franz, J.E. Periselective addition of nitrile sulfides, nitrile oxides, and diphenyldiazomethane to tetracyanoethylene / J.E. Franz, R.K. Howe, H.K. Peare // *J. Org. Chem.* 1976. Vol. 41, № 4. P. 620-626.
42. Самуилов, Я.Д. Реакционная способность цианоэтиленов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с дифенилдиазометаном / Я.Д. Самуилов, А.И. Мовчан, А.И. Коновалов // *Журн. органич. химии.* 1981. Т. 17. № 6. С. 1205-1208.
43. Weber, E. New host family based on small-ring compounds / E. Weber, M. Hecker, I. Csöregy, M. Czugler // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. Vol. 111. № 20. P. 7866-7872.
44. Oshima, T. Solvent Effects in the Reaction of Diazodiphenylmethane with Tetracyanoethylene. A New Empirical Parameter of Solvent Basicity / T. Oshima, S. Arikata, T. Nagai // *J. Chem. Res., Miniprint.* 1981. Vol. 7. P. 2518-2536.
45. Oshima, T. Polar Effects in the Reactions of a Series of Substituted Diazodiphenylmethanes with Tetracyanoethylene in Benzene / T. Oshima, A. Yoshioka, T. Nagai // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1978. P. 1283-1287.
46. Yamamoto, Y. Photochemical reaction of 5-diazodibenzo(a,d)cycloheptene with TCNE leading to cyclopropane derivative. Electron transfer from carbene to TCNE / Y. Yamamoto, S.-I. Murahashi, I. Moritani // *Tetrahedron Lett.* 1973. № 8. P. 589-592.
47. Простаков, Н.С. Взаимодействие 9-диазо-4-азафлуорена с непредельными соединениями и циклическими кетонами / Н.С. Простаков, А.В. Варламов, Х. Аннан, А.А. Фомичев, Н.И. Головцев, А.Э. Алиев, Н.А. Рябова, Е.Е. Стащенко // *Хим. гетероцикл. соед.* 1990. № 4. С. 495-501.
48. Atzmüller, M. Sterisch gehinderte zweiflügelige Propellermoleküle / M. Atzmüller, F. Vogtle // *Chem. Ber.* 1979. Vol. 112. P. 138-147.

49. Murata, S. Reactivities of Rotameric ap- and sp-3,5-Dimethyl-2-(9-fluorenyl)phenylnitrenes / S. Murata, T. Sugawara, H. Iwamura // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. Vol. 107. №22. P. 6317-6329.

50. Sugawara, T. Photochemistry of 1-Azatriptycene / T. Sugawara, H. Iwamura // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. Vol. 107. №5. P. 1329-1332.

51. Murata, S. Photochemical Reactions of Mesityl Azide with Tetracyanoethylene: Competitive Trapping of Singlet Nitrene and Didehydroazepine / S. Murata, S. Abe, H. Tomioka // *J. Org. Chem.* 1997. Vol. 62. № 10. P. 3055-3061.

52. Murata, S. An Unusual photoproduct of o-azidobiphenyl with tetracyanoethylene; trapped 2-azacycloheptatrienylidene / S. Murata, T. Sugawara, H. Iwamura // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984. P. 1198-1199.

53. Metzger, J. Comportement et reactivite d'heterocycoammoniums dans la synthese des colorants cyanines et carbocyanines. Partie I. – Derives du benzothiazolium / J. Metzger, H. Larive, R. Dennilaule, R. Baralle, C. Gaurat // *Bull. Soc. Chim. France.* 1964. P. 2857-2867.

54. Balli, H. 66. Azidiniumsalze. 22. Mitteilung [1] Uber 3-Athyl-2-tetrazo-6-X-benzo[d]thiazoline und ihre Reaktivitat: Ein Beitrag zur Chemie nucleophiler Carbene / H. Balli, H. Cruner, R. Maul, H. Schepp // *Helvetica Chimica Acta.* 1981. Vol. 64. № 66. P. 648-656.

55. Kim, Y.C. Synthesis of 1,2,2-Tricyanocyclopropanecarboxylates from Bromomalononitrile and Ylidenecyanoacetate / Y.C. Kim, H. Hart // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1969. P. 2409-2412.

56. Ramasubbu, N. The structures of ethyl 1,2,2-tricyano-3,3-dimethylcyclopropane-1-carboxylate and ethyl 2',3,3'-tricyanocyclohexanespirocyclopropane-2'-carboxylate / N. Ramasubbu, J. Rajaram, K. Venkatesan // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry.* 1982. Vol. 38. P. 196-199.

57. Kawai, D. Cyclopropanation of electron-deficient alkenes with activated dibromomethylene compounds mediated by lithium iodide or tetrabutylammonium salts / D. Kawai, K. Kawasumi, T. Miyahara, T. Hirashita, S. Araki // *Tetrahedron.* 2009. Vol.65. P.10390-10394.

58. Kawai, D. Cyclopropanation Mediated by Lithium Iodide of Electrone-Deficient Alkenes with Activated Dibromomethylene Compounds / D. Kawai, K. Kawasumi, T. Miyahara, T. Yirashita, S. Araki // *Synlett.* 2008. № 19. P.2977-2980.

59. Vieth, S. Furylvinylhalogenides, XII [1] Reactions of β -Chloro- α -cyano- β -(5-nitrofur-2-yl)-acrylic Acid Derivatives with Malonic Acid Derivatives / S. Vieth, E. Grundemann, K. Jahnisch, G. Winter, G. Reck // *Monatsh. Chemie.* 1991. Vol. 122. P.1035-1045.

60. Stohmann, F. Calorimetrische Untersuchungen Siebenundzwanzigste Abhandlung. Hydrirng geschlossener Ringe; (Dritte Mittheilung) und von die Constitution der Camphersanre vom thermochemischen Standpunkte / F. Stohmann, C. Kleber // J. Praktische Chemie (Leipzig). 1892. Vol. 2. P. 475-499.

61. Guthzeit, M. Beiträge zur Kenntniss der Einwirkung halogensabstituierter Fettsäureester auf die Natrinmvwbiudungen einiger gesättigter und ungesättigter Malonsäureesterderivte / M.Guthzeit, M.Engelmann // J. Praktische Chemie (Leipzig). 1902. Vol. 2. P. 104-129.

62. Okimoto, M. Electrooxidation of Malonate and Acetylacetate Derivatives in the Presence of Halide Ions / M. Okimoto, Y. Takahashi // Synthesis. 2002. №15. P. 2215-2219.

63. Элинсон, М.Н. Электрохимическая циклизация тетраметиловых эфиров 2-замещенных пропан-1,1,3,3-тетракарбоновых кислот в присутствии солей галогеноводородных кислот / М.Н. Элинсон, С.К. Федукovich, Г.И. Никишин // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. №12. С. 2783-2789.

64. Reusch, W. The Structure of Kaltwasser's Acid. A Novel Cyclopropane Formation / W. Reusch, R. Starkey // J. Org. Chem. 1967. Vol. 32. P. 931-934.

65. Guthzeit, M. Über ω - ω' -Dibrom- und Dichlordicarboxylglutarsäureester und die leichte Bildung von Cyclotrimethylenderivaten aus dem ersteren / M. Guthzeit, M. Lobeck // J. Praktische Chemie (Leipzig). 1908. Vol. 2. P. 43-60.

66. Элисон, М.Н. Электрохимическая циклизация тетраметилового эфира 1,1,3,3-пропантетракарбоновой кислоты в присутствии солей галогенкарбоновых кислот / М.Н. Элисон, С.К. Федукovich, С.В. Линдеман, М.С. Алексанян, Ю.Т. Стручков, Г.И. Никишин // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1989. №7. С. 1603-1607.

67. Васильев, А.А. Катодный синтез эфиров 1,1,2,2-циклоалкантетракарбоновых кислот на основе 1,1,2,2-этан или этелентетракарбоновых эфиров / А.А. Васильев, В.И. Зволинский, В.А. Петросян // Изв. АН. Сер. хим. 1992. №1. С. 217-220.

68. Федукovich, С.К. Совместное электрохимическое окисление С-Н кислот и метанола – новый путь к функциональнозамещенным циклопропанам / С.К. Федукovich, М.Н. Элинсон, Г.И. Никишин // Изв. АН. Сер. хим. 1994. №10. С. 1835-1836.

69. Костяновский, Р.Г. Реакции алкиленбисброммалонатов с нуклеофилами / Р.Г. Костяновский, О.И. Крутиус, Ю.И. Эльнатанов // Изв. АН. Сер. хим. 1994. Т.43. №12. С. 2185-2189.

70. Gregory, W.D. Hexamethyleneoctocarboxylic Acide and the cis- and trans-Modification of Hexvethylenetetracarboxylic Acid

(Hexahydropyromellitic Acid) / W.D. Gregory, W.H. Perkin // J. Chem. Soc. 1903. Vol. 83. P. 780-788.

71. Ebersson, L. On the Reaction between Substituted Malonic Esters and Methylene Bromide. II. / L. Ebersson // Acta Chem. Scand. 1958. Vol. 12. №4. C. 731-736.

72. Kötzt, A. Ueber die Bildung von Kohlenstoffringen / A. Kötzt, P. Spiess // J. Praktische Chemie (Leipzig). 1901. Vol. 2. P. 394-400.

73. Kötzt, A. Zur Kenntnis trikarbocyklischer Verbindungen / A. Kötzt, G. Stalman // J. Praktische Chemie (Leipzig). 1903. Vol. 2. P. 156-173.

74. Perkin, W.H. Ethyl dibromopropanetetracarboxylate XLIII. The Action of Ethyl Dibromopropanetetracarboxylate on the Disodium Derivative of Ethyl Propanetetracarboxylate. A Correction / W.H. Perkin // J. Chem. Soc. 1905. Vol. 87. P. 358-361.

75. Guthzeit, M. Ueber synthesen mittelst dicarboxylglutarsäureesters / M. Guthzeit, O. Dressel // J. Liebigs Ann. Chem. 1890. Vol. 256. P. 171-201.

76. Perkin, W.H. Ueber die Condensation von Formaldehyd mit Malonsäureäther / W.H. Perkin // Chem. Ber. 1886. Vol. 19. P. 1053-1057.

77. Lennon, J.J. The Action of Certain Dibromotetracarboxylic Esters on the Sodium Derivatives of Ethylmalonate, Ethyl Ethanetetracarboxylate, and Analogous Substances / J.J. Lennon, W.H. Perkin // J. Chem. Soc. 1928. P. 1513-1526.

78. Зефилов, Н.С. Синтез спиросочлененных циклопропанов / Н.С. Зефилов, К.А. Лукин, С.И. Кожушков, Т.С. Кузнецова, А.М. Домарев, И.М. Сосонкин // Журн. органич. хим. 1989. Т. 25. №2. С. 312-319.

79. Gaudemar-Bardone, F. Sur la reactivité du derive zincique ou magnésien du dibromomalonate d'éthyle. II. – Passage aux derives cyclopropaniques / F. Gaudemar-Bardone, M. Gaudemar // Bull. soc. chim. France. 1973. №12. P. 3467-3472.

80. Fava, C. Conjugate intra- and intermolecular addition mediated by methoxide anion on polymeric support / C. Fava, R. Galeazzi, E.M. Gonzalez-Rosende, M. Orena // Tetrahedron Lett. 2000. Vol. 41. P. 8577-8580.

81. Goss, F.R. The Chemistry of the Glutaconic Acids. Part XV. Three-carbon Tautomerism in the cycloPropane Series. Part II / F.R. Goss, C.K. Ingold, J.F. Thorpe // J. Chem. Soc. 1923. Vol. 123. P. 3342-3359.

82. Gaudemar-Bardone, F. Sur la reactivité du derive zincique ou magnésien du dibromomalonate d'éthyle vis-à-vis des alcoylidènes malonates d'éthyle / F. Gaudemar-Bardone, M. Gaudemar // Bull. soc. chim. France. 1971. №11. P. 4188.

83. Элинсон, М.Н. Электрокаталитическая трансформация малонового эфира и арилиден- или алкилиденмалононитрилов в диалкиловые эфиры 3-замещенных 2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоновых кислот / М.Н. Элинсон, С.К. Федукевич. Т.А. Займовская, А.Н. Вере-

шагин, С.В. Горбунов, Г.И. Никишин // Изв. АН. Сер. хим. 2005. Т. 7. С.1547-1552.

84. Elinson, M.N. Electrochemical transformation of malonate and alkylidenemalonates into 3-substituted cyclopropane-1,1,2,2-tetracarboxylates / M.N. Elinson, S.K. Feducovich, S.G. Bushuev, A.A. Zakharenkov, D.V. Pashchenkob, G.I. Nikishin // Mend. Commun. 1998. Vol. 8. №1. P. 15-16.

85. Trost, B.M. Allylic geminal diacetates. Unusual carbonyl substitutes via metal catalyzed reactions / B.M. Trost, J. Vercauteren // Tetrahedron Lett. 1985. Vol. 26. №2. P. 131-134.

86. Elinson, M.N. Stereoselective electrochemical transformation of malonate and alkylidencyanoacetates into (E)-3-substituted 2-cyanocyclopropane-1,1,2-tricarboxylates / M.N. Elinson, S.K. Feducovich, Z.A. Starikova, A.N. Vereshchagin, P.A. Belyakov, G.I. Nikishin // Tetrahedron. 2006. Vol. 62. P. 3989-3996.

87. Элинсон, М.Н. Электрохимическая циклизация эфиров замещенных пропан-1,1,3,3-тетракарбоновых кислот в эфиры циклопропан-1,1,2,2-тетракарбоновых кислот / М.Н. Элинсон, С.К. Федукевич, Г.И. Никишин // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 228-230.

88. Allen, C.F.H. Infrared Absorption and Structure of Certain Derivatives of Cyclopropane / C.F.H. Allen, T.J. Davis, W.J. Humphlett, D.W. Stewart // J. Org. Chem. 1957. Vol. 22. P. 1291-1295.

89. Menn, J.-C. Obtention de cyclopropanes gem-dicarboxylate par cyclocondensation de carbanions bromo- et chloromalonate sur des accepteurs de Michaël / J.-C. Menn, A. Tallec, J. Sarrazin // Can. J. Chem. 1991. Vol. 69. P. 761-767.

90. Hart, H Two Unusual Reactions Encountered during the Devious Hydrolysis of 3,3-Dimethyl-1,1,2,2-tetracyanocyclopropane to the Corresponding Tetracarboxylic Acid / H. Hart, F. Freeman // J. Am. Chem. Soc. 1963. Vol. 85. 1161-1165.

91. Hart, H. Further Hydrolytic Studies on Tetracyanocyclopropanes / H. Hart, F. Freeman // J. Org. Chem. 1963. Vol. 28. P. 2063-2065.

92. Buchta, E. 1'-5'-Di-tosyloxymethyl-spiro(cyclohexan-1.6'-[3]oxabicyclo-[3.1.0]hexan) und 1.1-Diisopropenyl-cyclopentan / E. Buchta, W. Merk // J. Liebigs Ann. Chem. 1966. Vol. 695. P. 34-41.

93. Kötze A. Zur Kenntnis tricarboxyclischer Verbindungen / A. Kötze // J. Praktische Chemie (Leipzig). 1907. Vol. 2. P. 433-516.

94. Lindahl, K.-F. Carbene induced rearrangement products from two furoquinolinone scaffolds / K.-F. Lindahl, A. Carroll, R.J. Quinn, J.A. Ripper // J. Heterocyclic Chemistry. 2010. Vol. 47. № 4. P. 998-1003.

95. Buchner, E. Ueber trans-1,2,3-Trimethyltricarbonsäure (Cyclopropan-1,2,3-trimethyltrisaure) / E. Buchner, H. Witter // J. Liebigs Ann. Chem. 1895. Vol. 284. P. 219-226.

96. Ing, H.R. Studies in the Configuration of α,α' -Dibromodibasic Acids. Part III. The α,α' -Dibromosuccinic Acids / H.R. Ing, W.H. Perkin // J. Chem. Soc. 1924. Vol. 125. P. 1814-1830.

97. Griffin G.W. Photocyclization of propenes to cyclopropanes novel Phenyl and hydrogen migrations in π,π^* systems / G.W. Griffin, A.F. Marcantonio, H. Kristinsson, R.S. Petterson, C.S.Irving // Tetrahedron Lett. 1965. № 34. P. 2951-2958.

98. Schacherl G. Ueber die Synthese einer neuen vierbasischen Säure und einer Isomeren der Aconitsäure / G. Schacherl // J. Liebigs Ann. Chem. 1885. Vol. 229. P. 89-101.

99. Вардапетян, А.А. Алкилирование СН-кислот этил-а-бромакрилатом и его производными / А.А. Вардапетян, Д.С. Хачатрян, Г.А. Паносян, Н.М. Морлян // Журн. органич. хим. 1986. Т. 22. Вып. 11. С. 2262-2270.

100. Феофилактов, В.В. К вопросу о конденсации пировиноградной кислоты с формальдегидом в присутствии серной кислоты. Статья II О так называемой «тетраметилен-диоксалиловой (1,3) кислоте // Журнал русского физ.-хим. общ. ч. хим. 1929. Т.61. №7. С. 1154-1176.

101. Hedge, J.A. Some Applications of Isopropylidene Malonate and Its Derivatives to the Synthesis of Cyclic Compounds / J.A. Hedge, C.W. Kruse, H.R. Snyder // J. Org. Chem. 1961. Vol.26. № 8. P.992-997.

102. Gautam, R.K. Studies in the cyclohexane series. Part XXI. Synthesis of 5,6-dimethylspiro[2.5]octane-1,2- and 6,7-dimethylspiro[3.5]nonane-1,3-dicarboxylic acids / R.K. Gautam, G.S. Saharia // Journal of the Institution of Chemists (India). 1979. Vol. 51. №1. P. 25-28.

103. Errera, G. Wirkung der Halogene sowie des Bromcyanessigesters auf Natriumcyanessigester / G. Errera, F. Perciabosco // Chem. Ber. 1901. Vol. 34. P.3704-3717.

104. Errera, G. Wirkung der Halogene auf Natriumcyanessigester / G. Errera, F. Perciabosco // Chem. Ber. 1900. Vol. 33. P. 2976-2981.

105. Elinson, M.N. Stereoselective electrochemical transformation of alkylidencyanoacetates and malonate into (E)-3-substituted 2-cyanocyclopropane-1,1,2-tricarboxylates / M.N. Elinson, S.K. Feducovich, Z.A. Starikova, O.S. Olessova, A.N. Vereshchagin, G.I. Nikishin // Tetrahedron Lett. 2000. Vol. 41. № 25. P. 4937-4941.

106. Щепин, В.В. Реакция цинкорганических реагентов, образованных из диалкиловых эфиров диброммалоновой кислоты и цинка, с динитрилами 2-арилметилмалоновой кислоты и метиловым эфиром 3-арил-2-цианопропеновой кислоты / В.В. Щепин, Ю.Г. Степанян, П.С. Силайчев, М.И. Кодесс // Журн. общей химии. 2006. Т. 76. №12. С. 2008-2010.

107. Kawai, D. Cyclopropanation Mediated by Lithium Iodide of Electron-Deficient Alkenes with Activated Dibromomethylene Compounds / D. Kawai, K. Kawasumi, T. Miyahara, T. Yirashita, S. Araki // *Tetrahedron*. 2009. Vol. 65. № 50. P. 10390-10394.

108. Birch, S.F. The Formation and Stability of spiro-Compounds. Part VI. New Derivatives of cycloPropane and cycloHexanespirocyclopropane / S.F. Birch, W.H. Gough, G.A.R. Kon // *Journ. Chem. Soc.* 1921. Vol. 119. P. 1315-1328.

109. Каденцев В.И., Стомакин А.А., Колотыркина Н.Г., Чижов О.С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1995. № 9. P. 1767-1773.

110. Elinson, M.N. Electrochemical Transformation of Cyanoacetic Ester and Aldehydes into 3-Substituted 1,2-Dicyanocyclopropane-1,2-dicarboxylates / M.N. Elinson, T.L. Lizunova, B.I. Ugrak, M.O. Dekaprilevich, G.I. Nikishin, Y.T. Struchkov // *Tetrahedron Lett.* 1993. Vol. 34. №36. P. 5795-5798.

111. Huisgen, R. The Astounding Reaction of Diazomethane with Dimethyl 2,3-dicyanofumarate / R. Huisgen, A. Mitra, J.R. Moran // *Heterocycles*. 1986. Vol 24. №9. P. 2429-2436.

112. Huisgen, R. Überraschungen bei der Umsetzung des 2,3-Dicyanfumarsäure-dimethylesters mit Diazomethan / R. Huisgen, A. Mitra, J.R. Moran // *Chem. Ber.* 1987. Vol. 120. P. 159-169.

113. Huisgen, R. Cycloadditions of Dialkyl Thioketone-S-Methylides / R. Huisgen, G. Mloston // *Tetrahedron Lett.* 1989. Vol. 30. № 50. P. 7041-7044.

114. Giera, H. Massive Steric Hindrance in Two “Thiocarbonyl Ylides»: Cycloadditions with Tetra-Acceptor-Substituted Ethylenes via Zwitterionic Intermediates / H. Giera, R. Huisgen, E. Langhals, K. Polborn // *Helvetica Chimica Acta*. 2002. Vol. 85. P. 1523-1545.

115. Huisgen, R. 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanethione S-methylide, a highly hindered thiocarbonyl ylide: two-step cycloadditions / R. Huisgen, H. Giera, K. Polborn // *Tetrahedron*. 2005. Vol. 61. P. 6143-6153.

116. Tinant, B. Captodative Substitution and Cyclopropane Geometry. Part 5. X-Ray Structure of Five New Compounds and Asymmetry Parameters of the Substituents / B. Tinant, S. Wu, J.-P. Declercq, M.V. Meerssche, W. Masamba, A.D. Mesmaeker, H.G. Viehe // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2. 1988. P. 1045-1052.

117. Элинсон, М.Н. Электрохимическая трансформация циануксусного эфира и алкилиден циануксусных эфиров в эфиры 3-замещенных 1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоновых кислот / М.Н. Элинсон, С.К. Федукевич, С.Г. Бушуев, Д.В. Пашенко, Г.И. Никишин // *Изв. АН. Сер. хим.* 1998. Т. 6. С. 1165-1168.

118.Элинсон, М.Н. Электрохимическое превращение эфиров алкилденциануксусных кислот в эфиры замещенных 1,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоновых кислот. / М.Н. Элинсон, С.К. Федукovich, Т.Л. Лизунова, Г.И. Никишин // Изв. АН. Сер. хим. 1999. Т. 8. С. 1546-1549.

119.Mloston, G. Reactions of sterically hindered tetrasubstituted thiocarbonyl ylide with acceptor-substituted ethylenes; regioselectivity and stereochemistry / G. Mloston, R. Huisgen, H. Giera // Tetrahedron. 2002. Vol. 58. P. 4185-4193.

120.Вульфсон, Н.С. Взаимодействие бромциануксусного эфира с ароматическими альдегидами в условиях реакций Реформатского и Видеквиста / Н.С. Вульфсон, Ф.Г. Журина, Л.Б. Сенявина // Доклады АН СССР, химия. 1964. Т.157. №3. С. 603-606.

121.Kingsbury C.A. 3JCH Coupling constants in oxiranes, thiiranes, and cyclopropanes/ C.A. Kingsbury, D.L. Durhum, R. Hutton // J. Org. Chem. 1978. Vol. 43. №25. P.4696-4700.

122.Журина, Ф.Г. Взаимодействие бромциануксусного эфира с ароматическими альдегидами в условиях реакции Реформатского и Видеквиста. III. / Ф.Г. Журина, Н.С. Вульфсон // Журн. органич. хим. 1965. Т3. №3. С. 504-506.

123.Westoo, G. Cyclopropanes. IV. Isomerization of 1,1-dimethyl-2,3-dicyano-2-ethoxycarbonyl-3-cyclopropanecarboxamide / G. Westoo // Acta Chem. Scand. 1959. Vol. 13. №4. P.689-691.

124.Elinson, M. N. Electrocatalytic multicomponent cyclization of an aldehyde, malononitrile and a malonate into 3-substituted-2,2-dicyanocyclopropane-1,1-dicarboxylate – the first one-pot synthesis of a cyclopropane ring from three different molecules / M.N. Elinson, S.K. Feducovich, A.N. Vereshchagin, S.V. Gorbunov, P.A. Belyakov, G.I. Nikishin // Tetrahedron Lett. 2006. Vol.47. P. 9129-9133.

125.Верещагин, А.Н. Электрокаталитическая многокомпонентная циклизация ароматических альдегидов, малононитрила и малонатов в 3-замещенные 2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоксилаты / А.Н. Верещагин, М.Н. Элинсон, А.С. Дорофеев, Г.И. Никишин // Изв. АН. Сер. хим. 2009. Т. 5. С. 883-888.

126.Russo, A. Synthesis of activated cyclopropanes by an MIRC strategy: An enantioselective organocatalytic approach to spirocyclopropanes / A. Russo, S. Meninno, C. Tedesco, A. Lattanzi // Europ. J. Org. Chem. 2011. №26. P. 5096-5103.

127.Элинсон, М.Н. Стереоселективная электрокаталитическая циклизация эфиров 3-замещенных 2,2-дицианоциклопропан-1,1-дикарбоновых кислот в эфиры 6-замещенных (1R,5R,6R)*-4,4-диалокси-2-оксо-5-циано-3-азабицикло[3.1.0]гексан-1-карбоновых

кислот / М.Н. Элинсон, С.К. Федукович, З.А. Старикова, А.Н. Верещагин, П.А. Беликов, С.В. Горбунов, Г.И. Никишин // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 1. С. 102-107.

128. Maghsoodlou, M.T. Highly stereoselective construction of functionalized cyclopropanes from the reaction between acetylenic esters and C–H acids in the presence of triphenylarsine / M.T. Maghsoodlou, S.M.H. Khorassani, R. Heydari, F.R. Charati, N. Hazeri, M. Lashkari, M. Rostamizadeh, G. Marandi, A. Sobolev, M. Makha // *Tetrahedron Lett.* 2009. Vol.50. № 31. P. 4439-4442.

129. Abdallah H. Le Dimethyl Acetal du diazoacetaldehyde une Nouvelle Voie D'Acces aux Cyclopropanes Aldehydes et aux Formyl pyrazoles / H. Abdallah, R. Gree // *Tetrahedron Letters.* 1980. Vol. 21. P. 2239 – 2242.

130. Abdallah H. Synthese de cyclopropanes electrophiles a fonction aldehyde libre ou masque / H. Abdallah, R. Gree, R. Carrie // *Can. J. Chem.* 1983. Vol. 61. P. 217-223.

131. Ibrahem I. One-pot organocatalytic domino michael/ α -alkylation reactions: Direct catalytic enantioselective cyclopropanation and cyclopentanation reactions / I. Ibrahem, G. Zhao, R. Rios, J. Vesely, H. Sunden, P. Dziedzic, A. Cordova // *Chemistry-A Europ. Journ.* 2008. Vol. 14. №26. P. 7867-7879.

132. Rios R. A simple organocatalytic enantioselective cyclopropanation of $\alpha\beta$ -unsaturated aldehydes / R. Rios, H. Sunden, J. Vesely, G. Zhao, P. Dziedzic, A. Cordova // *Advanced Synthesis and Catalysis.* 2007. Vol. 349. №7. P. 1028-1032.

133. Adembri G.G. Trans-cis Alkene isomerization: ring closure to cyclopentenones / G.G. Adembri, C. Anselmi // *Gazzetta Chimica Italiana.* 1983. Vol. 113. №7/8. P. 489-492.

134. Ohkata, K. Syntheses of 1,1,2,2-Tetraacylcyclopropane Derivatives by Photochemical Rearrangement of 2,2,4-Triacyl-2,3-dihydrofurans / K. Ohkata, T. Sakai, Y. Kubo, T. Hanafusa // *J. Org. Chem.* 1978. Vol. 43. №15. P. 3070-3071.

135. Celli, A.M. 1,1,2,2-tetraacetylcyclopropane: a versatile source of heterocyclic and homocyclic derivatives / A.M. Celli, L.R. Lampariello // *Gazzetta Chimica Italiana.* 1983. Vol. 113. № 7/8. P 427-432.

136. El-Shafei, A.K. Synthesis of some new spiro(pyran-4,2'-benzoxazol)derivatives / A.K. El-Shafei, A.M. M.El-Shafei, E.A. Ahmed // *Synthesis.* 1994. P. 152-154.

137. El-Sayed, A.M. Utility of α -oxoketen dithioacetal in organic synthesis: synthesis of some new spiro (pyran-4,2'-benzothiazole) derivatives // A.M. El-Sayed, A.M. M.El-Saghier, M.A.A. Mohamed, A.K. El-Shafei // *Gazzetta Chimica Italiana.* 1997. Vol. 127. P. 605-608.

138. White, D.R. Generation of Darzens Intermediates by Conjugate Addition / D.R. White // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975. P. 95-96.

139. Le Menn, J.C. Obtention d'isoxazolines N-oxyde et de dihydrofuranes par cyclocondensation de carbanions bromo et chloromalonate sur des accepteurs de Michael / J.C. Le Menn, J. Sarrazin, A. Tallec // Bull. Soc. Chim. France. 1991. Vol. 128. P. 562-565.

140. Mattsson, O.H. Intramolecular Oxidative Coupling in Methylene-bis-1,3-cyclohexanediones with Iron (III) hexacyanoferrate (III) / O.H. Mattsson, C.A. Wachtmeister // Acta Chem. Scand. 1968. Vol. 22. № 1. P. 79-87.

141. Mattsson, O.H. Ring Opening Reactions of Dispiro[5.0.5.1.]trideca-1,5,8,12-tetraone. III. Reactions with Formic and Acetic Acid / O.H. Mattsson, G. Sundström // Acta Chem. Scand. 1970. Vol. 24. № 10. P. 3563-3566.

142. Mattsson, O.H. Ring Opening Reactions of Dispiro[5.0.5.1.]trideca-1,5,8,12-tetraone. IV. Reactions with Chloride, Bromide, and Iodide Iones / O.H. Mattsson, G. Sundström, C.A. Wachtmeister // Acta Chem. Scand. 1971. Vol. 25. № 1. P. 206-210.

143. Mattsson, O.H. Ring Opening Reactions of Dispiro[5.0.5.1.]trideca-1,5,8,12-tetraone. I. Reactions with Methanol and Ethanol / O.H. Mattsson, G. Sundström, C.A. Wachtmeister // Acta Chem. Scand. 1970. Vol. 24. P. 2219-2224.

144. Mattsson, O.H. Mass Spectra of Some Cyclic β -Diketones / O.H. Mattsson // Acta Chem. Scand. 1968. Vol. 22. P. 2479-2492.

145. Ito, S. The photochemical SO extrusion of 2,2,4,4-tetraacylthietane 1-oxides / S. Ito, J. Mori // Bull. Chem. soc. Jap. 1978. Vol. 51. № 11. P. 3403-3404.

146. Schank, K. "2,2'-Bisdimedonyliden" – ein neues elektrophiles olefin / K. Schank, M. Fünfrohen // Chem. Ber. 1992. Vol. 125. P. 675-677.

147. Ohkata, K. Syntheses and Reactions of 1,1,2,2-Tetraacylcyclopropanes / K. Ohkata, T. Sakai, Y. Kubo, T. Hanafusa // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974. P. 581-582.

148. Rădulescu, D. Über die Stabilität der Spirane XVIII. Mitt über die Spirane / D. Rădulescu, V. Georgescu // Bull. Societatei de Stiinte din Cluj. 1926. Vol. 3. P. 150-159 (Chem. Zentralbl. 1927. Vol. 98. P. 1455-1456).

149. Ogawa, T. Reaction of Stabilized Bismuthonium Ylides with Aldehydes. A Novel Reaction Mode of the Heaviest Group V Element Ylide / T. Ogawa, T. Murafuji, H. Suzuki // Chem. Lett. 1988. P. 849-852.

150. Oda, M. Syntheses of 2-diazo-4-cyclopentene-1,3-dione and 2-diazo-4,6-cycloheptadiene-1,3-dione. A marked difference in the degree of resonance contribution of the canonical forms / M. Oda, M. Kasai, Y. Kitanara // Chem. Lett. 1977. P. 307-310.

151.Щепин, В.В. Изучение взаимодействия цинкорганических реагентов, образованных из алкиловых эфиров диброммалоновой кислоты и цинка, с производными 2-арилметилендлан-1,3-диона и 5-арилметилен-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона / В.В. Щепин, Ю.Г. Степанян, П.С. Силайчев // Журн. общей химии. 2008. Т. 78. № 5. С. 787-790.

152.Schönherg, A. Über nicht katalysierte Aldol-Additionen an hydratbildenden Keto-Carbonylverbindungen / A. Schönherg, E. Singer // Chem. Ber. 1970. Vol. 103. P. 3871-3884.

153.Wang, G.-W. Selective Formation of Spiro Dihydrofurans and Cyclopropanes Through Unexpected Reaction of Aldehydes with 1,3-Dicarbonyl Compounds / G.-W. Wang, J. Gao // Org. Lett. 2009. Vol. 11. № 11. P. 2385-2388.

154.Boyle, P.H. Reaction of 2-Methyl-1,4-naphthoquinone and its 3-Substituted Derivatives with Active Methylene Group Anions and with Diazo Compounds / P.H.Boyle, M.J.O'Mahony, C.J.Cardin // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1984. P. 593-601.

155.Jones, G. Annulation of Pyridine as a Route to Quinolines, Isoquinolines, and Cycloheptapyridines / G. Jones, R.K. Jones // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1973. P. 26-32.

156.Maruyama, K. Photochemical Reaction of 2,3-Dihydro-2,3-methano-1,4-naphthoquinone Derivatives. Three Different Types of Reaction / K. Maruyama, S. Tanioka // J. Org. Chem. 1978. Vol. 43. № 2. P. 310-315.

157.Buchanan, G.L. Tropolones. Part IX. 2:3-Dihydro-2:3-methylene-1:4-naphthaquinone / G.L. Buchanan, J.K. Sutherland // J. Chem. Soc. 1956. P. 2620-2628.

158.Becker, H.D. Quinone Dehydrogenation. IV. One-Electron Oxidations with 2,3-Dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone / H.D. Becker // J. Org. Chem. 1969. Vol.34. №5. P. 1203-1210.

159.Becker, H.D. On the Reaction of Diazomethane with 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone. Formation and Crystal Structure Analysis of 2,5-Diacetoxy-3,4-dichlorocyclohepta-1,3,5-triene-1,6-dicarbonitrile / H.D. Becker, B.W. Skelton, A.H. White // Aust. J. Chem. 1981. Vol.34. P. 2189-2193.

160.Oshima, T. Structural effects in the reactions of diazoalkanes with 2,3-dichloro-5,6-dicyano-benzoquinone / T. Oshima, T. Nagai // Bull. Chem. Soc. Jap. 1986. Vol. 59. № 12. P. 3865-3869.

161.Shingaki, T. Reaction of 9-diazofluorene with 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone : the structure and the behaviors of the resulting produkt / T.Shingaki, H.Kuma, Y.Kushi, T.Nagai // Bull. Chem. Soc. Jap. 1989. Vol.62. № 2. P.444-450.

162. Eberle, M. Thioalkylation of Meldrum's Acid: Protected Alkylidene Derivatives of Isopropylidene Malonate / M. Eberle, R.C. Lawton // *Helvetica Chimica Acta*. 1988. Vol. 71. P. 1974-1982.

163. Elinson, M.N. The first example of the cascade assembly of a spirocyclopropane structure: direct transformation of benzylidenemalononitriles and N,N'-dialkylbarbituric acids into substituted 2-aryl-4,6,8-trioxo-5,7-diazaspiro[2.5]octane-1,1-dicarbonitriles / M.N. Elinson, A.N. Vereshchagin, N.O. Stepanov, T.A. Zaimovskaya, V.M. Merkulova, G.I. Nikishin // *Tetrahedron Lett.* 2010. Vol. 51. P. 428-431.

164. Henning, L. Zur Reaction von "Pyrazolonblou" mit Diazamethan / L. Henning, R. Haessner, K. Rissanen // *J. Prakt. Chem.* 1989. Vol. 331. № 4. P. 584-590.

165. Вульфсон, Н.С. Взаимодействие бромциануксусного эфира с ароматическими альдегидами в условиях реакции Реформатского и Видеквиста II. Гидролиз 2,3-дициано-2,3-дикарбоэтокси-1-арилциклопропанов / Н.С. Вульфсон, Ф.Г. Журина, Л.В. Сениявина // *Журн. органич. хим.* 1967. Т. 3, вып. 2. С. 341-345.

166. Guareschi, I. Synthesen von Glutar- und Trimethyenderivaten / I. Guareschi, E. Grande // *Atti R. Accad. delle Scienze di Torino*. 1900. Vol. 34, 18/6 (*Chem. Zentralbl.* 1899. Vol. 70. P. 439-440).

167. Sircar, S.S.G. The Influence of Groups and Associated Rings on the Stability of Certain Heterocyclic Systems. Part III. The Substituted Paraconic Acids / *J. Chem. Soc.* 1927. P. 1257-1259.

168. Guareschi, I. Synthesen von Pyridin- u. Trimethylenpyrrolverbindungen / I. Guareschi // *Memorie della R. Accad. delle Scienze di Torino*. 1900. Vol. 50 (2) 18/11 (*Chem. Zentralbl.* 1901. Vol. 72. № 1. P. 577-582).

169. Ghiglieno, M. Über einige neue Trimethylenpyrrollderivate. I. / M. Ghiglieno // *Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino*. 1910. Vol. 45, 13/2 (*Ghiglieno Chem. Zentralbl.* 1910. Vol. 81. № 2. P. 806).

170. Ghiglieno, M. Über einige neue Trimethylenpyrrollderivate. II. / M. Ghiglieno // *Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino*. 1910. Vol. 45, 13/2 (*Ghiglieno Chem. Zentralbl.* 1910. Vol. 81. № 2. P. 806-807).

171. Guareschi, I. Synthesen von Glutar und Trimethylderivaten / I. Guareschi, E. Grande // *Atti della Accademia delle Scienze di Torino, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali*. 1899. Vol. 34, P. 925 (*Chem. Zentralbl.* 1899. Vol. 70. № 2. P. 439-440).

172. Birch, S.F. The Formation and stability of spiro-Compounds. Part I X. The Influence on Stability of Groups of High Molecular Weight / S.F. Birch, J.F. Thorpe // *J. Chem. Soc.* 1922. Vol. 121. P. 1821-1837.

173. Peano, E. Einige Derivate des Diäthylketons / E. Peano // Atti R. Accad. delle Scienze di Torino. 1900. Vol. 36 2/12 (Chem. Zentralbl. 1901. Vol. 72. № I. P. 582).

174. Guareschi, I. Einige neue Derivate der Cyclohexanone / Atti R. Accad. delle Scienze di Torino. 1910-1911. Vol. 46. 23/4. P. 662 (Chem. Zentralbl. 1911. Vol. 82. № II. P. 361-362).

175. Squintani, V. Some Derivatives of Cyclohexanone and of the Three Methylcyclohexanones / V. Squintani // Atti della Accademia delle Scienze di Torino, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche Naturali. 1913. Vol. 48. P. 675-686.

176. Guareschi, I. Einige neue Derivate der Cyclohexanone / I. Guareschi // Delle Scienze di Torino. 1910-1911. Vol. 46. 23/4. P. 662 (Chem. Zentralbl. 1911. Vol. 82. № 2. P. 361-362).

177. Saharia, G.S. Cycloheptane series. VI. Synthesis of spiro[6.2]nonane-1,2- and spiro[6.3]decane-1,3-dicarboxylic acids / G.S. Saharia, B.R. Sharma // Acta Physica et Chemica. 1968. Vol. 14. №3-4. P. 109-116.

178. Minozzi, A. Syntheses of new glutaric-acid and trimethylene derivatives / A. Minozzi // Gazzetta Chimica Italiana. 1900. Vol. 30. № 1. P. 265-278.

179. Guareschi, I. A general reaction for ketones / I. Guareschi // Gazzetta Chimica Italiana. 1918. Vol. 48. № 2. P. 83-98.

180. Leduc, M. Action du Phosphite de triphenyle sur les α , α' -dicyano α , α' -dibromoglutarimides et α -cyano- α -bromosuccinimides / M. Leduc, M.F. Chasle, A. Foucaud // Tetrahedron Lett. 1970. №18. P. 1513-1516.

181. Pommeret-Chasle, M.F. Action des Phosphites d'aryle, phenylphosphonite de diphenyle et diphenyl phosphinite de phenyl sur les α -halo α -cyanosuccinimides et les $\alpha\alpha'$ -dihalo $\alpha\alpha'$ -dicyanoglutarimides / M.F. Pommeret-Chasle, A. Foucaud, M. Leduc, M. Hassairi // Tetrahedron. 1975. Vol. 31. P. 2775-2780.

182. Pommeret-Chasle, M.F. Reactions des derives du phosphore trivalent avec les composés à halogène positif-V. α -cyano- α -haloimides, α -cyano- α -halolactames et phosphites d'alcoyle, phenylphosphonite de diméthyle et diphenylphosphinite de méthyle / M.F. Pommeret-Chasle, M. Leduc, A. Foucaud, M. Hassairi, E. Marchand // Tetrahedron. 1973. Vol. 29. P. 1419-1427.

183. Gadreau, C. Action des phosphoranes sur les nitriles actives. Formation d'imino-phosphoranes et imino-phosphoranes transposés / C. Gadreau, A. Foucaud // Tetrahedron. 1977. Vol. 33. P. 1273-1478.

184. Щепин, В.В. Реакция цинкорганических реагентов, образованных их диалкиловыми эфирами диброммалоновой кислоты и цинка, с

амидами 3-арил-2-цианпропеновой кислоты. / В.В. Щепин, П.С. Силайчев, Ю.Г. Степанян, М.И. Вахрин // Журн. общей химии. 2006. Т. 76. Вып. 6. С. 981-982.

185.Щепин, В.В. Синтез 3-замещенных этиловых эфиров 6-арил-2,4-диоксо-5-циано-3-азабигло[3.1.0]гексан-1-карбоновой кислоты на основе модифицированной реакции Реформатского / В.В. Щепин, П.С. Силайчев // Химия гетероциклических соединений. 2005. Т. 41. № 12. С. 1870-1871.

186.Щепин, В.В. Реакции цинкорганических реагентов приготовленных из броммалонового эфира и цинка с первичными амидами 3-арил-цианпропеновой кислоты / В.В. Щепин, П.С. Силайчев, Ю.Г. Степанян, Н.Ю. Русских, М.И. Вахрин, М.А. Ежикова, М.И. Кодекс // Журн. органич. химии. 2006. Т. 42. № 11. С. 1639-1642.

187.Wang, H. Stereoselective synthesis of 2-carbamoyl-2-cyanocyclopropanecarboxylates by tandem oxidative cyclization and neighboring group-assisted decarboxylation / H. Wang, R. Fan // J. Org. Chem. 2010. Vol. 75. № 20. P. 6994-6997.

188.Щепин, В.В. Взаимодействие цинкорганических реагентов, образованных из $\alpha\alpha$ -дибромкарбонилсодержащих соединений и цинка, с динитрилами 3-(фенилвинил)метилмалоновой кислоты и первичными амидами 3-(фенилвинил)-2-цианпропеновой кислоты / В.В. Щепин, Ю.Г. Степанян, С.В. Ромашов, П.С. Силайчев // Журн. общей химии. 2008. Т. 78. № 6. P. 956-960.

189.Gadreau, C. Preparation and Hydrolysis of Acyliminotriphenylarsoranes; A New , Mild Method for the Hydrolysis of Nitriles / C.Gadreau, A.Foucaud, P.Merot // Synthesis. 1981. №1. P.73-74.

190.Щепин, В.В. Реакция цинкорганических реагентов, образованных из диалкиловых эфиров диброммалоновой кислоты или метиловых эфиров 4,4-дибром-3-оксоалкановых кислот и цинка, с амидами 2-оксохромен-3-карбоновой кислоты / В.В. Щепин, Ю.Г. Степанян, П.С. Силайчев, М.И. Вахрин // Журн. общей химии. 2006. Т. 76. №6. С. 984-987.

191.Wang, Y. Stereospecific synthesis of trifluoromethyl-substituted polyfunctionalized cyclopropanes / Y. Wang, X. Zhao, Y. Li, L. Lu // Tetrahedron Lett. 2004. Vol. 45. P. 7775-7777.

192.Ivanova, O.A. [3+2] Cycloaddition of diazocarbonyl compounds to 1,1-dinitroethenes: Synthesis of functionalized gem-dinitrocyclopropanes / O.A. Ivanova, E.M. Budyna, E.B. Averina, T.S. Kuznetsova, Yu.K. Grishin, N.S. Zefirov // Synthesis. 2007. №13. P. 2009-2013.

193.Berestovitskaya, V.M. Phosphorylated Bromonitroethene in the Reactions with NH-and CH-acids / V.M. Berestovitskaya, L.I. Deiko,

J.E. Botata, V.V. Perekalin // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. 1996. Vol. 111. P. 122.

194. McIntosh, J. M. Phase-transfer catalyzed synthesis of activated cyclopropanes / J.M. McIntosh, H. Khalil // Can. J. Chem. 1978. Vol. 56. P. 2134-2138.

195. Guervenou, J. On the synthesis of ($\pm$) ethyl 2,2-bis(diethoxyphosphoryl)-cyclopropane carboxylates / J. Guervenou, H. Couthon-Gourvès, J.-P. Gourvès, B. Corbel // Synthetic Comm. 2002. Vol. 32. № 10. P. 1543-1548.

196. Yuan, C. Studies on organophosphorus compounds; LI. A new and facile route to 2-substituted 1,1-cyclopropanediylbis(phosphonic acids) / C. Yuan, C. Li, Y. Ding // Synthesis. 1991. P. 854-857.

197. Hiroi, K. Stereocontrolled asymmetric synthesis of optically active acylcyclopropane derivatives by Michael additions of brommalonate to chiral α -acylvinyl sulfoxides / K. Hiroi, Y. Arinaga // Chem. Pharm. Bull. 1994. Vol. 42. № 4. P. 985-987.

198. Brebion, F. Highly Diastereoselective Conjugate Addition to Alkylidene Bis(Sulfoxides): Asymmetric Synthesis of (+)-erythro-Roccellic Acid / F. Brebion, B. Delouvri, F. Najera, L. Fensterbank, M. Malacria, J. Vaissermann // Angew. Chem. 2003. Vol. 115. P. 5500-5503.

199. Brebion, F. Highly Diastereoselective Michael Additions onto Dienyl Bis-Sulfoxides / F. Brebion, J.P. Goddard, L. Fensterbank, M. Malacria // Synthesis. 2005. № 14. P. 2449-2452.

200. Wedel, T. Alkylidene[1,3]dithiolane-1,3-dioxides as potent Michael-type acceptors / T. Wedel, J. Podlech // Synlett. 2006. №13. P. 2043-2046.

201. Bornatsch, W. Elektrochemischer Zugang zu 4a,8a-Homonaphthodichinon / W. Bornatsch, E. Vogel // Angew. Chem. 1975. Vol. 87. № 11. P. 412-413.

202. Williams, R.V. Unexpected stereoselectivity in the Weiss-Cook condensation of dimethyl 1,3-acetonedicarboxylate with pentane-2,3-dione / R.V. Williams, V.R. Gadgil, A. Vij, J.M. Cook, Q. Huang, G. Kubiak // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1997. №9. P. 1425-1428.

203. Williams, R.V. The Search for Homoaromatic Semibullvalenes. 5. 1,5-Dimethyl-2,4,6,8-semibullvalenetetracarboxylic Dianhydride / R.V. Williams, V.R. Gadgil, K. Chauhan, L.M. Jackman, E. Fernandes // J. Org. Chem. 1998. Vol. 63. P. 3302-3309.

204. Compner, R. Semibullvalenetetracarbonsiiureester: Modelle für Moleküle mit bishomoaromatischem Grundzustand / R. Compner, M.-L. Schwarzensteiner // Angew. Chem. 1982. Vol. 94. № 6. P. 447-448.

205. Miller, L.S. Semibullvalenes. 1. Synthesis and Crystal Structure of 1,5-Dimethyl-2,4,6,8-tetrakis(carbomethoxy)tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa-3,6-

diene-A Donor-Acceptor-Substituted Semibullvalene / L.S. Miller, K. Grohmann, J.J. Dannenberg // J. Am. Chem. Soc. 1981. Vol. 103. P. 6249-6251.

206.Düll, B. Synthese und Reaktionen der ersten zweifach überbrückten Fissellane / B. Düll, K. Müllen // Chem. Ber. 1994. Vol. 127. P.881-885.

207.Win, W.W. 2,4,6,8-Tetracarbomet hoxybarbaralane / W.W.Win, K.G.Grohmann, L.Todaro // J. Org. Chem. 1994. Vol. 59. P. 2803-2808.

208.Lippert, A.R. Synthesis of Phototrappable Shape-Shifting Molecules for Adaptive Guest Binding / A.R. Lippert, A. Naganawa, V.L. Kelesian, J.W. Bode. J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. № 44. P. 15790-15799.

209.Lippert, A.R. Synthesis of Oligosubstituted Bullvalones: Shapeshifting Molecules Under Basic Conditions / A.R. Lippert, J. Kaebamrungs, J.W. Bode // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. № 46. P. 14738-14739.

210.Каюкова, О.В. Синтез 6,6-диалкил-4,8-дтоксо-5,7-диоксаспиро[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов и тетрацианоциклопропанкарбоновой кислоты / О.В. Каюкова, Я.С. Каюков, А.Н. Николаев, О.Е. Насакин // Журн. органич. химии. 2004. Т.40. Вып. 9. С. 1429-1430.

211.Каюкова, О.В. Реакции 6,6-диалкил-5,7-диоксо-4,8-диоксаспиро[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов с О-нуклеофилами / О.В. Каюкова, Я.С. Каюков, А.Н. Николаев, О.В. Ершов, А.В. Еремкин, О.Е. Насакин // Журн. органич. химии. 2006. Т.42. Вып. 4. С. 607-611.

212.Lee, J.-Y. A New Synthetic Route to 1,1,2,2-Tetracyanocyclopropanes / J.-Y. Lee, H.K. Hall // J. Org. Chem. 1990. Vol. 55. P. 4963-4964.

213.Baldwin, J.E. Cycloadditions. XVI. On the Relative Selectivity of Carbomethoxycarbene and Carbomethoxynitrene in Cycloadditions with Toluene and t-Butylbenzene / J.E. Baldwin, R.A. Smith // J. Org. Chem. 1967. Vol. 32. P. 3511-3516.

214.Шевердов, В.П. Новый метод синтеза 1-замещенных 2,2,3,3-тетрацианоциклопропанов / В.П. Шевердов, О.В. Ершов, О.Е. Насакин, Е.В. Селюнина, И.Г. Тихонова, А.Н. Чернушкин, В.Н. Хрусталеv // Журн. общ. химии. 2000. Т.70. Вып.8. С. 1334-1336.

215.Бардасов, И.Н. Синтез 2,2,3,3-тетрацианоциклопропилкетонov и взаимодействие их с О-нуклеофилами / И.Н. Бардасов, О.В. Каюкова, Я.С. Каюков, О.В. Ершов, О.Е. Насакин, В.А. Тафеенко // Журн. органич. химии. 2009. Т.45. Вып. 9. С. 1341-1351.

216.Бардасов, И.Н. Новые препаративные методы синтеза 2,2,3,3-тетрацианоциклопропилкетонov / И.Н. Бардасов, О.В. Каюкова,

Я.С. Каюков, О.В. Ершов, О.Е.Насакин // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 45. Вып. 8. С. 1332-1334.

217.Бардасов, И.Н. Новый метод синтеза 3-ароилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов / И.Н. Бардасов, О.В. Каюкова, Я.С. Каюков, О.В. Ершов, О.Е. Насакин // Журн. органич. химии. 2007. Т. 43. Вып. 8. С. 1254-1255.

218.Каюков, Я.С. Синтез 2'-оксо-1,2,-дигидроспиро[циклопропан-1,3-индол]-2,2,3,3-тетракарбонитрилов / Я.С. Каюков, О.В. Каюкова, Е.С. Лаптева, И.Н. Бардасов, О.В. Ершов, О.Е. Насакин // Журн. органич. химии. 2006. Т. 42. Вып. 9. С. 1427-1429.

219.Para, A.J. The Reaction of Triethyl trans-1,2,3-Tricyanocyclopropane-1,2,3-tricarboxylate with Base. Formation of a Substituted Cyclopropane Anion Radical / A.J. Para // J. Org. Chem. 1968. Vol. 33. P. 2532-2534.

220.Mattsson, O.H. Formation of 1,1 bis(2,6-dioxo-4,4-dimethylcyclohexyl)-2-propanone from 1,3-dichloroacetone and its oxidative cyclisation with iron (III) hexacyanoferrate (III) / O.H. Mattsson, B. Sjöquist, C.A. Wachtmeister // Acta Chem. Scand. 1970. Vol. 24. № 9. P. 3326-3330.

221.Schank, K. Chemie freier cyclischer vicinaler Tricarbonyl-Verbindungen (1,2,3-Trione) Polare und Redox-Reaktionen von 1,2,3-Trionen mit Enaminen unterschiedlichen Typs – Neues über Oxonol-Farbstoffe, Radikale und Biradikale / K. Schank, R. Lieder, C. Lick, R. Glock // Helvetica Chimica Acta. 2004. Vol. 87. P. 869-923.

222.Morel, G. α -Phenylphosphonates vinyliques substituées en β par deux groupes électroattracteurs: Préparation et réactivité vis-à-vis de quelques nucléophiles / G. Morel, R. Seux, A. Foucaud // Bull. Soc. Chim. France. 1976. №1-2. P.177-183.

223.Morel, G. Action de quelques nucléophiles sur les phosphonates $(R'O)_2P(O)-C(C_6H_5)=C(CN)CO_2R$ / G. Morel, R. Seux, A. Foucaud, H. Normant // Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences, Série C: Sciences Chimiques. 1972. Vol. 275. P.629-632.

224.Anisimov, V.M. Hexacyanocyclopropane. Synthesis and structure/ V.M. Anisimov, A.B. Zolotoi, M.Y. Antipin, P.M. Lukin, O.E. Nasakin, Y.T. Struchkov // Mendeleev Commun. 1992. № 1. P.24-25.

225.Насакин, О.Е. О способах получения гексацианоциклопропана / О.Е. Насакин, П.М. Лукин, А.В. Садовой // Журн. органич. химии. 1993. Т. 29. № 9. С.1917.

226.Насакин, О.Е. Методы синтеза гексацианоциклопропана / О.Е. Насакин, П.М. Лукин, Е.В. Вершинин, А.Н. Лышиков // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 9. С. 1572-1573.

227. Coutts, R.T. Reaction of Sodium O-Nitrophenolates with Ethyl 2-bromo-2-cyanoacetate / R.T. Coutts, K.W. Hindmarsh // *Can. J. Chem.* 1986. Vol. 44. P. 2092-2094.

228. Felton, D.G.I. Some Reactions of Ethyl Cyanoacetate / D.G.I. Felton // *J. Chem. Soc.* 1955. P. 515-517.

229. Krapcho, A.P. The Thermal Decarboxylation of Sodium Trichloroacetate in the Presence of Active Hydrogen and Halogen Compounds / A.P. Krapcho, P.S. Huyffer // *J. Org. Chem.* 1963. Vol. 28. P. 2904-2905.

230. Papa, A.J. Oxidation of Active Hydrogen Compounds with 2-Chlorotetramethylguanidine / A.J. Papa // *J. Org. Chem.* 1966. Vol. 31. P. 1430-1433.

231. Golding, B.T. Formation of derivatives of cyclopropane by an oxidative cyclisation using nickel peroxide / B.T. Golding, D.R. Hall // *Chem. Commun.* 1970. P. 1574-1575.

232. Catteau, J.P. Reactivite des Yludes D'isoquinoleinium. Etude par Esca de la Reaction D'echange / J.P. Catteau, P. Karafiloglou, A. Lablache-Combier, N. Lethau, G. Surpateanu // *Tetrahedron.* 1976. Vol. 32. P. 461-465.

233. Wenzel, G. Ueber die einwirkung von halogen und schwefelkohlenstoff auf natriummethylenverbindungen / G. Wenzel // *Chem. Ber.* 1901. Vol. 34. P. 1043-1050.

234. Терпигорев, А.Н. Галогенирование сопряженных карбанионов четыреххлористым углеродом. Синтез α -галогенкарбонильных соединений / А.Н. Терпигорев, М.Б. Щербинин, А.Г. Базанов, И.В. Целинский // *Журн. органич. химии.* 1980. Т. 16. №12. С. 2545-2549.

235. Гуревич, А.И. Синтез некоторых ацилмалоновых эфиров / А.И. Гуревич, М.Н. Колосов, Г.С. Коннова, Л.Н. Наметкина, А.П. Прудникова // *Журн. органич. химии.* 1969. Т.5. № 10. С. 1766-1771.

236. Гуревич, А.И. Дегидрогалогенирование хлорциануксусного эфира / А.И. Гуревич, М.Н. Колосов, Г.С. Коннова // *Журн. органич. химии.* 1968. Т.4. №3. С. 588-590.

237. Yamada, Y. A. Convenient synthesis of dialkyl (E)-2,3-dicyanobutendioates / Y. Yamada, H. Yasuda // *Synthesis.* 1990. P. 768-770.

238. Griffin, G.W. cis- and trans-1,2,3-Tricyanocyclopropanes / G.W. Griffin, L.I. Peterson // *J. Org. Chem.* 1963. Vol. 28. № 11. С. 3219-3220.

239. Sadeh, T. Condensation of ethyl bromocyanoacetate under basic conditions / T. Sadeh, A. Berger // *Bull. Res. Council Israel.* 1958. Vol. 7A. P. 98-99.

240. Goldthwaite, N.E. On Substituted Benzhydrol Derivatives and Bromcyanacetic Ether / N.E. Goldthwaite // *Amer. Chem. J.* 1903. Vol. 30. P. 447-470.

241. Никишин, Г.И. Электрохимическая дегидротримеризация малонового эфира в эфир циклопропангексакарбоновой кислоты / Г.И. Никишин, М.Н. Элинсон, С.К. Федукovich // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 8. С. 1919-1920.

242. Элинсон, М.Н. Электрохимическая циклизация эфиров замещенных пропан-1,1,3,3-тетракарбоновых кислот в эфиры циклопропан-1,1,2,2-тетракарбоновых кислот / М.Н. Элинсон, С.К. Федукovich, Г.И. Никишин // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 1. Р. 228-230.

243. Элинсон, М.Н. Электрохимическая селективная тримеризация малоновых эфиров в эфиры пропан-1,1,2,2,3,3-гексакарбоновой кислоты в присутствии солей бромистоводородной кислоты / М.Н. Элинсон, С.К. Федукovich, Г.И. Никишин // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. Т. 38. № 2. Р. 352-355.

244. Lablache-Combier, A. Formation d'une azepine par reaction photochimique d'une ylure de cycloimmonium de type $N^+ - C^-$. / A. Lablache-Combier, G. Surpateanu // Tetrahedron Lett. 1976. Vol. 33. 3081-3082.

245. Seizo, T. Additions of selenoxides and selenium ylides to an electroneficient ethylene and acetylene / T. Seizo, A. Ryuji, K. Seizi // Bull. Chem. Soc. Jap. 1977. Vol. 6. P. 1641-1642.

246. Сиака, С. Этил пентацианоциклопропанкарбоксилат. Синтез, строение и взаимодействие с некоторыми нуклеофилами / С. Сиака, П.М. Лукин, О.Е. Насакин, В.Н. Хрусталеv, В.Н. Нестеров, М.Ю. Антипин, О.В. Пульхеровская // Журн. органич. хим. 1997. Т. 33. Вып. 6. С. 905-910.

247. Bien, S. Cyclopropanation of some Michael acceptors with thiophenium bis(methoxycarbonyl)methylides / S. Bien, M. Kapon, S. Gronowitz, A. Hornfeldt // Acta Chem. Scand. 1988. Vol. B42. P.166-174.

248. Wyatt, P. Synthesis and chemistry of enantiomerically pure 10,11-dihydrodibenzo[b,f]thiepienes/ P. Wyatt, A. Hudson, J. Charmant, A.G. Orpen, H. Phetmung // Org. Biomol. Chem. 2006. Vol. 4. P. 2218-2232.

249. Regan, T.H. Base-Catalyzed Ring Opening of Diethyl 1,1,2,2-Tetracyanocyclopropane-3,3-dicarboxylate / T.H. Regan // J. Org. Chem. 1962. Vol. 28. P. 2236-2237.

250. Сиака, С. Пентацианоциклопропанкарбоксамиды: синтез, строение и взаимодействие со спиртами и оксимами кетонов / С. Сиака, П.М. Лукин, О.Е. Насакин, М.Ю. Антипин, В.Н. Хрусталеv // Журн. органич. хим. 1999. Т. 35. Вып. 2. С. 288-293.

251. Сиака, С. Взаимодействие полицианоциклопропанов с гидро-иодидами аминов / С. Сиака, О.В. Каюкова, Я.С. Каюков, П.М. Лукин, В.Н. Хрусталеv, В.Н. Нестеров, М.Ю. Антипин // Журн. органич. хим. 1998. Т. 34. № 9. С.1330-1336.

252. Яшканова, О.В. 3,3-Диацетилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил. Два направления взаимодействия с нуклеофилами / О.В. Яшканова, О.Е. Насакин, Я.Г. Урман, В.Н. Хрусталеv, В.Н. Нестеров, М.Ю. Антипин, П.М. Лукин, Е.В. Вершинин // Журн. органич. хим. 1997. Т. 33. Вып. 4. С. 542-549.

253. Каюкова, О.В. 6,6-Диметил-4,8-диоксоспиро[2.5]октан-1,1,2,2-тетракарбонитрил в синтезе гетероциклических соединений. Синтез 2-*R*-окси-5-амино-3-дицианметиле-2-(3-*R*-оксикарбонил-2,2-диметил-пропил)-4-циано-2,3-дигидрофуранов и 2-(триарилфосфорандиил-амино)-7,7-диметил-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4*H*-хромен-3,3,4-трикарбонитрилов / О.В. Каюкова, П.М. Лукин, Я.С. Каюков, О.Е. Насакин, В.Н. Хрусталеv, В.Н. Нестеров, М.Ю. Антипин // Химия гетероцикл. соедин. 1998. №2. С. 170-181.

254. Яшканова, О.В. 3,3-Фталоилциклопропан-1,1,2,2-тетракарбонитрил. Синтез, строение и взаимодействие с нуклеофильными реагентами / О.В. Яшканова, О.Е. Насакин, Я.Г. Урман, В.Н. Хрусталеv, В.Н. Нестеров, М.Ю. Антипин, П.М. Лукин // Журн. органич. химии. 1997. Т. 33. Вып. 4. С. 533-541.

255. Döppa, D. Dicyanomethylene Compounds as Cyanation Reagents / D. Döppa, S. Jüschke, G. Henkel // Z.Naturforsch. 2002. Vol. 57b. P. 460-470.

256. Яшканова, О.В. 3-Метил-1-*R*-пиразол-2-ин-5-он-4-спироциклопропантетракарбонитрилы. Синтез, строение и взаимодействие со спиртами и оксимами кетонов / О.В. Яшканова, П.М. Лукин, О.Е. Насакин, Я.Г. Урман, В.Н. Хрусталеv, В.Н. Нестеров, М.Ю. Антипин // Журн. органич. химии. 1997. Т. 33. Вып. 6. С. 943-950.

257. Линдеман, С.В. Кристаллическая и молекулярная структура гексакарбометоксициклопропана / С.В. Линдеман, Ю.Т. Стручков, М.Н. Элинсон, С.К. Федукoвич, Г.И. Никишин // Журн. структурн. хим. 1989. Т. 30. № 3. С. 171-173.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Введение.....	4
1. Тетрацианоциклопропаны.....	7
2. Циклопропаны, замещенные тремя циано- и одной сложноэфирной группами.....	72
3. Эфиры циклопропантетракарбоновых кислот.....	83
4. Тетракарбоновые кислоты.....	111
5. Циклопропаны, замещенные тремя сложноэфирными группами и одной цианогруппой.....	118
6. Циклопропаны, замещенные двумя цианогруппами и двумя сложноэфирными.....	129
7. Циклопропаны, замещенные четырьмя электроноак- цепторными группами, из которых некоторые являются карбонильными.....	162
8. Циклопропаны, замещенные четырьмя электроноак- цепторными группами, некоторые из которых являются частью гетероциклической системы.....	203
9. Циклопропаны, конденсированные с гетероциклом, в состав которого входят электроноакцепторные группы....	220
10. Циклопропаны с другими электроноакцепторными группами.....	249
11. Циклопропаны, замещенные пятью электроноакцеп- торными группами.....	268
12. Циклопропаны, замещенные шестью электроноак- цепторными группами.....	287
Заключение.....	307
Список литературы.....	308

Научное издание

Каюков Яков Сергеевич
Бардасов Иван Николаевич
Каюкова Ольга Варсанофьевна

**СИНТЕЗ ЦИКЛОПРОПАНОВ, ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ
ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ГРУППАМИ**

Монография

Редактор *М.А. Титова*

Подписано в печать 10.04.2012. Формат 60×84/16.
Бумага газетная. Печать офсетная. Гарнитура Times New Roman.
Усл. печ. л. 19,29. Уч.-изд. л. 18,42. Тираж 500 экз. Заказ № 227.

Издательство Чувашского университета
Типография университета
428015 Чебоксары, Московский просп., 15