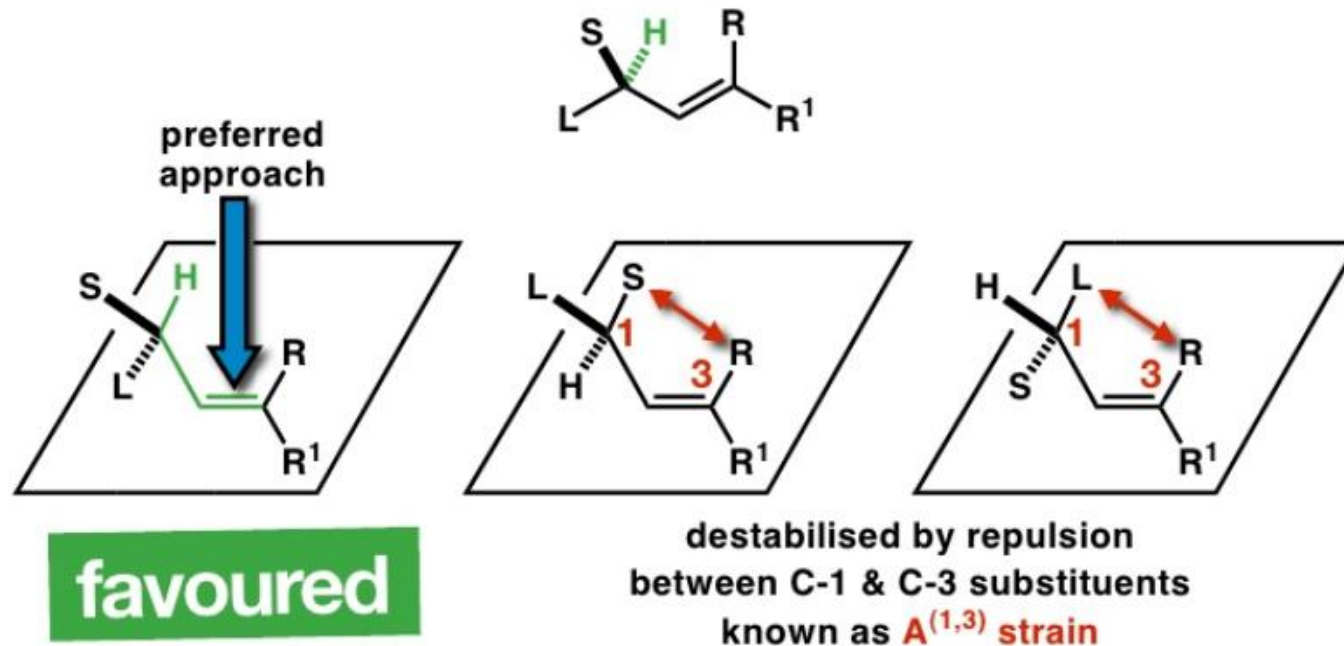

**Στερεοεκλεκτικότητα σε μη
Συζυγιακές Προσθήκες σε
Άκυκλα Αλκένια**

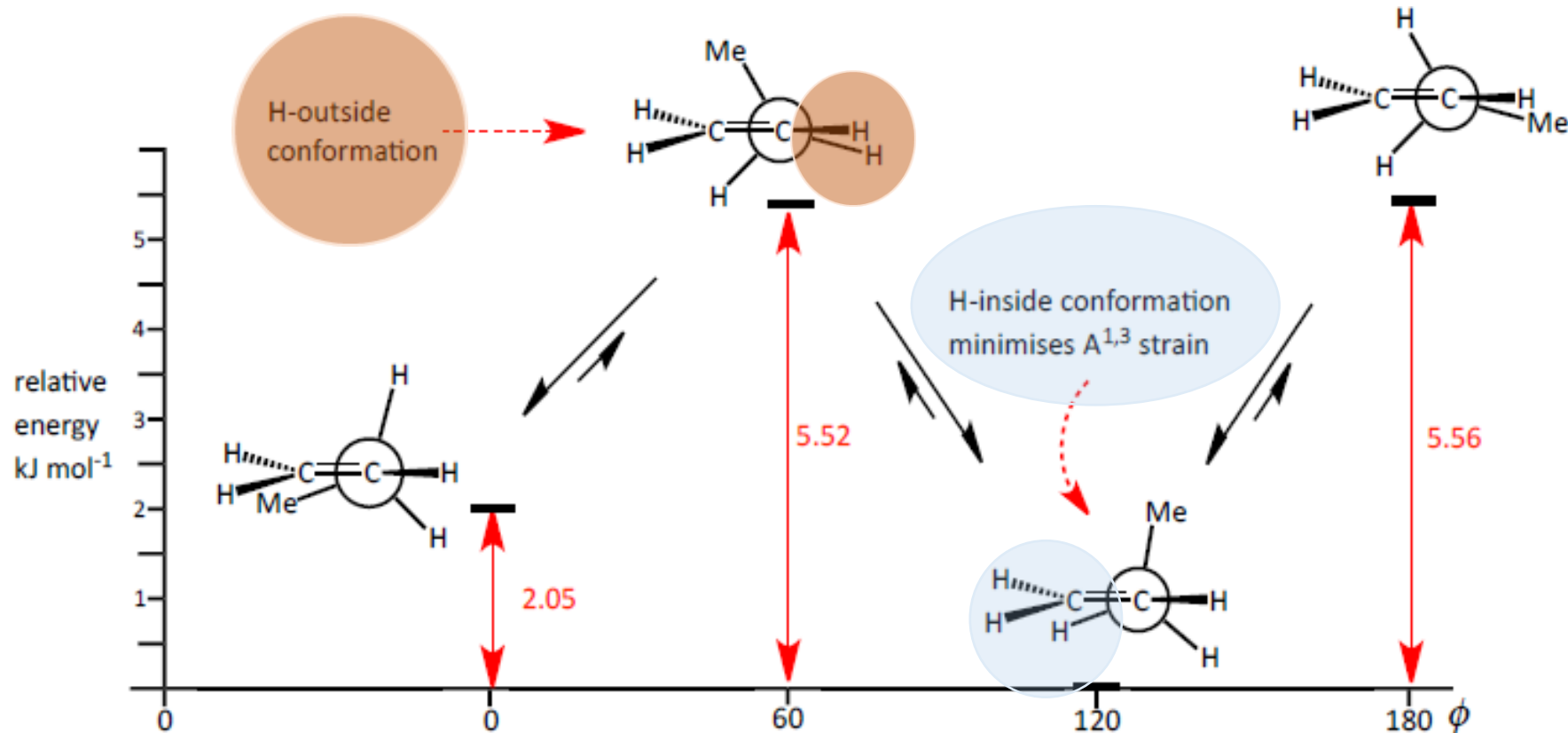
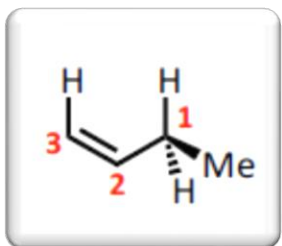
Αλλυλική Τάση

- Αλκένια που φέρουν αλλυλικούς υποκαταστάτες αναπτύσσουν μια τάση, γνωστή και ως **αλλυλική τάση (allylic or $A^{1,3}$ strain)**, λόγω της στερεοχημικής παρεμπόδισης ανάμεσα στον αλλυλικό υποκαταστάτη και στον *cis*- ως προς αυτόν υποκαταστάτη. Για το λόγο αυτό καταλαμβάνουν κατά προτίμηση συγκεκριμένες διαμορφώσεις οι οποίες ελαχιστοποιούν την αλληλεπίδραση αυτή. Η αντίδραση μέσω των διαμορφώσεων μικρότερης ενέργειας είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση στερεοεκλεκτικότητας.

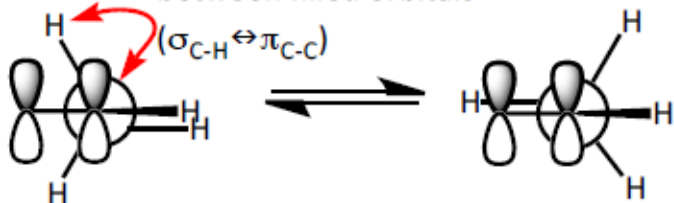


Αλλυλική Τάση

- Αν εξετάσουμε το ενεργειακό διάγραμμα των πιθανών διαμορφώσεων στο βουτένιο-1 θα παρατηρήσουμε ότι η διαμόρφωση που έχει το **αλλυλικό υδρογόνο (και γενικότερα ο μικρότερος υποκαταστάτης) σε εκλειπτική θέση** ως προς το διπλό δεσμό είναι αυτή με τη χαμηλότερη ενέργεια.



destabilising interaction between filled orbitals



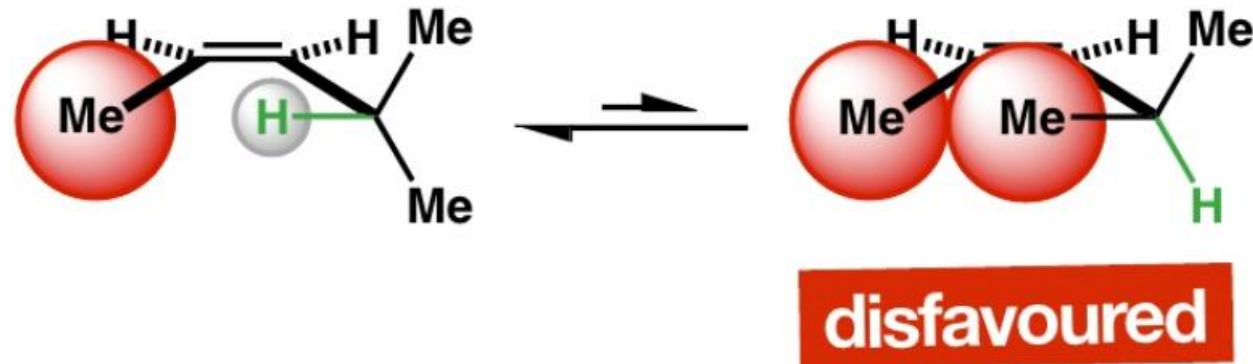
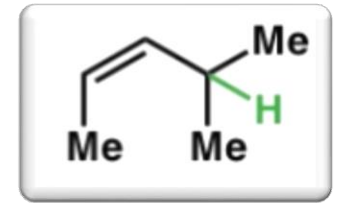
H-outside

H-inside

Οι διαμορφώσεις με αντι-ομοεπίεδη συσχέτιση, παρά το ότι θα περίμενε κανείς να ευνοούνται ενεργειακά, εντούτοις είναι οι υψηλότερης ενέργειας, εξαιτίας αποσταθεροποιητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ συμπληρωμένων σ_{C-H} και π_{C-C} τροχιακών.

Αλλυλική Τάση

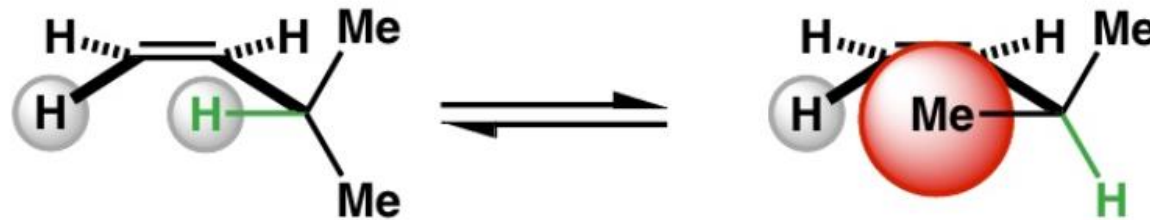
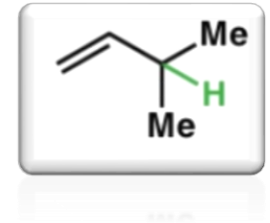
- Από τις τρεις διαμορφώσεις που έχουν αλλυλικό υποκαταστάτη σε εκλειπτική θέση ως προς το διπλό δεσμό, αυτή που ευνοείται περισσότερο είναι αυτή με **το μικρότερο υποκαταστάτη σε εκλειπτική θέση.**



Για παράδειγμα στο (Z)-4-μεθυλοπεντένιο-2, η διαμόρφωση που ευνοείται είναι αυτή που έχει το υδρογόνο σε εκλειπτική θέση έναντι αυτής του μεθυλίου και αυτό γιατί στη δεύτερη περίπτωση η στερεοχημική παρεμπόδιση είναι σαφώς μεγαλύτερη.

Αλλυλική Τάση

-το φαινόμενο αυτό της διαφοροποίησης των ενεργειακών καταστάσεων των επιμέρους εκλειπτικών διαμορφώσεων του αλλυλικού άνθρακα γίνεται πιο καταφανές όσο περισσότερο αυξάνει η στεreoχημική παρεμπόδιση ανάμεσα στις διαμορφώσεις αυτές. Για το λόγο αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η φύση του *cis*-υποκαταστάτη του διπλού δεσμού:

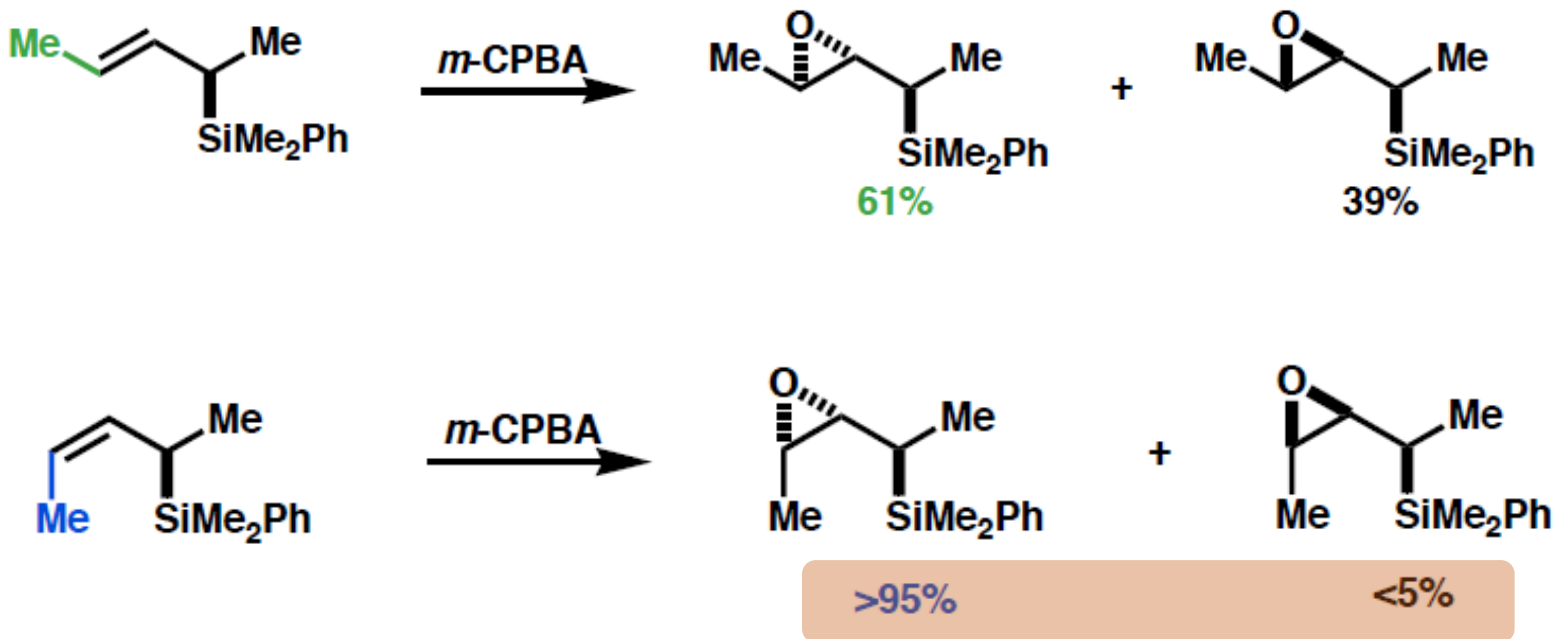


little difference

Στην περίπτωση του 3-μεθυλοβουτενίου-1, ο υποκαταστάτης αυτός είναι το υδρογόνο και άρα, η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στις διαμορφώσεις δεν είναι μεγάλη.

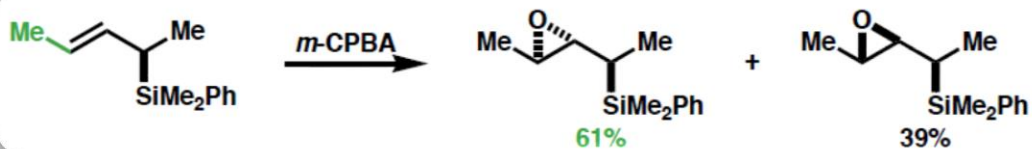
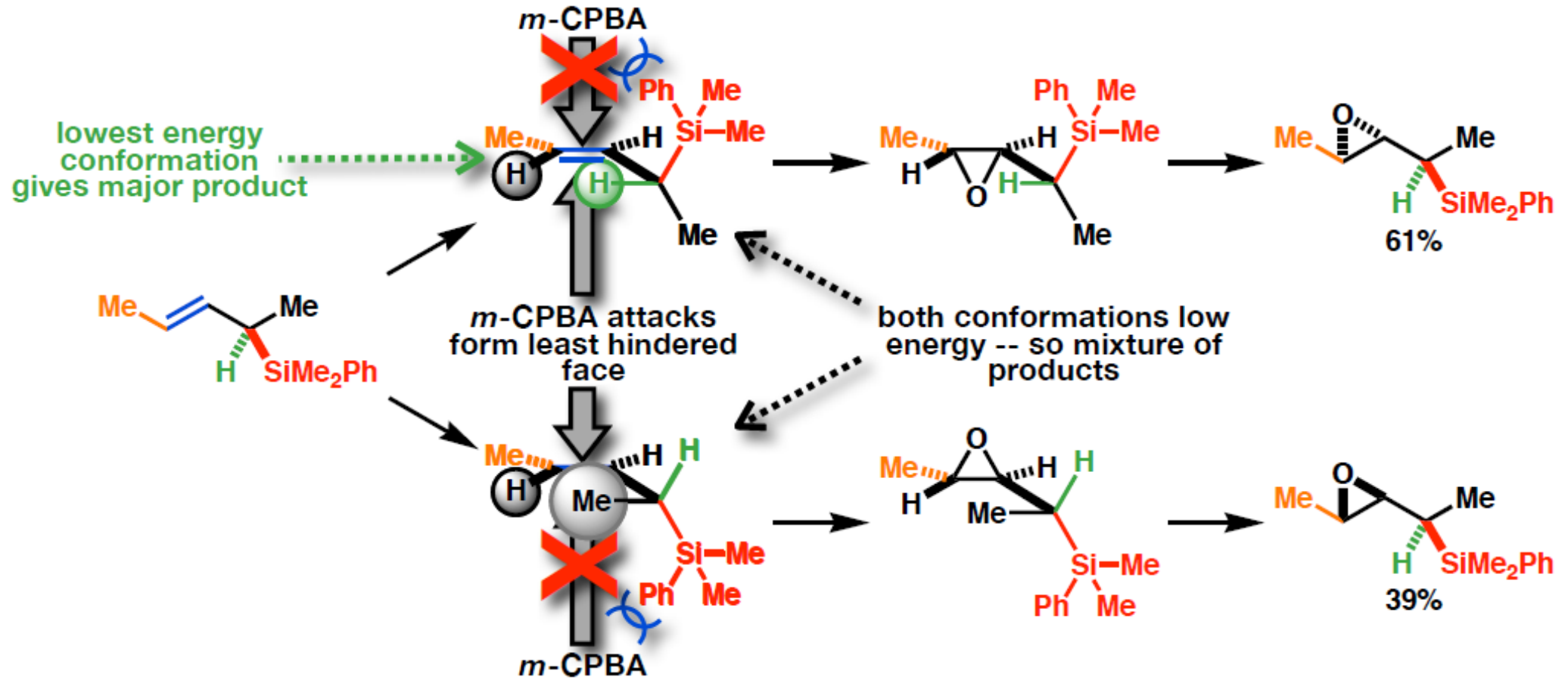
Εφαρμογές της αλλυλικής τάσης

- Έτσι, η παρουσία ενός ασύμμετρου κέντρου σε **α-υποκατεστημένα αλκένια** επηρεάζει την εκλεκτικότητα προσθήκης στο διπλό δεσμό.

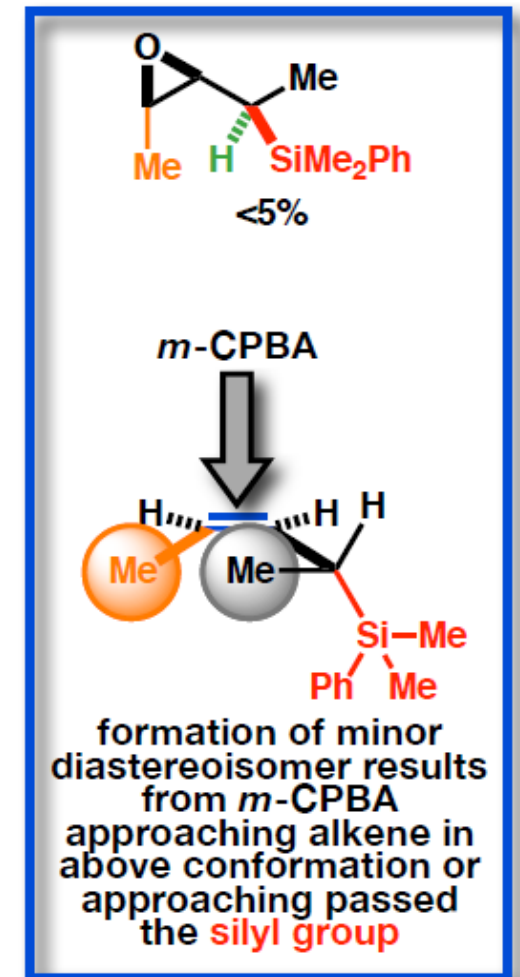
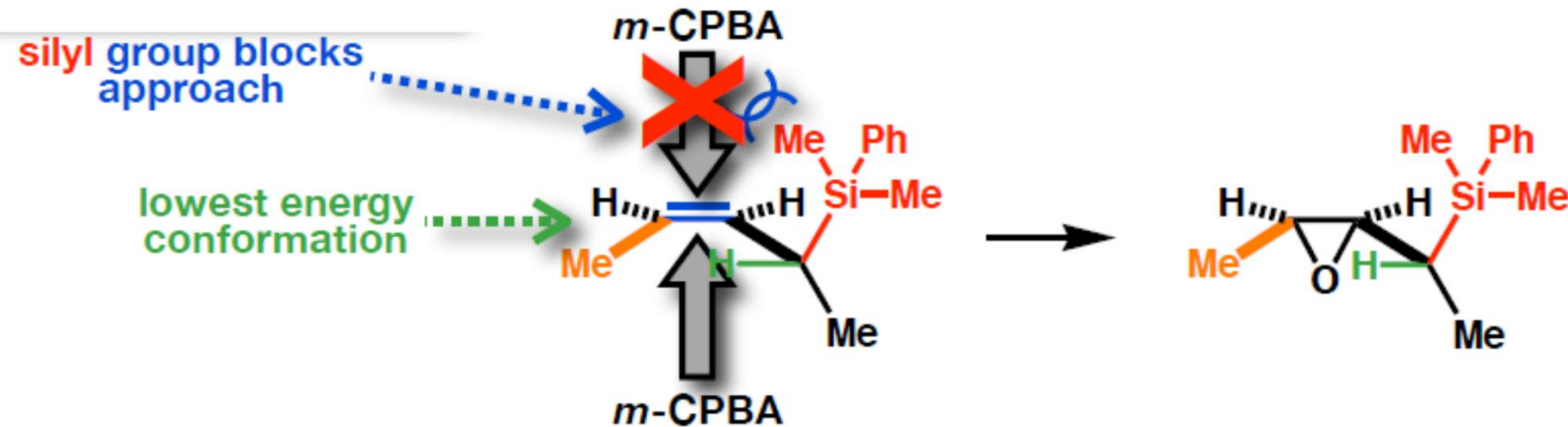
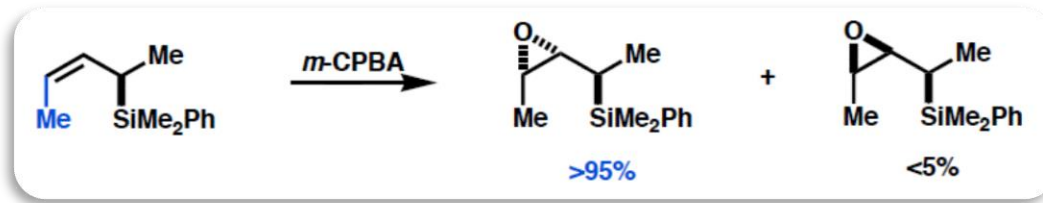


Εφαρμογές της αλλυλικής τάσης

- Στη περίπτωση που το μεθύλιο του διπλού δεσμού είναι *trans* ως προς την αλλυλική ομάδα η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στις διαμορφώσεις με τη μικρότερη ενέργεια καθορίζει και το στεreoχημικό αποτέλεσμα της αντίδρασης.



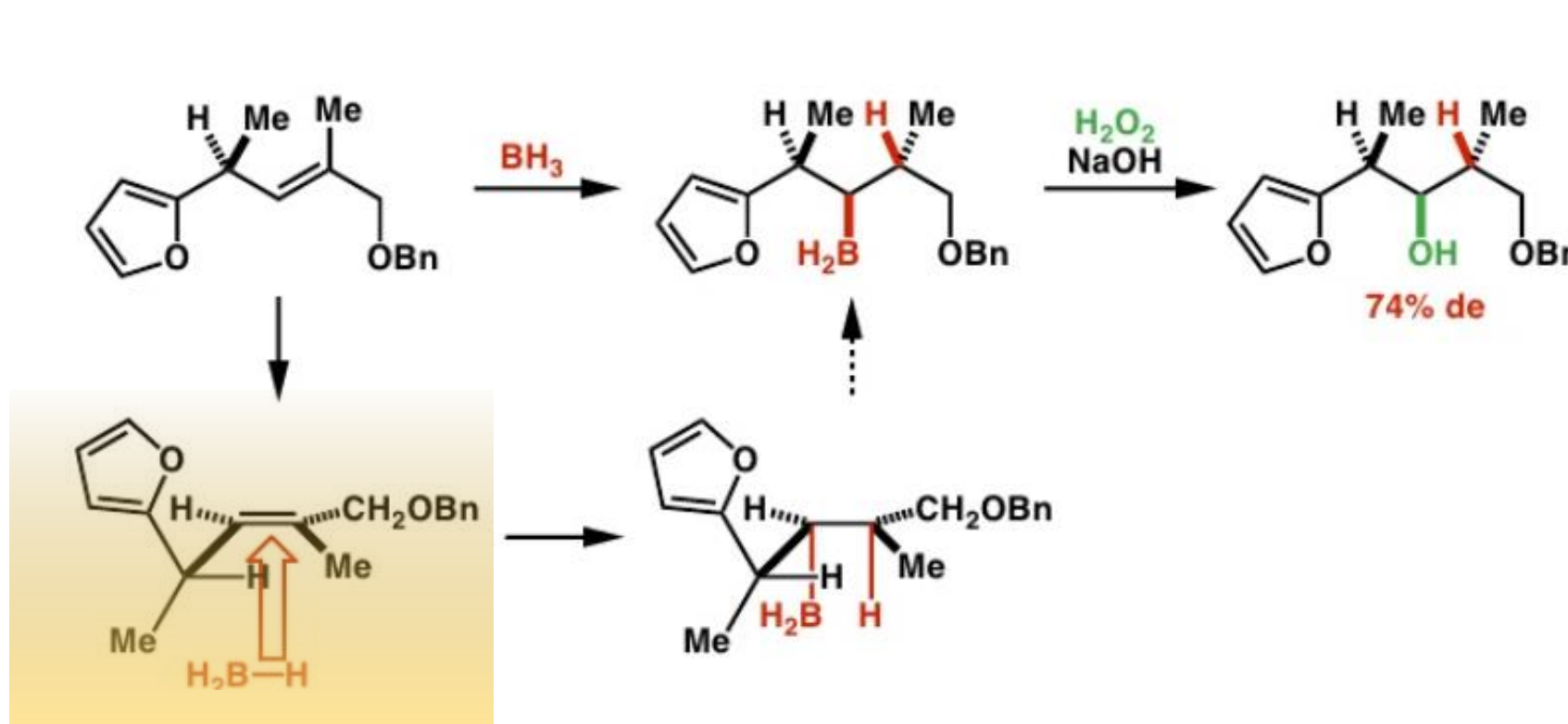
Εφαρμογές της αλλυλικής τάσης



- Όταν το μεθύλιο είναι σε cis θέση ως προς τον υποκαταστάτη, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των διαμορφομερών γίνεται σημαντικά μεγαλύτερη

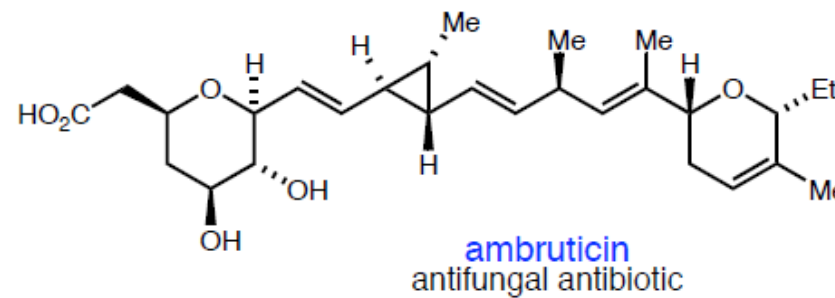
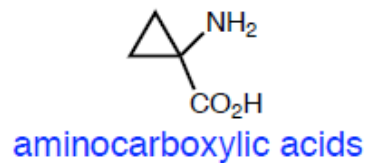
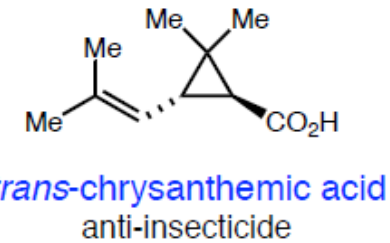
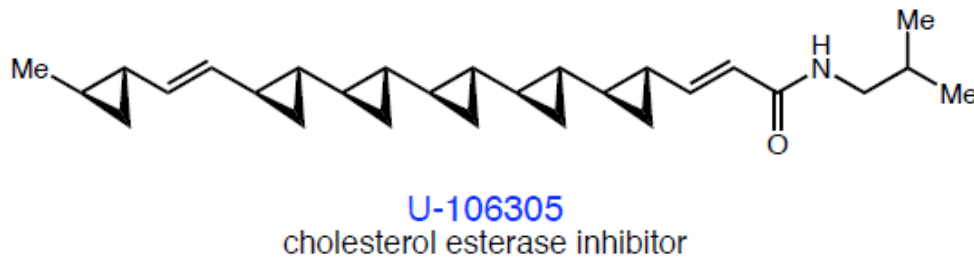
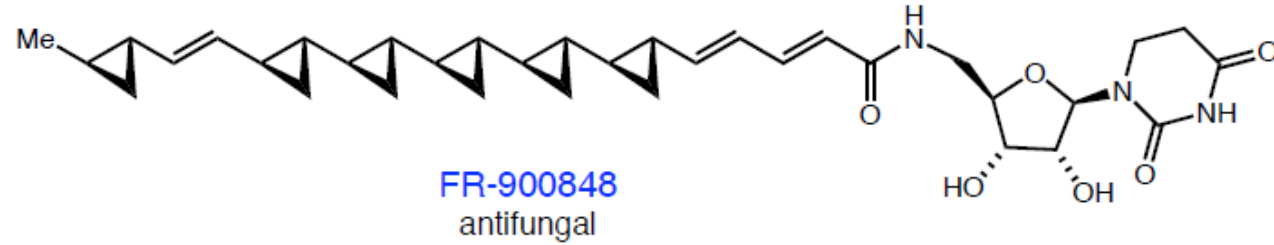
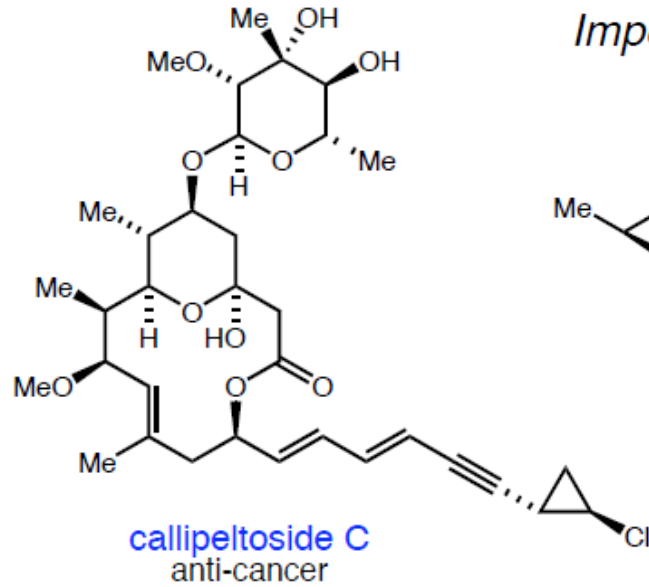
Εφαρμογές της αλλυλικής τάσης

- Σε ένα άλλο παράδειγμα, στερεοεκλεκτικότητα παρατηρείται κατά την αντίδραση **υδροβορίωσης** ενός τριϋποκατεστημένου αλκενίου που φέρει ασύμμετρο α -υποκαταστάτη.



Άλλες Προσθήκες σε Αλκένια: Κυκλοπροπανίωση

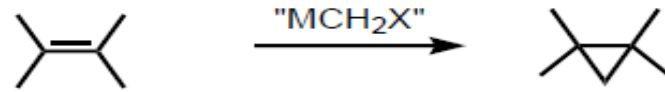
Importance of Cyclopropanes in Nature and Drugs



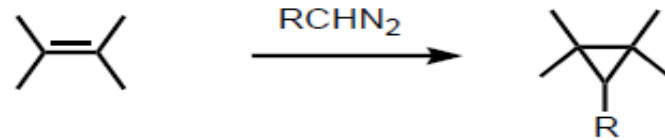
Άλλες Προσθήκες σε Αλκένια: Κυκλοπροπανίωση

Στρατηγικές κυκλοπροπανίωσης

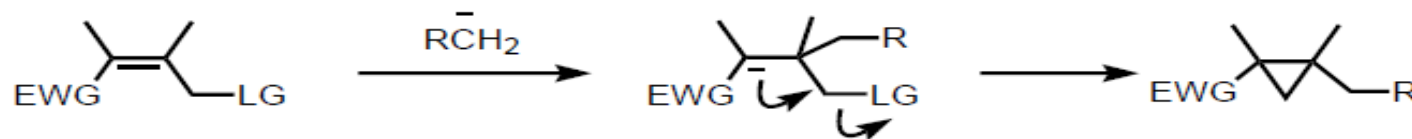
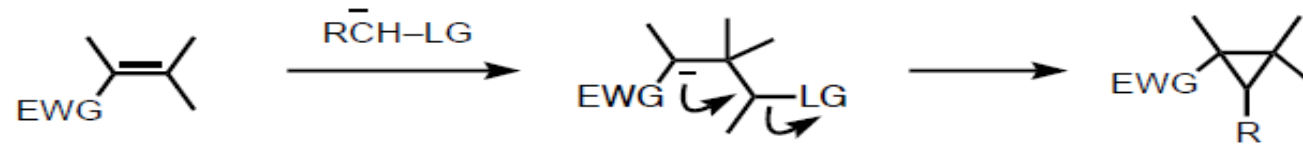
- via carbenoids



- via carbenes generated by decomposition of diazo compounds

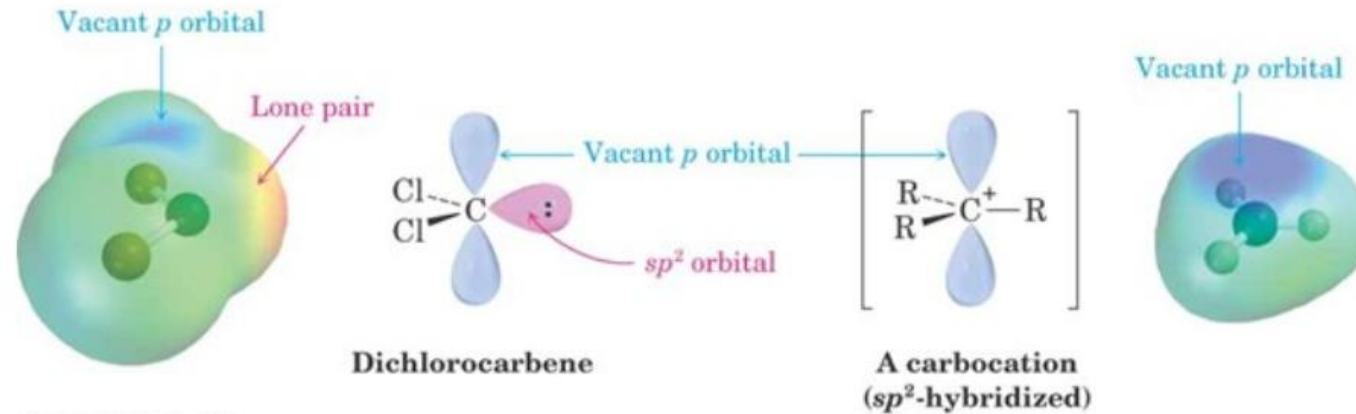


- via Michael addition and ring closure

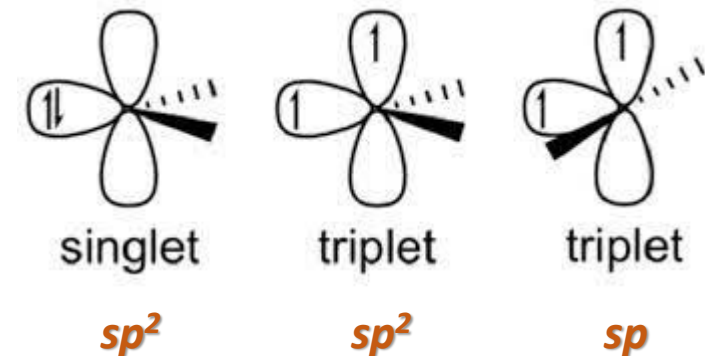


Κυκλοπροπάνιση μέσω καρβενίων/καρβενοειδών

- Τα καρβένια είναι **δισθενή μη φορτισμένα είδη άνθρακα**, με sp^2 υβριδισμό, που σχηματίζουν 2 ομοιοπολικούς δεσμούς και διαθέτουν άλλα δύο ηλεκτρόνια. Συνολικά φέρουν 6 ηλεκτρόνια σθένους, και άρα εκ φύσεως είναι ηλεκτρονιοελλειματικά, αλλά με κατάλληλους υποκαταστάτες μπορούν να δράσουν και ως πυρηνόφιλα (αν και πιο σπάνια περίπτωση).

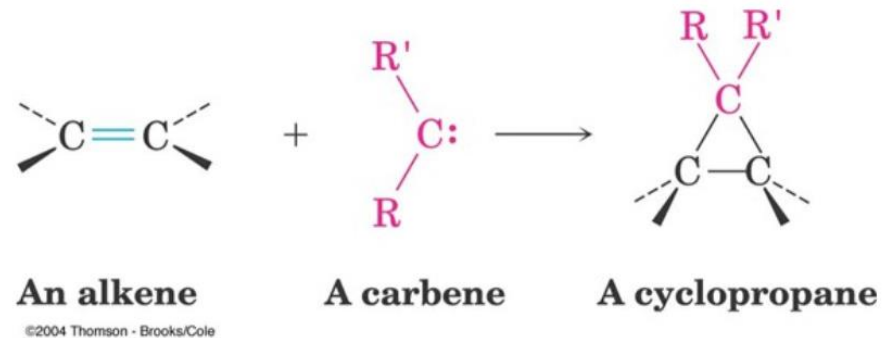


Αν τα ηλεκτρόνια αυτά είναι αντίθετου σπιν τότε βρίσκονται ως ζεύγος στο sp^2 τροχιακό του άνθρακα (καρβένιο απλής κατάστασης), ενώ αν έχουν το ίδιο σπιν διαμοιράζονται στο sp^2 και στο p τροχιακό και το καρβένιο βρίσκεται με τη μορφή δίρριζας (καρβένιο τριπλής κατάστασης).

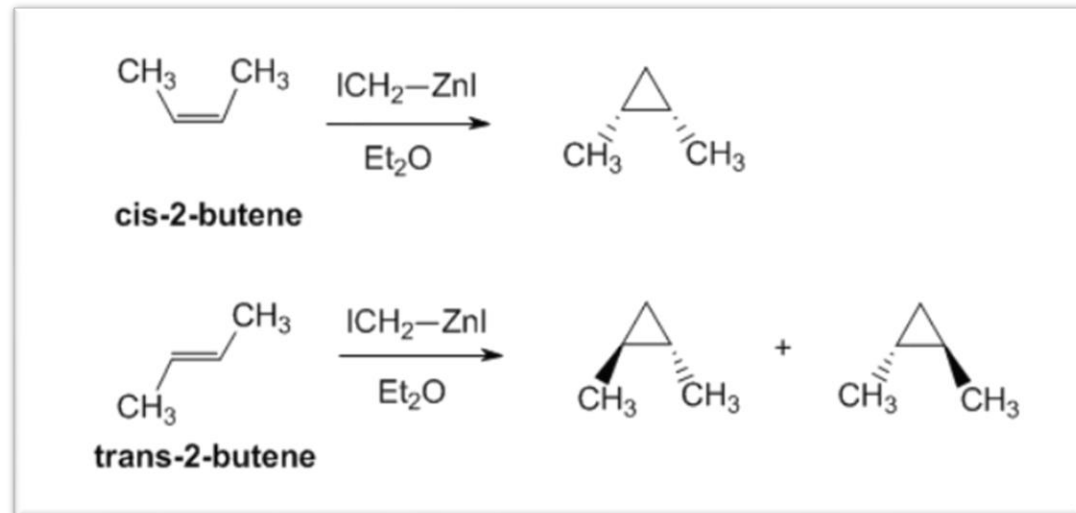


Κυκλοπροπάνιση μέσω καρβενίων/καρβενοειδών

- Η κυκλοπροπάνιση μέσω καρβενίων ή καρβενοειδών είναι μια **σύγχρονη προσθήκη (concerted addition)** ενός καρβενίου ή καρβενοειδούς σε ένα αλκένιο, η οποία οδηγεί σε σχηματισμό τριμελούς ανθρακικού δακτυλίου. (**Θυμηθείτε:** Τέτοιες σύγχρονες προσθήκες μεταξύ των άκρων ενός συζυγιακού συστήματος και ενός ατόμου, που οδηγούν σε σχηματισμό δακτυλίου, είναι γνωστές ως **χηλοτροπικές αντιδράσεις**.)

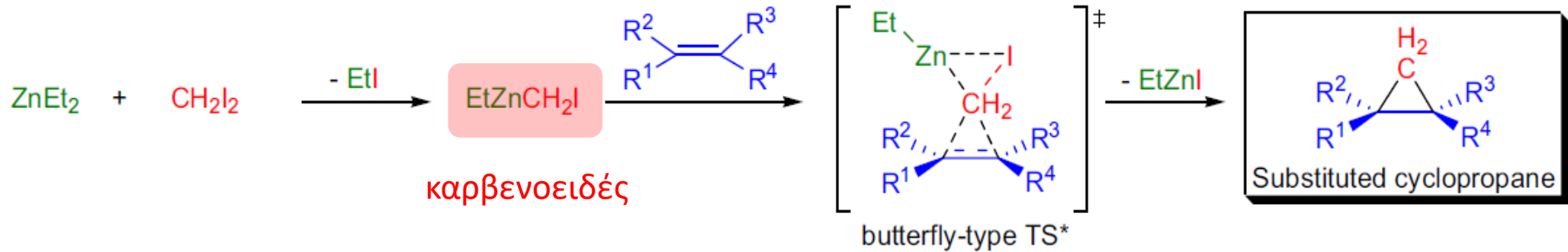


Αυτό σημαίνει ότι **cis-αλκένια** οδηγούν σε **cis-κυκλοπροπάνια** και τα trans- σε trans-
Επίσης, παρά τη σχεδόν σύγχρονη φύση του μηχανισμού, η κυκλοπροπάνιση εξακολουθεί να είναι μια **ηλεκτρονιόφιλη αντίδραση**, που σημαίνει ότι πιο πλούσια ηλεκτρονιακά αλκένια αντιδρούν ταχύτερα.



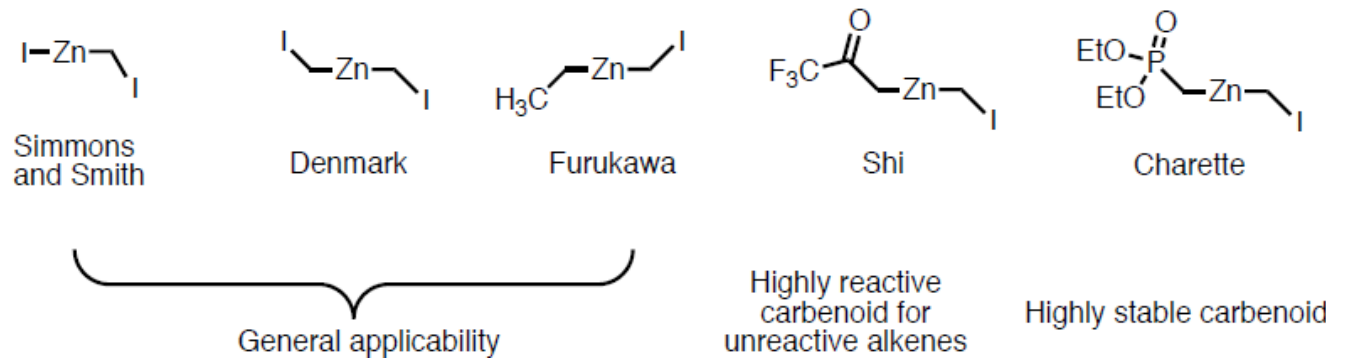
Simmons-Smith κυκλοπροπανίωση

- Η πιο γνωστή αντίδραση προσθήκης καρβενοειδών σε αλκένια είναι η **αντίδραση Simmons-Smith** (1958)



- Η αντίδραση του Et_2Zn με το CH_2I_2 οδηγεί στο σχηματισμό του καρβενοειδούς αντιδραστήριου EtZnCH_2I (οχι καρβένιο, το οποίο όμως συμπεριφέρεται ως καρβένιο), το οποίο αντιδρά με σύγχρονο τρόπο με το διπλό δεσμό, μέσω μιας **μεταβατικής κατάστασης τύπου «πεταλούδας»** (butterfly-type TS#).

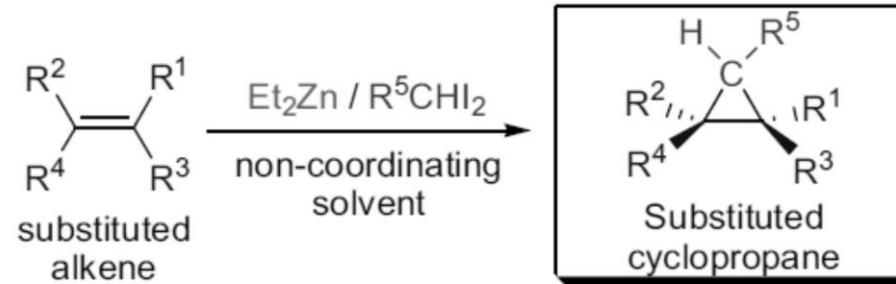
Αρχικές συνθήκες παραγωγής του δραστικού αντιδραστήριου ήταν οι $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Zn}(\text{Cu})$. Ακολούθησαν αρκετές παραλλαγές βελτιώνοντας τόσο το χειρισμό της αντίδρασης όσο και τις αποδόσεις.



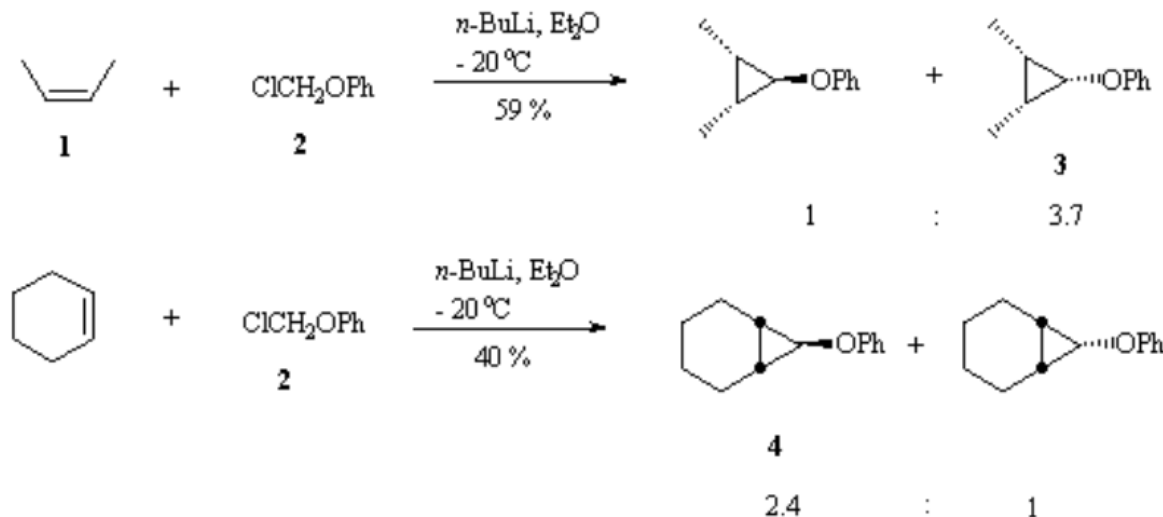
Simmons-Smith κυκλοπροπάνιση

- Εκτός από το **μεθυλενο καρβένιο** και άλλα ανώτερα καρβένια μπορούν να δώσουν αντιδράσεις κυκλοπροπάνισης σε ουδέτερους διαλύτες που δεν συναρμόζονται με τον ψευδάργυρο.

Furukawa modification (1966):



- Στις περιπτώσεις αυτές παρατηρείται μια προτίμηση **στην syn-διευθέτηση των υποκαταστατών** στον προκύπτοντα κυκλοπροπανικό δακτύλιο, αν και η προτίμηση αυτή φαίνεται να εξαρτάται σημαντικά από τη φύση του αλκενίου και τις συνθήκες αντίδρασης.



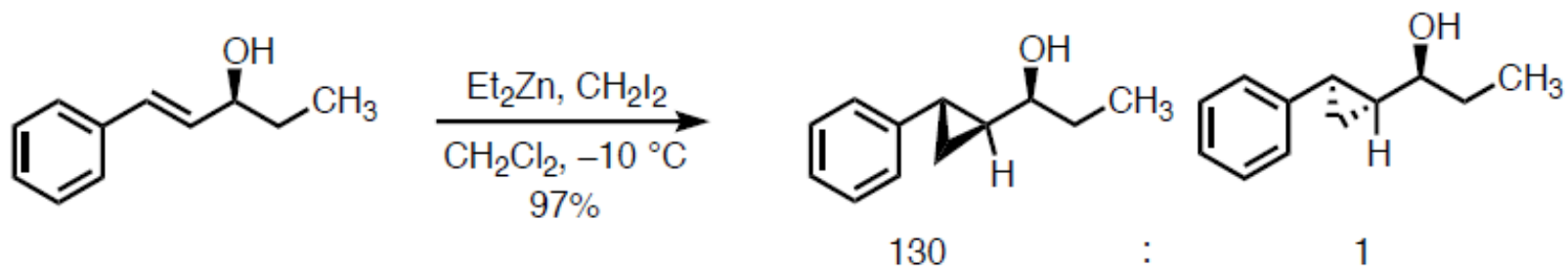
Κατευθυνόμενη Κυκλοπροπάνιση

- Η ύπαρξη σε αλλυλική θέση ομάδων που μπορούν να συναρμοστούν με τον ψευδάργυρο (OH, OR, NHR... κτλ) μπορεί να καθορίσει το στερεοχημικό αποτέλεσμα της αντίδρασης κυκλοπροπάνισης.



Dauben, W. G.; Berezin, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 468–472.

- Κατευθυνόμενη κυκλοπροπάνιση είναι δυνατό να επιτευχθεί και σε άκυκλα υποστρώματα, από τη διαμόρφωση εκείνη που ελαχιστοποιεί **την αλλυλική τάση A^{1,3}**.

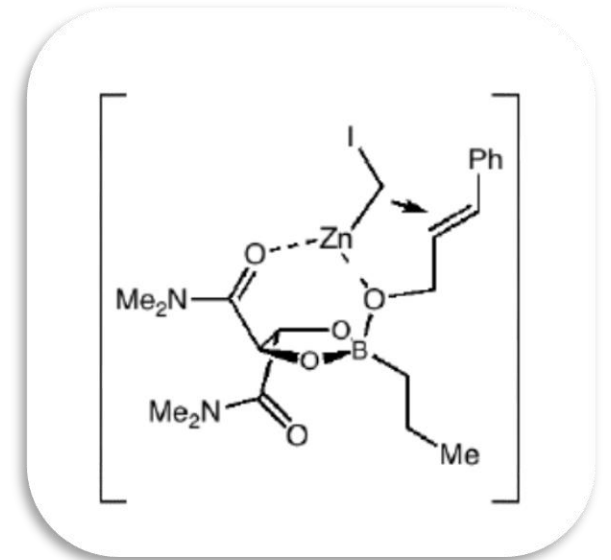
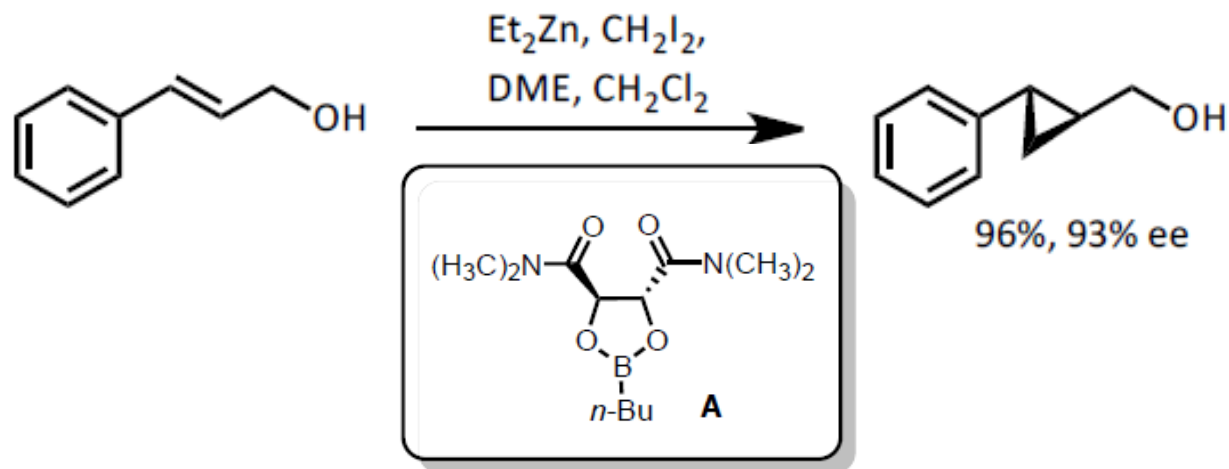


Charette, A. B.; Lebel, H. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2966–1967.

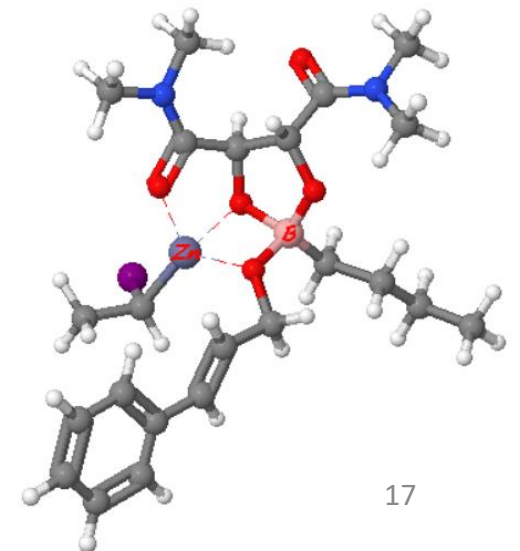
EtZnCH₂I (Furukawa reagent)

Ασύμμετρη Κυκλοπροπανίωση (Charette's modification: Stoichiometric promoter)

- Η πιο διαδεδομένη ασύμμετρη έκδοση της αντίδρασης *Simmons-Smith* είναι αυτή που παρουσιάστηκε από τον **Charette**, η οποία χρησιμοποιεί ένα υποκατεστημένο **διοξαβορολανικό** «μεσολαβητή», και η οποία εφαρμόζεται και πάλι σε αλληλικές αλκοόλες.

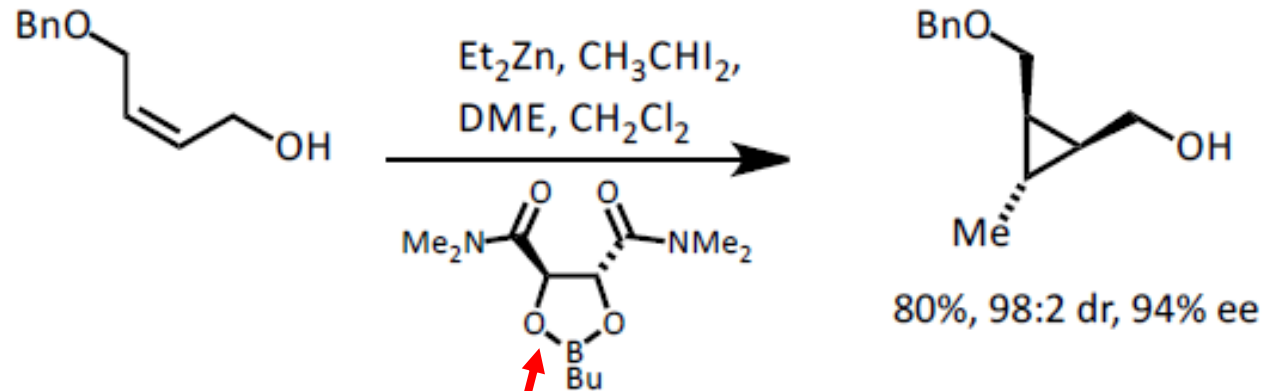


- zinc bonded to CH₂I group and coordinated by three oxygen atoms to give a rigid, bowl-shaped tricyclic structure
- the allylic alcohol (now a zinc alkoxide) is positioned away from the tricyclic structure so as to minimise A^{1,3}-strain
- the carbene is delivered selectively to one face of the alkene

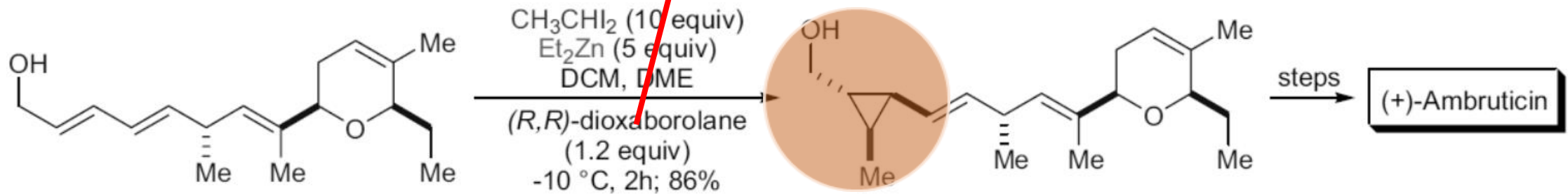


Ασύμμετρη Κυκλοπροπανίωση (Charette's modification: Stoichiometric promoter)

Όταν χρησιμοποιούνται υποκατεστημένα καρβενοειδή, η σχετική στερεοχημεία στον κυκλοπροπανικό δακτύλιο μεταξύ του υποκαταστάτη και της υδροξυμεθυλο ομάδας είναι **trans**-.

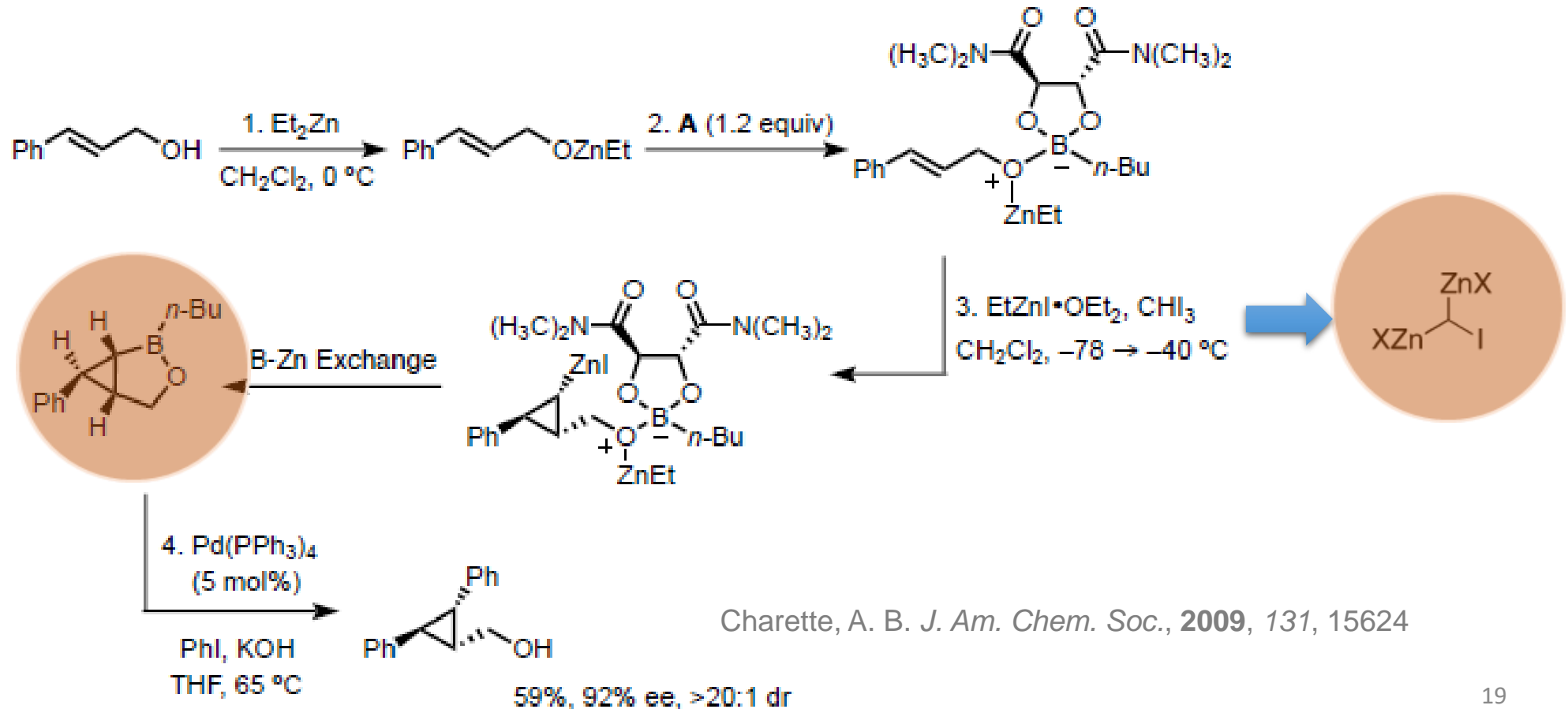


Η ύπαρξη του OH εκτός από τη συναρμογή επιφέρει και αύξηση στην ταχύτητα της αντίδρασης, την οποία μπορούμε να εκμεταλλευτούμε για την επίτευξη regio-εκλεκτικότητας ακόμα και όταν αυτή δεν προβλέπεται.



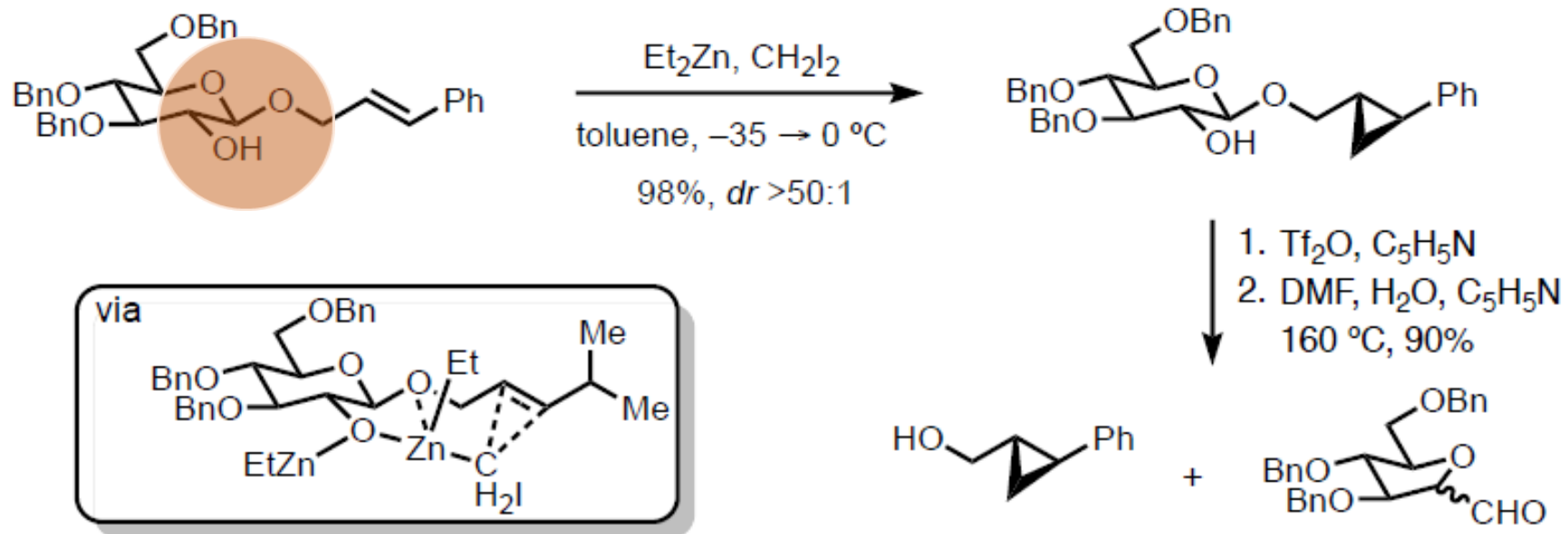
Ασύμμετρη Κυκλοπροπανίωση (Charetté's modification: Stoichiometric promoter)

- Ο Charetté με μια παραλλαγή της παραπάνω αντίδρασης κατάφερε να συνθέσει αντίστοιχους 1,2,3 τριϋποκατεστημένους **κυκλοπροπανικούς δακτυλίους με *cis*-διευθέτηση των εν λόγω υποκαταστατών**. Συγκεκριμένα χρησιμοποίησε **1,1-dizincs**, στα οποία ο εξτρά ψευδάργυρος που υπάρχει στο αντιδραστήριο κατευθύνεται προς την ίδια πλευρά με την αλκοόλη λόγω συναρμογής. Η θέση αυτή αξιοποιείται, μετά από μια τρανσμετάλλωση Zn-B, για την εισαγωγή του τρίτου υποκαταστάτη με καθορισμένη στερεοχημεία.



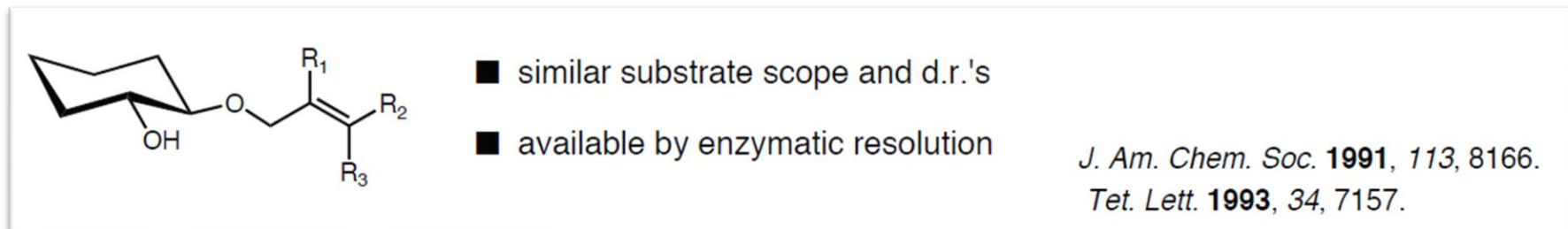
Ασύμμετρη Κυκλοπροπανίωση (chiral auxiliaries)

- Αργότερα προτάθηκε επίσης από το Charette, η χρήση παραγώγων σακχάρων, με συγκεκριμένη στεreoχημεία, για την ασύμμετρη κυκλοπροπανίωση αλλυλικών αλκοολών.



Charette, A. B.; Côté, B.; Marcoux, J.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8166–8167.

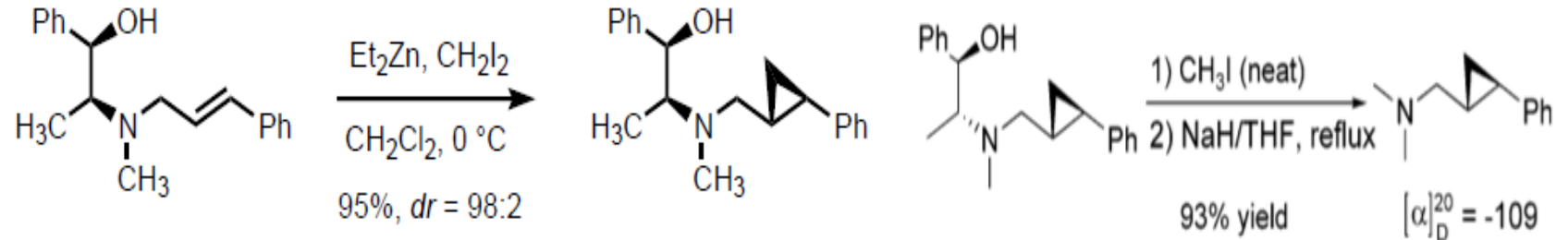
...αλλά το ίδιο αποτελεσματική φαίνεται να είναι και η απλοποιημένη μορφή του βοηθητικού μέσου



Ασύμμετρη Κυκλοπροπανίωση (chiral auxiliaries)

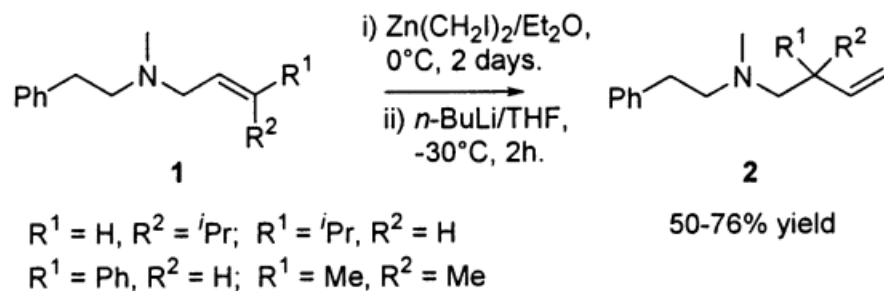
- Ο Aggarwal χρησιμοποίησε παράγωγα ψευδοεφεδρίνης για την ασύμμετρη κυκλοπροπανίωση τριτοταγών αλλυλικών αμινών.

In the absence of the hydroxyl group N-ylide pathway predominates

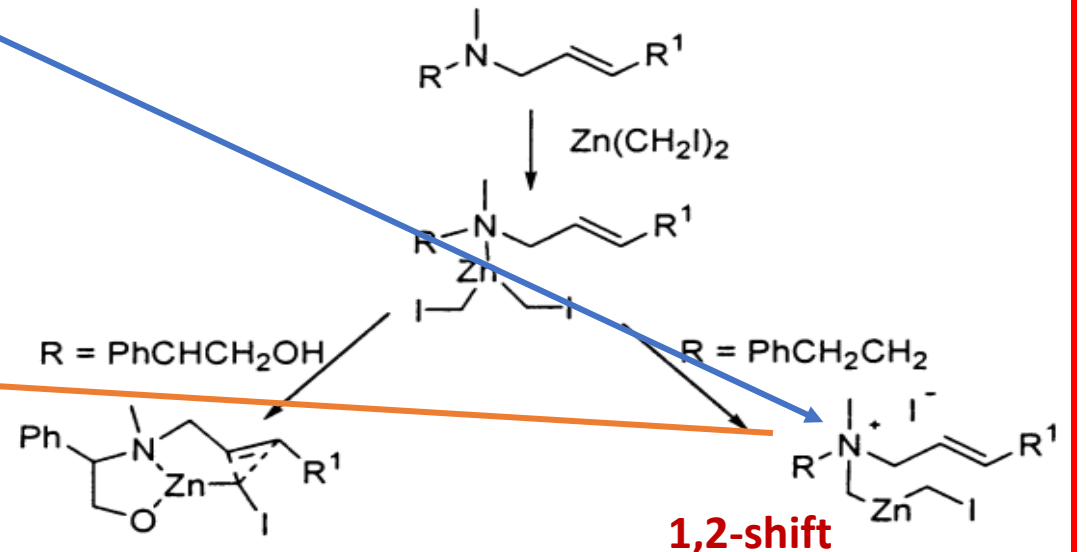


Aggarwal, V. K.; Fang, G. Y.; Meek, G. *Org. Lett.* **2003**, 5, 4417–4420.

- Η απομάκρυνση της βοηθητικής ομάδας είναι μια διαδικασία δύο σταδίων που οδηγεί σε νέες τριτοταγείς αμίνες.

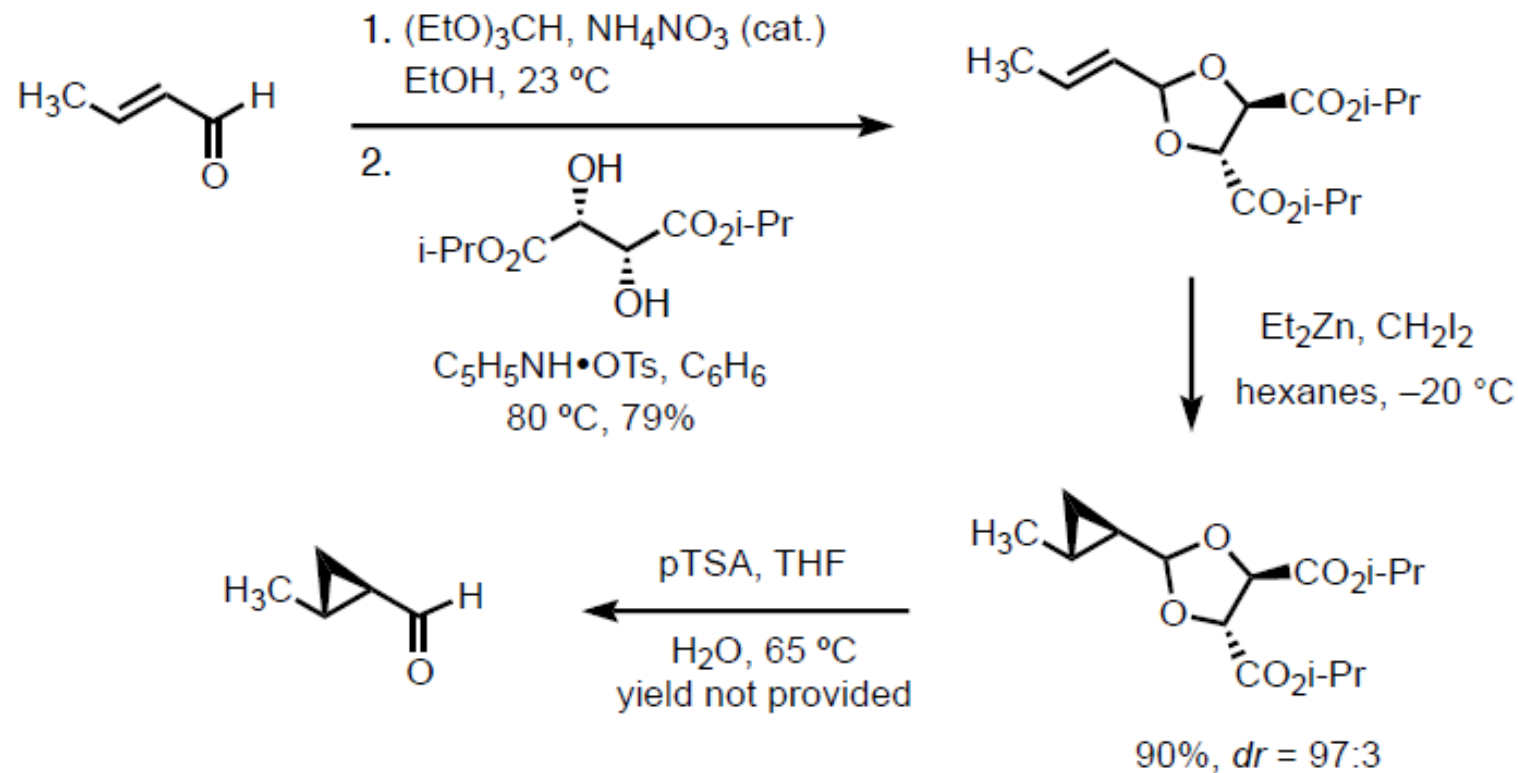


2,3-sigmatropic rearrangement



Ασύμμετρη Κυκλοπροπανίωση (chiral auxiliaries)

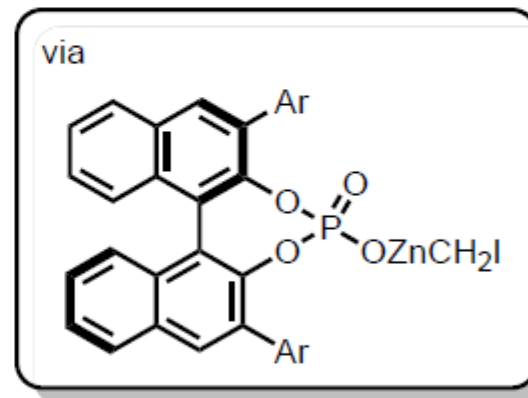
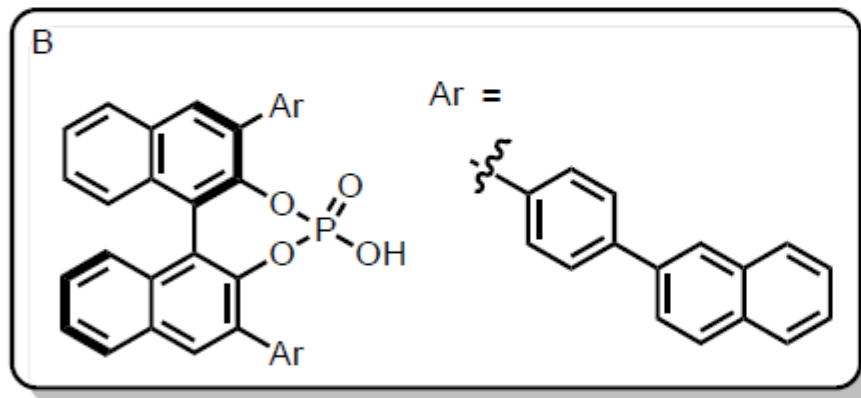
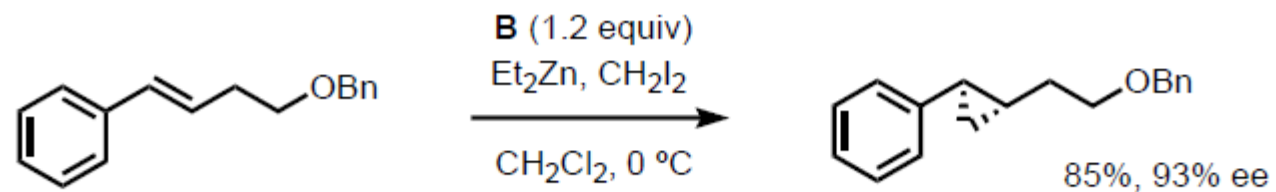
- Οι α,β -ακόρεστες αλδεΐδες είναι σχετικά αδρανή υποστρώματα σε αντιδράσεις με καρβενοειδή. Με την ακεταλοποίηση επιτυγχάνονται δύο στόχοι: αφενός **ο διπλός δεσμός καθίσταται πιο δραστικός** (δε πρέπει να ξεχνάμε ότι πρόκειται για ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη) και αφετέρου **εισάγεται το χειρόμορφο βοηθητικό μέσο**.



Mash, E. A.; Nelson, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8256–8258.

Mori, A.; Arai, I.; Yamamoto, H. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6447–6458.

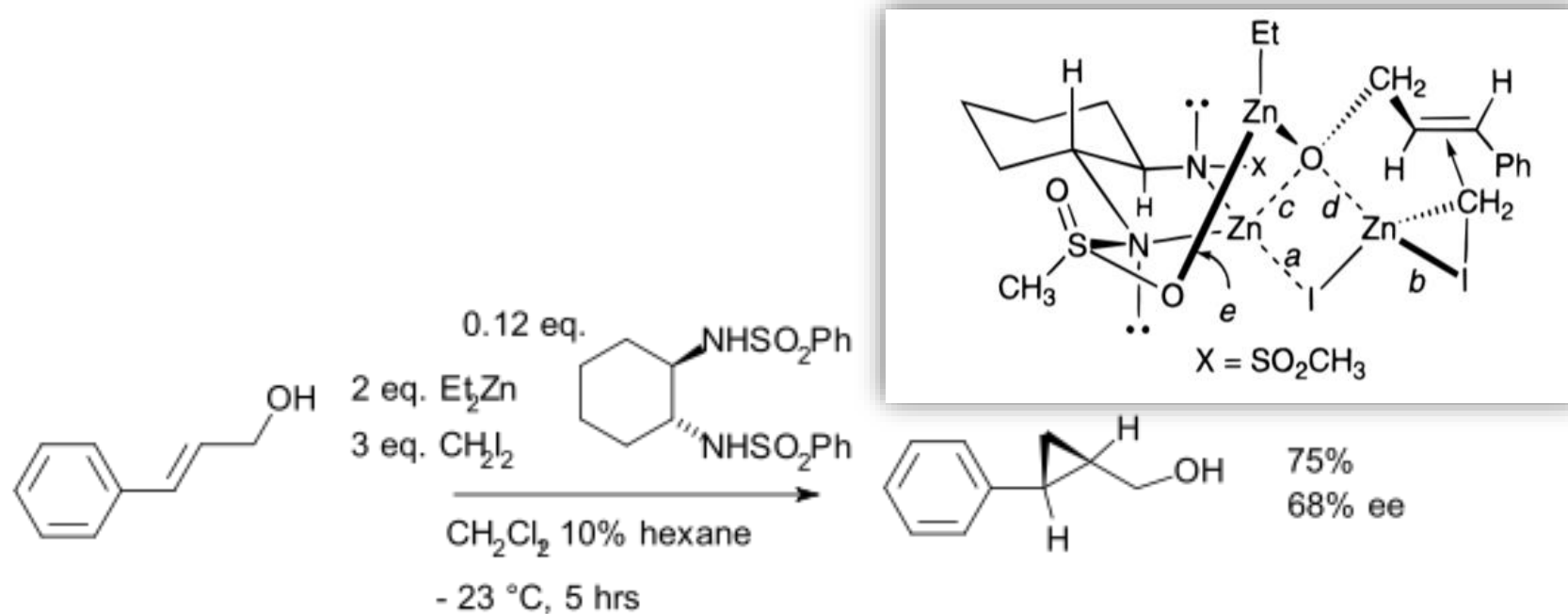
Ασύμμετρη Κυκλοπροπανίωση (χειρόμορφα καρβενοειδή)



Lacasse, M.-C.; Poulard, C. Charette, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12440–12441.

Καταλυτική Ασύμμετρη Simmons-Smith κυκλοπροπάνιση

- Η πρώτη καταλυτική ασύμμετρη εφαρμογή της αντίδρασης ήρθε αρκετά αργότερα από τον Kobayashi, με τη χρήση ενός C-2 συμμετρικού κυκλοεξυλο δισουλφοναμιδίου ως το χειρόμορφο καταλύτη.

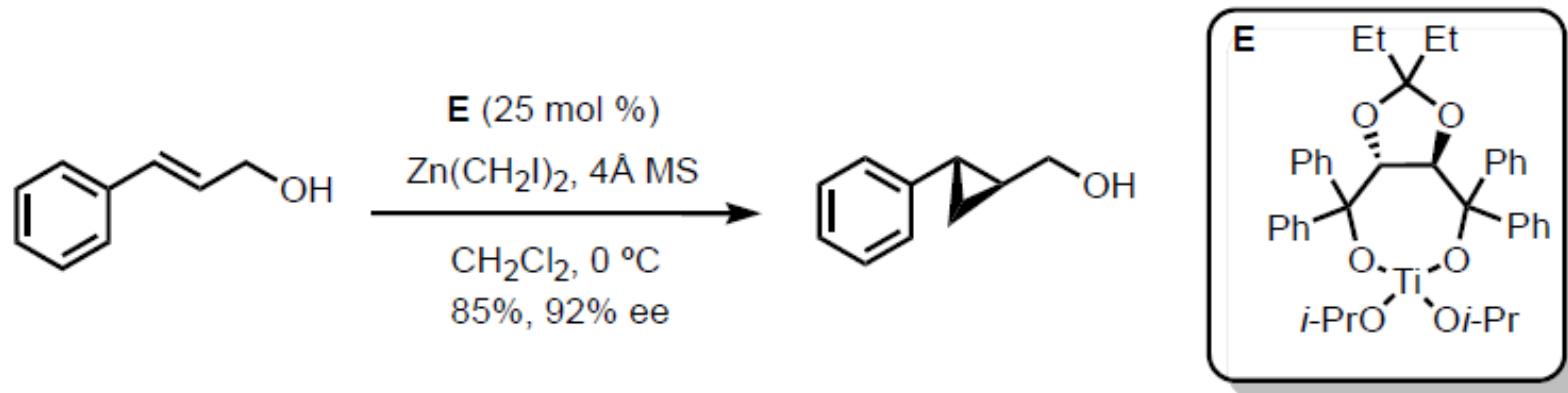


- Η παρουσία του αλλυλικού υδροξυλίου είναι απαραίτητη και λειτουργεί ως σημείο «πρόσδεσης» του καρβονοειδούς ενδιαμέσου που περιέχει τον ψευδάργυρο (συμμετέχει δηλαδή ενεργά στη μεταβατική κατάσταση).

Ασύμμετρη Simmons-Smith κυκλοπροπανίωση

- Τα γνωστά TADOLLATES εφαρμόστηκαν επίσης με επιτυχία από τον Charette, με καλές τιμές ee.

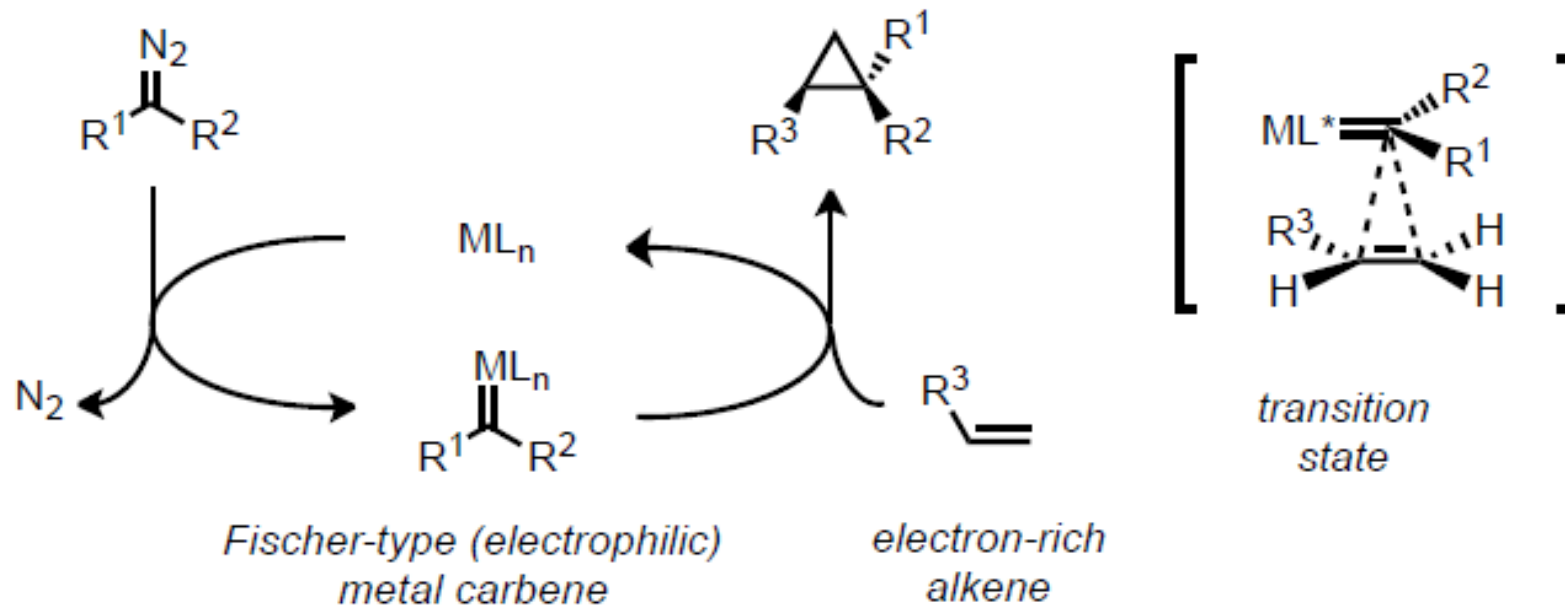
TADDOLs ($\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -tetraaryl-1,3-dioxolane-4,5-dimethanols)



Charette, A. B.; Molinaro, C.; Brochu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12168–12175.

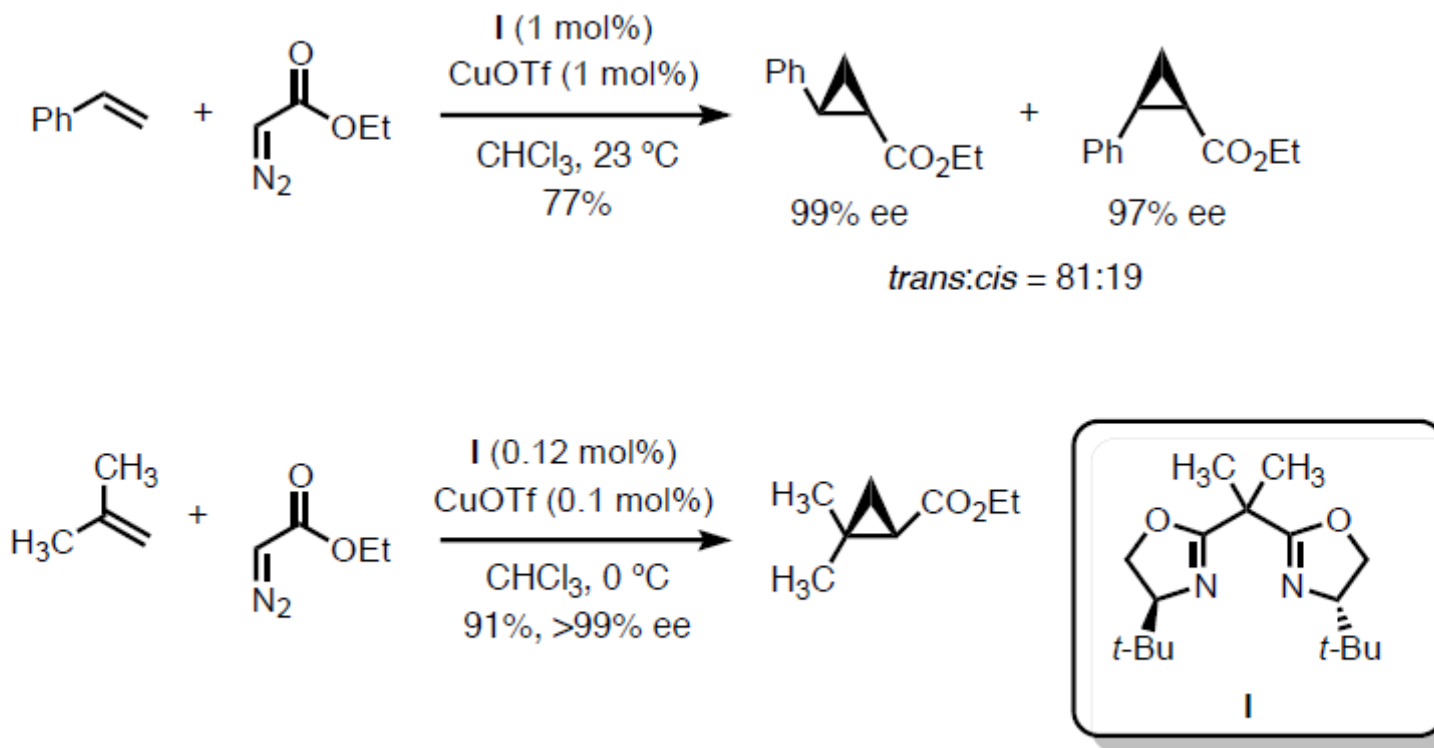
Κυκλοπροπάνιση με καρβένια προερχόμενα από διαζωενώσεις

- Καρβένια μπορούν να προκύψουν από διαζωενώσεις με την παρεμβολή κάποιου μεταβατικού μετάλλου.
- Τα καρβένια αυτά είναι ηλεκτρονιόφιλα (καρβένια τύπου Fisher) και σταθεροποιούνται από την παρουσία μιας ή περισσοτέρων ομάδων δεκτών ηλεκτρονίων.
- Τα μεταλλοκαρβένια αντιδρούν ταχύτερα με πλούσια ηλεκτρονικά αλκένια.
- Η παρουσία του μεταβατικού μετάλλου παρέχει τη δυνατότητα για επίτευξη εκλεκτικότητας με χρήση ασύμμετρων ligands.



Κυκλοπροπανίωση με καρβένια προερχόμενα από διαζωενώσεις

- Από τα διάφορα μέταλλα που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς (Cu, Ru, Rh, Co, Pd, Pt) τα πιο παραδοσιακά είναι αυτά του **χαλκού** και του **ροδίου**.

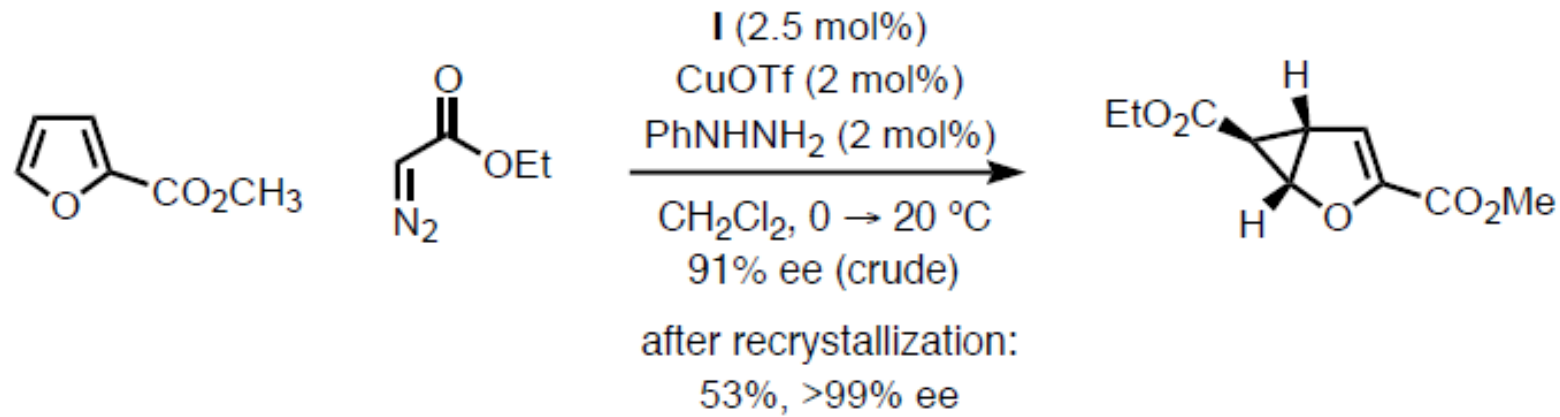


Evans, D. A.; Woerpel, K. A.; Hinman, M. M.; Faul, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726–728.

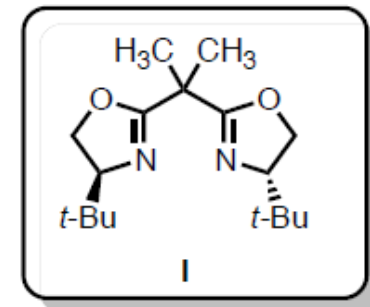
- Η πρώτη ασύμμετρη εκδοχή ήρθε από τον Evans, ο οποίος χρησιμοποίησε τα C-2 συμμετρικά ligands Cu(I) BOX.

Κυκλοπροπάνωση με καρβένια προερχόμενα από διαζωενώσεις

- Σε ένα άλλο παράδειγμα βλέπουμε την regio-εκλεκτικότητα προς όφελος του πιο πλούσιου ηλεκτρονικά διπλού δεσμού.

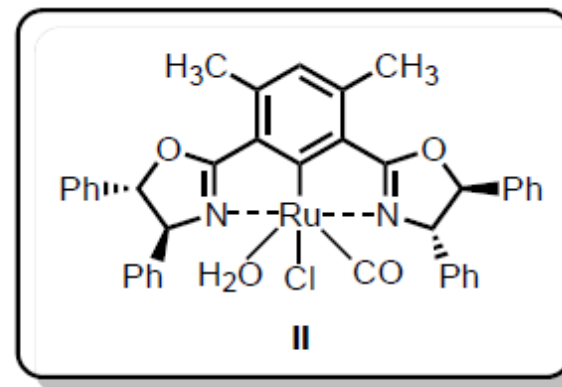
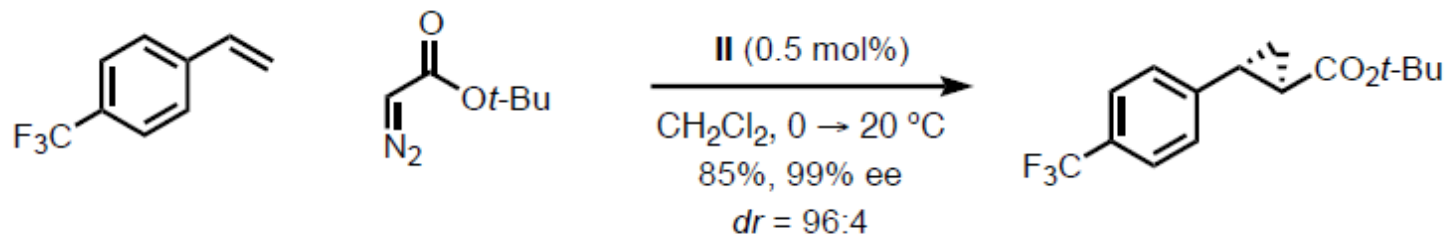


Böhm, C.; Reiser, O. *Org. Lett.* **2001**, 3, 1315–1318.



Κυκλοπροπάνιση με καρβένια προερχόμενα από διαζωενώσεις

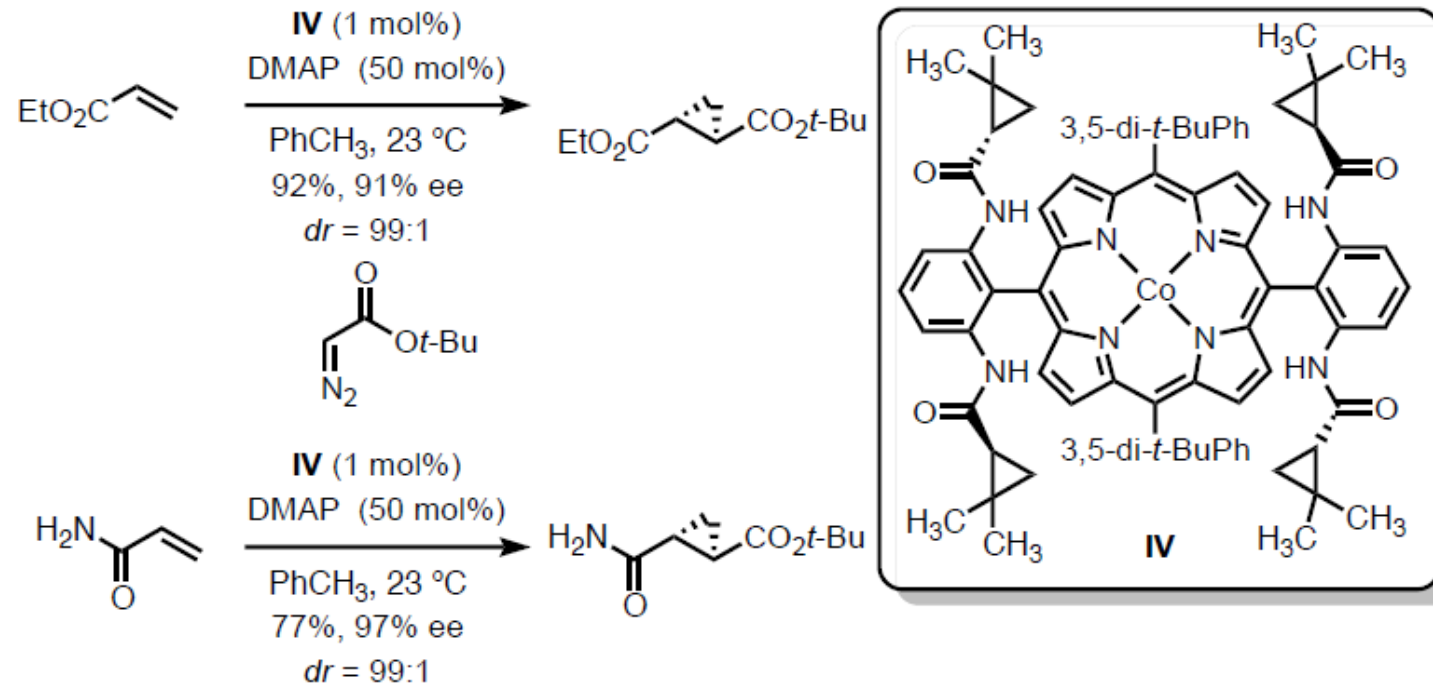
- Αλλά και πιο φτωχά ηλεκτρονικά υποστρώματα μπορούν να αντιδράσουν με επιτυχία δίνοντας υψηλές τιμές εναντιοεκλεκτικότητας.



Ito, J.-i.; Ujiiie, S.; Nishiyama, H., *Chem.–Eur. J.* **2010**, *16*, 4986–4990.

Κυκλοπροπάνιση με καρβένια προερχόμενα από διαζωενώσεις

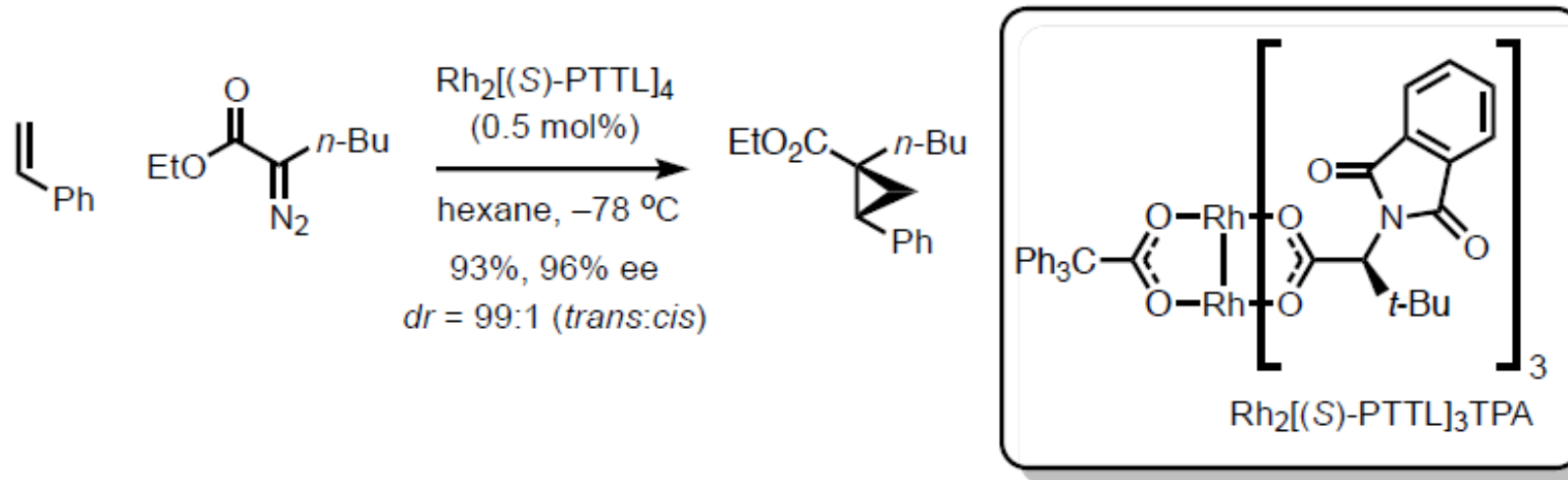
- Αλλά και πιο φτωχά ηλεκτρονικά υποστρώματα μπορούν να αντιδράσουν με επιτυχία δίνοντας υψηλές τιμές εναντιοεκλεκτικότητας .



Chen, Y.; Ruppel, J. V.; Zhang, X. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12074–12075.

Κυκλοπροπανίωση με καρβένια προερχόμενα από διαζενώσεις

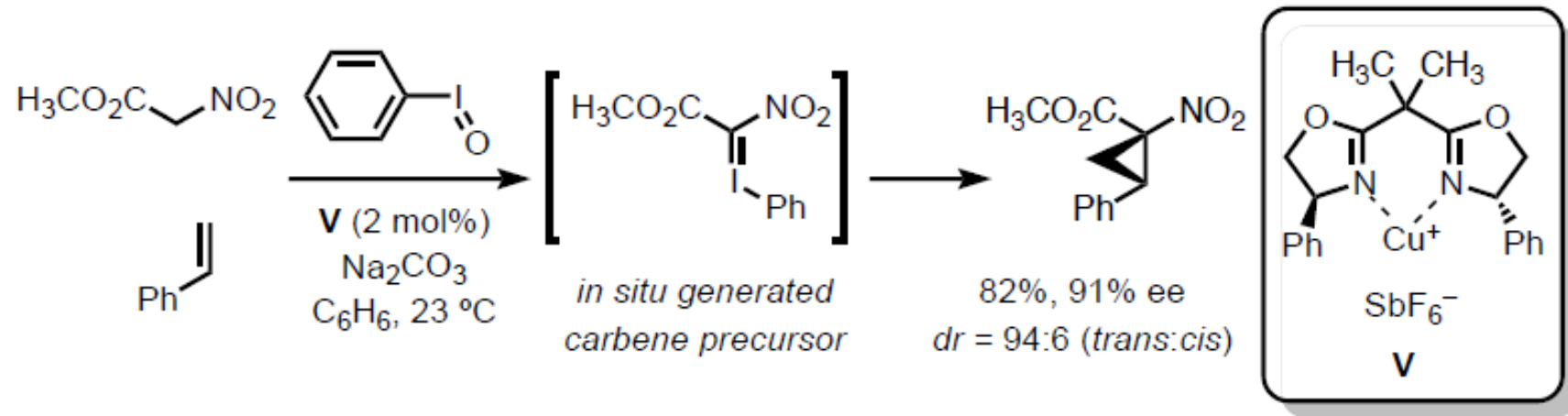
- Ανώτερες διαζενώσεις που φέρουν αλκυλο ομάδες υποφέρουν από την παράπλευρη αντίδραση β-απόσπασης υδριδίου. Για τις περιπτώσεις αυτές εφαρμόζονται τα σύμπλοκα του ροδίου, σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα οποία περιορίζουν την ανεπιθύμητη αυτή αντίδραση.



Boruta, D. T.; Dmitrenko, O.; Yap, G. P. A.; Fox, J. M. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 1589–1593.

Κυκλοπροπάνιση με καρβένια προερχόμενα από άλλες πηγές

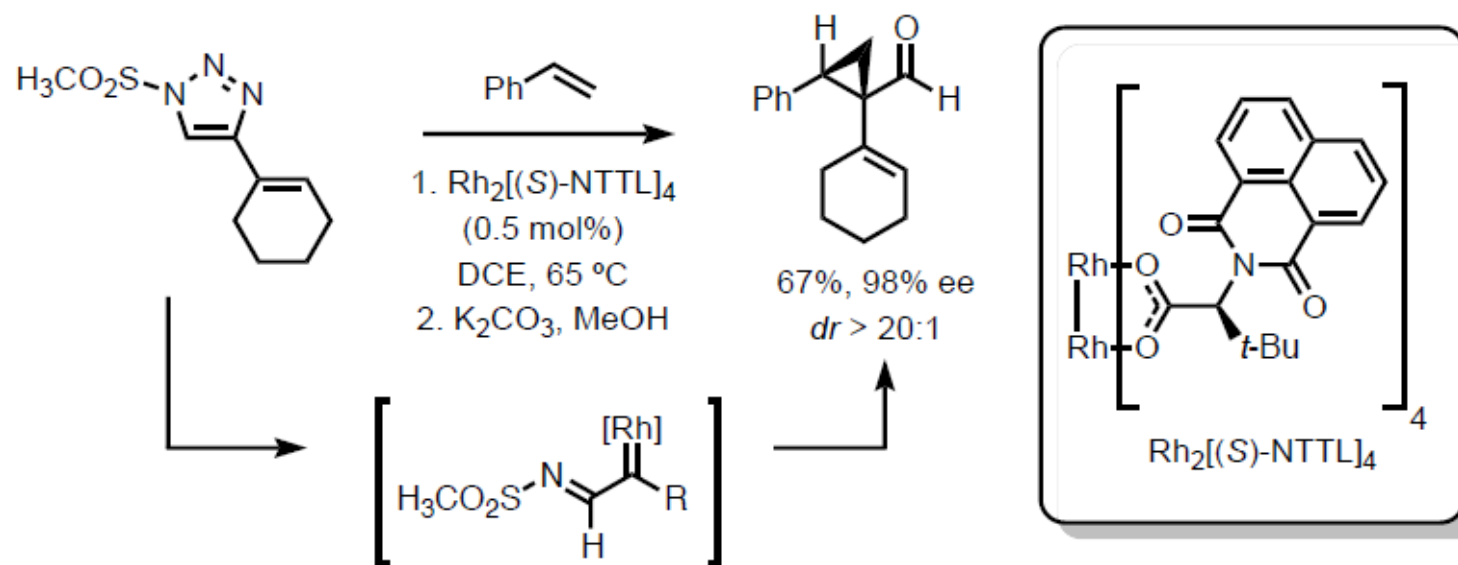
- Καρβένια μπορούν να προκύψουν και από ιωδωνιακά υλίδια, τα οποία παρασκευάζονται *in situ*, και αντιδρούν με αλκένια, ακόμα και χωρίς τη μεσολάβηση κάποιου καταλύτη μετάλλου.



Moreau, B.; Charette, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18014–18015.

Κυκλοπροπάνιση με καρβένια προερχόμενα από άλλες πηγές

- Τα *N*-σουλφονυλο 1,2,3-τριαζόλια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικές πηγές καρβενίων, μέσω σταθεροποιημένων μεταλλοκαρβενίων.



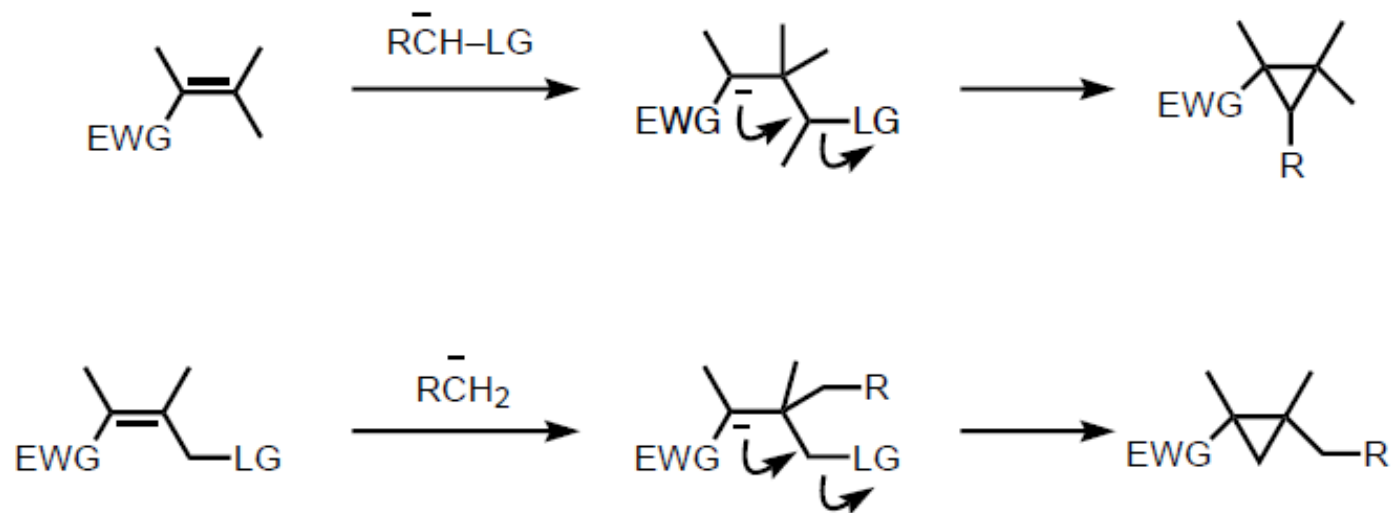
Chuprakov, S.; Kwok, S. W.; Zhang, L.; Lercher, L.; Fokin, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18034.

Grimster, N.; Zhang, L.; Fokin, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2510.

David W. Lin

Κυκλοπροπανίωση σε δέκτες κατά Michael

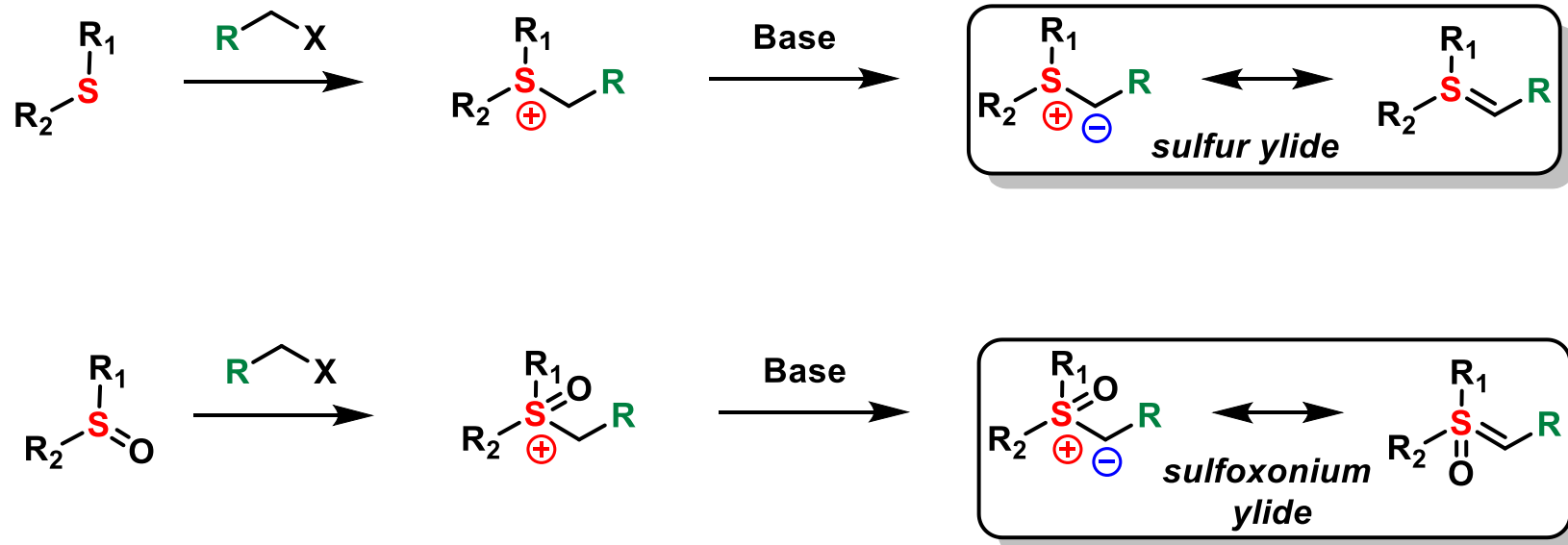
- Η συζυγής προσθήκη Michael από πυρηνόφιλα που φέρουν **σε κατάλληλη θέση μια αποχωρούσα ομάδα**, μπορεί να οδηγήσει σε κυκλοπροπανικούς δακτυλίους. Στο ίδιο αποτέλεσμα μπορούμε να οδηγηθούμε και με χρήση δεκτών Michael που φέρουν την αποχωρούσα ομάδα.



Lebel, H.; Marcoux, J.-F.; Molinaro, C.; Charette, A. B. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 977–1050.

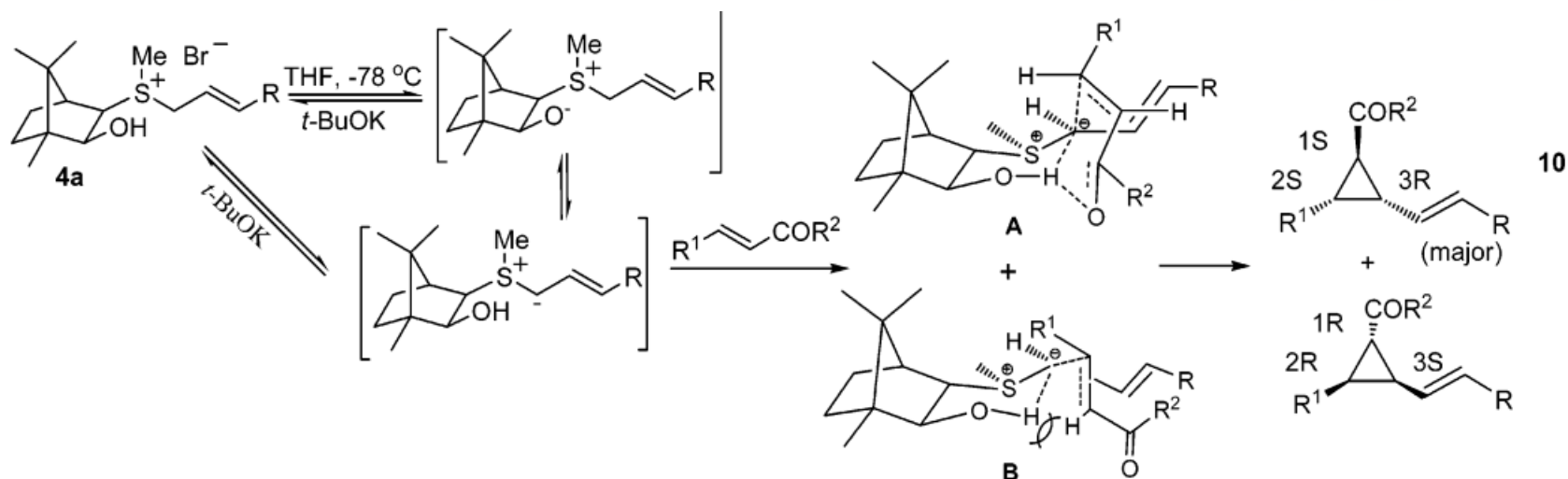
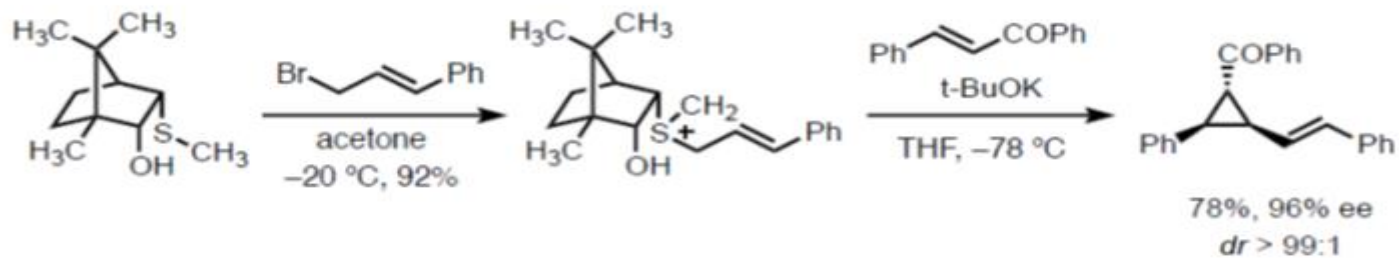
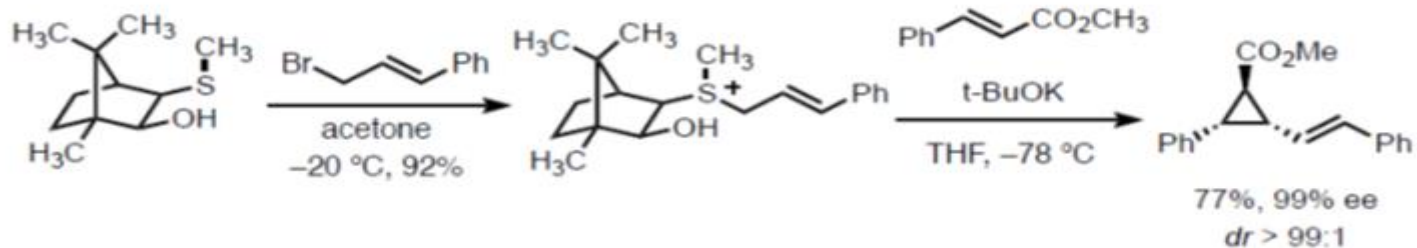
Υλίδια του θείου και δέκτες κατά Michael

- Τα **υλίδια του θείου** είναι τα πιο συνηθισμένα πυρηνόφιλα που χρησιμοποιούνται για κυκλοπροπανιώσεις σε δέκτες κατά Michael. Παρασκευάζονται από τα αντίστοιχα σουλφωνιακά άλατα και βάση.



Υλίδια του θείου και δέκτες κατά Michael

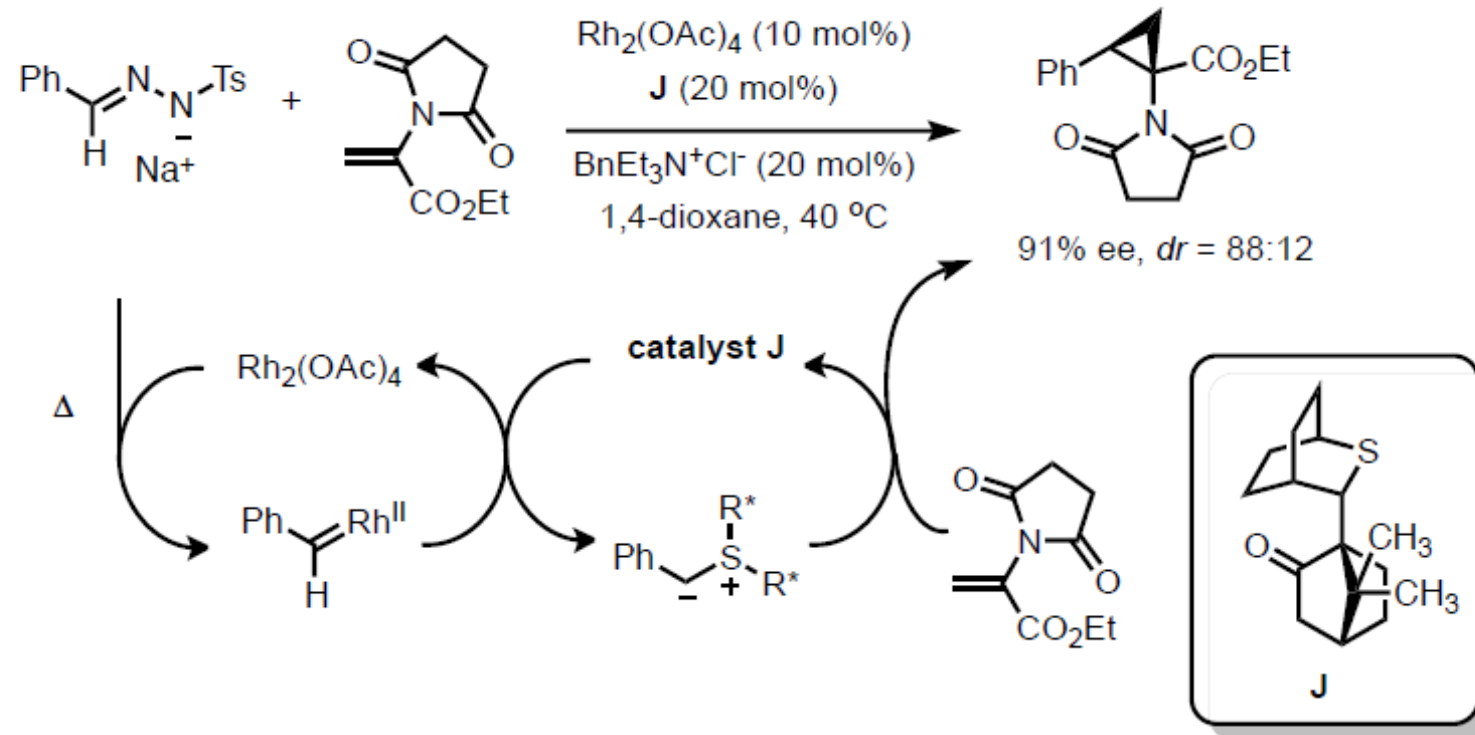
- Τα **υλίδια του θείου** τυγχάνουν μεγάλης αποδοχής γιατί προσφέρουν πληθώρα δυνατοτήτων για ασύμμετρες εφαρμογές ξεκινώντας από εύκολα προσβάσιμες πρώτες ύλες.



Deng, X.-M.; Cai, P.; Ye, S.; Sun, X.-L.; Liao, W.-W.; Li, K.; Tang, Y.; Wu, Y.-D.; Dai, L.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9730–9740.

Υλίδια του θείου και δέκτες κατά Michael

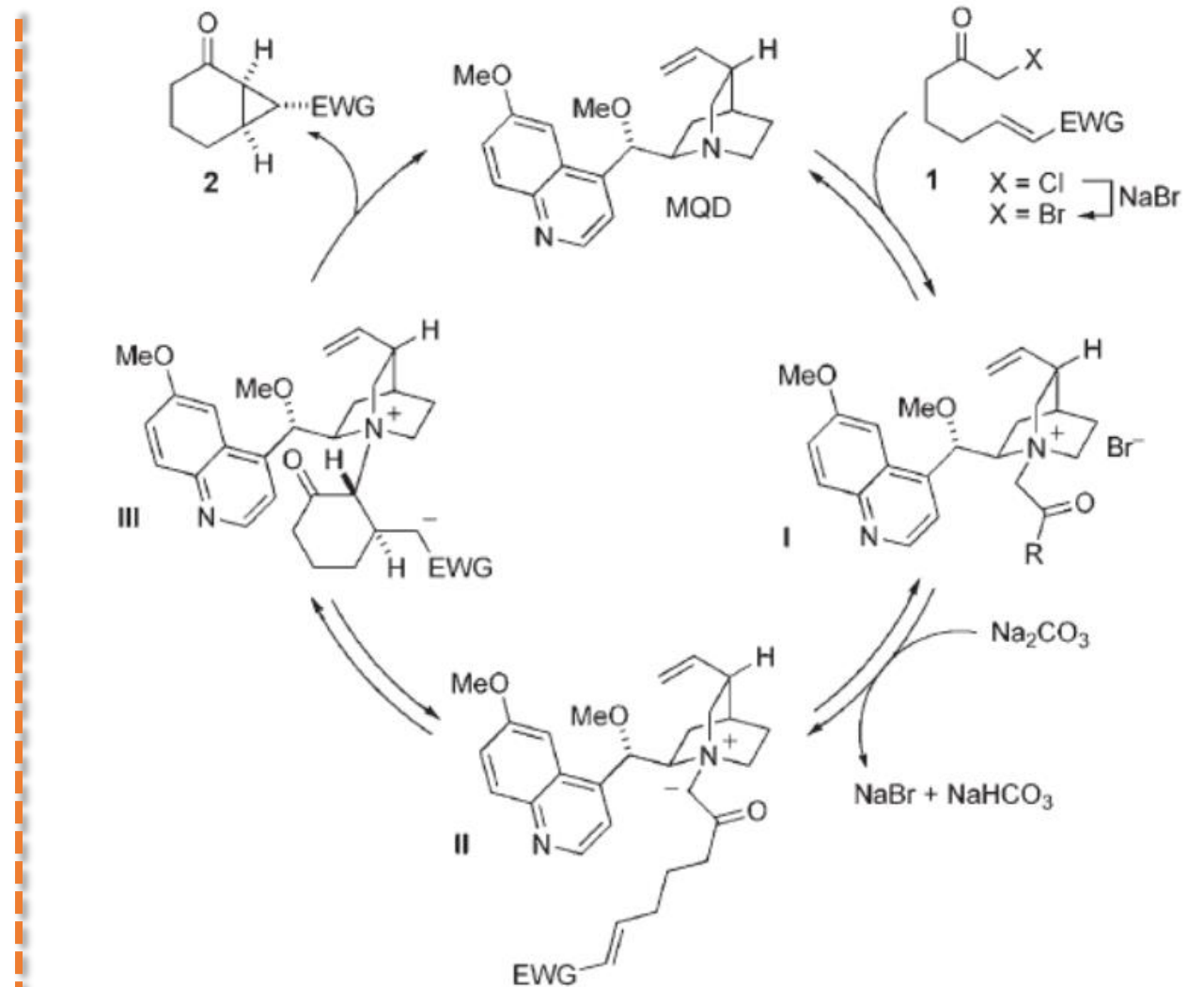
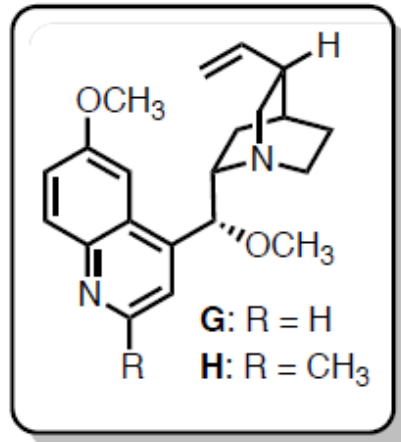
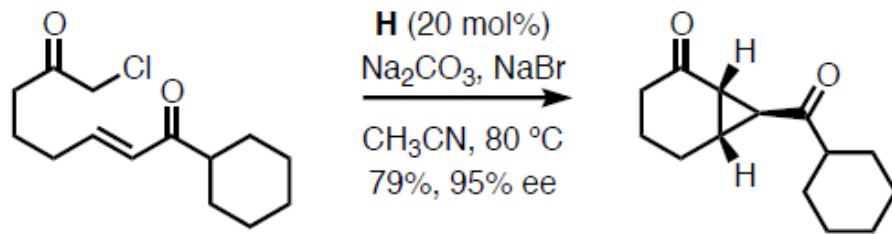
- Τα υλίδια του θείου είναι δυνατό να παρασκευαστούν από καρβένια και σουλφίδια, αποφεύγοντας έτσι το αλκαλικό περιβάλλον.



Aggarwal, V. K.; Alonso, E.; Fang, G.; Ferrara, M.; Hynd, G.; Porcelloni, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1433–1436.

Κυκλοπροπανίωση και Οργανοκατάλυση

- Η οργανοκατάλυση έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε αντιδράσεις κυκλοπροπανίωσης, μέσω υλιδίων του αζώτου, προερχόμενων από ασύμμετρες αμίνες.



Κυκλοπροπάνιση και Οργανοκατάλυση

- και μέσω υλιδίων του θείου, καθοδηγούμενη κυρίως από αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικής φύσης.

