

УДК 547.317.9

## УСПЕХИ ХИМИИ КАРБЕНОВ

Г. Г. Розанцев, А. А. Файнзильберг и С. С. Новиков

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	177
II. К вопросу о строении карбенов	177
III. Получение и характерные свойства отдельных представителей карбенов	178
1. Метилен	178
2. Дигалоидкарбены	179
3. Моногалоидкарбены	183
4. Кето- и тнокетоккарбены	184
5. Прочие карбены	189
IV. Некоторые аспекты синтетического применения карбенов	196
1. Внедрение карбенов в связи C—H, C—галогид и другие	196
2. Присоединение карбенов к углерод-углеродным и другим двойным связям	200
3. Карбеновый синтез производных циклопропена	205
4. Расширение циклов	208
5. Карбеновые синтезы олефинов	211

## I. ВВЕДЕНИЕ

Несколько лет назад в журнале «Успехи химии» был опубликован обстоятельный обзор Кнунянца, Гамбарян и Рохлина<sup>1</sup> по карбенам. Литература в указанном обзоре охвачена по 1957 г. включительно.

Учитывая исключительно быстрое развитие химии карбенов и принципиальный интерес этой области для широкого круга исследователей, мы сочли полезным обобщить работы по карбенам, появившиеся в последующее пятилетие — с 1958 по 1962 г. включительно. Частично в нашем обзоре затронута и литература за 1963 г.

Хотя литература, рассматриваемая в настоящем обзоре, охватывает небольшой промежуток времени, накопившийся материал по карбенам велик и нередко распылен по работам, связанным с другими вопросами. В силу указанных обстоятельств не исключена возможность пропуска некоторых сведений, связанных с синтезом, тем или иным практическим использованием карбенов или, наконец, с какой-либо трактовкой механизма реакции, включающей образование карбена.

## II. К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ КАРБЕНОВ

Каких-либо новых четких доказательств геометрической и электронной структуры карбенов после выхода в свет обзора<sup>1</sup> получено не было.

Из появившихся в этом плане работ следует отметить статью Герцберга<sup>2</sup>, исследовавшего метилен методом УФ спектроскопии и показавшего, что основным состоянием метилена является триплетное, синглетное же состояние имеет несколько более высокую энергию. Это положение в какой-то мере подтверждается и реакциями свободного метилена, особенно присоединением его по двойной углерод-углеродной связи. Дело в том, что карбен, находящийся в триплетном состоянии,

присоединяется к двойной связи в несколько стадий, причем на первой стадии образуется 1,3-бирадикал, в котором возможно вращение вокруг углерод-углеродной связи, благодаря чему образование циклопропанов происходит нестереоспецифично. Однако, например, фотолитическим путем можно получить метилен в синглетном состоянии; такой метилен присоединяется к двойной связи стереоспецифично. Если он затем переходит в свое основное, триплетное, состояние, отдав, например, часть избыточной энергии при столкновении, то вновь наблюдается нестереоспецифическое присоединение метилена к углерод-углеродной двойной связи<sup>3-6</sup>. Если говорить о замещенных метиленах, то здесь имеются самые разнообразные ситуации, в зависимости от характера заместителей, связанных с ключевым атомом углерода. Так, установлено, что дигалонидкарбены присоединяются к двойной связи стереоспецифично<sup>7</sup>, тогда как дифенилкарбен присоединяется нестереоспецифично<sup>8</sup>; последний результат согласуется также с данными физического исследования: недавно при помощи электронного парамагнитного резонанса показано<sup>9</sup>, что фенилкарбен, дифенилкарбен и флуоренилиден, полученные фотолизом соответствующих диазосоединений, триплетны в основном состоянии.

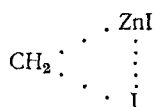
Следует иметь в виду, что ключевой атом углерода карбена имеет пару неподделенных электронов наряду с незаполненной орбитой, в связи с чем карбен способен проявлять не только электрофильные свойства, с которыми до последнего времени только и имели дело экспериментаторы, но также и нуклеофильные свойства, о чем будет сказано ниже (стр. 191, 194).

### III. ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРНЫЕ СВОЙСТВА ОТДЕЛЬНЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ КАРБЕНОВ

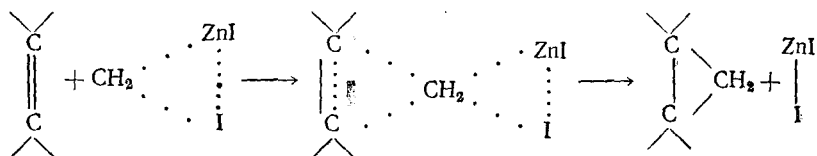
#### 1. Метилен

Несмотря на то, что отсутствуют прямые доказательства возникновения свободного метилена при реакции иодистого метилена с цинк-медной парой, получение циклопропанов при наличии олефинов в сфере реакции можно объяснить промежуточным образованием метилена<sup>10, 11</sup>. Известно, что реакция иодистого метилена и цинк-медной пары в сухом эфире приводит к образованию иодистого иодметилцинка<sup>12</sup>. Из последнего циклопропаны могут получиться двояким образом.

1. Иодистый иодметилцинк можно рассматривать как комплекс метилена и иодистого цинка, который спонтанно распадается на иодистый цинк и свободный метилен, реагирующий с двойной связью:



2. π-Связь олефина может замещать иодистый цинк в иодистом иодметилцинке с образованием циклопропана<sup>11</sup>:

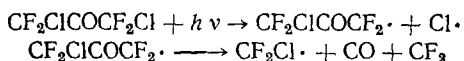


Сравнительно недавно, при изучении спектров в УФ, видимой и ИК областях установлено, что при фотолизе диазометана в среде азота при 90°К образуется сложная смесь продуктов реакции, включающая этилен, циклопропан и ряд других стабильных и нестабильных веществ. Возможно, что там присутствует и свободный метилен, однако строго его образование в реакционной смеси не доказано. Появление некоторых веществ в этой смеси можно было бы объяснить реакциями метилена с диазометаном<sup>13</sup>.

При фотолизе диазометана в смеси азота с окисью углерода образуется кетен. Однако, даже когда концентрация окиси углерода в 18 раз выше концентрации диазометана, выход кетена составляет лишь 50%. Это связано, вероятно, с одновременным протеканием двух конкурирующих реакций: реакции окиси углерода с метиленом и реакции диазометана с метиленом. Кроме того, известно, что кетен сам при облучении УФ светом разлагается на окись углерода и метилен<sup>14,15</sup>, следовательно существует также определенное равновесие между молекулами окиси углерода и метилена и молекулами кетена, снижающее выход кетена.

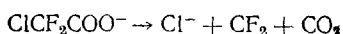
## 2. Дигалоидкарбены

а. Дифторметилен. В 1960 г. Саймонс и Ярвуд<sup>16</sup> показали, что фотолиз симм.-тетрафтордихлорацетона в паровой фазе, приводящий к образованию дифторметилена, протекает по следующим схемам:

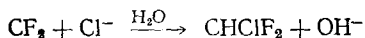
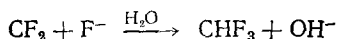
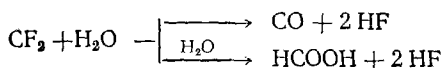


Авторы обращают внимание на низкую реакционную способность дифторметилена.

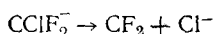
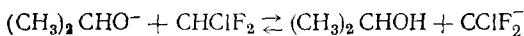
Хасцельдин с сотрудниками<sup>17</sup> получили дифторметилен декарбоксилированием дифторхлоруксуснокислого натрия:



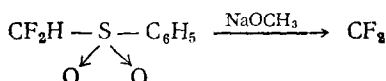
Дифторметилен легко вступает в реакцию с водой, ионами фтора и хлора<sup>18</sup>.



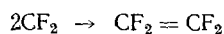
Дифторкарбен может быть получен и взаимодействием изопропилата калия в изопропиловом спирте с хлордифторметаном<sup>18</sup>:



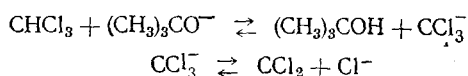
Хайн и Портер<sup>19</sup> получили дифторметилен при действии метилата натрия на дифторметилфенилсульфон:



В подходящих условиях дифторкарбен димеризуется в тетрафторэтилен с выходом, достигающим 95%<sup>20</sup>:



6. *Дихлорметилен*. Общеизвестен метод получения дихлорметилена щелочным гидролизом хлороформа<sup>21</sup>. Модификацией этого метода служит реакция хлороформа с *трет*.-бутилатом калия в инертном растворителе, таком как пентан<sup>22</sup>:



Преимущество *трет*.-бутилатов по сравнению с алкоголями других спиртов, по-видимому, в значительной степени связано со слабой реакцион-

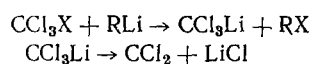
ТАБЛИЦА 1

Выходы дихлорноркарбана, полученного реакцией циклогексена с тетрагалогидметанами и различными литийорганическими соединениями

Тетрагалогидметан	Алкиллитий	Выход дихлорноркарбана, %
$\text{CCl}_4$	$\text{CH}_3\text{Li}$	8
$\text{CCl}_4$	$n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Li}$	50
$\text{CCl}_3\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{Li}$	67
$\text{CCl}_3\text{Br}$	$n\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Li}$	91
$\text{CCl}_3\text{I}$	$\text{CH}_3\text{Li}$	71

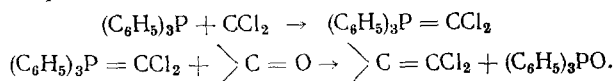
ной способностью анионов пространственно затрудненных третичных спиртов<sup>23</sup>.

Весьма заманчивым выглядит синтез дихлорметилена из тетрагалогидметанов и алкиллития в эфирном растворе<sup>24</sup>:

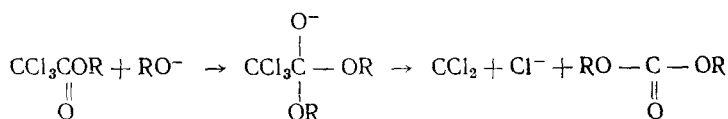


Эффективность такого метода генерации дихлоркарбена видна из табл. 1, в которой приведены выходы дихлорноркарбана, полученного присоединением дихлоркарбена к циклогексену.

Реакция алкиллития с хлороформом может найти полезное применение, если образующийся дихлорметилен улавливать нуклеофильным трифенилфосфином. Тогда получают алкилиденфосфоран<sup>25</sup>, из которого по реакции Виттига можно перейти к замещенным винилхлоридам:



Недавно предложен новый метод получения дихлоркарбена реакцией эфиров хлоруксусных кислот с алкоголями в инертном растворителе:



Об эффективности метода можно судить по выходу циклопропанов, образующихся при введении олефинов в сферу реакции. Если при использовании *трет*.-бутилдихлорацетата в реакции с *трет*.-бутилатом калия и изобутиленом получают 1,1-дихлор-2,2-диметилциклопропан с выходом лишь 10%<sup>26</sup>, то, проводя реакцию с этилтрихлорацетатом и *трет*.-бутилатом калия, этилатом или метилатом натрия, Пархаму с сотрудниками<sup>27</sup> удалось повысить выход циклопропанов до 72—88%. Таким образом, указанная реакция приводит к более высоким выходам циклопропанов, чем реакции, в которых используется в качестве источника дихлоркарбена хлороформ. Применение легкодоступного метилата натрия также является преимуществом названного метода.

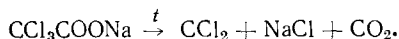
ТАБЛИЦА 2

Сравнение выходов (%) циклопропановых производных, полученных из олефинов, «этилтрихлорацетатным» и «хлороформным» методами

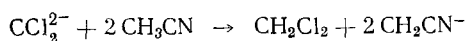
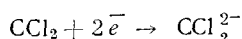
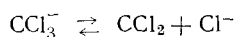
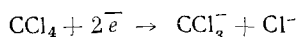
Продукт реакции	Исходный хлорид			
	CCl <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>27</sup>		CHCl <sub>3</sub>	
	1,1-дихлор-2,2-диметил-циклопропан	7,7-дихлорнор-каран	1,1-дихлор-2,2-диметил-циклопропан	7,7-дихлорнор-каран
В присутствии:				
Трет.-бутилата калия	86	72	65 <sup>28</sup>	59 <sup>28</sup>
Этилата натрия	82	—	—	—
Метилата натрия	76	88	—	38 <sup>29</sup>

В табл. 2 приведены выходы циклопропановых производных, полученных двумя указанными способами.

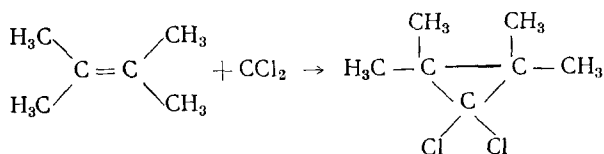
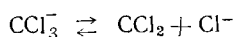
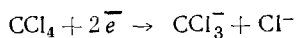
Вагнер<sup>30</sup> предложил модификацию метода Пархама<sup>26,27</sup>, состоящую в термическом разложении натриевой соли трихлоруксусной кислоты в инертном растворителе:



При помощи полярографии недавно установлено, что электролитическое восстановление четыреххлористого углерода в растворе ацетонитрила протекает через стадию образования дихлоркарбена<sup>31</sup>:



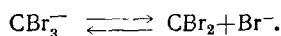
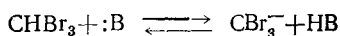
Это подтверждено также и получением 1,1-дихлор-2,2,3,3-тетраметилциклопропана в случае проведения электролиза четыреххлористого углерода при  $-20^\circ$  в присутствии тетраметилэтилена<sup>31</sup>.



Уже в 1963 г. выяснилось<sup>32</sup>, что дихлоркарбен способен присоединяться по двойной связи тетрахлорэтилена с образованием гексахлорциклопропана. Учитывая тот факт, что тетрахлорэтилен устойчив к электрофильным атакам, авторы полагают, что дихлоркарбен ведет себя в данной реакции либо как нуклеофильный, либо как радикальный агент.

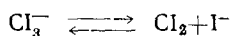
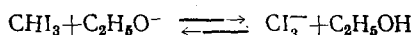
Заметим, что дихлоркарбен—самый изученный из всех карбенов, поэтому к различным его реакциям мы будем обращаться на протяжении всего обзора.

в. Дибромметилен образуется в качестве промежуточного соединения при щелочном гидролизе бромформа<sup>18,33,34</sup> или в смеси его с безводным спиртом с использованием алкоголятов щелочных металлов<sup>7,18,28</sup>:

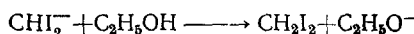
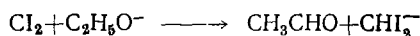


Для получения дибромметилена испытаны и такие сильные основания, как метиллитий и *n*-бутиллитий. Клоссы<sup>39</sup> обрабатывали этими основаниями дибромметан, Миллер и Ким — тетрабромметан<sup>24</sup>. Оказалось, что если из *n*-бутиллития и тетрабромметана в присутствии олефинов получены, правда, с незначительными выходами, дибромциклопропаны, то при взаимодействии метиллития с дибромметаном доказать образование дибромметилена таким путем не удалось.

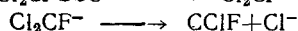
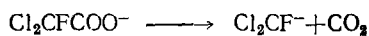
г. Диодметилен. Хайну, Кетли и Танабе недавно<sup>23</sup> удалось получить диодметилен действием этилата натрия на иодоформ:



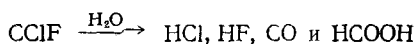
Образовавшийся диодметилен взаимодействует с избытком этокси-ионов, давая ацетальдегид и иодистый метилен:



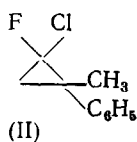
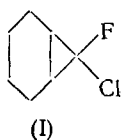
д. Хлорфторметилен, по-видимому, образуется в качестве промежуточного соединения при термическом разложении (70—100°) дихлорфторуксусной кислоты в водном растворе:



Далее он претерпевает быстрый гидролиз, приводящий к конечным продуктам реакции<sup>36</sup>:

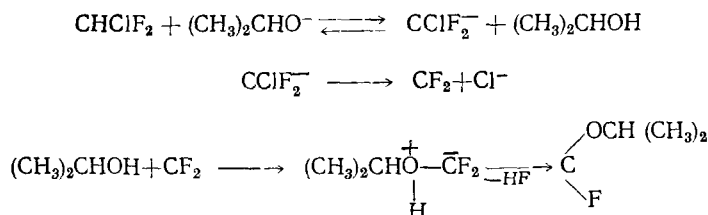


Недавно показано, что источником хлорфторкарбена может служить *вим.м.*-дифтортетрахлорацетон<sup>37</sup>. При обработке последним циклогексена в присутствии *трет.*-бутилата калия получен 7-хлор-7-фторбицикло [4, 1, 0] гептан (I), если же вместо циклогексена взять 1,1-метилфенилэтилен, то образуется 1-хлор-1-фтор-2-метил-2-фенилциклопропан (II):



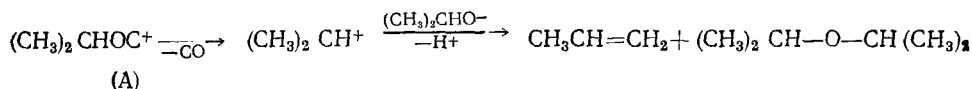
## 3. Моногалоидкарбены

а. Алкоксигалоидкарбены. Хайн и Танабе<sup>38</sup> показали, что при разложении хлордифторметана изопропилатом калия в изопропиловом спирте образуется изопропоксифторметилен. По-видимому, сначала образуется дифторметилен<sup>18</sup>, который реагирует с изопропиловым спиртом, превращаясь в изопропоксифторметилен:

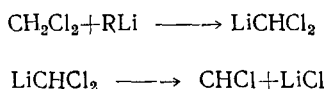


При реакции дихлорфторметана с разбавленным раствором изопропилата калия также образуется изопропоксифторметилен, но уже не через дифторкарбен, а через хлорфторкарбен<sup>21</sup>.

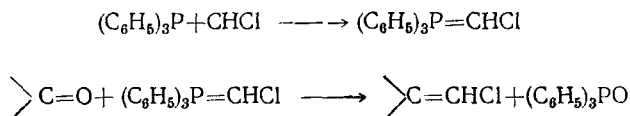
Кажется странным, что указанная реакция протекает с образованием единственного конечного продукта — триизопропилортоформиата с выходом 71%. Из хлороформа и бромформа в тех же условиях образуются еще окись углерода, пропилен и диизопропиловый эфир. Очевидно, это различие связано с тем, что в изопропоксифторметиле галоид связан прочнее, чем в изопропоксихлор- или бромметиле. Последние, теряя анион галоида, образуют катион (А), претерпевающий далее следующую цепь превращений:



б. Хлорметилен образуется при действии метиллития<sup>39</sup>, *n*-бутиллития<sup>35,25</sup> или фениллития<sup>25</sup> на хлористый метилен в сухом эфире:

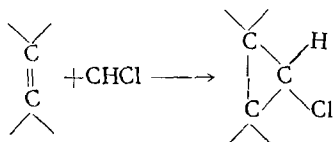
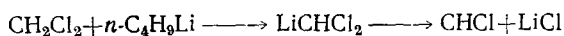


При взаимодействии хлористого метилена с *n*-бутиллитием в присутствии трифенилфосфина соответствующий алкилиденфосфоран образуется с выходом 65%, если же для генерирования хлоркарбена используется фениллитий, выход алкилиденфосфорана снижается до 40%<sup>25</sup>. Последняя реакция имеет большое значение, так как из этого алкилиденфосфорана и альдегидов или кетонов по реакции Виттига можно получать замещенные винилиденхлориды<sup>25</sup>:

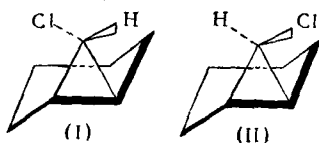


Хлорметилен, подобно большинству карбенов, является электрофильным агентом, взаимодействующим с двойными связями олефинов с образованием

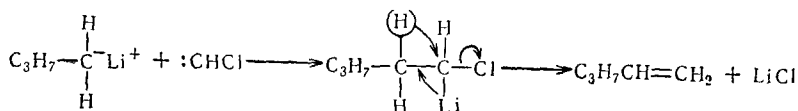
хлорциклопропанов. Выход последних зависит от нуклеофильности олефинов<sup>35,40</sup>:



Так, из 2,3-диметил-2-бутена получают 1-хлор-2,2,3,3-тетраметилциклопропан с выходом 67%, из *транс*-2-бутена — 1-хлор-2,3-*транс*-диметилциклопропан с 40%-ным выходом. Циклогексен дает с 31%-ным выходом смесь двух стереоизомерных 7-хлорбицикло[4,1,0]гептанов (I) и (II) в отношении 1:2, восстановление которых натрием в жидком аммиаке приводит к бицикло[4,1,0]гептану<sup>41</sup>:



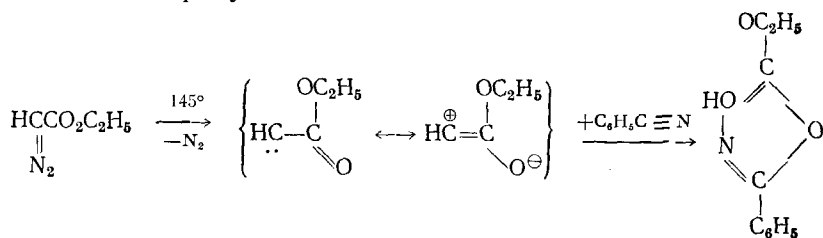
В отсутствие олефина в реакционной среде хлорметилен реагирует с *n*-бутиллитием, давая 1-хлор-*n*-амиллитий, который далее претерпевает процесс  $\alpha$ -элиминирования с образованием 1-пентена за счет перемещения гидрид-аниона<sup>35, 41</sup>:



#### 4. Кето- и тиокетокарбены

Под кетокарбенами мы подразумеваем любые карбены, имеющие в своей молекуле  $\text{C}=\text{O}$ -группу, поэтому мы считаем уместным при-

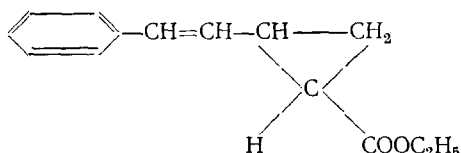
вести здесь некоторые сведения и о карбэтоксиметилена. Его можно получить, например, отщеплением азота от диазоуксусного эфира. Так, Хьюзген и сотрудники<sup>42</sup>, проводя термолиз диазоуксусного эфира в бензонитриле, получили с выходом 42% 2-фенил-5-этоксиксазол, являющийся продуктом 1,3-диполярного циклоприсоединения карбэтоксиметилена к бензонитрилу:





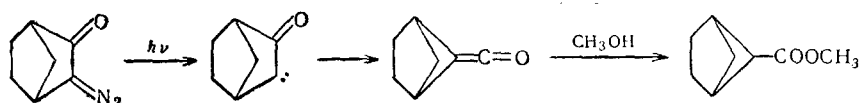
Столь высокий выход замещенного оксазола связан, вероятно, с неспособностью карбэтоксикарбена претерпевать перегруппировку Вольфа. Ацетонитрил и фенилацетонитрил<sup>42</sup> также взаимодействуют с карбэтоксикарбеном, давая 2-замещенные 5-этоксиксазолы. Если в присутствии толана катализировать разложение диазоуксусного эфира медью, то образуется соответствующее производное циклопропена<sup>43</sup>; замена же меди сульфатом меди резко изменяет ход реакции, приводя к 2-этокси-4,5-дифенилфурану<sup>44, 45</sup>. Этот факт, к сожалению, пока еще не нашел четкого объяснения (см. стр. 205).

Сравнительно недавно было описано<sup>46</sup> присоединение карбэтоксикарбена к фенилбутadiену. Реакция приводит к производному циклопропана следующего строения:

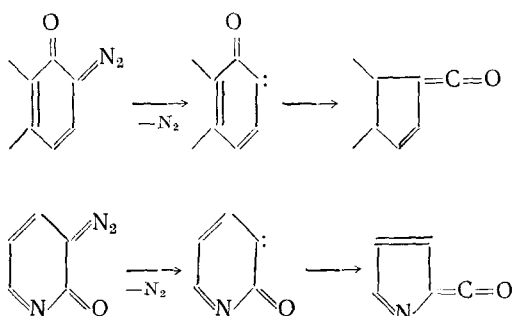


О других реакциях карбэтоксикарбена см. стр. 205—207, 214.

Из последних исследований по другим оксокарбенам представляет интерес, например, работа Виберга и других<sup>47</sup>; облучая диазоноркамфору в метиловом спирте, авторы получили метилбицикло[2,1,1]гексан-5-карбоксилат:

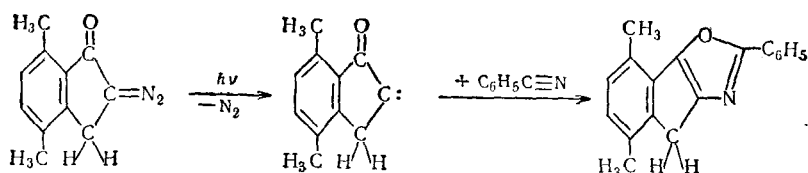


Аналогичное сужение цикла вследствие перегруппировки Вольфа наблюдается в процессе фотохимического<sup>48, 49</sup> и термического<sup>50</sup> разложения хинондиазидов и окисей диазонафталина, в процессе фотохимического разложения диазопиридонов<sup>51</sup>:

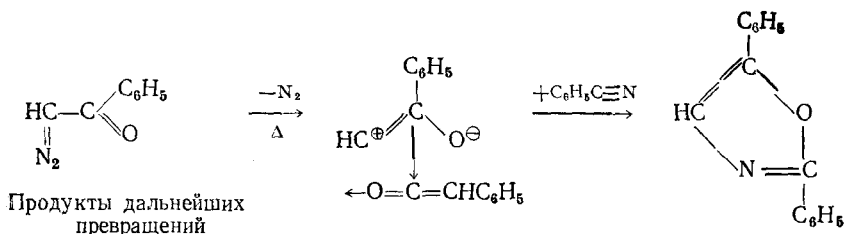


и при фотолизе 4,7-диметил-4-диазоиндан-1-она в водном тетрагидрофуране<sup>52, 53</sup>.

В последнем случае, по-видимому, из-за возросшего напряжения в кольце перегруппировка Вольфа несколько замедляется, так что, проводя реакцию в бензонитриле, удастся получить 1,3-аддукт диполярного циклоприсоединения промежуточно образующегося оксокарбена к бензонитрилу (соответствующий конденсированный оксазол)<sup>54</sup>:



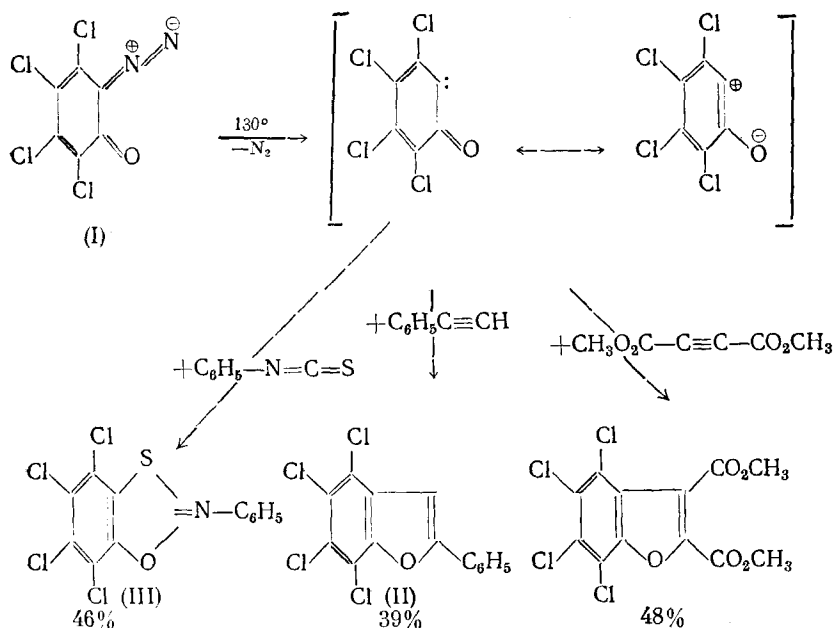
В других случаях образование кетокарбенов также удавалось подтвердить, вводя в реакционную смесь различные диполяротропы и получая соответствующие 1,3-аддукты. Например, при термоллизе диазоацетофенона в бензонитриле при  $150^\circ$  удается выделить с выходом 0,4% 2,5-дифенилоксазол <sup>42</sup>:



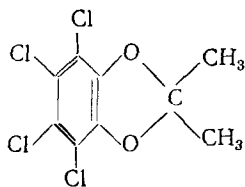
Столь низкий выход 1,3-аддукта в данном случае связан с быстро происходящей перегруппировкой Вольфа, из-за которой большая часть первоначально образующегося бензоилметилена превращается в соответствующий кетен. Если стабилизировать карбен металлической медью или некоторыми соединениями одно- и двухвалентной меди, то можно получить продукт 1,3-диполярного циклоприсоединения с более высоким выходом. Например, вышеназванная реакция в присутствии порошкообразной меди, цианида одновалентной меди или ацетилацетоната двухвалентной меди приводит к 2,5-дифенилоксазолу уже с выходом 16—17% <sup>42</sup>. Именно в силу стабилизации кетокарбена медью Новаку с сотрудниками <sup>55</sup> удалось получить ациклические пропаны при разложении диазокетона в присутствии олефинов. Интересно, что, если катализировать разложение диазоацетофенона медью в присутствии толана, то образуется 2,3,5-трифенилфуран <sup>54</sup>. Недавно описано получение соответствующих аддуктов ацетонитрила и ацетона с трифторацетилкарбэтоксикарбеном <sup>56</sup>.

Переходя к ароматическим кетокарбенам следует отметить, что они отличаются высокой продолжительностью существования в отсутствие веществ, реагирующих с ними. Это связано с тем, что такие карбены, претерпевая перегруппировку Вольфа, теряли бы ароматический характер. Так, например, карбен, образующийся при фотолизе *o*-диазоокиси тетрахлорбензола (I), настолько стабилен по отношению к перегруппировке, что дает в метаноле монометилловый эфир тетрахлорпирокатехина с выходом 70% <sup>54</sup>. При термоллизе же *o*-диазоокиси тетрахлорбензола в среде фенилацетилена при  $130^\circ$  образуется аддукт (1:1) соответствующего кетокарбена с растворителем; аддукт представляет собой 2-фенил-4,5,6,7-тетрахлорбензо[b]фуран (II) <sup>42</sup>. Если разложение диазоокиси (I) проводят в стироле, то получают 2,3-дигидропроизводное упомянутого аддукта, а в диметилловом эфире фумаровой кислоты с 60%-ным выходом образуется полный эфир дигидробензо[b]фурандикарбоновой кислоты. Промежуточный кетокарбен легко образует также соответствующий аддукт (III) с фенилизотиоцианатом,  $\text{CS}$ -двойная связь которого является активным диполяротропом. Ряд превращений

кетокарбена, образующегося при термоллизе или фотолизе *o*-дiazоокиси тетрахлорбензола (?), показан на схеме:



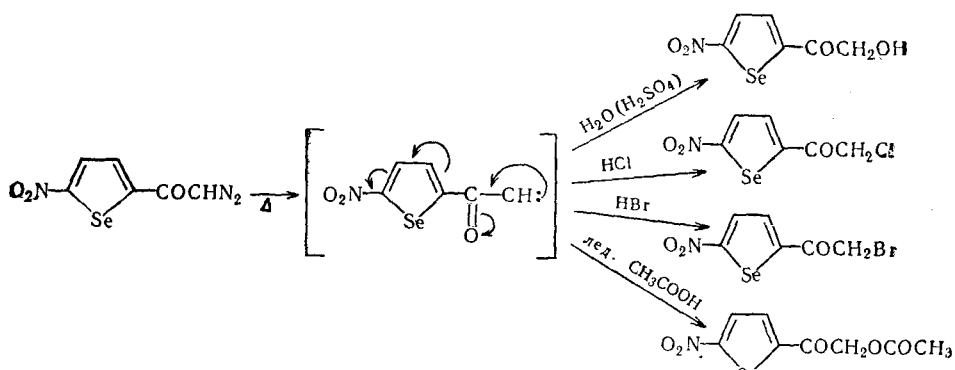
При фотолизе diaзоокиси (I) в ацетоне, карбен присоединяется по кето-группе ацетона, образуя с 30%-ным выходом 1,3-бензодиоксол:



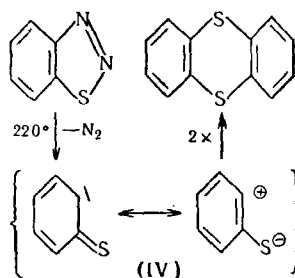
Следует отметить, что незначительная зависимость скорости распада diaзоокиси (I) от природы диполярфила, применяемого в качестве растворителя, определенно указывает на то, что взаимодействие между названными компонентами происходит уже после отрыва молекулы азота от diaзоокиси (I), т. е. соответствующий ароматический карбен реально существует.

Известно, что оксокарбены имеют большую продолжительность жизни нежели, например, алкилкарбены, что можно объяснить сопряжением неподеленной электронной пары ключевого атома углерода с карбонильной двойной связью<sup>1</sup>. Однако обычные кетокарбены все же довольно легко претерпевают перегруппировку Вольфа (особенно в присутствии коллоидально дисперсного серебра), давая соответствующие кетены. Устойчивость оксокарбенов к перегруппировке повышается по мере увеличения сопряжения в молекуле. Естественно, что наиболее устойчивыми являются ароматические кетокарбены. Из ароматических или имеющих достаточно длинную цепь конъюгации оксокарбенов можно с хорошими выходами получать продукты их прямого взаимодействия со спиртами, аминами, водой, галоидоводородом и т. д., не прибегая к дополнительной стабилизации карбена медью<sup>57</sup>. Так,

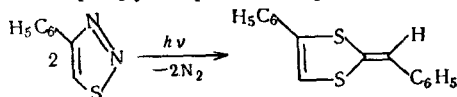
удалось получить<sup>58</sup> соответствующие кетоны ряда селенофена, исходя из 5-нитро-2-диазоацетоселенофена:



Переходя к тиокетокарбенам нельзя не отметить, что еще в 1893 г. Якобсон и Янссен<sup>59</sup> термоллизом 1,2,3-бензотиадиазола получили тиантрен, что, по-видимому, связано с промежуточным образованием соответствующего тиокетокарбена (IV):

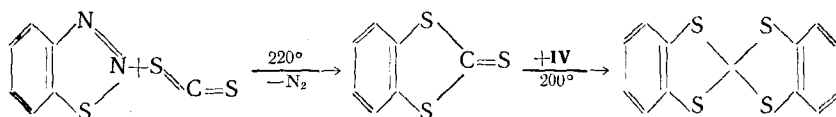


Получение производного дитиафульвена при фотолизе 4-фенил-1,2,3-тиадиазола<sup>60</sup> можно объяснить 1,3-присоединением фенилтиоккарбена к продукту его перегруппировки — фенилтиокетену:



В отличие от кетокарбена, получаемого расщеплением диазоокиси (I), у тиокарбена (IV) поразительно сильно проявляется тенденция к димеризации. Только наиболее активные диполяротропы с CS-двойной связью дают с тиокетокарбеном (IV) соответствующие аддукты.

К таким диполяротропам относятся, в частности, сероуглерод и фенилзотиоцианат:

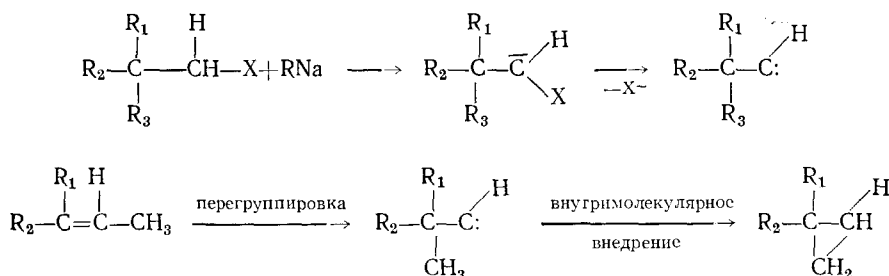


69%

О реакциях тиокетокарбена (IV), полученного при фотолизе 1,2,3-тиадиазола в литературе имеется пока еще мало сведений<sup>61</sup>.

### 5. Прочие карбены

а. *Алкилкарбены* получают дегидрогалогенированием галоидных алкилов, причем на эту реакцию большое влияние оказывают: сила основания, применяемого для дегидрогалогенирования, а также стерические факторы. Например, для получения алкилкарбенов более эффективен фенолнатрий, нежели метилат натрия. Если с  $\alpha$ -углеродным атомом галоидного алкила связана вторичная или третичная алкильная группа, то главными продуктами реакции являются олефины и циклопропаны, образующиеся из карбена путем перегруппировки или внутримолекулярного внедрения (см. ниже), соответственно <sup>62,63</sup>:



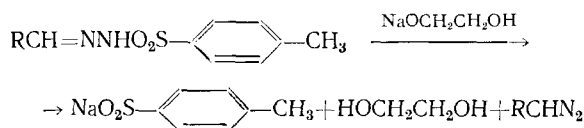
Существенно, что иодистые алкилы дегидрогалогенируются более вяло, чем соответствующие бромиды и хлориды.

ТАБЛИЦА 3

Степень дегидрогалогенирования галоидных алкилов (%) в зависимости от применяемого основания

Основание	Галоидные алкилы								
	<i>n</i> -бутил <sup>64</sup>			<i>i</i> -бутил <sup>64</sup>			Нео-пентил <sup>65</sup>		Нео-гексил <sup>65</sup>
	Cl	Br	I	Cl	Br	I	Cl	Br	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na	94	94	65	89	62	13	70	25	67
NaNH <sub>2</sub>	30	15	—	7	1	—	60	—	—
NaOCH <sub>3</sub>	10	—	—	0	—	—	—	—	—

Бамфорд и Стивенс <sup>66</sup> разработали способ получения диазоалканов, заключающийся во взаимодействии соответствующих тозилгидразонов с натрием в этиленгликоле:



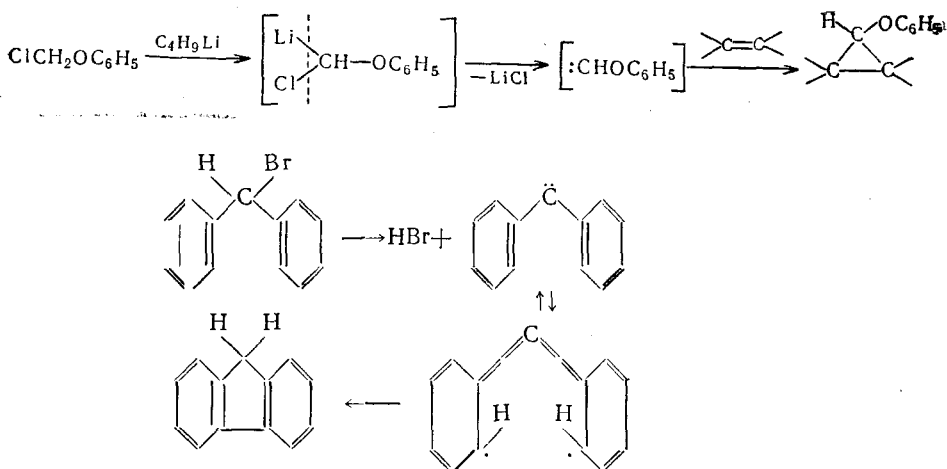
Эта реакция была широко использована для получения алкилкарбенов. Так, например, было установлено, что тозилгидразоны ароматических <sup>63, 67</sup>, алифатических <sup>63, 68</sup> и алициклических <sup>69</sup> альдегидов и кетонов реагируют с основаниями в апротонных растворителях типа диэтилкарбита, давая диазосоединения, которые при термическом разложении в интервале 160—220° генерируют соответствующий карбен. Алкилкарбены, получающиеся из алифатических тозилгидразонов, склонны претерпевать перегруппировку с образованием олефинов и интрамолеку-

лярное внедрение, приводящее к циклопропанам. В большей степени наблюдается перегруппировка, о чем можно судить по высоким выходам олефинов.

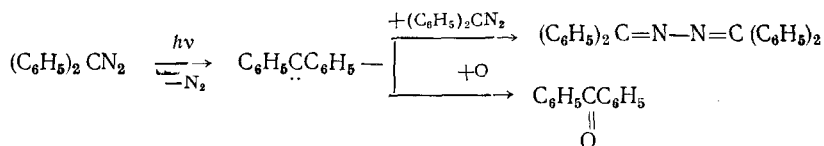
б. *Алкокси- и феноксикарбены*. Шёлкофу и Паусту<sup>70</sup> удалось получить с хорошими выходами ряд алкоксициклопропанов при взаимодействии дихлорметилалкиловых эфиров с олефинами в присутствии метиллития. Авторы полагают, что эта реакция идет с промежуточным образованием алкоксикарбена. Позднее те же авторы и Лерх<sup>71</sup> сообщили о синтезе феноксициклопропанов реакцией хлорметилфенилового эфира с олефинами в присутствии бутиллития. Авторы предлагают следующую схему реакции:

Присоединение феноксикарбена по двойной связи протекает стереоспецифично, как *цис*-присоединение.

в. *Дифенилкарбены*. При пиролизе бензгидрилбромид Харрисон и Лоссинг получили флуорен и бромистый водород<sup>72</sup>. По-видимому, здесь промежуточно образуется дифенилкарбен, превращающийся далее, в результате миграции атомов водорода, во флуорен:

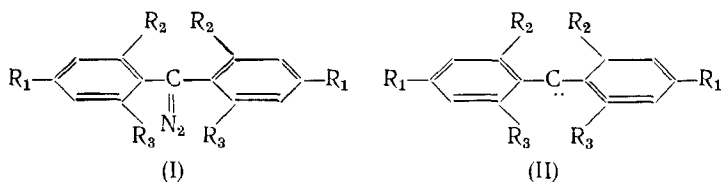


Фотолиз дифенилдиазометана при низких температурах также приводит к образованию дифенилкарбена, последний далее быстро реагирует с дифенилдиазометаном и с кислородом, давая бензофеноназин и бензофенон<sup>73</sup>:



Дифенилметилен можно получать и термическим разложением дифенилдиазометана, причем природа конечных продуктов реакции зависит от применяемого растворителя. При проведении реакции без растворителя или в бензоле образуется исключительно бензофеноназин. При использовании петролейного эфира получают бензофеноназин, *симм.*-тетрафенилэтан и молекулярный комплекс тетрафенилэтана с бензофеноназином. По мнению авторов, дифенилметилен в этом случае, взаимодействуя с петролейным эфиром, образует дифенилметильные радикалы, которые при димеризации и дают замещенный этан.

Пиролитическим и фотолитическим разложением соответствующих диазосоединений (I) удалось получить довольно устойчивые замещенные дифенилкарбены (II) <sup>74</sup>:



Ia, IIa;  $R_1, R_2, R_3 = \text{CH}_3$ ;

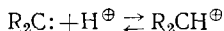
Iб, IIб;  $R_1, R_2, R_3 = \text{Cl}$ ;

Iв, IIв;  $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = R_3 = \text{OCH}_3$ .

Низкая реакционная способность карбенов типа (II) является следствием пространственных препятствий. Пространственно затрудненным карбенам посвящена, в частности, диссертация Пасковича <sup>75</sup>.

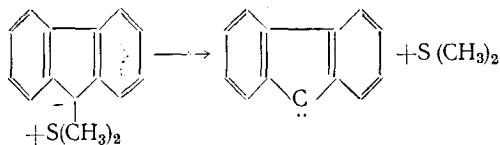
Интересно, что дифенилметилден проявляет радикальные свойства <sup>76</sup>, например, присоединение его к олефинам происходит нестереоспецифично <sup>8\*</sup>.

Недавно Кирмзе <sup>78</sup> столкнулся с нуклеофильным поведением дифенилкарбена: последний при получении его фотолизом дифенилдиазометана в спиртах переходит в катион дифенилкарбенения. Таким образом, равновесие, считавшееся ранее чисто формальным,

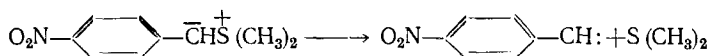


получило практическое подтверждение. Автор отмечает, что дифенилкарбен, получаемый из диазофлуорена, обладает значительно более слабой нуклеофильной активностью.

г. *Флуоренилен и циклопентадиенилен.* Джонсоном и Ла Каунтом <sup>79</sup> было показано, что при разложении флуоренилида 9-диметилсульфония в качестве промежуточного продукта реакции образуется соответствующий карбен — флуоренилен:

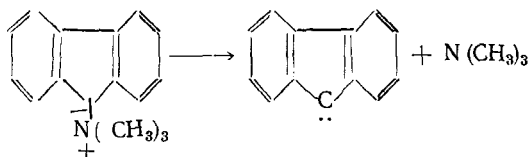


Свайн и Торнтон <sup>80</sup> нашли, что другие диметилсульфониевые соединения также разлагаются с образованием соответствующих карбенов. Так, при разложении *p*-толуолсульфоната *p*-нитробензилдиметилсульфония в присутствии едкого натра при 60° образуется *p*-нитробензилкарбен, который, димеризуясь, дает *цис*- и *транс*-*p,p'*-динитростильбены:

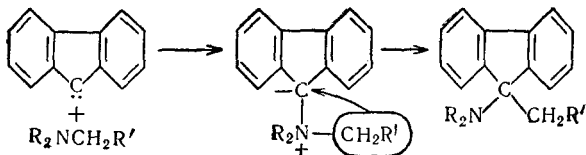


\* Несколько позднее Скелли и Клебе <sup>77</sup> обнаружили радикальные свойства у другого карбена — пропаргилена ( $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}^\cdot\text{H}$ ).

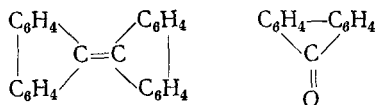
Францен<sup>81</sup> показал, что флуоренилид 9-триметиламмония при разложении также дает флуоренилен,



который далее вступает в реакцию, например, с аминами<sup>81,82</sup>, по схеме:



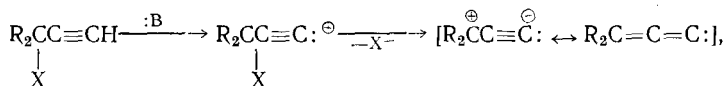
В отсутствие подходящих реагентов флуоренилен димеризуется до дифлуоренилидена или взаимодействует с кислородом, образуя флуоренон<sup>13</sup>:



При фотохимическом разложении диазоциклопентадиена образуется фульвален, что связано, вероятно, с появлением в качестве промежуточного продукта карбена — циклопентадиенилена, который далее димеризуется<sup>13</sup>:

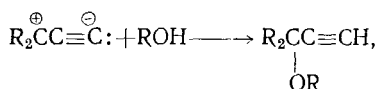


д. *Винилиденкарбены*. Хартцлер<sup>83</sup> обстоятельно изучил перегруппировку ацетиленовых систем в алленовые в присутствии алкоксильных и гидроксильных ионов и пришел к выводу, что промежуточной стадией этой реакции является образование винилиденкарбена:



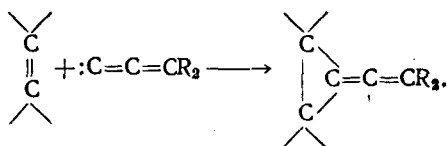
где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{H}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{OSOCH}_3$ .

Последний в присутствии спирта реагирует в «пропаргильной форме» с образованием соответствующего пропаргильного эфира<sup>84</sup>,

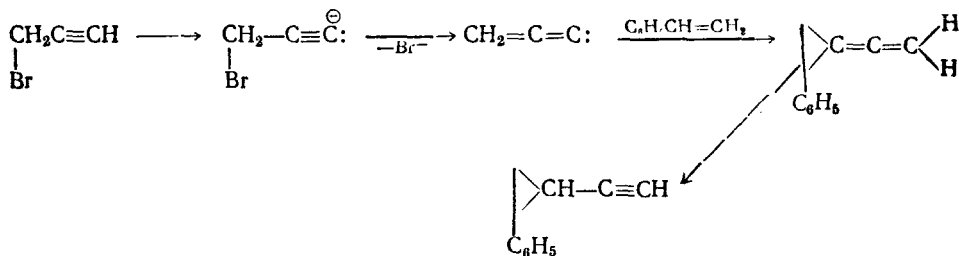


тогда как в присутствии олефина он реагирует в «алленильной форме», превращаясь в циклопропаны<sup>83,84,85</sup>:

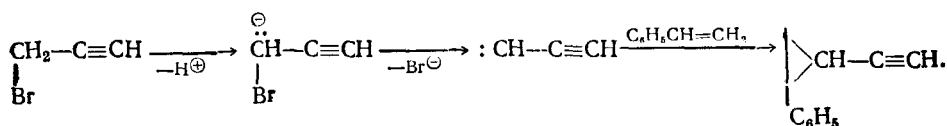




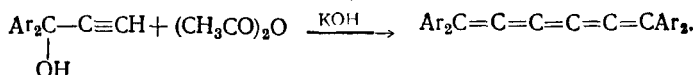
При взаимодействии бромистого пропаргила с *трет.*-бутилатом калия в стироле образуется 1-этинил-2-фенилциклопропан. Это соединение может образоваться двумя способами — либо через винилиденкарбен<sup>83</sup>:



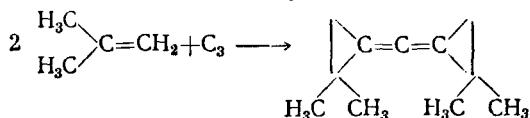
либо путем  $\alpha$ -элиминирования бромистого водорода с последующим присоединением получившегося пропаргилена к стирулу<sup>83</sup>:



По мнению Хартцлера<sup>83</sup>, через винилиденкарбен протекает и образование тетраарилгексапентаенов при реакции диарилэтинилкарбинолов с уксусным ангидридом и едким кали в сухом эфире<sup>86</sup>:



Обнаруженный недавно в атмосфере комет дикарбен  $\text{C}_3$  оказался главной составной частью парообразного углерода<sup>87</sup>. Этот дикарбен получают испарением угля в вакууме  $10^{-3}$ — $10^{-5}$  мм. На стенках реакционного сосуда, охлажденных до  $-196^\circ$ , он способен вступать в различные реакции. Так, например, реакция дикарбена  $\text{C}_3$  с изобутиленом привела к образованию представителя нового типа соединений — соединений бисэтаноалленового ряда. Выход продукта реакции 40%, строение его доказано ИК и ЯМР спектрами<sup>88, 89</sup>:

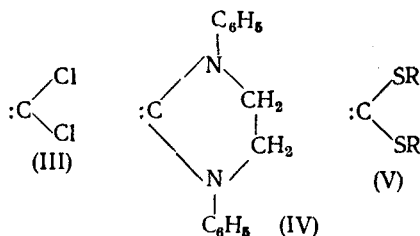


Взаимодействие указанного дикарбена с *цис*- и *транс*-бутенами-2 стереоспецифично на 90—95%, т. е. 90—95% молекул дикарбена в момент реакции находится в синглетном состоянии, а остальные — в триплетном. Строение молекулы  $\text{C}_3$  в синглетном состоянии Скелл и Вескотт<sup>88</sup> предлагают изображать совокупностью двух следующих резонансных формул  $|\text{C}=\text{C}=\text{C}| \leftrightarrow |\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}|$ .

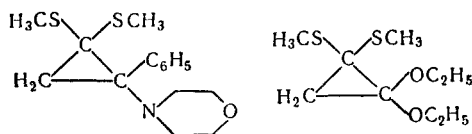
е. 1,3-Дифенилимидазолидинилиден-(2). Ванцилику с сотрудниками<sup>90, 91, 92</sup> реакцией дианилиноэтана с ортоформатами удалось получить олефин, легко диссоциирующий на две молекулы карбена — 1,3-дифенилимидазолидинилидена-(2). Указанный карбен, который мы будем называть стабильным карбеном, имеет ярко выраженный нуклеофильный характер, по-видимому, из-за сильных электронодонорных свойств атомов азота и не взаимодействует с обычными олефинами.

Авторы выделили лишь продукт реакции стабильного карбена с тетрацианоэтиленом; в последнем, как известно, электронная плотность двойной связи сильно снижена<sup>91</sup>. Строение этого продукта реакции пока еще не выяснено.

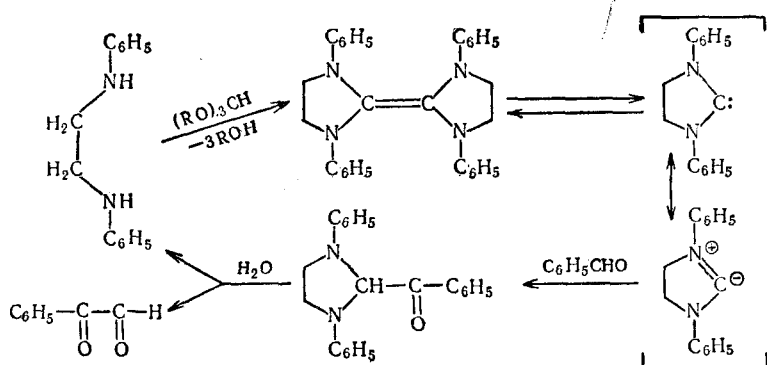
Электрофильный или нуклеофильный характер карбена зависит от электроноакцепторных (или, соответственно, электронодонорных) свойств атомов, связанных с ключевым атомом углерода. В этой связи интересно сопоставить дихлоркарбен (III), стабильный карбен (IV) и карбен (V), у которого с ключевым атомом углерода связаны атомы серы, поскольку по электронодонорным свойствам сера стоит между азотом и хлором.



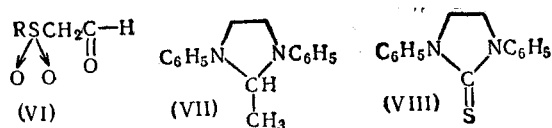
Дихлоркарбен (III), являясь типичным электрофилом, легко реагирует с обычными олефинами и лишь в очень незначительной степени с олефинами, двойная связь которых сильно дезактивирована, причем в последнем случае, очевидно, меняется механизм реакции<sup>32</sup>. Стабильный карбен (IV) совсем не реагирует с обычными олефинами; он представляет собой нуклеофильную частицу, что же касается, например, бисметилмеркаптокарбена (V), где  $\text{R}=\text{CH}_3$ , то, как установили Шёлкофф и Вискотт<sup>93</sup>, этот карбен не взаимодействует с циклогексеном в диметилловом эфире этиленгликоля, так как атомы серы с их свободными электронными дублетами сильно понижают его электрофильность. Тем не менее, в определенных случаях у бисметилмеркаптокарбена еще проявляются электрофильные свойства. Так, он способен присоединяться по двойным связям с повышенной электронной плотностью, давая, например, циклопропановые соединения с 1-морфолино-1-фенилэтиленом или кетендиэтилацеталем:



Следует отметить, что химию нуклеофильного карбена начали изучать только в самое последнее время, однако уже сейчас видны возможные синтетические применения 1,3-дифенилимидазолидинилидена-(2). Его получение и некоторые превращения показаны на схеме:

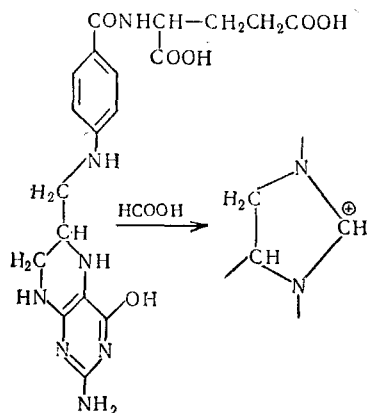


Кроме синтеза кетоальдегидов стабильный карбен дает возможность, например, подойти к еще неизвестному классу  $\beta$ -сульфональдегидов (VI)<sup>94</sup>. Гидролиз первичного продукта реакции стабильного карбена с ацетангидридом приводит к 1,3-дифенил-2-метилимидазолидину (VII) и моноацетилированному дианилиноэтану. Реагируя с серой уже при комнатной температуре, стабильный карбен дает соответствующее производное тиомочевины (VIII):



Если с дихлоркарбеном диазосоединения реагируют с отщеплением молекулы азота<sup>95</sup>, то с нуклеофильным карбеном они образуют кетазины. С хлорангидридами карбоновых кислот стабильный карбен дает ацилированные по атому углерода в положении 2 соли имидазолиния, которые легко гидролитически расщепляются.

В настоящее время полагают, что тетрагидрофолиевая кислота, связываясь с муравьиной кислотой или формальдегидом, участвует в обмене некоторых веществ в живых организмах, способствуя протеканию таких реакций, как трансформирование, трансоксиметилирование и некоторых других<sup>96</sup>. Интересно, что сама тетрагидрофолиевая кислота структурно родственна дианилиноэтану, продукт же ее взаимодействия с муравьиной кислотой, называемый «anhydrocitrovogum» фактором, представляет собой не что иное, как протонированную форму карбена очень близкого по строению стабильному карбену<sup>97</sup>:



Следовательно, не исключена возможность того, что в природе тоже протекают реакции с участием карбенов. Совсем недавно появилась статья Ванцлика с сотрудниками<sup>98</sup>, в которой описан синтез новых соединений типа *бис*-(1,3-дифенилимидазолидинилена-2).

#### IV. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ КАРБЕНОВ

##### 1. Внедрение карбенов в связи C—H, C—галогид и другие

а. *Интермолекулярное внедрение карбенов.* Францен и Фикентшер<sup>99</sup>, проводя реакцию меченого по углероду метилена с диэтиловым эфиром, показали, что происходит образование этил-*n*-пропилового эфира путем непосредственного внедрения метилена в связь C—H этильной группы. Францен и Кунтце<sup>100</sup> описали аналогичные реакции с другими диалкиловыми эфирами, тетрагидрофураном и N-метилпирролидином.

Дёринг с сотрудниками<sup>101</sup> показали, что метилен, полученный фотохимическим разложением диазометана, легко взаимодействует с C—H связями предельных углеводородов, например, *n*-пентана, 2,3-диметилбутана, циклопентана и др., причем продукты внедрения метилена по различным связям C—H образуются в количествах, отвечающих числу этих связей в молекуле углеводорода и не зависящих от характера связей. На основании отсутствия избирательности в этой реакции Дёринг предположил, что энергия активации ее близка к нулю<sup>101, 102</sup>.

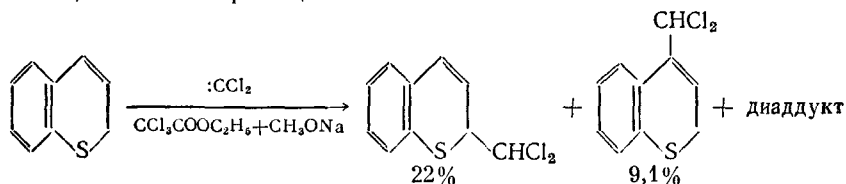
Однако, Фрею<sup>103</sup> удалось показать, что метилен, полученный в условиях газообразного фотолиза диазометана, реагирует с

и CH<sub>3</sub>-связями углеводородов избирательно, в отношении 1,5:1,2:1,0. Рихардсон, Симмонс и Дворецкий<sup>4</sup> провели жидкофазный фотолиз диазометана в изомерных октанах и пришли к тем же выводам, что и Дёринг. Авторы считают, что различие в реакционной способности метилена, находящегося в газовой фазе и в растворе, легко объяснить на основании спектроскопических данных Герцберга о структуре метилена<sup>3, 104</sup>. При фотолизе в растворе сначала образуется возбужденный синглетный метилен, почти каждое столкновение которого с молекулами растворителя приводит к реакции. Так как частота столкновения значительно превосходит частоту синглет-триплетного перехода, то наблюдается неизбирательное внедрение метилена в углерод-водородные связи. При проведении реакции в газовой фазе частота столкновения метилена с молекулами углеводорода становится приблизительно равной частоте синглет-триплетного перехода, почему метилен и реагирует селективно, как типичный радикальный агент.

Такое толкование находится в согласии с рядом экспериментальных данных<sup>4, 103, 105, 106</sup>. Дёринг и Нокс<sup>102</sup> показали, что замена атомов водорода в метилене на электроотрицательные группы резко увеличивает избирательность реакции карбена со связью C—H. Отношение скоростей внедрения для третичного, вторичного и первичного атомов углевода алкана сильно возрастает при взаимодействии с рядом карбенов: CH<sub>2</sub> < CHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> < C(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Дёринг и Нокс полагают, что наличие карбалкоксильной группы приводит к увеличению энергии активации реакции и благоприятствует течению реакции по третичному атому углерода в большей степени, чем по первичному.

Недавно осуществлено внедрение метилена в C—H-связь пиридина, приведшее с 83%-ным выходом к α-пиколину<sup>107</sup>. Специфичность реакции авторы объясняют первоначальным присоединением метилена к атому азота, за которым следует перегруппировка.

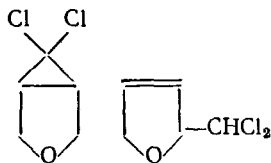
До 1961 г. считалось общепринятым<sup>108</sup>, что дигалоидкарбены не внедряются в связь С—Н, однако Пархаму и Конкосу<sup>109</sup> удалось показать, что такая реакция возможна:



Авторы полагают, что первоначально под действием метилата натрия образуется бензотиопирианиевый анион.

Поскольку образование тетрахлорэтилена из дихлоркарбена и хлороформа никогда не наблюдается в жидкой фазе, то получение его при пиролизе хлороформа, вероятно, связано с внедрением дихлоркарбена в связь C—H хлороформа: образующийся пентахлорэтан, теряя хлористый водород, превращается в тетрахлорэтилен<sup>97</sup>.

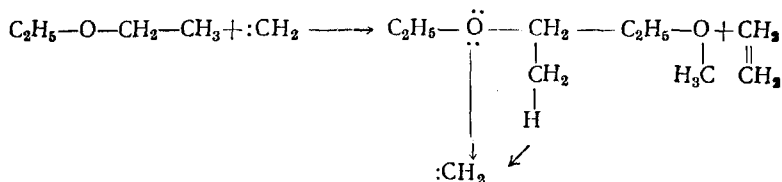
Андерсон и Ризе<sup>110</sup> показали, что присоединение дигаллоидкарбенов по двойной углерод-углеродной связи и внедрение их в С—Н-связь олефина могут быть конкурирующими процессами. Так, при обработке 2,5-дигидрофурана небольшим избытком дихлоркарбена, полученного из этилового эфира трихлоруксусной кислоты и метилата натрия при 0°, образуется с общим выходом 62% смесь 6,6-дихлор-3-оксабицикло-[3,1,0]гексана и 2-дихлорметил-2,5-дигидрофурана:



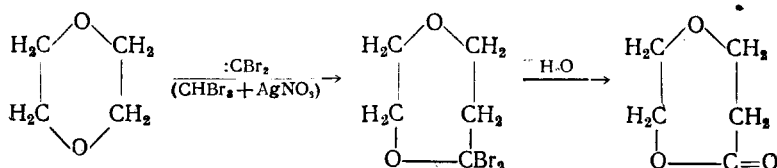
В случае дибромкарбена образуется с общим выходом 28% смесь соответствующих бромистых соединений.

Из последних работ по внедрению свободного метилена в связь  $C-Hal$  следует отметить исследование Бредли и Ледвиса<sup>111</sup>. Авторам удалось внедрить метилен в связь  $C-Cl$  первичных, вторичных и третичных хлористых алкилов. Более подробно о внедрении метилена в связь  $C-Hal$  см. в обзоре<sup>112</sup>.

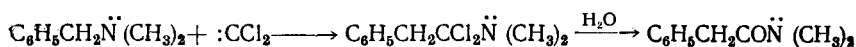
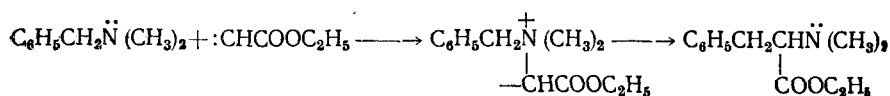
Достаточно уязвимой связью по отношению к карбенам является связь С—О. Так, метилен не только внедряется в связи С—Н простых диалкиловых эфиров, но и расщепляет их с образованием олефинов и соответствующих метилалкиловых эфиров. Реакция, вероятно, протекает по схеме<sup>99</sup>:



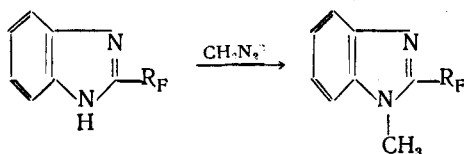
Аналогично реагируют фенилкарбен и карбэтоксикарбен<sup>99</sup>, полученные фотолизом соответствующих диазосоединений. Реакция дибромкарбена с диоксаном в водном растворе также является примером внедрения в связь  $C-O^{113}$ :



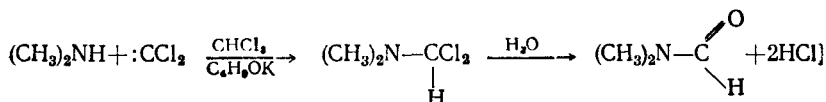
Внедрение карбенов в связь С—N происходит обычно лишь в тех случаях, когда аминный азот связан с бензильным радикалом, который отличается особой катионоидной активностью<sup>108,110,114</sup>. Реакция, вероятно, протекает по илидному механизму:



Браз, Розанцев, Якубович и Базов<sup>115</sup> показали, что метилен легко внедряется в связь N—H бензимидазолов, имеющих в положении 2 перфторалкильный заместитель, который значительно увеличивает подвижность водорода иминогруппы:



Известны и другие примеры внедрения карбенов по связи N—H<sup>116,117</sup>:

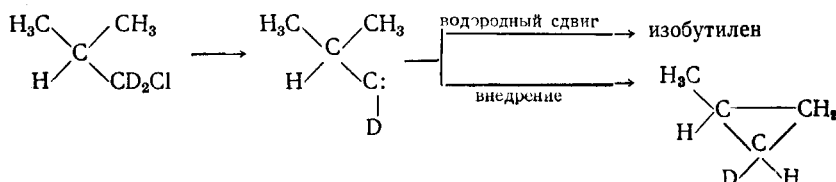


Недавно было показано, что эта реакция может быть использована и для получения тиоформамидов<sup>118</sup>.

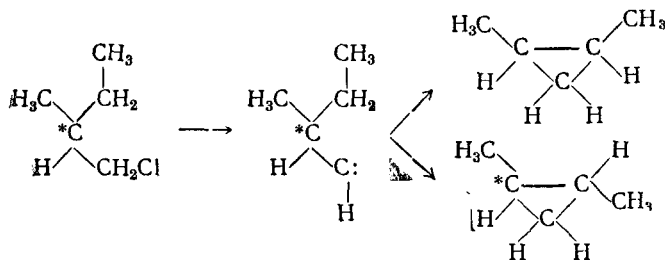
Реутов и Ловцова<sup>119</sup> полагают, что дихлоркарбен способен внедряться по связи Hg—Cl с образованием трихлорметильных ртутьорганических соединений.

б. *Интрамолекулярное внедрение карбенов.* В случае алкилкарбенов внедрение в связь С—Н часто протекает внутримолекулярно.

Кирмзе и Дёринг<sup>120</sup> нашли, что образование метилциклопропана и изобутилена в условиях реакции Вюрца из хлористого изобутилена, меченного дейтерием, происходит путем α-элиминирования хлористого дейтерия, т. е. в промежуточной стадии реакции дегидрогалогенирования возникает карбен, который далее путем внутримолекулярного внедрения дает конечный продукт реакции:

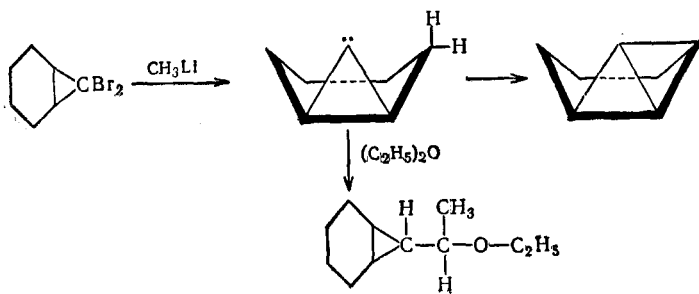


Дёринг и Кирмзе<sup>121</sup> нашли изящное практическое применение указанной реакции, используя ее для установления *цис*- и *транс*-конфигураций изомерных 1,2-диметилциклопропанов. Дело в том, что карбен, образующийся из оптически-активного хлористого 2-метилбутила, может далее реагировать по нескольким направлениям: с образованием олефина, этилциклопропана и двух диметилциклопропанов. Из этих двух последних только *транс*-изомер может существовать в оптически-активной форме, поэтому наличие оптической активности у одного из диметилциклопропанов доказывает принадлежность его к *транс*-конфигурации:

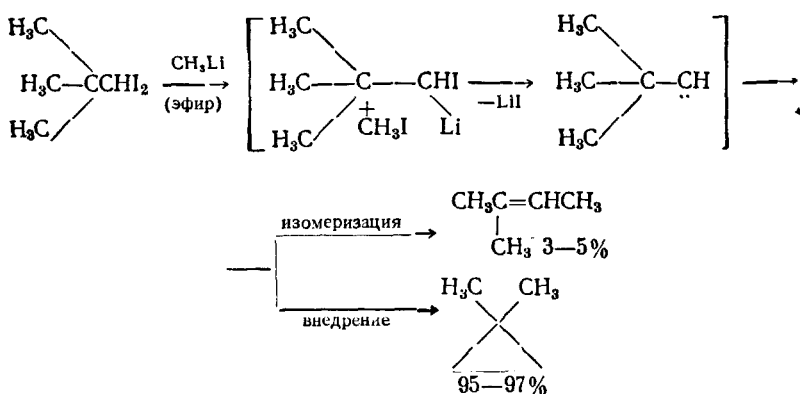


Скелл и Крапхо<sup>122</sup> на примере реакции дидейтеронеопентилхлорида с металлическим натрием подтвердили механизм  $\alpha$ -элиминирования хлористого водорода при образовании циклопропановых углеводородов.

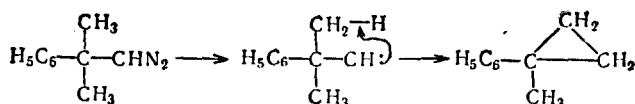
Еще один пример интрамолекулярного внедрения представляет собой реакция 7,7-дибромноркарана с метиллитием, приводящая к карбену, который реагирует не только с простым эфиром, используемым в качестве растворителя, но и интрамолекулярно внедряется в C—H-связь<sup>123</sup>:



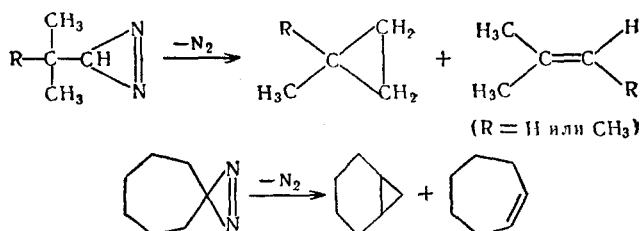
Более подробно реакция последнего типа была исследована Кирмзе и Веделем<sup>124</sup>, которые показали, что при действии на гем-дигалоидные соединения алкиллития или металлов (Li, Mg) происходит элиминирование обоих атомов галоида с образованием смеси соответствующих непредельных соединений с циклопропановыми производными. Реакция, например, 1,1-дибромбутана с метиллитием или магнием приводит главным образом к бутену-1, метилциклопропан же образуется лишь с незначительным выходом. Склонность промежуточно образующегося алкилкарбена к внутримолекулярному внедрению в C—H-связь увеличивается с повышением степени разветвленности алкильной группы. Так, реакция 1,1-диiod-2,2-диметилпропана с метиллитием в эфире приводит к смеси продуктов реакции, состоящей на 95—97% из 1,1-диметилциклопропана и на 3—5% из 2-метилбутена-2.



Перегруппировка, открытая Филипом и Китингом<sup>125</sup> и названная ими «неофильной», также служит примером внутримолекулярного внедрения карбена в С—Н-связь:



Шмитц, Хабиш и Штарк<sup>126</sup> показали, что при термическом расщеплении диазиринов образуются карбены, которые далее дают циклопропановые производные — продукты внутримолекулярного внедрения — наряду с олефинами, образующимися в результате перегруппировки:



В отличие от примеров, известных до настоящего времени, в этом случае растворитель не оказывает никакого влияния на относительные выходы продуктов реакции: как в гидроксилсодержащих, так и в безгидроксильных растворителях выходы циклопропанов и олефинов не меняются.

## 2. Присоединение карбенов к углерод-углеродным и другим двойным связям

Все карбены, за исключением так называемого нуклеофильного карбена (см. стр. 194), присоединяются по двойным связям олефинов с образованием циклопропанов. Хотя эта реакция часто используется как доказательство существования карбенов, необходимо соблюдать известную осторожность в этом отношении. Так, при получении циклопропанов по реакции Симмонса и Смита<sup>11, 127, 128</sup> в промежуточной стадии образуется, по-видимому, не карбен, а металлоорганическое соединение<sup>11, 128, 127</sup>. Однако в большинстве случаев образование карбенов



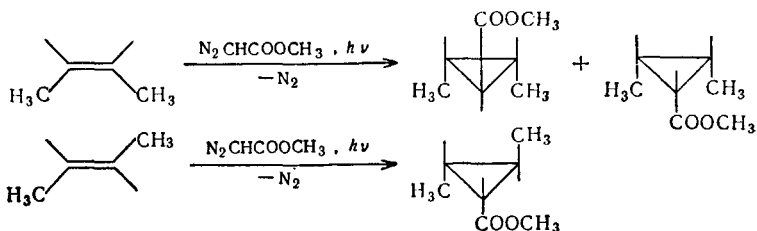
как промежуточных соединений в синтезе циклопропанов из олефинов не вызывает сомнений.

Отметим прежде всего ряд карбенов (генерируемых по изображенным ниже схемам), благодаря которым огромное количество замещенных циклопропанов стало легко доступным<sup>129-133</sup>.

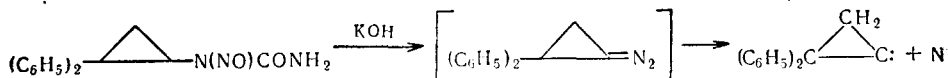


Располагая в настоящее время методом получения дигалоидкарбенов в нейтральных условиях, который заключается в термическом разложении солей тригалондуксусной кислоты, исследователи имеют возможность синтезировать циклопропаны из олефинов, чувствительных к основаниям, например из хлористого аллила<sup>130,134</sup>.

Говоря об особенностях присоединения карбенов по двойной углерод-углеродной связи следует отметить, что, например, карбалкоксихарбен, как показали Дёринг и Моль<sup>135</sup>, а также Дьяконов с сотрудниками<sup>136, 137</sup>, присоединяется стереоспецифично в *цис*-положение к двойной связи:



Описанный Джоунсом<sup>138</sup> 2,2-дифенилциклопропилиден



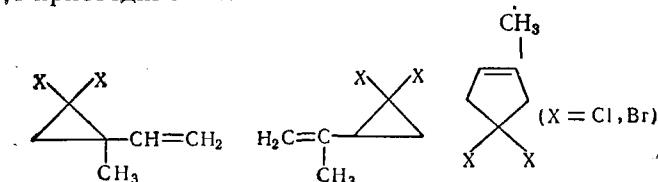
тоже, вероятно, присоединяется стереоспецифично к изомерным 2-бутенам<sup>112</sup>.

Скелл и Эттер<sup>139</sup> нашли, что карбэтоксихарбен, образующийся при фотолизе диазоуксусного эфира, значительно менее стереоселективен в реакции с олефинами, чем тот же карбен, полученный иным путем — распадом диазоуксусного эфира в присутствии меди. Возможно, что в условиях медного катализа реагирует не свободный карбен, а его комплекс с медью (или ионом меди). Комплексообразование может приводить к увеличению размеров карбена, реагирующего с двойной связью, и к одновременному снижению его электрофильной активности<sup>139</sup>.

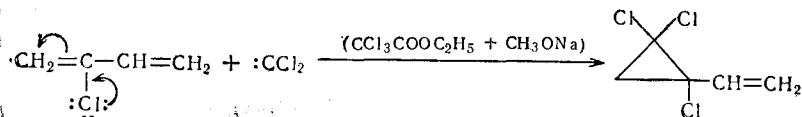
Скелл и Эттер установили<sup>140</sup>, что реакционная способность карбэтоксихарбена по отношению к олефинам различного строения изменяется в той же последовательности, что и у электрофильного катиона  $\text{Br}^+$ . Скорость взаимодействия в обоих случаях уменьшается с ослаблением нуклеофильного характера олефина. Это служит дополнительным свидетельством того, что присоединение карбена к олефинам представляет собой электрофильный процесс. Заметим в этой связи, что

скорость присоединения нуклеофильного аниона  $\text{CCl}_3^-$  к тем же олефинам изменяется в обратной последовательности в том же ряду.

В работах <sup>141-143</sup> была исследована реакция дигалоидкарбенов с изопреном. Оказалось, что присоединение происходит главным образом в положение 1,2. Орхин и Геррик <sup>141</sup> получили наряду с продуктом присоединения в положение 1,2 немного продукта 3,4-присоединения и высказали предположение об образовании незначительного количества продукта 1,4-присоединения:

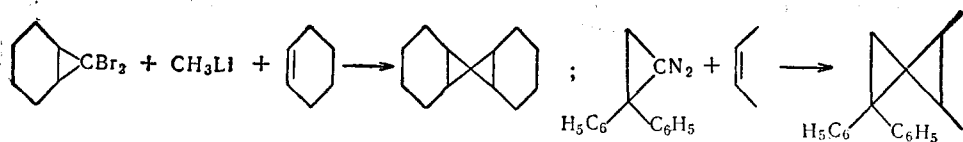


Позднее Дьяконов и сотрудники <sup>144</sup> показали, что дихлоркарбен присоединяется также к хлоропрену, причем главным образом в положение 1,2.

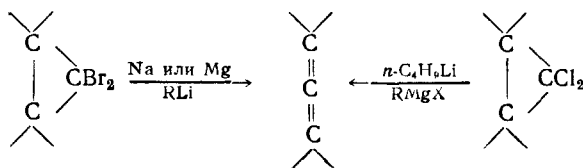


Полученный результат Дьяконов <sup>112</sup> объясняет тем, что в процессе реакции преобладающая роль принадлежит не отрицательному индуктивному эффекту атома хлора в молекуле хлоропрена, а его положительному эффекту сопряжения, который и сообщает связи 1,2 большую нуклеофильность, чем связи 3,4. Следует отметить, что порядок присоединения к хлоропрену таких электрофильных реагентов, как  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$ , находится в согласии с предложенным объяснением; в обоих случаях протон галоидоводорода направляется к первому атому углерода хлоропрена <sup>145</sup>. При действии дигалоидкарбенов на 1,3,5-гексатриен образуются моно- и диаддукты. Естественно, что реагируют обладающие большей нуклеофильностью двойные связи конечных винильных групп 1,3,5-гексатриена. Винилциклопропаны могут представить интерес как мономеры. Так, полимеризация винилциклопропана в присутствии  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{TiCl}_3$  привела к образованию кристаллического полимера <sup>146, 147</sup>.

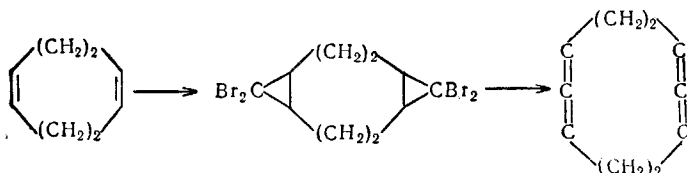
Используя присоединение циклических карбенов, циклопропилиденов к олефинам <sup>138, 148</sup>, удалось получить спирановые соединения:



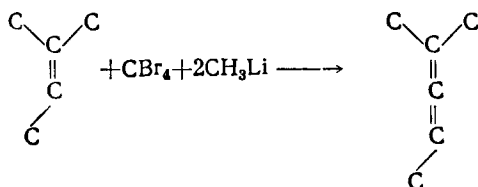
Интересно, что аддукты олефинов с дихлор- или дибромкарбенами при действии различных щелочных агентов теряют два атома галоида и превращаются в аллены <sup>10, 148-150</sup>:



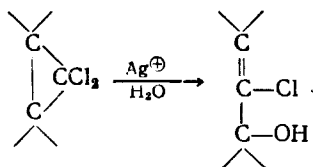
Этим методом Скаттебол<sup>149</sup> превратил циклооктадиен-1,5 в циклодекатетраен-1,2,6,7:



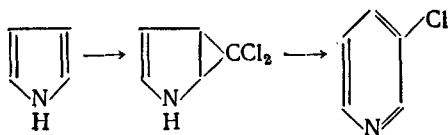
Так как алкиллитий является одним из реагентов, которые превращают дигалоидциклопропаны в аллены и поскольку, с другой стороны, при взаимодействии алкиллития с тетрагалоидметаном можно получить дигалоидкарбен, появляется возможность перейти от олефинов к алленам в одну стадию, что и осуществил Скаттебол<sup>149</sup>:



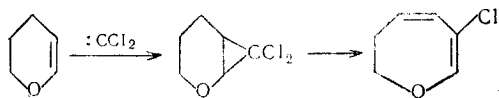
Дигалоидциклопропаны можно превратить и в аллильные соединения, например при обработке водным раствором нитрата серебра<sup>151</sup>:



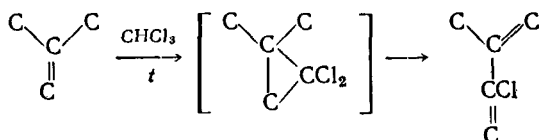
Перегруппировка в аллильные соединения происходит также с аддуктами циклопентена<sup>152</sup> и бицикло[2,2,1]гептадиена<sup>153</sup>, причем последний образует бицикло[3,2,1]октадиеновую систему. Отщепление молекулы галоидоводорода наряду с раскрытием циклопропанового кольца происходит особенно легко, если в результате реакции образуется ароматическое соединение или соединение с сопряженными кратными связями<sup>154</sup>:



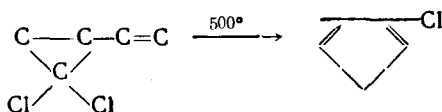
Таким же образом из циклопентадиена<sup>155</sup> и индена<sup>156</sup> получают соответственно хлорбензол и β-хлорнафталин. Монохлоркарбен, генерированный из хлористого метилена и алкиллития, при взаимодействии с пирролом дает пиридин<sup>157</sup>. Другие дихлорциклопропаны требуют более жестких условий для подобных превращений. Например, в кипящем хинолине происходит превращение аддукта дихлоркарбена с дигидропираном в хлордигидрооксепин<sup>158</sup>:



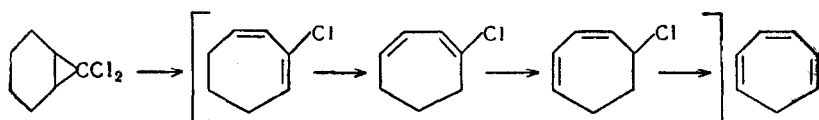
При пиролизе соответствующих аддуктов также образуются диены. Учитывая, например, что хлороформ пиролизуется до дихлоркарбена<sup>159</sup>, можно получить хлорбутадиен, пиролизуя хлороформ в присутствии изобутилена<sup>160</sup>:



В ряде случаев пиролиз аддукта олефина с дихлоркарбеном не приводит к ожидаемым хлордиенам, например аддукт бутадиена дает при пиролизе хлорциклопентадиен<sup>161</sup>:



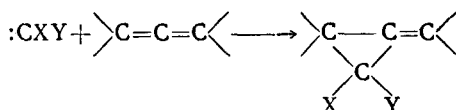
а из 7,7-дихлорноркарана образуется циклогептатриен<sup>29,162</sup>:



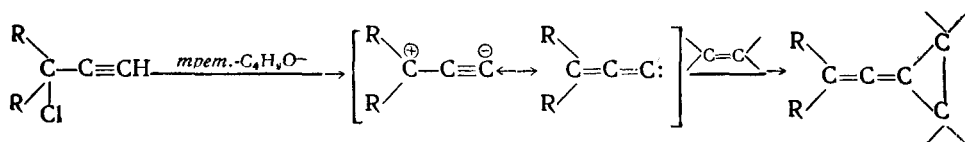
Пиролиз аддукта циклогептатриена приводит к хлорбензоциклобутену<sup>163</sup>, а не к хлорциклооктатетраену:



Сравнительно недавно присоединением карбенов к алленам были получены алкиленикклопропаны<sup>163-165</sup>:



Хартцлер установил, что при  $\alpha, \gamma$ -отщеплении галоидоводорода от 3-галоидалкина-1 образуется промежуточное соединение карбеного типа, которое присоединяется к олефинам с образованием алкенилиденциклопропанов<sup>83,85,166</sup>:

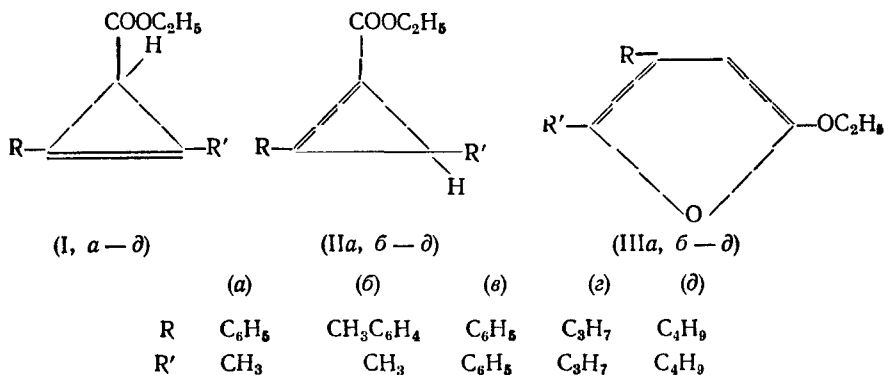


Относительно присоединения карбенов не по углерод-углеродным, а иным двойным связям, например по карбонильной группе, можно отметить предположение Кнулянца, Гамбарян и Рохлина<sup>1</sup> о возможности участия карбенов в реакции Дарзана. Образование окисей алкенов из кетонов диазометана, вероятно, протекает без промежуточного образо-

вания карбена<sup>167</sup>. Об 1,3-диполярном циклоприсоединении подходящих карбенов по карбонильной группе кетонов мы уже упоминали на стр. 187. Следует отметить, что Филдс и Сандри наблюдали присоединение ди-хлоркарбена к C=N двойной связи N-бензилиденанилина<sup>168</sup>.

### 3. Карбенный синтез производных циклопропена

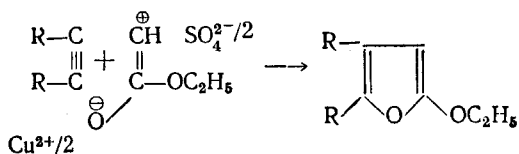
Проводя реакции карбэтоксикарбена с различными ацетиленовыми углеводородами, Дьяконов с сотрудниками показали<sup>44, 169, 170</sup>, что в зависимости от условий опыта реакция может приводить к образованию двух изомерных соединений или к одному из них. Вначале обоим изомерам приписывалось строение эфиров циклопропенкарбонновых кислот (I) и (II), отличающихся положением внутрициклической двойной связи. I образуется в условиях высокотемпературной реакции без катализатора или же в присутствии незначительных количеств сульфата меди (в последнем случае с примесью II), II — в условиях низкотемпературной реакции в присутствии больших количеств сульфата меди<sup>44, 169, 170</sup>.



Впоследствии оказалось, что I образуется также в присутствии меди как катализатора.

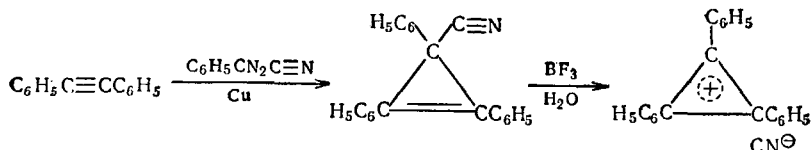
Бреслоу и Чипмен<sup>45</sup> предположили, что свойства (IIв) скорее соответствуют 2,3-дифенил-5-этоксифурану (IIIв), чем соединению (IIв). Аналогично предлагалось заменить формулы (IIг) и (IIд) на (IIIг) и (IIIд) соответственно. Указанные соединения были подвергнуты Дьяконовым с сотрудниками дополнительному изучению, в результате которого удалось получить новые данные<sup>169</sup>, находящиеся в полном согласии с замечаниями Бреслоу и Чипмена.

Американские авторы объясняют образование 5-этоксифуранов 1,3-присоединением карбэтоксикарбена к тройной связи, возможно, в виде комплекса с сульфатом меди. Не исключено, что присутствие в реакционной среде противоположно заряженных ионов Cu<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> способствует стабилизации 1,3-диполярной формы карбэтоксикарбена, так как в отсутствие сульфата меди или в присутствии металлической меди, которую применял Бреслоу<sup>43</sup>, образуются 1,1-аддукты:

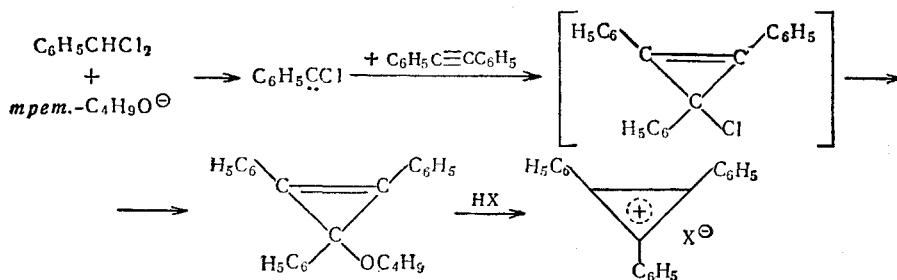


Заметим, что Дьяконову с сотрудниками из циклопропеновых производных Iг и Id и диазоуксусного эфира в присутствии меди удалось получить соответствующие производные бициклобутана<sup>171</sup>.

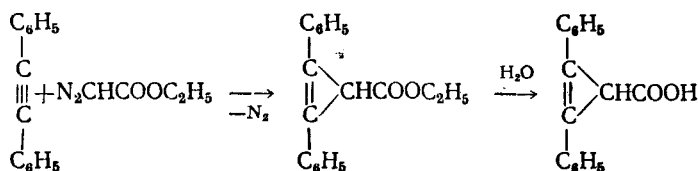
Производное циклопропена, полученное Бреслоу<sup>172, 173</sup> из фенилцианкарбена и толана, было использовано для перехода к новой ароматической системе — катиону *симм.*-трифенилциклопропенилия.



Этот же катион Бреслоу с сотрудниками<sup>174, 175</sup> получили взаимодействием бензалхлорида с *трет.*-бутилатом калия в присутствии дифенилацетилена с последующей обработкой образовавшегося циклопропенилового эфира кислотой:

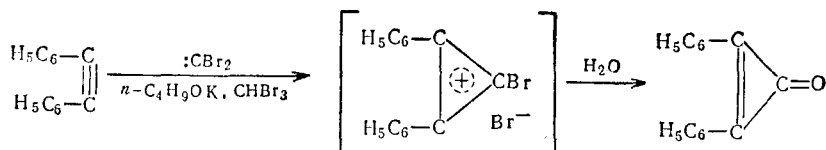


Бреслоу провел также реакции между толаном и диазомалоновым эфиром, и между толаном и диазоуксусным эфиром<sup>176</sup>; в последнем случае образовалась 1,2-дифенилциклопропен-1(2)-карбоновая-3-кислота, тождественная той, которую синтезировал Дьяконов из эфира (Iв) (см. стр. 205).



Дёринг и Мольт<sup>135</sup> провели фотохимическую реакцию между диазометаном и бутином-2, приведшую к 1,2-диметилциклопропену-1(2). Фрей<sup>177</sup> попытался получить циклопропен присоединением метилена, генерированного фотолизом диазометана, к ацетилену в газовой фазе, однако в результате такого эксперимента образовались лишь аллен, метилацетилен и большое количество полимерных продуктов. Проведение последней реакции с ацетиленом, меченным дейтерием, показало, что конечными продуктами ее являются 1,3-дидейтеропрופן и 1,1-дидейтеропропилен, что говорит о промежуточном образовании дидейтероциклопропена.

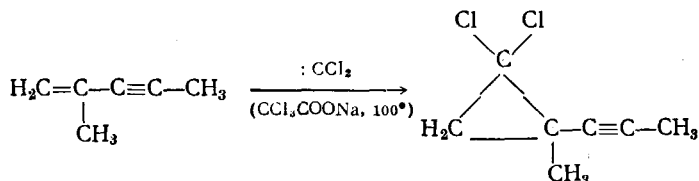
Присоединение дигалоидкарбена к тройной связи впервые удалось осуществить Вольпиу, Корешкову и Курсанову<sup>178, 179</sup> на примере реакции дибромкарбена с толаном.



Дифенилциклопропенон несколько ранее получил Бреслоу<sup>180</sup> из ацетала фенилкетена и фенилхлоркарбена. Авторы объясняют своеобразные свойства этого кетона, исходя из представления об ароматическом характере катиона циклопропенилия.

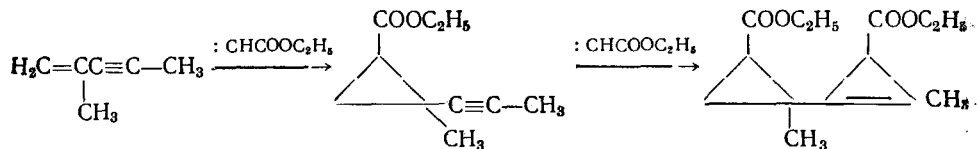
Еще более устойчивым оказался дипропилциклопропенон, который Бреслоу и Петерсон<sup>181</sup> получили из октина-4 и дихлоркарбена.

Как показали Дьяконов и сотрудники<sup>182</sup>, ениновые углеводороды также вступают в реакцию с карбенами:



Естественно, что электрофильный дихлоркарбен присоединяется по двойной связи, так как последняя обладает большей нуклеофильностью, чем тройная. Соответствующего диаддукта получить не удалось. Авторы объясняют этот факт как ослаблением нуклеофильных свойств у тройной связи, так и малой активностью  $:\text{CCl}_2$ . Позднее Кванг и Кадьо<sup>183</sup>, исследовав реакции дихлор- и дибромкарбенов с другими енинами, подтвердили, что реакция останавливается на стадии присоединения дигалоидкарбена к двойной связи енинового углеводорода.

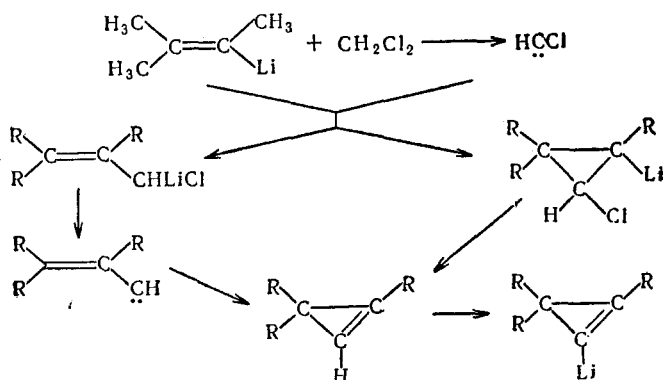
Дьяконовым и Данилкиной<sup>184</sup> было изучено действие карбэтоксикарбена, полученного разложением диазоуксусного эфира в присутствии меди или ее сульфата на 2-метил-пентен-1-ин-3. В этой реакции наряду с моноаддуктом удалось получить и диаддукт, причем специальным опытом<sup>112</sup> было показано, что реакция протекает в две стадии по схеме:



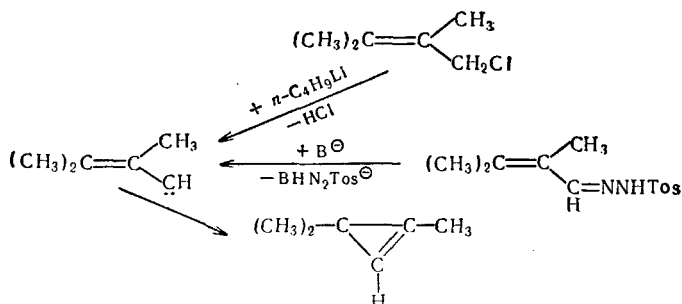
Карбэтоксикарбен проявляет себя в этой реакции как реагент более активный и действующий менее избирательно, чем дихлоркарбен, что находится в согласии со сравнительной характеристикой этих реагентов в работах Скелла с сотрудниками<sup>140, 185</sup>.

Существует еще два подхода к синтезу циклопропенов, исходя из карбенов: а) реакция между хлористым метиленом и алкениллитием<sup>186</sup> и б) реакция внутримолекулярного карбен-олефинового присоединения, проводимая с винилкарбеном. Остановимся на первой из этих реакций. Первоначально здесь образуется монохлоркарбен, взаимодействие которого с алкениллитием может протекать по двум направлениям: 1) присоединение карбена по двойной связи алкениллития с  $\alpha, \beta$ -отщеплением хлористого лития, 2) внедрение карбена в связь  $\text{C}-\text{Li}$  с

последующим  $\alpha,\alpha$ -отщеплением хлористого лития, приводящим к винилкарбену, который уже путем внутримолекулярного присоединения образует циклопропен. Поскольку винильный водород в циклопропенах имеет кислотный характер<sup>187</sup> продуктом реакции является литиевая соль циклопропенового соединения. В условиях опыта она может подвергаться дальнейшим превращениям:

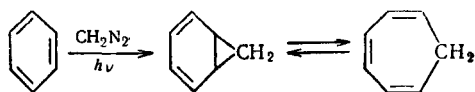


Вышеупомянутый винилкарбен (соответственно бромвинилкарбен) можно получить также металлизированием моно- и дигалогидпроизводных аллильного типа<sup>188</sup> или из тозилгидразона<sup>189</sup> и затем превратить в циклопропен:



#### 4. Расширение циклов

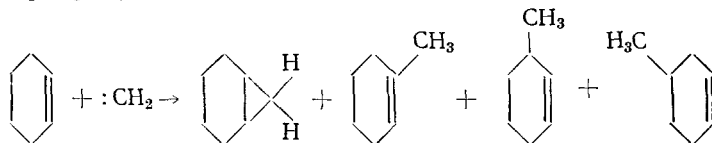
Сравнительно давно известна фотохимическая реакция расширения цикла бензола при взаимодействии его с метиленом<sup>190</sup>; в результате этой реакции образуется смесь циклогептатриена с норкарadiensом. Нагреванием можно практически полностью превратить норкарadiens в циклогептатриен. Несмотря на это до настоящего времени нельзя считать полностью разрешенной проблему взаимоотношений между этими двумя валентно-таутомерными структурами<sup>191</sup>:



Интересно, что циклогептатриен можно получить взаимодействием бензола с диазометаном не только при облучении, но и в присутствии катализаторов ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ ). По мнению Мюллера и Фрикке<sup>192</sup>, в последнем случае бензол подвергается электрофильной атаке комплекса  $\text{CH}_2^+\text{Cu}^-\text{Br}_2$ , образующегося из диазометана и бромида одновалентной меди.

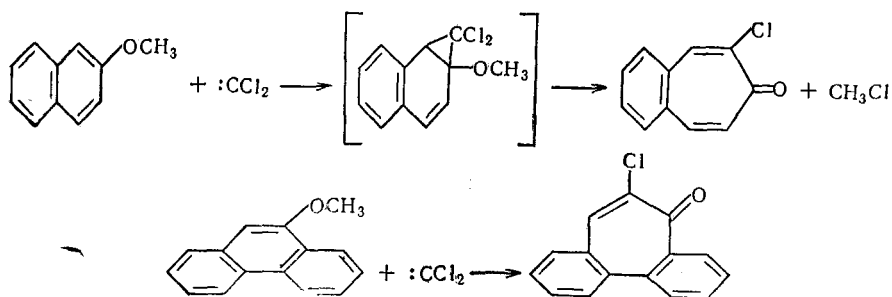


Реакций расширения других циклов при помощи карбенов известно довольно много. Однако далеко не все они протекают одинаково гладко. Копеки с сотрудниками<sup>6</sup> установили, что при взаимодействии свободного метилена с циклогексеном образуется, кроме бицикло[4,1,0]гептана (норкаран) небольшое количество метилциклогексенов:

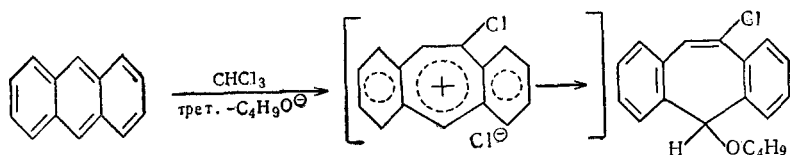


Можно исключить образование побочных продуктов, генерируя метилен фотолизом диазометана в растворе с использованием в качестве сенсibilизатора бензофенона или же термokatалитическим разложением диазометана, применяя в качестве катализатора порошкообразную медь либо дипивалоилметид железа.

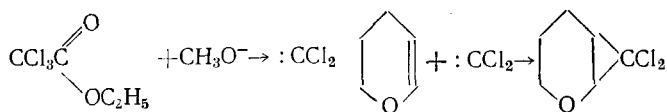
Вообще говоря, ароматические двойные связи менее активно присоединяют карбены, чем олефины. Например, дихлоркарбен с бензолом не реагирует<sup>193</sup>. Однако, если в ароматическом цикле есть электронодонорная группа, то присоединение существенно облегчается. Например, при присоединении дихлоркарбена, генерированного из этилтрихлорацетата и метилата натрия, к 1- и 2-метоксинафталинам, а также к 9-метоксифенантрону<sup>194</sup> получают соответствующие производные хлортропонов:



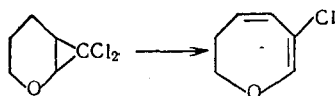
Гидролиз хлортропона приводит к трополону. Антрацен, имеющий места с повышенной электронной плотностью, также реагирует с дихлоркарбеном с расширением цикла<sup>195</sup>:



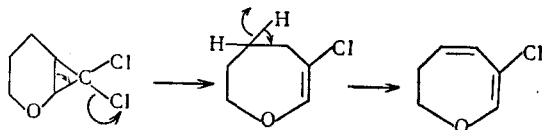
Дихлорметилен, генерированный из этилтрихлорацетата, был использован и для расширения циклов некоторых гетероциклических соединений. Так, при добавлении этилтрихлорацетата к смеси дигидропирана и метилата натрия в пентане образуется 2-окса-7,7-дихлорноркаран<sup>158</sup>:



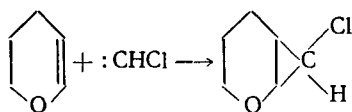
Нагревая его с хинолином (140—150°) при пониженном давлении получают 2,3-дигидро-6-хлороксепин<sup>158</sup>:



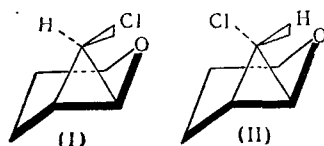
Превращение 2-окса-7,7-дихлорноркарана в 2,3-дигидро-6-хлороксепин идет через аллильный ион карбония, который затем теряет протон:



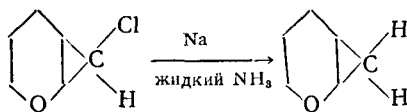
Швайцер и Пархам<sup>158</sup> нашли, что хлорметилен тоже удобен для расширения циклов гетероциклических и ароматических систем. При взаимодействии с этим карбеном, например дигидропирана, образуется рацемическая смесь *эндо*- и *экзо*-форм 2-окса-7-хлорноркарана в отношении 1 : 1,5:



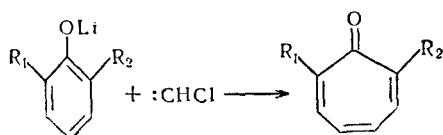
Преобладающему изомеру авторы приписали структуру (I), а другому изомеру соответственно структуру (II), мотивируя свою точку зрения тем, что образование структуры (II) затруднено в состоянии



активированного комплекса из-за частичного заслонения цикла большим атомом хлора хлорметилена, тогда как влияние небольшого по размеру водородного атома менее ярко выражено и изомер I образуется быстрее. Следовательно, изомер I представляет собой *экзо*-2-окса-7-хлорноркаран, а изомер II — *эндо*-соединение. Изомер II перегоняется при атмосферном давлении, тогда как *экзо*-соединение разлагается уже при 120°, а в случае перегонки его при пониженном давлении с хинолином претерпевает расширение цикла, давая 2,3-дигидрооксепин. Легкость, с которой изомер I превращается в 2,3-дигидрооксепин, обусловлена влиянием *транс*-кислородного атома в момент отщепления атома хлора. Оба изомера легко и с хорошими выходами восстанавливаются натрием в жидком аммиаке до 2-оксаноркарана:

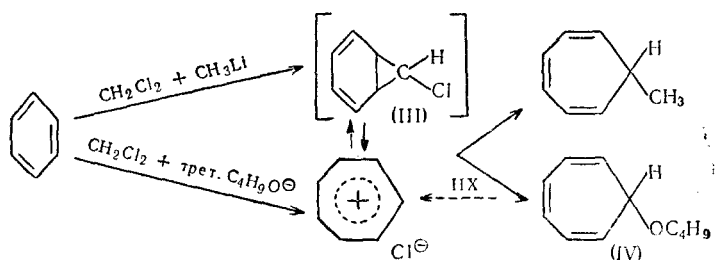


Хлорметилен, генерированный из хлористого метилена и метиллития, при взаимодействии с фенолятами лития, дает тропоны<sup>39</sup>:

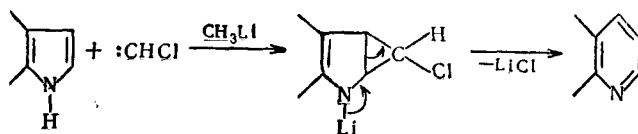


а)  $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}$ ; б)  $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{CH}_3$ ; в)  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ . Указанный синтез тропонов также служит примером влияния электронодонорных заместителей на активность бензольного цикла, ибо с самим бензолом хлоркарбен, генерированный из хлористого метилена и метиллития, реагирует лишь в незначительной степени, причем, по мнению Г. Клосса и Л. Клосса<sup>196</sup>, сначала образуется гипотетическое соединение (III), которое далее превращается в таутомерный хлорид тропилия, а последний, реагируя с метиллитием, образует 7-метилциклогепта-1,3,5-триен.

Если проводить реакцию в присутствии слабого основания — трет.-бутилата калия<sup>193</sup>, то образующийся простой эфир (IV) дает ион тропилия при взаимодействии с кислотой:



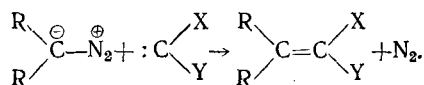
При присоединении к пиррольному и индольному циклам хлорметилен также дает продукты расширения этих циклов, соответственно, пиридин с выходом 32% и хинолин с выходом 13%<sup>157</sup>.



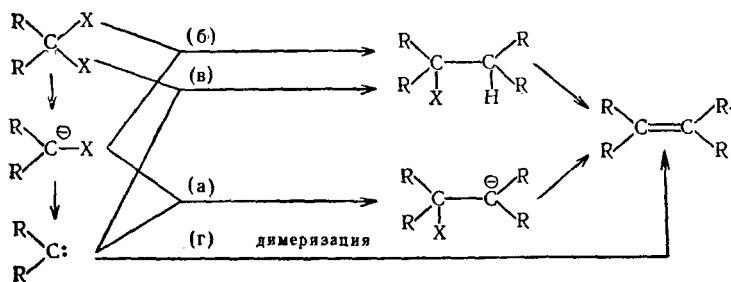
### 5. Карбенные синтезы олефинов

Как мы уже упоминали (см. стр. 180 и 183), атом фосфора в трифенилфосфинe, имея свободную электронную пару и возможность перейти в пентавалентное состояние, легко реагирует с карбенами, давая относительно устойчивые алкилиденфосфораны. Последние были получены из дихлор-, дифтор- и монохлоркарбенов<sup>22,25,197,198</sup>. Вводя такие алкилиденфосфораны в реакцию Виттига, можно получать труднодоступные другими путями олефины. Такие же олефины можно получать и иным способом, тоже применяя карбены. Действительно, при взаимодействии диазосоединений с различными карбенами, последние

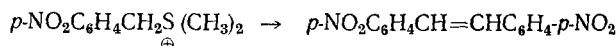
атакуют отмеченный знаком минус атом углерода диазосоединения, давая олефины<sup>95, 199</sup>:



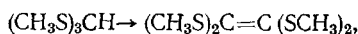
Известен также ряд реакций, в которых из соединений типа  $\text{R}_1\text{R}_2\text{CHX}$  при действии основания получают олефин  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_1\text{R}_2$ . В такой реакции можно представить себе три типа взаимодействующих частиц, а именно, молекулу  $\text{R}_1\text{R}_2\text{CHX}$ , анион  $\text{R}_1\text{R}_2\text{XC}^{\ominus}$  и карбен  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}$ ; следовательно, олефин здесь может образоваться несколькими путями:



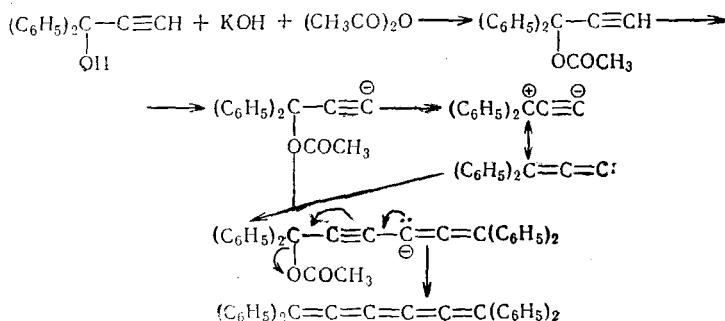
Учитывая электрофильные свойства большинства карбенов, весьма вероятной кажется реакция по схеме (а), т. е. взаимодействие аниона и карбена. В литературе имеются данные, что по этому механизму протекают следующие реакции<sup>80, 200, 201</sup>:



(об этой реакции мы уже упоминали на стр. 191).



а также образование тетрафенилгексапентаена, о чем вскользь упоминалось на стр. 193:



Нуклеофильное замещение в молекуле анионом по типу (б) должно прежде всего приводить к производным этана<sup>202</sup>, которые в некоторых случаях были выделены, однако последние могли образоваться

также и при внедрении карбена в С—Н-связь молекулы по типу (в) <sup>1</sup>. В последние годы для объяснения образования олефинов предлагается также и димеризация карбенов по типу (г) <sup>203</sup>:

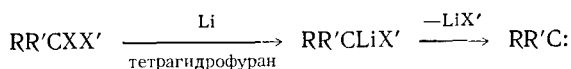


\* \* \*

Довольно близко к карбенам по химическим и некоторым физическим свойствам примыкают карбеноиды — электронные аналоги карбенов. Ключевым атомом в этих соединениях служит не углерод, а другие элементы, однако наиболее характерным свойством этих частиц, так же как и карбенов, является способность образовывать в реакциях две новые ковалентные связи. В настоящее время по карбеноидам имеется довольно обширный материал, рассмотрение которого выходит за рамки настоящего обзора.

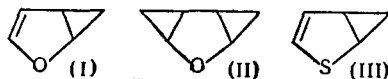
### Дополнения при корректуре

После направления нашей работы в печать появился ряд интересных статей, имеющих прямое отношение к настоящему обзору, поэтому мы сочли необходимым хотя бы очень кратко остановиться на этих работах. Так, следует упомянуть весьма обстоятельную французскую обзорную работу <sup>204</sup>, а также работы <sup>205–207</sup>. Из экспериментальных исследований большого внимания заслуживает работа Нефедова, Петрова и других <sup>208</sup>, в которой предложен новый общий метод синтеза карбенов. Этот метод схематично можно представить следующим образом:



где X и X' — галогены, а R и R' — водород, галогены, арилы, алкилы или алкилидены.

Из последних работ, посвященных спектральному изучению карбенов, интересна работа <sup>209</sup>, в которой методом ЭПР обследован *p*-фенилен-бис-(фенилметилеи). Весьма любопытна также работа Русселя и Гендри <sup>210</sup>, исследовавших влияние растворителей на реакции метилена. Реакции метиленовых радикалов с ацетиленом в газовой фазе посвящена работа <sup>211</sup>. Мюллер и другие <sup>212</sup> открыли реакцию гомологизации пятичленных ароматических соединений при помощи диазометана. В результате этой реакции из фурана и тиофена получены соединения (I), (II) и (III):



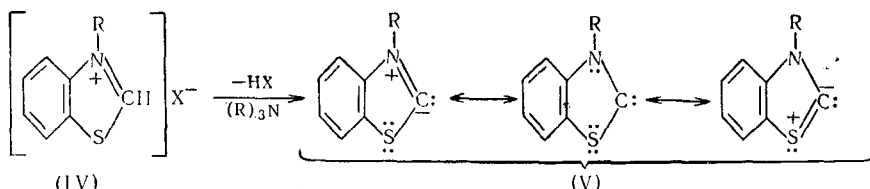
Ряд работ посвящен также получению и реакциям дигалоидкарбенов. Так, Скаттебол <sup>213</sup> продолжает изучать уже упомянутую нами на стр. 203 реакцию. Известно, что некоторые олефины весьма инертны к дигалоидкарбенам, генерированным обычными методами. Для получения гем-дигалоидциклопропанов из таких олефинов Зейферт и

сотрудники<sup>214</sup> предложили использовать ртутьорганические соединения типа:  $C_6H_5HgCCl_2Br$ ,  $C_6H_5HgCClBr_2$  и  $C_6H_5HgCBr_3$ . Ландгребе и Матис<sup>215</sup> на ряде примеров изучили внедрение дихлоркарбена в связь углерод—ртуть, а также термический распад полученных таким образом соединений. Интересна работа Оно<sup>216</sup>, посвященная взаимодействию енаминов с дихлоркарбеном.

Появилась также статья о взаимодействии дихлоркарбена с бензофураном и бензотиофеном<sup>217</sup>.

Крапхо и Хьюффер<sup>218</sup> сообщают о термическом декарбоксилировании трихлорацетата натрия в присутствии активного водорода и галоидных соединений.

Кирмзе<sup>219, 220</sup> в последнее время посвятил две работы алкилхлоркарбенам. Появились сообщения по алкил-, арил- и алкилиденкарбенам<sup>221–224</sup>, по аллилкарбенам<sup>225</sup>, а также по перегруппировкам карбенов, получаемых разложением 2,2,2-триарилдiazоэтанов<sup>226</sup>. Имеется несколько статей о реакциях карбэтоксикарбена<sup>227, 228, 229</sup>. Упомянем также, что Шёлкопф и Кюпперс<sup>230</sup>, исходя из фенилселенкарбена и различных олефинов, получили ряд фенилселенициклопропанов. Ванцлик и Кляйнер<sup>231</sup> совсем недавно сообщили, что их поиски карбенов с «квазиароматической резонансной стабилизацией» увенчались успехом. При обработке третичными аминами галогенидов N-алкилбензотриазолия (IV) последние теряют галоидоводород, давая вещества, которые можно представить как резонансные гибриды (V):



Карбен (V) димеризуется, а также вступает в ряд других химических превращений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц, Н. П. Гамбарян, Е. М. Рохлин, Усп. химии, **27**, 1361 (1958).
2. G. Herzberg, Proc. Roy. Soc., **A**, **262**, 291 (1961).
3. F. Anet, R. Bader, A. Auwera, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3217 (1960).
4. D. Richardson, M. Simmons, I. Dvoretzky, Там же, **82**, 5001 (1960).
5. H. Frey, Там же, **82**, 5947 (1960).
6. К. Кореску, G. Hammond, P. Leermakers, Там же, **83**, 2397 (1961); **84**, 1015 (1962).
7. P. Skell, A. Garner, Там же, **78**, 3409 (1956).
8. R. Etter, H. Skovronek, P. Skell, Там же, **81**, 1008 (1959).
9. R. Murray и другие, Там же, **84**, 3213, 4990 (1962).
10. W. Doering, P. La Flamme, Tetrahedron, **2**, 75 (1958).
11. H. Simmons, R. Smith, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5323 (1958).
12. G. Emschwiller, C. r., **188**, 1555 (1929).
13. W. De More, H. Pritchard, N. Davidson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5874 (1959).
14. G. Kistiakowsky, W. Marshall, Там же, **74**, 88 (1952).
15. G. Kistiakowsky, N. Rogenberg, Там же, **72**, 321 (1950).
16. J. Simons, A. Yarwood, Nature, **187**, 316 (1960).
17. J. Birchall, G. Cross, R. Haszeldine, Proc. Chem. Soc., **1960**, 81.
18. J. Hine, K. Tanabe, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3002 (1958).
19. J. Hine, J. Porter, Там же, **82**, 6178 (1960).
20. J. Park и другие, Ind. Eng. Chem., **39**, 354 (1947).

21. W. Doering, W. Henderson, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5274 (1958); J. Hine, A. Kelley, K. Tanabe, Там же, **82**, 1398 (1960).
22. A. Speziale, G. Marco, K. Ratts, Там же, **82**, 1260 (1960).
23. E. Chinoporos, Chem. Rev., **63**, 235 (1963).
24. W. Miller, C. Kim, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5008 (1959).
25. D. Seyferth, S. Grim, T. Read, Там же, **82**, 1510 (1960).
26. W. Parham, F. Loew, J. Org. Chem., **23**, 1705 (1958).
27. W. Parham, E. Schweizer, Там же, **24**, 1733 (1959).
28. W. Doering, A. Hofman, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6162 (1954).
29. H. Winberg, J. Org. Chem., **24**, 264 (1959).
30. W. Wagner, Proc. Chem. Soc., **1959**, 229.
31. S. Wawzonek, R. Duty, J. Electrochem. Soc., **108**, 1135 (1961).
32. W. Moore, S. Krikorian, J. La Prade, J. Org. Chem., **28**, 1404 (1963).
33. W. Sanderson, H. Mosher, J. Am. Chem. Soc., **83**, 5033 (1961).
34. P. Skell, I. Starer, A. Krapcho, Там же, **82**, 5257 (1960).
35. G. Closs, L. Closs, Там же, **81**, 4996 (1959).
36. J. Hine, D. Duffey, Там же, **81**, 1129 (1959).
37. B. Farah, S. Horensky, J. Org. Chem., **28**, 2494 (1963).
38. J. Hine, K. Tanabe, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2654 (1957).
39. G. Closs, L. Closs, Там же, **83**, 599 (1961).
40. G. Closs, G. Schwartz, Там же, **82**, 5729 (1960).
41. G. Closs, L. Closs, 136th National Meeting of the Am. Chem. Soc., Abstracts of Papers, Atlantic City, N. J., Sept. 1959, стр. 4-P.
42. R. Huisgen и другие, Angew. Chem., **73**, 368 (1961).
43. R. Breslow, R. Winter, M. Battiste, J. Org. Chem., **24**, 415 (1959).
44. И. А. Дьяконов, М. И. Комендантов, И. Гохманова, Р. Костиков, ЖОХ, **29**, 3848 (1959).
45. R. Breslow, D. Chipman, Chem. a. Ind., **1960**, 1105.
46. H. Walborsky, J. Pendleton, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1405 (1960).
47. K. Wiberg, B. Lowry, T. Colby, Там же, **83**, 3998 (1961).
48. K. Möller, O. Süss, Lieb. Ann., **612**, 153 (1958).
49. O. Süss, K. Möller, Там же, **599**, 233 (1956).
50. P. Yates, E. Robb, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5761 (1957).
51. O. Süss, K. Möller, Lieb. Ann., **593**, 91 (1955).
52. M. Cava, R. Little, D. Napier, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2257 (1958).
53. L. Horner, W. Kirmse, K. Muth, Chem. Ber., **91**, 430 (1958).
54. G. Binsch, Dissertation, Universität München, 1963; см. R. Huisgen, Angew. Chem., **75**, 634 (1963).
55. J. Novak и другие, Chem. Listy, **51** (82), № 3, 479 (1957); C. A., **51**, 10508e (1957).
56. F. Weygand и другие, Angew. Chem., **73**, 409 (1961).
57. P. Yates, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5376 (1952).
58. Ю. К. Юрьев, Е. Л. Зайцева, Г. Г. Розанцев, ЖОХ, **30**, 3672 (1960).
59. P. Jacobson, H. Janssen, Lieb. Ann., **277**, 209, 218 (1893).
60. W. Kirmse, L. Horner, Там же, **614**, 4 (1958).
61. R. Huisgen, V. Weberndörfer, Experientia, **17**, 566 (1961).
62. G. Closs, 138th National Meeting of the Am. Chem. Soc., Abstracts of Papers, New York, N. Y., Sept., 1960, стр. 9-P.
63. L. Friedman, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5512 (1959).
64. L. Friedman, J. Berger, Там же, **83**, 492 (1961).
65. L. Friedman, J. Berger, Там же, **83**, 500 (1961).
66. W. Bamford, T. Stevens, J. Chem. Soc., **1952**, 4735.
67. L. Friedman, 136th National Meeting of the Am. Chem. Soc., Abstracts of Papers, Atlantic City, N. Y., Sept., 1959, стр. 4-P.
68. J. Powell, M. Whiting, Tetrahedron, **7**, 305 (1959).
69. L. Friedman, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1002 (1960).
70. U. Schöllkopf, J. Paust, Angew. Chem., **75**, 670 (1963).
71. U. Schöllkopf, A. Lerch, J. Paust, Chem. Ber., **96**, 2266 (1963).
72. A. Harrison, F. Lossing, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1052 (1960).
73. W. Parham, W. Hasck, Там же, **76**, 935 (1954).
74. H. Zimmerman, D. Paskovich, 140th National Meeting of the Am. Chem. Soc., Abstracts of Papers, Chicago, Ill., Sept., 1961, стр. 2-Q.
75. D. Paskovich, Diss. Abstr., **23**, 3126 (1963).
76. W. Kirmse, L. Horner, H. Hoffman, Lieb. Ann., **614**, 19 (1958).
77. P. Skell, J. Klebe, J. Am. Chem. Soc., **82**, 247 (1960).
78. W. Kirmse, Angew. Chem., **75**, 678 (1963).
79. A. Johnson, R. La Count, J. Am. Chem. Soc., **83**, 417 (1961).
80. C. Swain, E. Thornton, Там же, **83**, 4033 (1961).
81. V. Franzen, Chem. Ber., **93**, 557 (1960).
82. W. Bamford, T. Stevens, J. Chem. Soc., **1952**, 4675.

83. H. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4990 (1961).
84. R. Jacobs, 138th National Meeting of the Am. Chem. Soc., Abstracts of Papers, New York, N. Y., Sept., 1960, стр. 65-P.
85. H. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4997 (1961).
86. P. Cadiot, *Ann. Chim.*, **1**, 214 (1956).
87. *Angew. Chem.*, **75**, 375 (1963).
88. P. Skell, L. Wescott, *Angew. Chem.*, **75**, 1036 (1963).
89. P. Skell, L. Wescott, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1023 (1963).
90. H. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.*, **72**, 494 (1960).
91. H. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.*, **94**, 2389 (1961).
92. H. Wanzlick, *Angew. Chem.*, **74**, 129 (1962).
93. U. Schöllkopf, E. Wiskott, Там же, **75**, 725 (1963).
94. H. Wanzlick и другие, Там же, **75**, 685 (1963).
95. H. Reimlinger, Там же, **74**, 153 (1962).
96. L. Jaenicke, Там же, **73**, 449 (1961).
97. H. Kloosterziel, *Chem. Weekbl.*, **59**, 77 (1963).
98. H. Wanzlick, F. Esser, H. Kleiner, *Chem. Ber.*, **96**, 1208 (1963).
99. V. Franzen, L. Fikentscher, *Lieb. Ann.*, **617**, (1958).
100. V. Franzen, H. Kuntze, Там же, **627**, 1 (1959).
101. W. Doering и другие, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3224 (1956).
102. W. Doering, L. Кнох, Там же, **83**, 1989 (1961).
103. H. Frey, Там же, **80**, 5005 (1958); H. Frey, G. Kistiakowsky, Там же, **79**, 6373 (1957).
104. G. Herzberg, I. Shoosmith, *Nature*, **183**, 1801 (1959).
105. H. Frey, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 318.
106. H. Frey, *Proc. Roy. Soc.*, **A251**, 575 (1959).
107. R. Daniels, O. Le Roy Salerni, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 286.
108. W. Kirmse, *Angew. Chem.*, **73**, 161 (1961).
109. W. Parham, R. Koncos, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4034 (1961).
110. J. Anderson, C. Reese, *Chem. and Ind.*, **1963**, 575.
111. J. Bradley, A. Ledwith, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1495.
112. И. А. Дьяконов, Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, **7**, 440 (1962).
113. F. Badea, C. Nenitzescu, *Angew. Chem.*, **72**, 415 (1960).
114. M. Saunders, R. Murray, *Tetrahedron*, **11**, 1 (1960).
115. Г. И. Браз, Г. Г. Розанцев, А. Я. Якубович, В. П. Базов, *ЖОХ*, **35**, 305 (1965).
116. M. Saunders, R. Murray, *Tetrahedron*, **6**, 88 (1959).
117. B. Frankel, H. Fener, J. Bank, *Tetrahedron Letters*, **1959**, № 7, 5.
118. W. Walter, G. Maerten, *Angew. Chem.*, **73**, 755 (1961).
119. О. А. Реутов, А. Н. Ловцова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1716.
120. W. Kirmse, W. Doering, *Tetrahedron*, **11**, 266 (1960).
121. W. Doering, W. Kirmse, Там же, **11**, 272 (1960).
122. P. Skell, A. Krapcho, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 754 (1961).
123. W. Moore, H. Ward, R. Merritt, Там же, **83**, 2019 (1961).
124. W. Kirmse, B. V. Wedel, *Lieb. Ann.*, **666**, 1 (1963).
125. H. Philip, I. Keating, *Tetrahedron Letters*, **1961**, № 15, 523.
126. E. Schmitz, D. Habisch, A. Stark, *Angew. Chem.*, **75**, 723 (1963).
127. H. Simmons, R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4256 (1959).
128. G. Wittig, K. Schwarzenback, *Angew. Chem.*, **71**, 652 (1959).
129. V. Franzen, Там же, **72**, 566 (1960).
130. U. Schöllkopf и другие, Там же, **73**, 765 (1961).
131. U. Schöllkopf, G. Lehmann, *Tetrahedron Letters*, **1962**, № 4, 165.
132. U. Schöllkopf, A. Lerch, *Angew. Chem.*, **73**, 27 (1961).
133. U. Schöllkopf, A. Lerch, W. Pitteroff, *Tetrahedron Letters*, **1962**, № 6, 241.
134. W. Wagner, H. Kloosterziel, S. Ven, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **80**, 740 (1961).
135. W. Doering, T. Mole, *Tetrahedron*, **10**, 65 (1960).
136. И. А. Дьяконов, Фу Гуй-Сия, Г. Л. Коричев, М. И. Комендантов, *ЖОХ*, **31**, 681 (1961).
137. И. А. Дьяконов, М. И. Комендантов, Фу Гуй-Сия, Г. Л. Коричев, Там же, **32**, 928 (1962).
138. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6200 (1960).
139. P. Skell, R. Etter, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 443.
140. P. Skell, R. Etter, *Chem. and Ind.*, **1958**, 624.
141. M. Orchin, E. Herrick, *J. Org. Chem.*, **24**, 139 (1959).
142. T. Shono, H. Oda, *J. Chem. Soc. Japan*, **80**, 1200 (1959).
143. A. Ledwith, R. Bell, *Chem. and Ind.*, **1959**, 459.
144. И. А. Дьяконов, Т. А. Корнилова, Т. В. Низовкина, *ЖОХ*, **32**, 664 (1962).



145. П. Вацулик, Химия мономеров, М., ИЛ, 1960, стр. 581; А. А. Петров, Усп. химии, **13**, 214 (1944).
146. C. Overberger, A. Katchman, A. Borchert, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, М., 1960, секция I, стр. 111.
147. C. Overberger, A. Borchert, A. Katchman, J. Polymer. Sci., **44**, 491 (1960).
148. W. Moore, H. Ward, J. Org. Chem., **25**, 2073 (1960).
149. L. Skattebol, Tetrahedron Letters, **1961**, № 5, 167.
150. T. Logan, Там же, **1961**, № 5, 173.
151. P. Skell, S. Sandler, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2024 (1958).
152. J. Sonnenberg, S. Winstein, J. Org. Chem., **27**, 748 (1962).
153. J. Yankeelov, Diss. Abstr., **20**, 3085 (1960).
154. G. Ciamician, M. Dennstedt, Ber., **14**, 1153 (1881).
155. A. Borg, A. Bickel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **80**, 1217 (1961).
156. W. Parham, H. Reiff, P. Swartzenruber, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1437 (1956).
157. G. Closs, G. Schwartz, J. Org. Chem., **26**, 2609 (1961).
158. E. Schweizer, W. Parham, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4085 (1960).
159. G. Semeluk, R. Bernstein, Там же, **79**, 46 (1957).
160. J. Engelsma, R. van Helden, пат. ФРГ 1144261 (1963); С. А., **59**, 6275h (1963).
161. N. Neureiter, J. Org. Chem., **24**, 2044 (1959).
162. A. Borg, H. Kloosterziel, N. Meurs, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **82**, 717 (1963).
163. W. Ball, S. Landor, Proc. Chem. Soc., **1961**, 246.
164. A. Blomquist, D. Connolly, Chem. and Ind., **1962**, 310.
165. A. Bézaguet, С. г., **254**, 3371 (1962).
166. H. Hartzler, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2024 (1959).
167. B. Eistert, Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie, Berlin, **1**, 370 (1944).
168. E. Fields, J. Sandri, Chem. and Ind., **1959**, 1216.
169. И. А. Дьяконов, М. И. Комендантов, ЖОХ, **29**, 1749 (1959); **31**, 3483 (1961), **31**, 3881 (1961).
170. И. А. Дьяконов, М. И. Комендантов, С. П. Коршунов, Там же, **32**, 923 (1962).
171. И. А. Дьяконов, М. И. Комендантов, В. В. Разин, Там же, **33**, 2420 (1963).
172. R. Breslow, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5318 (1957).
173. R. Breslow, Chin Yuan, Там же, **80**, 5991 (1958).
174. R. Breslow, H. Chang, Там же, **83**, 2367 (1961).
175. R. Breslow, J. Lockhart, H. Chang, Там же, **83**, 2375 (1961).
176. R. Breslow, M. Battiste, Chem. and Ind., **1958**, 1143.
177. H. Frey, Chem. and Ind., **1960**, 1266.
178. М. Е. Вольпин, Ю. Д. Корешков, Д. И. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 560.
179. М. Е. Вольпин, Ю. Д. Корешков, Д. И. Курсанов, ЖОХ, **30**, 2877 (1960).
180. R. Breslow, R. Haunle, J. Mirra, J. Am. Chem. Soc., **81**, 247 (1959).
181. R. Breslow, R. Peterson, Там же, **82**, 4426 (1960).
182. И. А. Дьяконов, И. А. Фаворская, Л. П. Данилкина, Э. М. Ауvinen, ЖОХ, **30**, 3503 (1960).
183. L. Vo-Quang, P. Cadot, С. г., **252**, 3827 (1961).
184. И. А. Дьяконов, Л. П. Данилкина, ЖОХ, **32**, 1008 (1962).
185. R. Woodworth, P. Skell, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2542 (1957).
186. G. Closs, L. Closs, Там же, **83**, 1003 (1961).
187. K. Wiberg, R. Barnes, J. Albin, Там же, **79**, 4994 (1957).
188. G. Closs, L. Closs, Там же, **85**, 99 (1963).
189. G. Closs, L. Closs, Там же, **83**, 2015 (1961).
190. W. Doering, L. Кнох, Там же, **72**, 2305 (1950); **75**, 297 (1953); H. Meerwein и другие, Lieb. Ann., **604**, 151 (1957).
191. J. Schreiber и другие, Helv. Chim. Acta, **44**, 540 (1961).
192. E. Müller, H. Fricke, Lieb. Ann., **661**, 38 (1963).
193. М. Е. Volpin, D. N. Kursanov, V. G. Dulova, Tetrahedron, **8**, 33 (1960).
194. W. Parham, D. Bolon, E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc., **83**, 603 (1961).
195. R. Murray, Tetrahedron Letters, **1960**, № 7, 27.
196. G. Closs, L. Closs, Там же, **1960**, № 10, 38.
197. G. Wittig, M. Schlosser, Angew. Chem., **72**, 324 (1960).
198. A. Speziale, K. Ratts, J. Am. Chem. Soc., **84**, 854 (1962).
199. H. Reimlinger, Angew. Chem., **75**, 1122 (1963).
200. A. Fröling, J. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays — Bas, **81**, 1009 (1962).
201. J. Hine, R. Bayer, G. Hammer, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1751 (1962).
202. С. Hauser и другие, Там же, **78**, 1653 (1956).

203. S. Hanna, Y. Iskander, Y. Riad, J. Chem. Soc., **1961**, 217.
204. P. Miginiac, Bull. Soc. Chim. France, **1962**, № 10, 2000.
205. E. Chinopoulos, Chim. Chronika (Athens, Greece), **28**, 168 (1963); C. A., **60**, 6709c (1964).
206. W. Parham, E. Schweizer, Org. Reactions, **13**, 55 (1963); C. A., **60**, 7881a (1964).
207. L. Pauling, G. Albrecht, Afinidad, **20**, 393 (1963); C. A., **60**, 7881b (1964).
208. О. М. Нефедов и другие, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 367.
209. A. Trozzolo и другие, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2526 (1963).
210. G. Russell, D. Hendry, J. Org. Chem., **28**, 1933 (1963).
211. T. Terao, N. Sakai, S. Shida, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3919 (1963).
212. E. Müller и другие, Tetrahedron Letters, **1963**, № 16, 1047.
213. L. Skatteboel, Acta Chem. Scand., **17**, 1683 (1963).
214. D. Seyferth и другие, J. Org. Chem., **28**, 1163 (1963).
215. J. Landgrebe, R. Mathis, J. Am. Chem. Soc., **86**, 524 (1964).
216. M. Ohno, Tetrahedron Letters, **1963**, № 25, 1753.
217. W. Parham и другие, J. Org. Chem., **28**, 577 (1963).
218. A. Krapcho, P. Huyffer, Там же, **28**, 2904 (1963).
219. W. Kirmse, B. Buelow, Chem. Ber., **96**, 3316 (1963).
220. W. Kirmse, B. Buelow, Там же, **96**, 3323 (1963).
221. M. Tanabe, R. Walsh, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3522 (1963).
222. U. Schoellkopf, M. Eisert, Lieb. Ann., **664**, 76 (1963).
223. H. Richey, Jr., E. Alexander Hill, J. Org. Chem., **29**, 421 (1964).
224. H. Frey, I. Stevens, J. Chem. Soc., **1963**, 3514.
225. F. Menger, Diss. Abstr., **24**, 2275 (1963).
226. P. Sargeant, Там же, **24**, 84 (1963).
227. Г. В. Голодников, И. А. Дьяконов и другие, ЖОХ, **33**, 2422 (1963).
228. И. А. Дьяконов и другие, Там же, **33**, 3437 (1963).
229. А. Н. Пудовик, Р. Д. Гареев, Там же, **33**, 3441 (1963).
230. U. Schöllkopf, H. Küppers, Tetrahedron Letters, **1963**, № 2, 105.
231. H. Wanzlick, H. Kleiner, Angew. Chem., **75**, 1204 (1963).

Лаборатория химии алифатических соединений  
Ин-т органической химии им. Н. Д. Зелинского  
АН СССР

---