**Романова, Татьяна Николаевна.**  
Синтез и химические превращения функционально замещенных эфиров диазоуксусной кислоты : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.03. - Москва, 1985. - 152 с. : ил.

## Оглавление диссертациикандидат химических наук Романова, Татьяна Николаевна

ВВЕДЕНИЕ.

I. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ЭФЙРОВ ДИАЗОУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Литературный обзор)

1.1. Методы создания диазогруппы.

1.1.1. Диазотирование аминокислот (метод I)

1.1.2. Разложение нитрозосоединений (метод 2) . . . . Ю

1.1.3. Диаз оперен ос (метод 3).II

1.1.4. Превращение гидразонов (метод 4)

1.1.5. Изомеризация циклических диаза- и триазасое-динений (метод 5).

1.1.6. Разложение триазенов (метод 6)

1.2. Реакции с сохранением диазогруппы.

1.2.1. Реакции замещения при -углеродном атоме диазоэфиров.

1.2.1.1. Металлорганический синтез (метод 7).

1.2.1.2. Ацилироваяие (метод 8).

1.2.1.3. Нитрование (метод 9).

1.2.1.4. Реакции диазоацетатов с карбонильными соединениями (синтез jb-оксидиазоаце-татов) (метод 10).

1.2.1.5. Взаимодействие диазоацетатов с енаминаш (синтез j^-аминодиазоацетатов) метод II).

1.2.2. Другие химические превращения диазоэфиров метод 12).

1.2.3. Реакции с участием диаз оме тана или его производных (метод 13).

П. СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ эдаов ДИАЗОУКСУСНОЙ кислоты (Обсуждение полученных результатов).

П.1. Синтез функционально замещенных эфиров диазоуксусной кислоты реакциями диазотирования.

П.1.1. Синтез 2-бромэтилового эфира диазоуксусной кислоты.

П. 1.2. Термокаталитическое разложение 2-бромэтилдиазоацетата.

П.1.2.1. Реакции 2-бромэтилдиазоацетата с олефинаш \*

П.1.2.2. Реакции 2-бромэтидциазоацетата с диенами . •

П. 1.2.3. Реакции 2-бромэтилдиазоацетата с ацетиленами

П.1.2.4. Реакции 2-бромэтилдиазоацетата с метилгексадиенами.

П.1.3. Синтез и химические превращения 2-(бутилтио)этилового эфира диазоуксусной кислоты.

П.2. Синтез функционально замещенных эфиров диазоуксусной кислоты из 2-бромэ тилдиаз оацетата реакциями нуклеофильного замещения с сохранением диазогруппы •

П.2.1. Реакции 2-бромэтидциазоацетата с первичными аминами.

П.2.2. Реакции термокаталитического разложения Н-(2оксиэтил)-Н-алкилдиазоацетатов и 2-(алкиламино)-этилдиазоадетатов.

П.2.3. Синтез и химические превращения 2-(диалкиламино)-этиловых эфиров диазоуксусной кислоты\* •

П.2.4. Другие реакции нуклеофильного замещения 2-бр омэ тилдиаз оацетата.

П.З. Синтез функционально замещенных этиловых эфиров циклонропанкарбоновых кислот реакциями нуклео-фильного замещения атомов галогенов в 2-галоид-этиловых эфирах циклонропанкарбоновых кислот\* •

П.3.1. Синтез 2-(алкиламино)- и 2-(диалкиламино)этиповых эфиров циклонропанкарбоновых кислот. ЮЗ

П.3.2. Синтез 2-цианэтиловых эфиров циклонропанкарбоновых кислот.Ю

П.3.3. Исследование взаимодействия 2-галоидэтнло-вых эфиров циклонропанкарбоновых кислот с KF; синтез 2-оксиэтиловых эфиров циклонропанкарбоновых кислот. . . Ю

Ш. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. . .НО

Ш.1. Анализ и выделение продуктов реакции. . ПО

Ш.2. Получение исходных веществ. .ПО

Ш.З. Синтез 2-функционалъно замещенных этиловых эфиров диазруксусной кислоты.П

Ш.3.1. 2-Бромэтилдиазоацетат.

Ш.З.1.1. Синтез 2-бромэтилдиазоацетата из этиленгликоля и гликокола. . П

Ш.3.1.2. Синтез 2-бромэтидциазоацетата из этиленбромгидрида и гликокола

Ш.3.2. 2-(Бутилтио)-этилдиазоацетат. . . ИЗ

Ш.3.3\* 2-Иодоэтшщназ оацетат.П

Ш.З.4. 2-(Этиламино)-этидщиазоацетат.

Ш.З.5. 2-(диметиламино)-этилдиазоацетат.

Ш.3.6. 2-(диэтиламино)-этилдиазоацетат.

Ш.4. Н-(2-0ксиэтил)-Н-мвтйлдиазоацетамид. . П

Ш.5. Синтез 2-функционально замещенных этиловых эфиров циклопропан- и циклопропенкарбоновых кислот

Ш.5.1. Циклоцропанирование 2-метилгексадиен-1,5-ина-З

2-бромэтилдиазоацвтатом в присутствии Rh(0Ac)2.

Ш.5.2. Циклоцропанирование I,1-дихлор-4-метилпентадиена-1,3 2-( бу тшгтио) -этшвдиаз оацвтатом в присутствии Си и Си504. . ♦

Ш.5.3. Циклопропанирование 2,5-дзшетилгексадиена-2,

2-(диэтшгашгао) -этилдиаз оацвтатом в присутствии Си и ChS04.

Ш.5.4. Синтез 2-(этиламино)-этилового эфира 2,2,3триметилциклопропанкарбоновой кислоты.

Ш.5.5. Синтез 2-(диэтиламино)-этилового эфира 2-(2,2-дихлорвинил)-3,З-диметилциклопропанкарбоновой кислоты.

Ш.5.6. Синтез 2-цианэтилового эфира 2-(2,2-диметилвинил)

3, З-диметилциклопропанкарбоновой кислоты.

Ш.5.7. Синтез 2-окснэтжжового эфира 2,2,3-триметилциклопропанкарбоновой кислоты. . . •

Ш.6. Синтез Н-алкшшорфолинона-З. . • . . . . . • . . •

Ш.6.1. Синтез S-метшшорфсшшона-З в присутствии Си и

ChS04 в среде бензола.

Ш.6.2. Синтез Н-метилморфолинона-3 в присутствии Си и

ChS04 в среде I,1-дршюр-4~метилпентадиена-1,3.

Ш.б.З. Синтез Н-метилорфолинона-3 в присутствии КЬСОАс^ в среде дихлорэтана.

ВЫВОДЫ.