

РЕАКЦИЯ ДВОЙНОГО МЕТИЛЕНОВОГО ПЕРЕНОСА К АКТИВИРОВАННЫМ АЛЬДЕГИДАМ И АЛКЕНАМ: СИНТЕЗ БЕНЗИЛЗАМЕЩЕННЫХ ОКСИРАНОВ И ЦИКЛОПРОПАНОВ

Шорохов В.В.¹, Николаева А.А.¹, Жохов С.С.¹, Трушков И.В.², Иванова О.А.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

Аспирант 3 г.о.

vitas.sh@yandex.ru

Реакция Кори-Чайковского более 60 лет используется в науке и промышленности как эффективный способ получения трехчленных циклов (оксиранов, азиридинов, циклопропанов) в результате переноса метиленовой группы от илида сульфоксония или сульфония к альдегиду (кетону), имину и электрофильному алкену [1,2]. При использовании алкенов, содержащих в вицинальных положениях С=С связи донорные и акцепторные заместители, реакция позволяет получать донорно-акцепторные (ДА) циклопропаны – синтетические эквиваленты 1,3-диполей, служащие эффективными строительными блоками в синтезе карбо- и гетероциклов.

Нам удалось расширить возможности использования илидов Кори для получения трехчленных циклов, разработав реакцию *двойного метиленового переноса* к активированным альдегидам и алкенам с образованием бензилоксиранов **2** и (гетеро)арилметилциклопропанов **4,8**. Последние являются практически неизученным подклассом ДА циклопропанов, способным проявлять необычную реакционную способность. В свою очередь, бензилоксираны находят применение в синтезе биологически активных веществ [3] и самовосстанавливающихся полимерных материалов [4].

Исследование механизма *двойного метиленового переноса* с использованием дейтериевой метки, а также с помощью квантово-химических расчетов выявило ключевой фактор в реализации процесса: возможность депротонирования ароматического заместителя и способность образующегося при этом аниона стабилизировать *пара*-хиноидную структуру в интермедиатах и переходных состояниях. В противном случае реакция приводит к образованию нестабильных анионов арилциклопропанов, некоторые из которых (**5,6**) могут быть выделены после подкисления и служить потенциальными субстратами для анион-активированных реакций ДА циклопропанов.

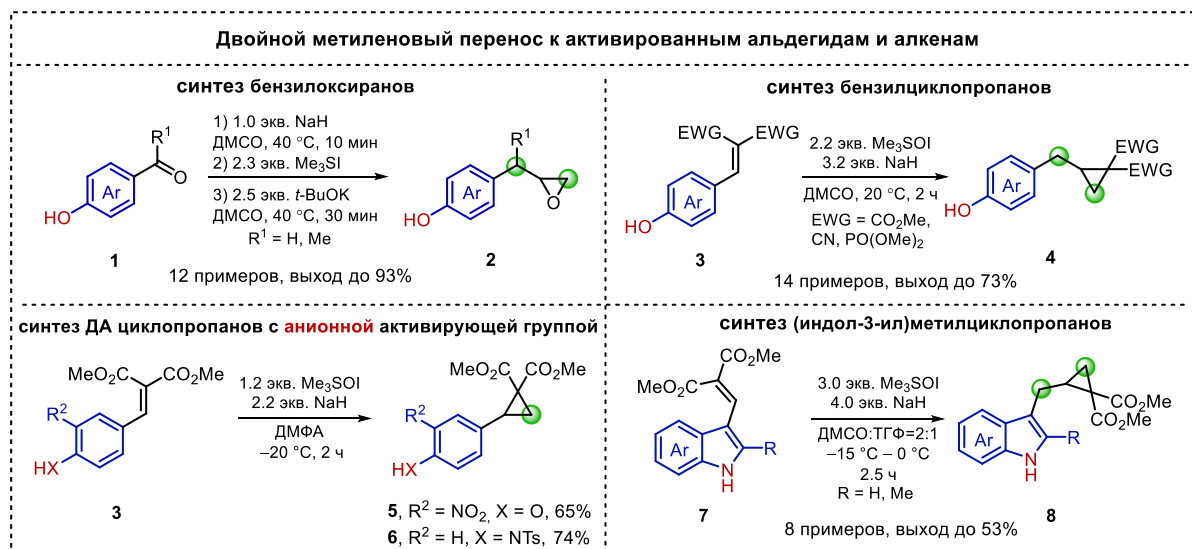


Схема 1. Синтез бензилоксиранов и (гетеро)арилметилциклопропанов.

Литература

- [1] Beutner, G. L.; George, D. T. *Org. Process Res. Dev.* **2023**, 27, 10–41.
- [2] Corey, E. J.; Chaykovsky, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1353–1364.
- [3] Modjinou, T.; Versace, D.; Abbad-Andaloussi, S.; Langlois, V.; Renard E. *Mater. Today. Commun.* **2017**, 12, 19–28.
- [4] Liang, J.; Shin, S.; Lee, S.; Lee, D. *Polymers* **2020**, 12, 1011–1026.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 21-73-20095).